

文章编号: 1001-3806(2006)05-0469-02

# 一种新型 dm it 盐的三阶非线性光学性质研究

冯 林<sup>1</sup>, 王彦玲<sup>2</sup>, 任 诠<sup>1\*</sup>, 张光辉<sup>2</sup>, 杨洪亮<sup>1</sup>, 孙香冰<sup>1</sup>

(1. 山东大学 光学系, 济南 250100 2 山东大学 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

**摘要:** 为了研究一种新的有机金属配合物 dm it 盐 (tetraethylammonium) bis(1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolato)copper(简称为 M eCu) 的三阶非线性光学性质, 采用单光束 z 扫描技术, 在波长为 1064nm、脉宽为 30ps 条件下对浓度为  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L 的 M eCu 丙酮溶液进行研究。实验结果表明, 其三阶非线性折射率  $n_2$  和二阶分子超极化率  $\chi$  分别为  $-2.15 \times 10^{-11}$  esu 和  $1.94 \times 10^{-30}$  esu 未发现三阶非线性吸收的存在。表明该材料在全光开关等非线性光学器件的研制上可能具有潜在的应用价值。

**关键词:** 非线性光学; 三阶非线性; z 扫描; 有机金属配合物

中图分类号: O437 文献标识码: A

## Third-order nonlinear optical properties of a novel dm it salt

FENG Lin<sup>1</sup>, WANG Yan-ling<sup>2</sup>, REN Quan<sup>1</sup>, ZHANG Guang-hui<sup>2</sup>,

YANG Hong-liang<sup>1</sup>, SUN Xiang-bing<sup>1</sup>

(1. Department of Optics, Shandong University, Ji nan 250100, China 2. State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Ji nan 250100 China)

**Abstract** The nonlinear optical properties of a novel dm it<sup>2</sup> salt (tetraethylammonium) bis(1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolato)copper (abbreviated as M eCu) are studied with z-scan technique at 1064nm with 30ps laser duration. The nonlinear refraction coefficient  $n_2$  and the second hyperpolarizability  $\chi$  have been determined to be  $-2.15 \times 10^{-11}$  esu and  $1.94 \times 10^{-30}$  esu, respectively. No nonlinear absorption is observed under this condition. All the results show that M eCu is a potential material for nonlinear optical devices such as all-optical switches.

**Key words** nonlinear optics; third-order nonlinearity; z-scan; organometallic complex

## 引 言

长期以来, 三阶非线性有机光学材料的研究主要集中在具有大共轭  $\pi$  电子的有机高分子材料<sup>[1]</sup>。近年来, 一些金属有机化合物的非线性光学效应的研究受到人们的重视<sup>[2]</sup>。这些金属有机配位化合物除了大的离域  $\pi$  电子结构对三阶非线性光学效应有贡献外, 中心金属离子也可进一步增强三阶非线性光学效应。

$R_m[M(dm it)_2]$  (R 为阳离子, M 为过渡金属离子, dm it=4,5-二硫基-1,3-二硫杂环戊烯-2-硫酮) 型金属有机配合物, 已成为功能配位化合物研究的一个热点, 这类配合物的单晶导电率较高, 有些甚至具有超导性, 而且可被组装成导电性 Langmuir-Blodgett (LB) 膜,

所以大部分的研究集中于其导电性能的研究。然而, 近年来, 这类金属有机配合物的三阶非线性光学性质也引起了人们越来越多的重视<sup>[3,4]</sup>, 被认为是一类潜在的三阶非线性光学材料, 因为 dm it 的  $\pi$  共轭电子和过渡金属的未占有 d 轨道可通过  $d_{sp}$  杂化轨道形成更大的共轭体系, 有助于材料具有较大的三阶光学非线性和超快的响应速度。但是, 据作者所知, 迄今还没有有关  $R_m[Cu(dm it)_2]$  类材料在近红外波段的皮秒三阶非线性光学性质研究的报道。

在本工作中, 合成了一种新的 dm it 材料 M eCu 并对其丙酮溶液的线性光学性质进行了报道。采用 z 扫描技术首次对该样品溶液的三阶非线性光学性质进行了研究, 实验结果表明, 该材料不仅具有大的三阶非线性折射率  $n_2$ , 而且具有高的二阶分子超极化率  $\chi$ 。

## 1 实 验

仿照文献 [5] 中的方法合成新材料。具体过程为, 三口烧瓶中加入适量  $CS_2$ 、二甲基甲酰胺和金属钠氮气保护, 冰浴保持温度  $0^\circ C$ , 滴加完毕后继续搅拌 8h, 反应结束后加入甲醇分解残留的金属钠。依次加

基金项目: 国家八六三高技术研究发展计划资助项目 (2002AA313070); 国家自然科学基金资助项目 (60377016 60476020)

作者简介: 冯 林 (1980), 女, 硕士研究生, 现从事薄膜光学和光电学的研究。

\* 通讯联系人。E-mail: qren@sdu.edu.cn

收稿日期: 2005-08-15 收到修改稿日期: 2006-04-20

入  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (溶于 200mL, 质量分数为 15% 的  $\text{NH}_3$  中) 和  $(\text{CH}_3)_4\text{NBrl}$  (溶于 300mL 去离子水中)。所得到的混合物搅拌过夜, 沉淀用甲醇洗涤后, 得到暗红色的晶体即为  $\text{MeCu}$  其分子结构如图 1 所示。作者配制了浓度为  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  的  $\text{MeCu}$  丙酮溶液, 以用于其线性和非线性光学性质的研究。

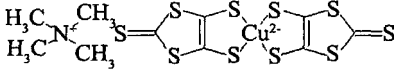


Fig 1 Molecular structure of  $\text{MeCu}$

线性吸收光谱 (330nm ~ 1600nm) 是在 Hitachi U-4100 型分光光度计上测得的, 测量光束垂直入射到样品上, 在透射方向进行测量, 并采用溶剂丙酮作参考, 以上所有实验都是在室温下进行的。

为了研究样品的三阶非线性光学性质, 采用 SHEIK-BAHAE 等人在 1989 年提出的单光束  $z$  扫描法<sup>[6]</sup>。所用的实验装置如图 2 所示。其中光源为

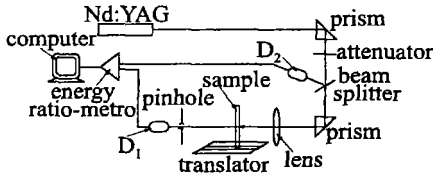


Fig 2 Experimental setup for the  $z$ -scan measurements

Nd:YAG 锁模脉冲激光器, 可输出波长为 1064nm、脉冲宽度为 30ps 的近似高斯光束, 重复频率为  $2\text{Hz}$ 。所用平凹透镜焦距为 100mm, 焦点处束腰半径  $w_0 \approx 52\mu\text{m}$ , 样品池厚 1mm, 远小于其瑞利长度  $z_0 = 8\text{mm}$ , 小孔距离焦点 55cm, 亦满足远场近似条件。在测量样品之前, 先用  $\text{CS}_2$  对系统进行校准。为减小激光脉冲功率波动带来的影响, 用相同的探测器  $D_1$  和  $D_2$  来测量信号光和参考光, 在每个采样点都采样 5 次, 然后取其平均值作为此采样点的数值。

## 2 结果和讨论

图 3 是样品的线性吸收谱。样品在 453nm 处出现吸收峰, 这是由中心金属离子的 d 轨道和两个乙烯双键的 p 轨道通过 4 个硫原子上的长对电子 d-p 相互作用引起的<sup>[7]</sup>。

实验测得样品溶液的  $z$  扫描曲线如图 4 所示。闭

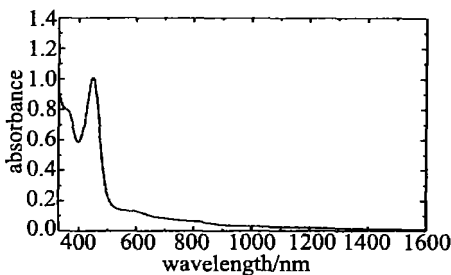


Fig 3 The linear absorption spectrum of the acetone solution of  $\text{MeCu}$  with concentration of  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  at room temperature

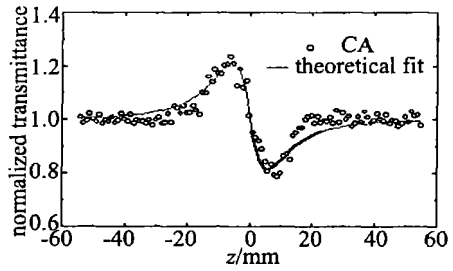


Fig 4 Normalized  $z$ -scan transmittance curves of the  $\text{MeCu}$  acetone solution with concentration of  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  measured with the CA ( $\circ$ ), the solid line is the best theoretical fit to the data

孔 ( $\circ$ )  $z$  扫描曲线先峰后谷的形状表明  $\text{MeCu}$  是自聚焦材料, 三阶非线性折射率  $n_2$  为负值, 而由其对称的峰和谷可以推断出此材料在本实验条件下几乎没有非线性吸收 (或非常小), 开孔  $z$  扫描曲线为一水平直线, 也进一步验证了此推断。在不同光强下对样品进行了  $z$  扫描研究, 得到的峰谷值之差  $\Delta T_{\text{prv}}$  与光强近似成正比关系, 这说明在笔者实验条件下, 光克尔效应是产生三阶非线性的主要原因, 热效应是可以被忽略的。

通过对实验曲线进行理论拟和, 可以很容易地得到归一化透过率峰谷差值  $\Delta T_{\text{prv}}$ , 从而样品的三阶非线性折射率  $n_2$  可由下式求出:

$$n_2 (\text{m}^2/\text{W}) = \frac{\Delta T_{\text{prv}}}{0.406(1-S)^{0.25} \cdot k \cdot I_0 \cdot L_{\text{eff}}} \quad (1)$$

式中,  $k = 2\pi/\lambda$  为波矢,  $S = 0.12$  为远场处小孔的线性透过率,  $I_0 = 2.7 \text{ GW/cm}^2$  为轴上焦点处的光强,  $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)]/\alpha_0$  为样品有效长度,  $L$  为样品池实际厚度,  $\alpha_0 = 0.9 \text{ cm}^{-1}$  为 1064nm 处浓度等于  $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  的  $\text{MeCu}$  丙酮溶液的线性吸收系数。经计算, 三阶非线性折射率  $n_2 = -6.67 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$  ( $-2.15 \times 10^{-11} \text{ esu}$ )。

因为没有非线性吸收, 宏观三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$  等于其实部<sup>[8]</sup>, 即:

$$\chi^{(3)} (\text{esu}) = \text{Re} \chi^{(3)} (\text{esu}) = \frac{cn_0^2}{120\pi^2} n_2 (\text{m}^2/\text{W}) \quad (2)$$

式中,  $c$  为真空中的光速,  $n_0$  为样品的线性折射率。

考虑到局域场的影响, 其分子二阶超极化率  $\gamma$  与宏观三阶极化率  $\chi^{(3)}$  的关系为<sup>[9, 10]</sup>:

$$\gamma = \frac{\chi^{(3)}}{N_c F} \quad (3)$$

式中,  $N_c$  为样品溶液中每立方厘米中的分子数,  $F$  是局域场修正因子, 约等于  $[(n_0^2 + 2)/3]^4$ 。据此可计算出  $\gamma = 1.94 \times 10^{-30} \text{ esu}$ 。为了验证结果的准确性, 对多次测量的数据进行计算, 所得  $n_2$  和  $\gamma$  值误差较小, 在  $\pm 4\%$  以内。

非线性材料的性能通常采用两个品质因子  $W$  和  $T^{[11]}$  来表征, 即  $W = n_2 I / \alpha_0 \lambda$ ,  $T = \beta \lambda / n_2$ 。由样品的线

(下转第 475 页)

测值在设定的误差范围内一致, 有较好的数据再现性, 能够成功预测某些工艺参数对焊接质量(气孔率、焊缝强度等)的影响; (2) 分析气孔率  $N$  同激光功率  $P$  和焊接速度  $v$  的输出结果, 得到气孔率同激光功率、焊接速度之间具有幂函数关系; (3) 分析焊缝强度  $M$  同激光功率  $P$ 、焊接速度  $v$  的 BP-ANN 预测输出的数据, 发现焊缝强度同激光功率、焊接速度之间具有高斯函数关系; (4) 利用 BP-ANN 对金刚石薄壁钻头激光焊接进行了工艺参数优化处理, 得到了较好的焊接质量。

### 参 考 文 献

- [1] WEBER G. Laserwelding of diamond tools [J]. Industrial Diamond Review, 1991, 51(3): 126~128.
- [2] UGUES D, GRANDEM, ROSSOM A. Cutting diamond tools optimized laserwelding procedures to bond the segments to the steel core [A]. Proceedings of the 3rd International Powder Metallurgy Conference [C]. Turkish Powder Metallurgy Association 2002 507~516.
- [3] TANG X H, ZHOU Y, HE Y Y. Study on technology of laserwelding of powder materials [J]. Laser Technology, 2003 27(4): 276~278 (in Chinese).
- [4] TANG X H. Laserwelding of diamond tools [M]. Wuhan: Huazhong

- University of Science and Technology Press 2004. 1~9 (in Chinese).
- [5] LIU H, ZENG H, HU L J Application of artificial neural network in laserwelding defect diagnosis [J]. Journal of Materials Processing Technology 2005, 170(1~2): 403~411 (in Chinese).
- [6] XIONG J G, ZHANG W, HU Q W. Optimizing of welding parameters of YAG laserwelding titanium alloy based on artificial neural networks [J]. Applied Laser 2001, 21(4): 243~246 (in Chinese).
- [7] ZHANG W, XIONG J G, LI Z Y. Weld metal geometric artificial neural network model of deep penetration laserwelding and expert system based on ANN [J]. Laser & Optoelectronics Progress 2000, 37(8): 24~27 (in Chinese).
- [8] DING Zh H, ZHENG Q G, TONG X L. Optimizing of laser cladding parameters of Co-based hard alloy coating based on artificial neural networks [J]. Journal of Optoelectronics Laser 2004, 15(3): 352~355 (in Chinese).
- [9] PAN Q Y, SONG R G, ZHANG Q Zh On optimization of laser surface melting technology for 1Cr18Ni9Ti steel based upon artificial neural network-genetic algorithm [J]. Chinese Journal of Material Research, 1998 12(3): 251~256 (in Chinese).
- [10] YU Z L, ZENG D Y, ZHANG Y K. Prediction of surface qualities of laser shock processing zones based on neural network [J]. Materials Science and Engineering 2000 18(3): 15~18 (in Chinese).
- [11] SHIMIZU A, UTSUMI H, ANDOH N. Laserwelding and its applications for steelmaking process [A]. Laser Welding Machining and Materials Processing [C]. Kempton TPS Ltd 1986. 65~72

(上接第 470 页)

性吸收谱和  $z$  扫描曲线可知, 线性吸收系数  $\alpha_0$  和非线性吸收系数  $\beta$  都很小, 所以有  $W \gg 1$  且  $T < 1$ , 表明该材料较好地满足了全光开关等非线性光学器件在材料非线性光学性能方面的需求。

### 3 结 论

合成了一种新的  $\text{dm it}$  材料  $\text{M eCu}$ , 研究了  $\text{M eCu}$ /丙酮溶液的线性和三阶非线性光学性质。实验结果表明, 材料具有大的三阶非线性折射率  $n_2$  和高的分子二阶超极化率  $\chi$ , 分别为  $-2.15 \times 10^{-11}$  esu 和  $1.94 \times 10^{-30}$  esu。通过对品质因子  $W$  和  $T$  的讨论, 在全光开关等非线性光学器件的研制上可能具有潜在的应用价值。

### 参 考 文 献

- [1] BREDAS J L, ADANT C, TACKX P *et al*. Third-order nonlinear optical response in organic materials: theoretical and experimental aspects [J]. Chem Rev, 1994 94(1): 243~278.
- [2] LONG N J Organometallic compounds for nonlinear optics: the search for en-light erment [J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 1995 34(1): 21~38.
- [3] WINTER C S, HILL C A, S UNDERHILL A E. Near resonance optical nonlinearities in nickel diethylene complexes [J]. A P L, 1991, 58(2): 107~109.

- [4] WANG Sh F, HUANG W T, ZHANG T Q *et al*. Third-order nonlinear optical properties of diiodocyclohexane in  $\text{Au}(\text{dm it})_2$  [J]. A P L, 1999, 75(13): 1845~1847.
- [5] STEMECKE G, SEILER H J KIRMSE P *et al*. 3-Dithiole-2-thione-4,5-dithiolate from carbonyl disulfide and an alkaline metal [J]. Phosphorus Sulfur 1979, 7(1): 49~55.
- [6] SHEK-BAHAEM, SAID A A, WEITH *et al*. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam [J]. IEEE J Q E, 1990 26(4): 760~769.
- [7] ZHAI J, WEI X, HUANG Ch H *et al*. The photoelectrochemical study of a series of ionically combined bischromophore transition metal complexes in LB films [J]. Journal of Materials Chemistry, 2000 10(2): 625~630.
- [8] YANG G, WANG W T, YAN L *et al*.  $z$ -scan determination of the large third-order optical nonlinearity of Rh:  $\text{BaTiO}_3$  thin films deposited on MgO substrates [J]. Opt Commun, 2002 209: 445~449.
- [9] SLEPKOV A D, HEGMANN F A, ZHAO Y *et al*. Optical properties of cross-conjugated isopolydiacetylene oligomers as measured by ultraviolet-visible spectroscopy and the optical Kerr effect [J]. J Chem Phys 2002 116(4): S207~S211.
- [10] LUO T, YANG X Zh, LIR H *et al*. Study of nonlinear optical properties of ruthenium complexes [J]. Laser Technology, 1998 22(4): 256~260 (in Chinese).
- [11] CHEN Q Y, SARGENT E H, LECLERC N *et al*. Ultrafast nonresonant third-order optical nonlinearity of a conjugated 3,3'-bipyridine derivative from 1150 nm to 1600 nm [J]. A P L, 2003, 82(25): 4420~4422.