

# 平面型络合物阳离子和平面型络合物阴离子所成盐的三阶光学非线性研究\*

赵 江 董凤忠 叶佩弦

杨楚罗 秦金贵

(中国科学院物理研究所, 北京 100080) (武汉大学化学系, 武汉 430072)

**摘 要** 采用简并四波混频方法对平面型络合物阳离子和平面型络合物阴离子所成盐的溶液的三阶光学非线性在  $1.06 \mu\text{m}$  波长处进行了研究, 发现该化合物在纳秒尺度具有较大的非线性响应, 而且具有相同的阳离子, 而阴离子中金属离子的原子序数较大的样品具有相对较大的三阶非线性极化率。

**关键词** 络合物, 三阶非线性极化率, 简并四波混频。

## 1 引 言

具有大的三阶非线性极化率、响应速度快的材料的研究, 引起了众多研究者的兴趣<sup>[1, 2]</sup>。在各种材料中, 有机物特别是聚合物, 具有大的共轭  $\pi$  电子云体系, 因此它们具有大而且快的三阶非线性光学响应, 所以在有机化合物中寻找和合成有实用价值的三阶非线性光学材料一直是人们所关注的问题, 本文采用简并四波混频的方法, 在  $1.06 \mu\text{m}$  波长处, 对平面型络合物阳离子  $[\text{CuL}_2]$  ( $L = 2, 2'$ -联吡啶 2, 2'-dipyridyl, (dipy), 或 1, 10-邻菲罗啉 1, 10-phenanthroline, (phen)) 和平面型络合物阴离子  $[\text{M}(\text{mnt})_2]$  (mnt 的结构式见图 1) 所成盐的溶液的三阶光学非线性进行了研究。实验结果表明, 这些阳离子和阴离子均为平面电子共轭体系的化合物的溶液在纳秒尺度有较大的三阶非线性响应, 而且对于同一类型样品, 阴离子中金属离子的原子序数较大的化合物具有相对较大的非线性超极化率 ( $\gamma_{1111}$ )。

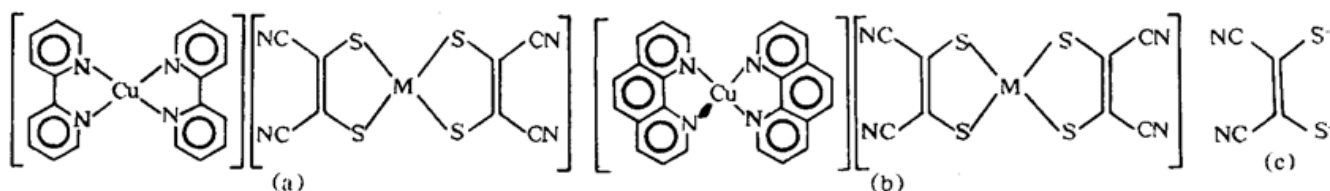


Fig. 1 Planar structure of the sample's molecule

(a)  $[\text{Cu}(\text{dipy})_2][\text{M}(\text{mnt})_2]$ ,  $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Pd}$ ;

(b)  $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{Co}(\text{mnt})_2]$ ,  $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Pd}$ ; (c) mnt

\* 国家自然科学基金和国家攀登计划资助项目。

收稿日期: 1995年3月25日; 收到修改稿日期: 1995年7月18日

## 2 样品描述

在实验中共采用了 7 种样品, 分别被编号为 No. 1-No. 7。它们的制备方法如下(以样品 No. 1 为例): 先按照文献[3]所描述的方法制备  $\text{Na}_2\text{mnt}$ 。然后取 2 当量的  $\text{Na}_2\text{mnt}$  和 1 当量的  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 分别溶于 95% 的乙醇, 将二者合并后得到一种棕红色的溶液  $\{\text{Na}_2[\text{Co}(\text{mnt})_2]\}$ 。另取 2 当量的 2, 2'-联吡啶和 1 当量的  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  分别溶于乙醇, 将二者合并后得到一种蓝色溶液。将上述所得的棕红色和蓝色的两种溶液混合, 立即产生暗绿色沉淀。静置 2 小时以后过滤, 然后依次用乙醇和乙醚洗涤过滤所得到的沉淀, 再在空气中进行干燥, 得到的暗绿色粉末状固体即为样品 No. 1。样品 No. 2-No. 7 的制备方法与上述方法类似。

样品的分子式和分子结构分别如表 1 和图 1 所示。从样品的结构式可以看出, 这些样品

Table 1. Measured value of  $\gamma_{1111}$  for each sample and their molecular formula and corresponding molecular weight

No.	molecular formula	molecular weight	$\gamma_{1111} (\times 10^{-31} \text{ esu})$
1	$[\text{Cu}(\text{dipy})_2][\text{Co}(\text{mnt})_2]$	715	8.9
2	$[\text{Cu}(\text{dipy})_2][\text{Cu}(\text{mnt})_2]$	720	9.3
3	$[\text{Cu}(\text{dipy})_2][\text{Pd}(\text{mnt})_2]$	762	20.0
4	$[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{Co}(\text{mnt})_2]$	763	8.9
5	$[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{Ni}(\text{mnt})_2]$	763	8.5
6	$[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{Cu}(\text{mnt})_2]$	768	11.8
7	$[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{Pd}(\text{mnt})_2]$	810	12.3

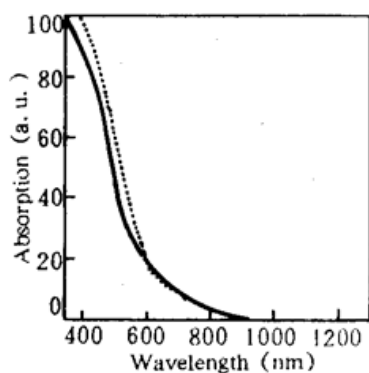


Fig. 2 Absorption spectrum data of sample No. 2 and No. 6, with the solid line representing sample No. 2, and the dashed line for sample No. 6.

的阳离子和阴离子都是平面共轭体系。这些样品可分为两个系列, 样品 No. 1-No. 3 是同一系列的分子, 它们具有相同的阳离子  $[\text{Cu}(\text{dipy})_2]^{2+}$ , 阴离子也具有相似的结构  $[\text{M}(\text{mnt})_2]^{2-}$ , 但是阴离子中的金属离子不同 ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Pd}$ )。样品 No. 4-No. 7 是另一系列的分子, 它们阳离子都为  $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^{2+}$ , 而阴离子则是  $[\text{M}(\text{mnt})_2]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Pd}$ )。

所有样品都经元素分析和红外光谱进行了结构鉴定。通过对这些样品进行吸收光谱的测量可以看出, 它们在 1.06  $\mu\text{m}$  处都不存在吸收。以样品 No. 2 和 No. 6 为例, 它们的吸收光谱如图 2 所示。

实验采用的是这些样品的溶液, 溶剂为二甲基甲酰胺 (DMF), 浓度均为  $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ 。样品溶液存放于厚度为 1.0 mm 的石英光学样品池中。

## 3 实验与讨论

实验采用前向简并四波混频的方法来对样品的三阶非线性极化率进行测量。在实验中, 以一台调 Q 的 Nd:YAG 激光器作为光源, 其基频输出波长为 1.06  $\mu\text{m}$ , 脉宽为 8 ns, 实验光路如图 3 所示, 两束具有相同偏振的 1.06  $\mu\text{m}$  激光 ( $K_1, K_2$ ) 相交作用于样品, 在样品处两束光的光斑直径均为 0.5 mm, 每束光的能量均为 3.0 mJ。在实验中, 简并四波混频信号在

( $2K_1 - K_2$ ) 和 ( $2K_2 - K_1$ ) 方向上均被探测到。产生的简并四波混频信号被光电倍增管接收，并由一台瞬态记录仪记录。实验在不同入射光强下测量信号的强度。以样品 No. 1 为例，图 4 所示为其测量结果。可以看出信号强度与入射光强的三次方成正比。可见，这些信号来自于三阶非线性光学效应。对于纯溶剂 DMF，它的四波混频信号很微弱，远远小于样品溶液的信号强度。

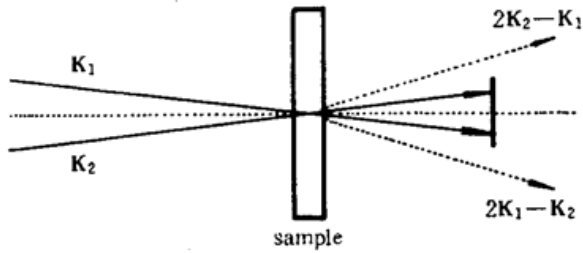


Fig. 3 Experimental setup for measuring the third-order optical nonlinearity of the sample.  $K_1, K_2$ : beams for degenerate four-wave-mixing (DFWM),  $2K_1 - K_2, 2K_2 - K_1$ : DFWM signal

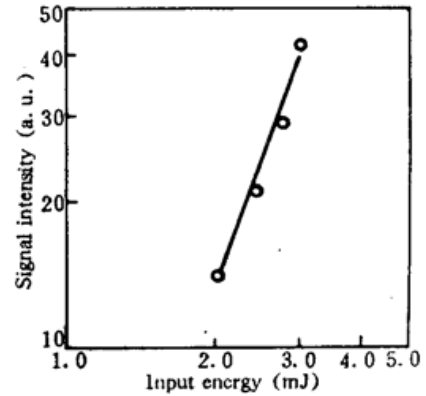


Fig. 4 Intensity of DFWM signal of sample No. 1 as a function of the intensity of the incident beams, with a slope of 2.73

为了确定样品的三阶非线性极化率 ( $\chi_{iiii,s}^{(3)}$ ) 和超极化率 ( $\gamma_{iiii,s}$ )，实验采用与参考样品 ( $CS_2$ ) 进行比较的方法。即将待测样品的信号强度与参考样品的信号强度进行比较，从而测定出待测样品的三阶非线性极化率  $\chi_{iiii,s}^{(3)}$ 。由于在  $1.06 \mu m$  波长处，样品均无吸收，因此其三阶非线性极化率  $\chi_{iiii,s}^{(3)}$ ，可以由以下关系得出：

$$\chi_{iiii,s}^{(3)} = \left( \frac{I_S}{I_R} \right)^{1/2} \left( \frac{n_S}{n_R} \right)^2 \chi_{iiii,R}^{(3)} \quad (1)$$

$I_S, I_R, n_S, n_R, \chi_{iiii,s}^{(3)}, \chi_{iiii,R}^{(3)}$  分别为样品溶液和参考样品的信号强度，折射率和三阶非线性极化率。由得到的  $\chi_{iiii,s}^{(3)}$  的数值，可推算出样品的三阶超极化率 ( $\gamma_{iiii,s}$ )。它可以表示为<sup>[2]</sup>

$$\gamma_{iiii,s} = \chi_{iiii,s}^{(3)} / Nf^4 \quad (2)$$

式中  $N$  为样品分子数密度， $f$  为局域场因子。  $f = (n^2 + 2)/3$ ，其中  $n$  为样品溶液的折射率(在计算中取  $n \approx 1.43$ )。

对于参考样品 ( $CS_2$ )<sup>[4]</sup>，它的三阶非线性极化率  $\chi_{iiii,R}^{(3)}$  的数值为  $1.9 \times 10^{-12}$  esu。由此可以得到样品的三阶非线性极化率 ( $\chi_{iiii,s}^{(3)}$ )，从而推算出样品分子的三阶超极化率  $\gamma_{iiii,s}$ 。在实验中，各个样品的浓度均为  $1.0 \times 10^{-3}$  M，测量结果见表 1。

测量结果表明，这些样品在纳秒时间范围内均有较大的三阶非线性响应。同时通过比较样品 No. 1-No. 3 和样品 No. 4-No. 7 的超极化率数值，可以发现对于同一类型的分子，即具有相同的阳离子，而阴离子中金属离子不同的分子，金属离子原子序数较大的样品分子具有相对较大的分子超极化率。

从样品的分子式可以看出，对于同一类型的样品分子，阴离子中金属离子的原子序数较大，它的电子数也较大，因此它的电子云体系较为丰富，所以对整个分子体系的三阶光学非线性的贡献也比较大。这可能就是对于同一类型的样品阴离子中金属离子原子序数较大的分子具有相对较大的三阶非线性超极化率的原因。

**结 论** 本文采用简并四波混频的方法在  $1.06 \mu\text{m}$  波长处, 在纳秒的时间范围内, 观察到平面型络合物阳离子  $[\text{CuL}_2]$  ( $L =$  联吡啶或邻菲罗啉) 和平面型络合物阴离子  $[\text{M}(\text{mnt})_2]$  所成盐的溶液有较大的三阶光学非线性, 测量了它们的三阶非线性极化率, 发现对于同一类型的分子, 阴离子中金属离子原子序数较大的样品具有相对较大的分子超极化率。

### 参 考 文 献

- [1] P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, New York, Wiley, 1991: 132~140
- [2] D. C. Rodenberger, J. R. Heflinand, A. F. Garito, Excited-state enhancement of optical nonlinearities in linear conjugated molecules. *Nature*, 1992, **359**(6393): 309~311
- [3] A. Davison, R. H. Holm, *Inorg. Synth.*, 1970, **10**(10): 9~10
- [4] Robert W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Boston, Academic Press, 1992: 163~163

## Third-Order Optical Nonlinearities of Salts of Planar Complex Cations and Planar Complex Anions

Zhao Jiang      Dong Fengzhong      Ye Peixian

(*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Yang Chuluo      Qin Jingui

(*Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072*)

(Received 25 March 1995; revised 18 July 1995)

**Abstract** Third-order optical nonlinearities of salts of planar complex cations and planar complex anions were studied by DFWM at  $1.06 \mu\text{m}$ . It was found that these compounds exhibited large nonlinearities in time scale of ns, and that within the molecules of the same series, the molecule with metallic ion of larger atomic number possessed larger nonlinear hyperpolarizability  $\gamma_{1111}$ .

**Key words** complex, third-order optical nonlinearity, DFWM