

文章编号: 0258-7025(2009)09-2417-05

# 一种金属有机配合物的光限幅性质研究

孙 晶<sup>1</sup> 范贺良<sup>1</sup> 王新强<sup>1</sup> 任 诠<sup>2</sup> 陈经纬<sup>2</sup> 孙 强<sup>2</sup> 张光辉<sup>1</sup> 许 东<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 山东大学晶体材料国家重点实验室, 山东 济南 250100)

<sup>2</sup> 山东大学光学系, 山东 济南 250100

**摘要** 合成了一种金属有机配合物二(四甲基铵)双(1,3-二硫杂环戊烯-2-硫酮-4,5-二硫基)-铜 (MeCu), 配制了其浓度为  $2 \times 10^{-3}$  mol/L 的丙酮溶液, 采用开孔 Z 扫描方法, 分别测试了该样品溶液在波长为 1064 nm, 脉宽为 40 ps 和波长 1053 nm, 脉宽 15 ns 条件下的非线性光学特性。结果表明, 该材料在皮秒光强下表现出双光子吸收, 吸收系数为  $4 \times 10^{-13}$  m/W, 而在纳秒光强下, 该材料具有很强的反饱和和吸收特性, 吸收系数为  $7.07 \times 10^{-11}$  m/W。进一步研究了该材料在不同光强下的非线性吸收性质, 发现其在纳秒光强下有很强的光限幅特性, 测试了其在 15 ns 的光限幅特性, 结果表明, 该材料在光限幅应用上具有潜在应用价值。

**关键词** 非线性吸收; 光限幅; Z 扫描技术; 金属有机配合物

中图分类号 O 437 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20093609.2417

## Study on Optical Limiting Property of Organometallic Compound

Sun Jing<sup>1</sup> Fan Heliang<sup>1</sup> Wang Xinqiang<sup>1</sup> Ren Quan<sup>2</sup> Chen Jingwei<sup>2</sup>

Sun Qiang<sup>2</sup> Zhang Guanghui<sup>1</sup> Xu Dong<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan, Shandong 250100, China)

<sup>2</sup> Department of Optics, Shandong University, Jinan, Shandong 250100, China

**Abstract** An organometallic compound,  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{dmit})_2]$  ( $\text{dmit}^{2-} = 4,5\text{-dithiolate-1,3-dithiole-2-thione}$ ), abbreviated as MeCu is synthesized. Its nonlinear optical absorption properties dissolved in acetone with concentration of  $2 \times 10^{-3}$  mol/L are studied using the open-aperture Z-scan technique with 40 ps pulse width at 1064 nm and 15 ns pulse width at 1053 nm, respectively. The sample shows two-photon absorption when irradiated by 40 ps pulse at 1064 nm and the two-photon absorption coefficient is  $4 \times 10^{-13}$  m/W. While excited by 15 ns laser pulses at 1053 nm, strong reverse saturable absorption is found and the nonlinear absorption coefficient is estimated to be as high as  $7.07 \times 10^{-11}$  m/W. The nonlinear absorption properties of the sample at different laser intensities and the optical limiting with 15 ns pulse at 1053 nm are also measured. All the results suggest that this material may be a promising candidate for the optical limiting application.

**Key words** nonlinear absorption; optical limiting; Z-scan technique; organometallic compound

## 1 引 言

近年来,具有非线性吸收性质的材料在许多方面得到了广泛的应用<sup>[1~3]</sup>。具有  $\pi$  共轭结构的有机配合物,由于其  $\pi$  共轭体系产生的强的三阶非线性光学性质和快的响应速度,引起了人们极大的兴趣<sup>[4~7]</sup>。R<sub>m</sub>[M(dmit)<sub>2</sub>](R 为阳离子, M 为金属离

子,  $\text{dmit} = 4,5\text{-二硫基-1,3-二硫杂环戊烯-2-硫酮}$ )是具有优异导电性能的有机金属配合物<sup>[8]</sup>,  $\text{dmit}$  的  $\pi$  共轭电子和过渡金属的未占有  $d$  轨道可通过  $dsp$  杂化轨道形成更大的共轭体系,从而使得材料具有较大的非线性光学性质和超快的响应速度,近年来已得到越来越多的研究<sup>[9~11]</sup>。

收稿日期: 2008-10-23; 收到修改稿日期: 2009-01-16

基金项目: 国家自然科学基金(60778037, 50772059, 60608010)和全国优秀博士论文基金(200539)资助项目。

作者简介: 孙 晶(1982—), 女, 博士研究生, 主要从事三阶非线性光学材料方面的研究。E-mail: sunjingsd@yahoo.com.cn

导师简介: 许 东(1948—), 男, 教授, 主要从事材料学方面的研究。E-mail: xdoffice@sdu.edu.cn

本课题组系统研究了一系列 dmit 类材料的性质<sup>[12~15]</sup>,发现二(四甲基铵)双(1,3-二硫杂环戊烯-2-硫酮-4,5-二硫基)-铜(MeCu)是一种具有大的非线性吸收系数和快的响应速度的材料,在光限幅应用方面具有广阔的前景。本文采用开孔 Z 扫描<sup>[16]</sup>方法测试了该材料浓度为  $2 \times 10^{-3}$  mol/L 的丙酮溶液在波长为 1064 nm,脉宽为 40 ps 和波长 1053 nm,脉宽 15 ns 条件下的非线性吸收系数,研究了其在不同光强下的非线性吸收性质,并测试了其在 15 ns 的光限幅特性。

## 2 实 验

MeCu 的分子结构如图 1 所示。采用下列方法合成实验样品:将 12.74 g 4,5-二苯甲酰硫基-1,3-二

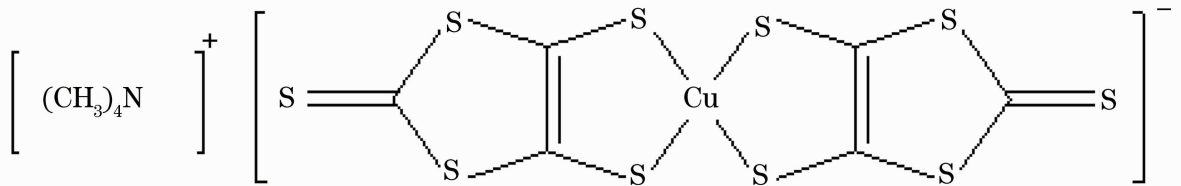


图 1 MeCu 的分子结构图

Fig. 1 Molecular structure of MeCu

图 2 是以丙酮作参比用 Hitachi-U-4100 分光光度计在 330~1600 nm 范围内测量的 MeCu/丙酮溶液的线性吸收光谱。由图可见样品溶液的吸收带在 400~600 nm 范围内,在紫外-可见光区 435 nm 处存在吸收峰,该吸收峰是由于中心金属离子的  $d$  轨道与乙烯双键的  $p$  轨道相互作用引起的<sup>[17]</sup>,在 1053 nm 和 1064 nm 处没有线性吸收。

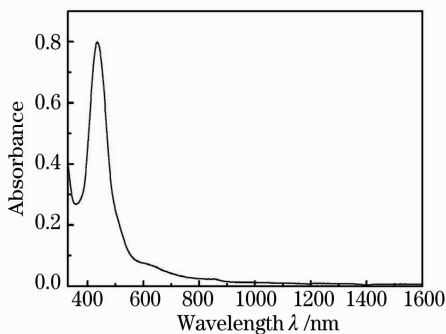


图 2 室温下 MeCu 在丙酮溶液中的紫外-可见-红外吸收光谱

Fig. 2 UV-Vis-NIR absorption spectrum of MeCu in acetone at room temperature.

采用开孔 Z 扫描方法<sup>[17]</sup>测试材料的三阶非线性光学特性,图 3 是 Z 扫描实验装置图。一束沿  $z$  方向

硫杂环戊烯-2-硫酮, dmit(COPh)<sub>2</sub> 悬浮于 160 mL 甲醇中。在氮气的环境下将由 1.45 g 钠和 160 mL 甲醇反应生成的甲醇钠溶液加入到悬浊液中,得到黑红色溶液,并在室温下分别将溶于 50 mL 甲醇中的 CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (2.66 g) 和 50 mL 甲醇中的 Et<sub>4</sub>NBr (4.85 g) 加入到黑红色溶液中。所得到的混合物搅拌 30 min,沉淀物用甲醇洗涤后在丙酮中重结晶,得到暗紫色的晶体即为 MeCu。将合成的 MeCu 进行多次重结晶以提高纯度后,将材料溶于丙酮溶液,配制了浓度为  $2 \times 10^{-3}$  mol/L 的样品溶液,以用于线性及非线性光学性质的研究,样品的基态吸收截面为  $\sigma_0 = 1.25 \times 10^{-18}$  cm<sup>2</sup>。

传播的高斯光束经分束镜 (BS) 分束后,一部分进入光电探测器 D<sub>1</sub>,作为标定入射光强的参考光。另外一部分沿  $z$  方向经透镜 L 聚焦入射到样品上,经过样品的光束经另一个透镜会聚后全部进入探测器 D<sub>2</sub>。样品池由精密步进电动机控制,可在  $-z$  到  $+z$  方向移动。通过测量样品在  $z$  轴不同位置上光束的透过率变化,经归一化处理,可以得到包含样品非线性吸收特性的曲线。

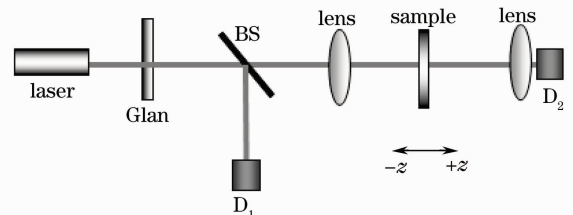


图 3 Z 扫描开孔实验装置图

Fig. 3 Open aperture Z-scan experimental apparatus

实验采用的光源,一台是 Nd:YAG 锁模脉冲激光器(PY61C-10, Continuum),输出波长 1064 nm,脉宽 40 ps,重复频率 10 Hz。一台是 Nd:YLF 调 Q 激光器 (LABest Sunlight-200),输出波长 1053 nm,脉宽

15 ns, 重复频率 1 Hz。激光由焦距为 10 cm 的凸透镜聚焦到样品池上。经测量, 聚焦后束腰半径  $\omega_0 = 39.0 \mu\text{m}$ , 相应的瑞利长度为 4.5 mm, 样品可以满足薄样品近似条件。在测试样品前, 先用  $\text{CS}_2$  对系统进行了校准。

由于材料在纳秒激光入射下具有很强的反饱和和吸收性质, 为了研究其在光限幅应用方面的性质, 又对其光限幅特性进行了研究。光限幅实验光路同 Z 扫描相似, 将样品池固定在透镜焦点位置不再前后移动, 改变入射光强的大小, 研究通过样品后的出射光强随入射光强的变化, 得到材料的光限幅性质曲线。

### 3 结果与分析

实验测得的样品 Z 扫描开孔曲线如图 4 所示。可以看到, 在纳秒条件下的非线性吸收要远远强于皮秒条件下的非线性吸收。开孔曲线开口向上, 表明材料具有双光子吸收或反饱和吸收。为了排除溶剂和样品池的影响, 在相同的实验条件下测得了丙酮的开孔 Z 扫描曲线, 没有得到任何现象。这表明, MeCu/丙酮溶液的非线性吸收是由于 MeCu 引起的。

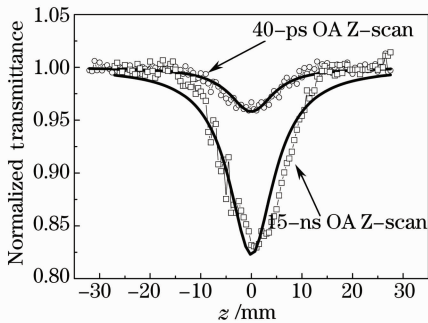


图 4 MeCu/丙酮溶液在 1064 nm, 40 ps 及 1053 nm, 15 ns 入射激光下的 Z 扫描开孔曲线, 实线为拟合曲线

Fig. 4 Open aperture Z-scan curves of MeCu sample solution illuminated by 40 ps laser pulses at 1064 nm and 15 ns laser pulses at 1053 nm. The solid lines are the curves fitted to the experimental

通常有机分子的非线性吸收可以用 5 能级模型解释<sup>[18, 19]</sup>。在脉冲激光作用下, 基态电子通过双光子吸收或单光子吸收跃迁到单重态第一激发态, 在单重态第一激发态的电子可以通过辐射跃迁或无辐射跃迁回到基态, 也可能继续吸收光子跃迁到第二激发态或通过系际跃迁到三重态的第一激发态, 再从三重态第一激发态吸收光子跃迁到三重态的第二激发态。由单重态第一激发态到单重态第二激发态

或三重态第一激发态到三重态第二激发态的过程被称为激发态吸收。当激发态吸收截面大于基态吸收截面时, 发生反饱和吸收, 激发态吸收截面小于基态吸收截面时, 发生饱和吸收。在皮秒脉冲下, 由于脉冲时间小于系际跃迁时间, 电子主要布局于单重态, 只发生单重态之间的跃迁。测得的 1064 nm, 40 ps 下的激发态吸收截面小于基态吸收截面, 所以在 40 ps 条件下发生的为双光子吸收。而在 1053 nm, 15 ns 条件下的激发态吸收截面大于基态吸收截面, 发生的为反饱和吸收。

样品的三阶非线性吸收系数  $\beta$  可以通过将开孔 Z 扫描曲线与公式<sup>[16]</sup>

$$T_{\text{OA}} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-\beta I_0 L_{\text{eff}} / (1 + z^2/z_0^2)]^m}{(m+1)^{\frac{3}{2}}} \quad (1)$$

拟和得到。式中  $T_{\text{OA}}$  为开孔曲线中的归一化透过率,  $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)] / \alpha_0$  为样品有效长度,  $L$  为样品厚度,  $\alpha_0$  为线性吸收系数,  $I_0$  为轴上焦点处光强。经计算, MeCu 在 1064 nm, 40 ps 下的非线性吸收系数为  $4 \times 10^{-13} \text{ m/W}$ , 在 1053 nm, 15 ns 下的非线性吸收系数为  $7.07 \times 10^{-11} \text{ m/W}$ 。结果表明在纳秒条件下 MeCu 的非线性吸收系数远远大于其在皮秒条件下的非线性吸收系数。

在 1053 nm, 15 ns 条件下, 分别用 2 mm, 5 mm 和 10 mm 的样品池进行了材料的光限幅实验, 结果如图 5 所示。可以看出, 当光能量较小时, 输出能量随着输入能量的增加而线性增加; 当输入光能量不断增加且达到一定阈值时 (不同厚度具有不同的阈值), 输出能量随着输入能量的增加而明显变慢, 最后趋向于比较稳定的状态, 说明样品产生了明显的光限幅效应。从图中还可以看出, 样品的厚度越大, 限幅性能越好。这主要是由于样品越厚, 激光在样品

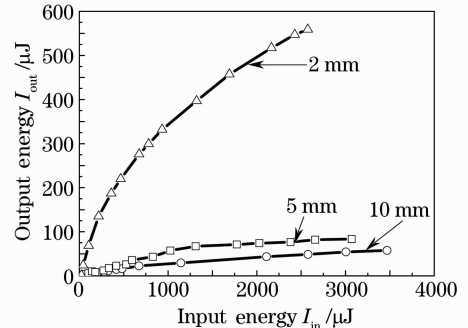


图 5 MeCu 溶液在 1053 nm, 15 ns 脉冲激光下的输出-输入能量关系曲线

Fig. 5 Input-output energy curves of MeCu sample solution illuminated by 15 ns laser pulses at 1053 nm

中的光程越大,受非线性效应的影响也就越大。

图 6 为 2 mm 样品的归一化透过率变化曲线。随入射能量增大,样品的透过率明显下降,最后降到原来的 40% 左右。由图可以估算到样品的限幅阈值  $T_H$  (当透过率降到线性透过率一半时的光强) 为  $1.41 \text{ J/cm}^2$ 。

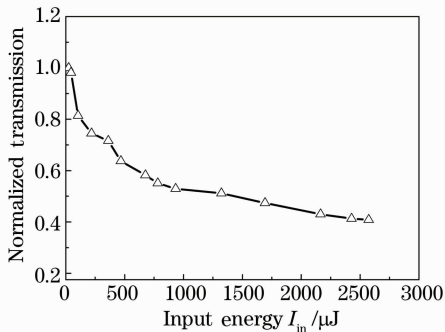


图 6 厚度为 2 mm 样品的归一化透过率曲线

Fig. 6 Normalized transmittance curve of the 2mm sample

采用公式

$$I_{\text{out}} = \ln(1 + I_{\text{in}}\beta L) / \beta L \quad (2)$$

对样品的光限幅实验结果进行拟合<sup>[20]</sup>,式中  $I_{\text{out}}$  为输出光强,  $I_{\text{in}}$  为输入光强,  $L = 2 \text{ mm}$ 。当取  $\beta = 4.5 \times 10^{-11} \text{ m/W}$  时得到理论拟合的结果如图 7 中的实线所示。可以看出理论拟合和实验结果吻合得较好。将采用光限幅实验得到的非线性吸收系数同通过开孔 Z 扫描技术测得的非线性吸收系数相比较,可以看到它们是同一个数量级的,从而说明通过光限幅实验得到的结论基本上是正确的。

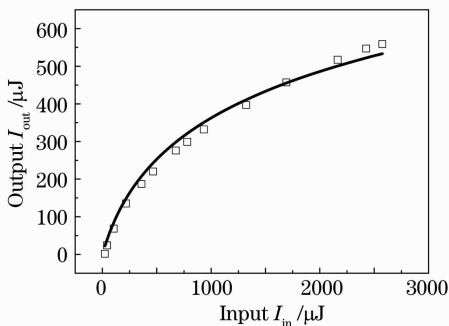


图 7 厚度为 2 mm 的样品的光限幅曲线(实线为拟合曲线)

Fig. 7 Optical limiting curve of the 2 mm sample (the solid line is the curve fitted to the experimental)

## 4 结 论

研究了一种金属有机配合物 MeCu/丙酮溶液的非线性吸收性质,采用开孔 Z 扫描方法,测得了该样

品溶液在波长为 1064 nm,脉宽为 40 ps 和波长为 1053 nm,脉宽为 15 ns 条件下的非线性吸收系数。结果表明,该材料在皮秒光强下表现出双光子吸收,吸收系数为  $4 \times 10^{-13} \text{ m/W}$ ,而在纳秒光强下,该材料具有很强的反饱和吸收特性,吸收系数为  $7.07 \times 10^{-11} \text{ m/W}$ 。研究了该材料在纳秒光强下的光限幅特性,发现其在纳秒光强下有较低的限制阈值,结果表明,该材料是一种优良的光限幅潜在材料。

## 参 考 文 献

- 1 N. Venkatram, D. Narayana Rao, M. A. Akundi. Nonlinear absorption, scattering and optical limiting studies of CdS nanoparticles [J]. *Opt. Express*, 2005, **13** (3): 867~872
- 2 C. Gayath, A. Ramalingam. Studies of third-order optical nonlinearities and optical limiting properties of azo dyes [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2008, **69**(3): 980~984
- 3 W. Blau, H. Byrne, W. M. Dennis *et al.*. Reverse saturable absorption in tetraphenylporphyrins [J]. *Opt. Commun.*, 1985, **56** (1): 25~29
- 4 J. W. Perry, K. Mansour, I. Y. S. Lee *et al.*. Organic optical limiter with a strong nonlinear absorptive response [J]. *Science*, 1996, **273**: 1533~1536
- 5 Liu Dajun, He Xingquan, Gao Zhengguo *et al.*. synthesis and nonlinear properties of tetra-tert-butyl-naphthalocyanine-gallium iodine [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(1): 17~20  
刘大军, 何兴权, 高正国等. 四叔丁基碘代酞菁镓的合成及非线性特性[J]. *中国激光*, 2008, **35**(1): 17~20
- 6 Li Baoming, Wu Hongcai, Gao Chao *et al.*. Nonlinear optical properties of soluble poly (phenylene vinylene) derivatives [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(1): 115~118  
李宝铭, 吴洪才, 高潮等. 可溶性聚对苯乙炔衍生物非线性光学效应研究[J]. *中国激光*, 2005, **32**(1): 115~118
- 7 Wang Fangfang, Zhang Kun, Zhu Baohua *et al.*. Substituent effect on the third-order nonlinear optical properties of porphyrin compounds [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(1): 132~137  
王芳芳, 张琨, 朱宝华等. 取代基对卟啉类化合物三阶非线性光学特性的影响[J]. *光学学报*, 2008, **28**(1): 132~137
- 8 Sun Shuqing, Wu Peiji, Zhu Daoben. Preparation, crystal structure and electrical conductivity of  $[\text{EDA}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3$  (dmit = 1, 3-dithiole-2-thione-4, 5-dithiolate) [J]. *Synth. Met.*, 1997, **88**(3): 243~247
- 9 Wang Fangfang, Zhu Baohua, Zhang Kun *et al.*. Linear and nonlinear optical properties of two PPV derivatives [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(8): 1519~1524  
王芳芳, 朱宝华, 张琨等. 两种聚对苯乙炔类衍生物的线性与非线性光学性质[J]. *光学学报*, 2007, **27**(8): 1519~1524
- 10 Zhan C. L., Xu W., Zhang D. Q. *et al.*. Z-scan investigation of fifth-order optical nonlinearity induced by saturable-absorption from  $(\text{TBA})_2\text{Ni}(\text{dmit})_2$ : application for optical limiting [J]. *J. Mater. Chem.*, 2002, **12** (10): 2945~2948
- 11 Wang Shufeng, Huang Wentao, Liu ChuLing *et al.*. Investigation on ultrafast third-order optical nonlinearity of metal (dmit)<sub>2</sub>/(mnt)<sub>2</sub> charge transfer complexes [J]. *Chin. Phys.*, 2003, **12** (3): 305~309
- 12 H. L. Yang, X. Q. Wang, Q. Ren *et al.*. Study on the third-order nonlinear optical properties of bis(tetrabutylammonium) bis (1, 3-dithiole-2-thione-4, 5-dithiolato) cadmium [J]. *Opt. Commun.*, 2005, **256** (4-6): 256~260
- 13 J. Sun, W. F. Guo, X. Q. Wang *et al.*. Nonlinear optical absorption studies of an organo-metallic complex by Z-scan

- technique [J]. *Opt. Commun.*, 2007, **280** (1): 183~187
- 14 W. F. Guo, X. B. Sun, J. Sun *et al.*. Nonlinear optical absorption of a metal dithiolene complex irradiated by different laser pulses at near-infrared wavelengths [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **435** (1-3): 65~68
- 15 Sun Xiangbing, Ren Quan, Zhang Fujun *et al.*. Third-order optical nonlinearities of a novel organo-metallic compound with Z-scan technique [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(11): 1501~1506  
孙香冰, 任 途, 张福军 等. 一种新型有机金属化合物的三阶光学非线性研究[J]. *中国激光*, 2006, **33**(11): 1501~1506
- 16 M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei *et al.*. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1990, **26** (4): 760~769
- 17 S. G. Liu, P. J. Wu, Y. F. Li *et al.*. New bisdithiolene metal complexes of the 1,3-dithiole-2-one-4,5-dithiolate (dmit) ligand. preparation, characterization, and electrochemical properties [J]. *Phosphorus Sulfur. Silicon Relat. Elem.*, 1994, **90** (1-4): 219~227
- 18 Sun Wenfang, Mamoun M Bader, Taiala Carvalho. Third-order optical nonlinearities of  $\alpha, \omega$ -dithienylpolyenes and oligo (thienylvinylene) [J]. *Opt Commun.*, 2003, **215** (1-3): 185~190
- 19 Sun Zhenrong, Tong Minghong, Zeng Heping *et al.*. Optical limiting response in a unsymmetrical dithiolene metal complex (Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Zn(dmit)(Sph)<sub>2</sub>] [J]. *Chem Phys. Lett.*, 2001, **342** (3-4): 323~327
- 20 Li Shengfeng, Su Lijuan. Study of nanosecond optical limiting in a novel azo compound [J]. *Optical Technique*, 2007, **33** (1): 122~123  
李盛风, 苏丽娟. 一种新型偶氮化合物的纳秒光限幅特性的研究 [J]. *光学技术*, 2007, **33**(1): 122~123