

Ru 络合物及其配体的非线性光学特性*

罗 挺

(后勤工程学院自动化系, 重庆 630042)

颜星中 李润华 周建英 余振新

(中山大学超快速光谱学国家实验室, 广州 510275)

卢忠林

(南京大学配位化学研究所, 南京 210093)

摘 要 采用四波混频方法测量了 Ru 络合物在 450 nm 处的三阶极化率和三阶超极化系数, 并对不同配体和取代基对三阶超极化系数的影响进行了定量和定性的分析。发现在该类型结构中, 取代基的负电性对 χ 值的影响很大。

关键词 Ru 络合物, 配合物, 三阶超极化系数。

1 引 言

Ru 络合物的结构及发光和非线性光学性质是颇受关注和广泛研究的课题^[1, 2]。因为过渡金属 Ru(II) 的 d^6 电子结构在低自旋时不易发生消旋化, 所以具有很强的金属-络合物电荷转移(MLCT)可见光谱带和发光光谱。这就提供了有效而方便的光谱测试手段。配体联吡啶及其衍生物具有较大的芳香性刚性平面环状结构, 具有很好的光谱性质, 又是二齿络合物, 且与 Ru^{2+} 形成络合物时有很强的金属电荷光谱带^[3, 4]。本文利用 Ru 络合物具有优良的电荷转移特性, 且结构紧凑, 容易形成各种衍生物的特点, 采用四波混频方法测量了 Ru 络合物在 450 nm 处的三阶非线性光学系数, 并就其衍生物及配体对非线性光学性质的影响进行了讨论, 该类材料可望在太阳能存储和分子光电子器件领域内得到应用。

2 实验装置及方法

Ru 络合物的合成方法是先在联吡啶(bpy)上接一些基团, 然后再与 Ru 合成 Ru 络合物, 详细的合成方法见文献[5]。Ru 络合物具有良好的聚合性, 且结构紧凑, 溶解性较好。其分子具有良好的共轭性, 同时有极好的电荷转移特性。图 1 为 Ru 络合物的配体分子结构。在室温条件下, 将 Ru 络合物及其配体溶解在 N, N-二甲基酰胺溶液中, 制成不同浓度的溶液样

* 香港中山大学高等学术中心冼为坚基金资助。

收稿日期: 1996 年 4 月 26 日; 收到修改稿日期: 1997 年 1 月 2 日

品, 其中溶液的折射率为 $n = 1.431$ 。

图 2 是典型的四波混频(DFWM)实验装置。光源采用西德 Lamda Physik 公司的脉冲准分子激光器, 重复频率 10 Hz, 输出的 308 nm 的紫外光脉冲宽度约为 16 ns, 该激光泵浦一台可调谐染料激光器, 再经放大器放大后得到单脉冲能量约 1 mJ。激光束经分束器 BS₁ 和 BS₂ 分束形成探测光 I_p , 前向泵浦光和后向泵浦光 I_b 。前向与后向泵浦光为强度相等且反向传播。前向泵浦光与探测光之间夹角约为 3°左右, 探测光强度约为泵浦光强度的十分之一。当这三束光同时作用于厚度为 10 mm 的石英样品池时, 则产生与探测光反向传播的信号光 I_s , 由分束器 BS₃ 取出共轭信号光 I_s , 由光电倍增管接收, 经 Boxcar 积分平均后由计算机采样并处理记录。实验中染料激光能量由 RJ-7200 能量计监测, 染料激光脉冲宽度为 12 ns, 测量波长为 450 nm, 光束截面约 0.5 mm。

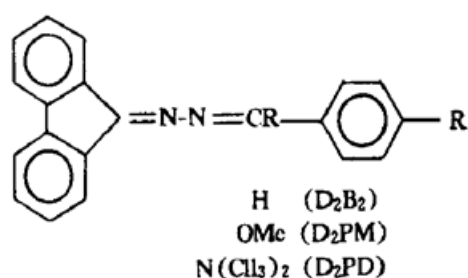


Fig. 1 Structures of the ligand L for the $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$

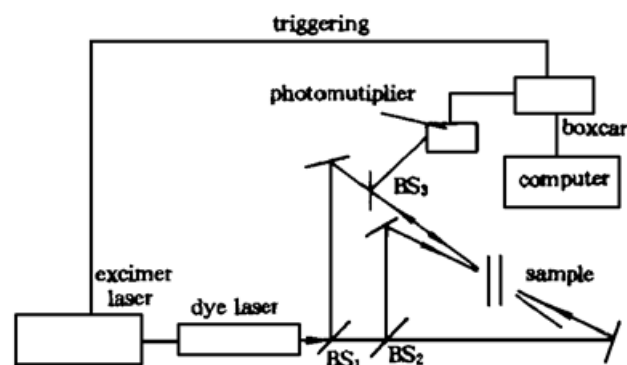


Fig. 2 Schematics of a laser system for nanosecond degenerate four-wave mixing studies. BS₁, BS₂, BS₃, beam splitter

对于低吸收样品, 由简并四波混频理论可知, 共轭光是每一泵浦光通过由另一泵浦光与探测光干涉在介质中形成的实时光栅上衍射的形成的。在小信号情况下, 共轭光信号 I_s 与泵浦光 I_f 及 I_b 和探测光 I_p 以及介质的三阶极化系数 $\chi^{(3)}$ 的关系为^[6]

$$I_s = \left(\frac{4\pi\omega L \chi^{(3)}}{n} \right)^2 I_f I_b I_p, \quad (1)$$

式中 L 为作用长度, n 为样品介质的折射率, ω 为激光角频率。

从(1)式可以看出, 只要测得公式右边的各物理量, 就可以计算出样品的三阶极化系数 $\chi^{(3)}$ 。实验中, 为了避免对上述几个物理量的绝对测量的困难以及测量误差, 采用在同一实验条件下的相对测量进行比较, 即将样品的共轭光信号与标准样品(CS_2)的共轭光信号作比较, 从而得出样品 $\chi^{(3)}$ 系数的测量公式^[7]

$$\chi^{(3)} = \left(\frac{n}{n_{\text{CS}_2}} \right)^2 \frac{L}{L_{\text{CS}_2}} \left(\frac{I_s}{I_{\text{CS}_2}} \right)^{1/2} \chi_{\text{CS}_2}^{(3)}, \quad (2)$$

式中 n 、 n_{CS_2} 分别为样品和 CS_2 的线性折射率; I_s 、 I_{CS_2} 为样品和 CS_2 的共轭光信号, L_{CS_2} 、 L 为 CS_2 和样品的样品池厚度。对于本实验方案, $L_{\text{CS}_2} = L = 10 \text{ mm}$ 。

对于吸收样品, (2)式修正为^[7]

$$\chi^{(3)} = \left(\frac{n}{n_{\text{CS}_2}} \right)^2 \sqrt{\frac{I_s}{I_{\text{CS}_2}}} \frac{\alpha L \exp(\alpha L/2)}{1 - \exp(-\alpha L)} \chi_{\text{CS}_2}^{(3)}, \quad (3)$$

式中 α 为测量样品的线性吸收系数, 同时假设 CS_2 在 450 nm 波段无吸收(实际吸收很小),

CS₂ 介质的三阶极化系数为 $\chi^{(3)} = 4.0 \times 10^{-13}$ esu。

$\chi^{(3)}$ 与分子三阶超极化系数 γ 的关系可表示为

$$\chi^{(3)} = N \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^4 \gamma, \quad (4)$$

式中 N 为溶液中介质的分子密度。

3 结果与讨论

利用上述实验装置, 以 CS₂ 作为参考样品, 对 Ru 络合物及其配体的三阶极化系数进行了测量。由(3)式和(4)式可算得样品的 $\chi^{(3)}$ 和 γ , 结果如表 1 所示。

Table 1. Values of the $\chi^{(3)}$ and γ determined from DFWM measurements for a series of molecules

name	compounds	concentration (10^{-5} mol/L)	absorption α (450 nm)	$\chi^{(3)}$ (10^{-13} esu)	γ (10^{-30} esu)
A	Ru(bpy) ₂ (D ₂ B ₂)	0.34	0.062	1.73	25.7
B	Ru(bpy) ₂ (D ₂ PM)	0.50	0.99	3.76	36.7
C	Ru(bpy) ₂ (D ₂ PD)	0.53	0.18	4.87	46.2
D	Ru(bpy) ₃	3.26	1.31	6.52	10.0
D ₂ B ₂	D ₂ B ₂	161	0.24	4.57	0.142
D ₂ PM	D ₂ PM	19	0.14	3.33	0.88
D ₂ PD	D ₂ PD	2.9	0.025	1.83	3.16

Ru²⁺ 是 d^6 电子构型。多吡啶配体通常是无色分子, 具有定域于氮原子上的 σ 给体轨道和或多或少离域于芳香环上的 π 给体和 π^* 受体轨道。从金属轨道到体轨道激发一个电子给出金属-配体间电荷转移(MLCT)激发态。由此看来, 在光场作用下, Ru(bpy)₃ 中发生金属配体间电荷转移使分子中 π 电子结构发生变化从而诱导出大的非线性光学响应。

由于 Ru(II) 络合物的独特性质, 使其容易在其中一个配体 (L) 上结合一个电子施主基或受主基, 从而使 Ru 络合物的金属-配体的电荷转移发生变化, 导致其非线性光学特性发生变化。从表 1 中三阶超极化率的值可以看出, 当在 Ru(bpy)₃ 中一个配体 bpy 上接入其它基团 (如图 1 中的 D₂B₂、D₂PM、D₂PD), 络合物 A、B、C 的三阶超极化率都比 Ru(bpy)₃ 增大。这是由于在 bpy 接上如图 1 中的基团后, 络合物中 π 电子的离域增大, 从而使三阶超极化率增大。

同样, 在配体分子中引入不同的取代基 R , 对 γ 值也有重要的贡献 (这从表 1 中络合物 A、B、C 的三阶超极化率 γ 的值可以明显看出这一点)。这种贡献取决于侧基的负电性和提供共轭电子的能力。按照有机化学中静态诱导效应理论, 在生色团分子中加入具有一定负电性的原子或原子团, 能引起生色团分子中电子云密度分布发生改变, 这种影响程度与所加的取代基 R 的负电性的大小有关。也就是说与取代基 R 的推电子能力有关。就推电子能力而言, $-N(CH_3)_2$ 的最大, $-OMe$ 次之, $-H$ 最小。从表 1 可以看出, 具有取代基 $-N(CH_3)_2$ 的络合物 C 的 γ 最大, 而具有取代基 $-H$ 的络合物的 γ 最小。由此说明取代基 R 的负电性越大, 络合物的 γ 越大。对配体 B₂D₂、D₂PM、D₂PD 的非线性超极化率的测量也得出同样的结论。比较表 1 中络合物和配体的 γ 可以看出, 配体的 γ 一般远小于由此构成的络合物。这是因为络合物具有二维离域的电子系统, 且 π 电子的离域程度比配体更大。由此看来, π 电子的离域程度

和共轭 π 电子的多少是决定 χ 大小的最重要因素。

对络合物和配体的线性吸收谱测量表明, 络合物和配体的吸收峰在 400 nm 附近, 从表 1 可以看出, 配体在 450 nm 的线性吸收系数较小, 配体的 χ 值主要是由非共振效应引起的, 即主要是电子过程的影响。而在络合物中, 线性吸收系数较大, 所以除了电子过程外, 由于光吸收而引起的共振过程对 χ 值也有一定的影响, 有关定量的分析还有待于进一步的实验。

结 论 本文采用四波混频方法对 Ru 络合物及其配体的三阶极化率进行了仔细的研究, 同时对不同取代基对三阶超极化率的影响进行了定性的理论分析。Ru 络合物具有独特的分子构型, 在其配体上能较容易地接入其它分子甚至络合物; 分子可塑性很大, 即容易合成不同结构的分子化合物。在光化学、光合成和太阳能存储等领域具有重要的应用。同时由于 Ru 络合物优良的电荷转移特性和 π 电子结构, 可望在分子光电子领域得到应用。

参 考 文 献

- [1] S. Y. Park, H-N. Cho, N. Kim *et al.*, Third-order optical nonlinearity of conjugated poly(4, 4-disubstituted-1, 6-heptadiyne)s. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(3) : 289~ 291
- [2] P. A. Fleitz, R. L. Sutherland, L. V. Natarajan *et al.*, Effects of two-photon absorption on degenerate four-wave mixing in solutions of diphenyl polyenes. *Opt. Lett.*, 1992, **17**(10) : 716~ 718
- [3] T. Kamata, T. Fukaya, H. Matsuda *et al.*, Reversible control of the nonlinear optical activity of one-dimensional metal complexes. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(11) : 1343~ 1345
- [4] T. Zhai, C. M. Lawson, G. E. Burgess *et al.*, Nonlinear-optical studies of molybdenum metal organics. *Opt. Lett.*, 1994, **19**(12) : 871~ 873
- [5] Jian Zhong Wu, Lei Wang, Guang Yang *et al.*, Ruthenium coordination compounds with polyridines IV. synthesis and characterization of (2-phenyl) imidazo(f)1, 10-phenanthroline and their Ru(II) coordination compounds. *Chinese Chem. Lett.*, 1995, **6**(10) : 893~ 896
- [6] Y. R. Shen, *The Principle of Nonlinear Optics*, New York, Wiley, 1984, Chapt. 14
- [7] P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*. New York, Wiley, 1991, Chapt. 9

Nonlinear Optical Properties of Ru Complexes and Coordination Compounds

Luo Ting

(Department of Automation, Rear-Service Engineering College, Chongqing 630042)

Yan Xingzhong Li Runhua Zhou Jianying Yu Zhenxin

(State Key Lab of Ultrafast Spectroscopy, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Lu Zhonglin

(Institute of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

(Received 26 April 1996; revised 2 January 1997)

Abstract The nonlinear optical properties of Ru complexes and coordination compounds were studied by degenerate four-wave mixing (DFWM) measurements at 450 nm. The third-order nonlinear optical susceptibility and the third-order hyperpolarizability were measured. The third-order hyperpolarizabilities of coordination compounds and substitution groups were qualitatively and quantitatively discussed. It is found that substitution groups significantly enhanced the χ value.

Key words Ru complexes, coordination compounds, the third-order hyperpolarizability coefficient.