

偶氮染料及其金属络合物的 三阶非线性光学性质研究*

吴赛骏 钱 卫 夏宗炬 邹英华

(北京大学物理系介观物理国家重点实验室, 北京, 100871)

王双青 沈淑引 许慧君

(中国科学院感光化学研究所, 北京, 100101)

摘要 利用飞秒超外差光克尔方法测量了一种偶氮染料(噻唑-偶氮-间二乙氧苯酚)及其 Cu 和 Co 络合物的 647nm 波长三阶非线性光学系数的实部, 所得的结果全是负值. 发现金属络合物中非线性光学特性巨大的增强. 利用一个二能级模型, 将增强的机制归结为由于金属络合物中电子的离域化导致的两个效应, 即单光子共振的增强以及跃迁态之间偶极差的削弱, 在 Co 络合物中得到了分子有效二阶超极化率 χ_{eff} 为 10^{-29} esu.

关键词 飞秒, 偶氮染料, 超外差, 光克尔效应, 三阶非线性.

THIRD-ORDER OPTICAL NONLINEARITY OF AZO DYES AND THEIR METAL COMPLEX*

WU Sai-Jun QIAN Wei XIA Zong-Ju ZOU Ying-Hua

(Mesoscopic Physics Laboratory, Department of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

WANG Shuang-Qing SHEN Shu-Yin XU Hui-Jun

(Institute of Photographic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

Abstract The real parts of third-order optical nonlinearity of a series of azo dye (2-2-thiazolylazo-5-diethylaminophenol) and its copper and cobalt substituted complexes were measured by using femtosecond optical heterodyne optical Kerr gate technique at the wavelength of 647nm. All the values were found to be negative and great enhancement of nonlinearity was discovered in Cu and Co substituted complexes. By using a two-level model, the enhancement is attributed to the two effects, i. e., the enhancement of one photon resonance of transition and the reduction of dipole difference between transition states. A negative χ_{eff} as large as 10^{-29} esu was found in Co complex.

Key words femtosecond, azo dye, superheterodyne optical, Kerr effect, third-order nonlinearity.

引言

非线性光学的目标之一是寻找在一定波长下同时具有强的非线性光学特性和超快时间响应的材料, 以满足未来基于全光器件光计算的需要. 近年来众多的理论和实验已经证明, 具有 π 电子共轭结构的有机分子材料是实现这一目标很有竞争力的材料^[1]. 从直观上考虑, 离域于共轭体系中的 π 电子云

易于在光场中产生非线性畸变, 从而导致体系产生大的非线性极化率, 这一电子云分布畸变的响应过程, 即使对于亚皮秒量级的光脉冲, 也可以看作是瞬时的. 强的 π 电子的离域化导致大的非线性系数, 这一结论已成为探索新的有机非线性材料的方向之一. 增加聚合体的聚合长度, 及利用推-拉电子基团增加共轭体系的共轭强度等等努力, 都是以这一结论为基础的.

* 国家自然科学基金(编号 29890216)资助项目
稿件收到日期 2000-09-25, 修改稿收到日期 2001-07-04

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 29890216)
Received 2000-09-25, revised 2001-07-04

一种有效的增强电子离域性的方法是向有机分子体系加接过渡金属,进而形成络合物.很多实例证明,络合物的非线性系数,比构成络合物所有配合体在自由状态下的非线性系数的和要大得多^[2-3].按照分子轨道理论,金属络合物的分子轨道含有d轨道的成分,而d轨道的兼并性和对称性都是与传统有机分子的s、p轨道明显不同的,因此,简单的把过渡金属络合物的非线性性质纳入传统有机物的框架内讨论不一定恰当.然而,过渡金属络合物中金属到配合体或者配合体到金属的 π 电荷转移导致的电子的离域化,仍然定性地被认为是非线性系数增强的物理根据^[6].

近年来,偶氮电荷转移结构被发现具有很好的二次非线性光学特性^[7],偶氮染料的这些应用及其在紫外或可见光波段存在的偶氮色团 $\pi-\pi^*$ 强烈吸收带密切相关,这一吸收带的显著特点在于其对推-拉电子集团的敏感性.系统实验表明,接在偶氮基团两端的推-拉电子基团会强烈地影响偶氮基团周围的共轭结构性质,从而导致上述吸收带的移动和展宽^[8].PAN^[9]或者TAN^[10]等一类偶氮染料的特点在于它们极易与金属结合生成络合物,并且生成络合物的颜色对不同金属有很强的选择性.这类染料分子的结构和光谱特性被系统地讨论过,然而其非线性光学性质并没有引起足够的重视.实际上,上述偶氮基团 $\pi-\pi^*$ 跃迁在这类体系中强烈的红移正暗示了体系电子的离域化倾向,这使我们相信在这类体系中找到新的非线性光学材料是可能的.

本工作研究的对象是噻唑-偶氮-间二乙基苯酚(TAEP)以及其铜和钴络合物的三阶大量线性光学性质.从形成络合物的机制,以及偶氮基团在络合物光谱学性质的重要性来看,TAEP和上述TAN或者PAN是类似的.我们利用时间延迟超外差光克尔门技术,得到了样品的飞秒时间分辨信号,超外差技术能把材料非线性的实部和虚部分开,在确定光克尔系数大小的同时确定其符号.实验结果表明,金属络合物的非线性系数有惊人的增强,Cu和Co的非线性系数(γ)分别比没加金属的染料大了80和1200倍,Co络合物的分子有效二阶超极化率($\chi_{eff}^{(2)}$)竟达到 -1×10^{-23} esu.所得到的结果均是负值,这意味着高斯光束在其中传播将发生自散焦现象.负的结果表明单光子共振对于非线性的贡献在这一系列分子中是占主导地位的.正如众多文献指出的,这一机制导致的非线性系数的增加,必然同时伴随材料透明性的减小(nonlinearity-transparency trade-

off)^[11].我们的实验结果在趋势上符合这一论断,但细致的分析表明,如果仅考虑单光子共振,即仅考虑线性吸收对非线性性质的影响,金属络合物中吸收峰的红移不可能导致如此大的非线性增强,这似乎意味着用传统的二能级模型解释这类络合物的非线性光学性质并不恰当.而双光子共振可能是解决这一矛盾的机制,因为双光子共振与双光子吸收光谱相关,其性质与线性吸收不存在简单的联系.我们不排除这种机制在增强现象中起一定作用的可能性,但本文认为,一种更可能解释这一矛盾的机制是金属络合物中电子离域化造成的对跃迁态之间偶极差的抑制.

1 实验描述

TAEP及其络合物的合成采用典型的偶氮芳香化合物的合成方法,具体描述可参考文献[12].图1(a)和(b)分别是TAEP以及TAEP金属络合物的分子结构示意图.

超外差光克尔门方法是本工作关键性的实验手段^[13].532nm Nd-YAG锁模激光泵浦染料激光器产生647nm、160fs(半高宽)170mW和76MHz重复频率的相干激光脉冲序列.激光脉冲被分成7:1的泵浦和探测光束,泵浦光和探测光偏振方向之间的夹角被调节到 $45+\phi$, ϕ 是外差角.探测光和样品之间放置1/4波片,其主轴和泵浦光偏振成 45° .探测器和样品间放置偏振镜,使接受透射的探测光偏振方向垂直于上述1/4波片的主轴.改变泵浦-探测光相

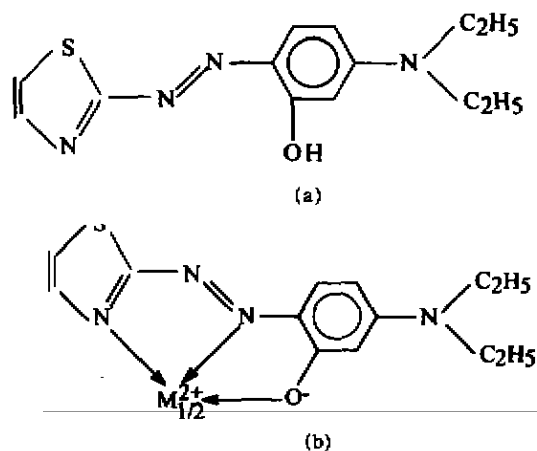


图1 (a) TAEP的分子结构,(b) TAEP金属络合物的“半分子”结构示意图
(M=Cu,Co)

Fig. 1 (a) Molecular structure of TAEP,
(b) “half molecular” chelate structure
of metal-TAEP (M=Cu,Co)

继到达样品的延迟(即改变两路光相对样品的光程差),记录光克尔信号随泵浦-探测延迟的变化,可以得到时间分辨的超外差光克尔信号.一定外差角度 Φ 下的光克尔信号可以描述为

$$S(\Phi) \propto C + (\chi_{eff}^{(3)})_{real} \Phi, \quad (1)$$

$$\chi_{eff}^{(3)} = \chi_{1122}^{(3)} + \chi_{1212}^{(3)}.$$

式中 S 为外差角 Φ 下的超外差光克尔信号强度, C 对应于外差角为零时的光克尔信号.不同于式(1)中第二项(外差项)和非线性系数实部之间的线性关系, C 与 $\chi_{eff}^{(3)}$ 的模的二次方成正比.通常,即使在很小的外差角(例如 $\Phi=1^\circ$)下,外差项也比前者大很多.从式(1)可清楚地看到,引入外差项的两个直接优点是:(1)可以独立得到非线性系数实部而不是它的模,(2)引入外差角 Φ 可以提高信号强度,从而提高信噪比.

我们测量3种样品在2,2,3,3-四氟丙醇溶剂中的外差角 Φ 分别为 -1° 和 1° 下的超外差光克尔信号,发现改变溶质的浓度只会导致信号强度非线性地随浓度而改变.这意味着样品分子间相互作用是可以忽略的.

2 结果和讨论

我们分别在 1.04×10^{-5} mol/L、 1.04×10^{-5} mol/L、 3.57×10^{-3} mol/L的浓度下测量了TAEP-Co、TAEP-Cu及TAEP的非线性信号,金属络合物的浓度选择得比TAEP的小很多,是因为我们发现金属络合物中的非线性响应幅度非常大,如此小的浓度下得到的结果已经具有足够好的信噪比.图2(b)为我们得到的Co络合物的非线性信号,其他样品的信号随时间分布几乎与图2(b)完全一样,只是幅度大小有很大的差别.必须注意到,所有样品的信

表1 3种样品有效二阶超极化率及实验波长下的线性吸收系数

	$\chi_{eff}^{(2)}$	α $\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$
Co-TAEP	$(-2.9 \pm 0.6) \times 10^{-29}$ $[(3.6 \pm 0.7) \times 10^{-54}]$	6770
Cu-TAEP	$(-1.9 \pm 0.4) \times 10^{-30}$ $[(2.4 \pm 0.5) \times 10^{-55}]$	1000
TAEP	$(-2.3 \pm 0.5) \times 10^{-32}$ $[(2.8 \pm 0.6) \times 10^{-57}]$	1100

号都是对零延迟时间前后对称的,这意味着非线性响应相对于飞秒或者亚皮秒脉冲是瞬时的,这也告诉我们诸如分子取向等非瞬态贡献没有参与观测到的非线性过程.样品非线性系数是通过比较标准样品得到的,我们同时把标准样品二硫化碳在外差角 -1° 、 0° 、 1° 下的信号示于图2(a).附带指出,二硫化碳3种角度下的信号强度很好的构成等差数列,与式(1)相符,这确认了本实验设置的可靠性.

可以利用式(2)参比样品和标准样品的信号,求出样品有效三阶非线性极化率,即

$$\chi_{eff, sample}^{(3)} = \chi_{eff, ref}^{(3)} \left(\frac{S | \frac{\Phi = 1^\circ}{\Phi = -1^\circ} }{S_{ref} | \frac{\Phi = 1^\circ}{\Phi = -1^\circ} } \right) \left(\frac{n}{n_{ref}} \right)^{1/2} \left(\frac{\alpha l}{e^{-3\alpha l/2} (1 - e^{-\alpha l})} \right). \quad (2)$$

其中 n 和 n_{ref} 分别是样品和参考样品的折射率, $\chi_{eff, ref}^{(3)} = 0.67 \times 10^{-33}$ [34],最后一个因子用来矫正样品在实验激光波长(647nm)处的吸收对信号的影响, α 是吸收系数, l 是样品池厚度.在本实验设置中,所有样品的上述因子均很接近于1.

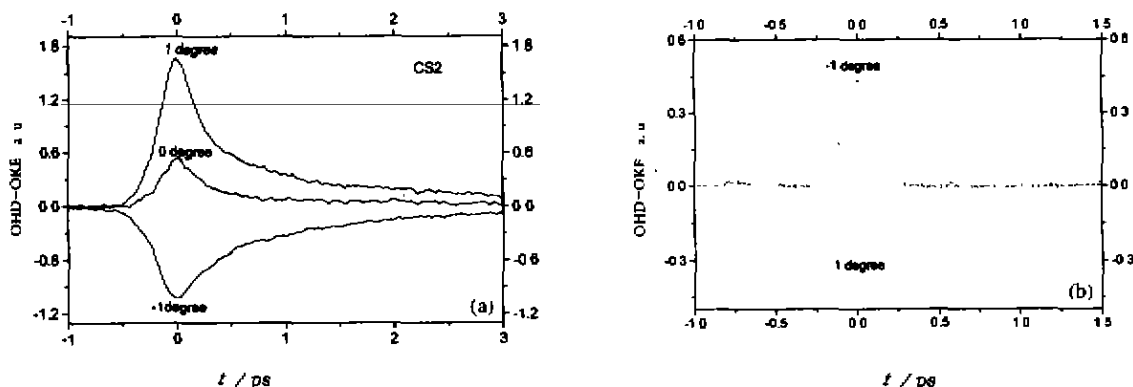


图2 (a) 二硫化碳的超外差光克尔信号, (b) 络合物TAEP-Co的超外差光克尔信号
Fig. 2 (a) SHD-OKE signal in CS₂, (b) SHD-OKE signal of TAEP-Co

样品的三阶非线性是样品分子及溶质分子的二阶超极化率的宏观体现. 我们预先检测了纯溶剂的二阶非线性光学性质, 结果在同样的实验条件下, 得不到可以观测的非线性信号. 因此, 作为很好的近似, 我们没有考虑上述溶剂分子的贡献. 值得强调的是四氟丙醇的极性很强, 样品分子和溶剂分子间偶极作用应该是明显的. 与自由状态下的样品分子不同, 我们的研究对象是在溶剂环境影响下的样品分子. 由上述讨论及观测到的浓度与信号的线性关系, 得到样品分子(在溶剂环境下)的二阶超极化率为

$$\gamma_{eff} = \chi_{eff}^{(2)}/NL \quad (3)$$

式中 $L = (n^2 + 2)/3$ 是局域场修正因子, n 是溶剂的折射率. 表 1 为我们得到的每个样品的 γ_{eff} 及其在实验激光波长下的线性吸收系数 α , 很明显, 络合物的非线性系数比未加金属的染料分子大几个数量级. 值得注意的是, Cu 络合物的线性吸收系数并不比 TAEP 大, 同时发现, 络合物的非线性系数要比我们在同样实验条件下得到的碳 60^[17] 或者酞菁^[18] 的大 1~2 个数量级.

我们测了 3 种样品的吸收谱, 结果如图 3 所示. 3 种样品的吸收峰都来自偶氮基团的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 可以看出, 相对于 TAEP, TAEP-Cu 和 TAEP-Co 的吸收峰有明显的红移和展宽, 同时导致了金属络合物吸收峰边的“肩”变得模糊.

偶氮基团附近共轭性的增强, 或者说, 偶氮基团附近 π 电子的离域化的增强, 将导致局域于偶氮基团的 $\pi-\pi^*$ 跃迁的红移. 在偶氮苯中, 这一跃迁位于紫外^[17]. 在 TAEP 中, 相对于偶氮基团, 接于其两边的噻唑以及间二乙氨基苯酚都是有效的推电子基团, 这使得分子具有一定的共轭性, 相应的, $\pi-\pi^*$ 跃迁也红移到可见光波段. 在 Cu 或者 Co 的络合物中,

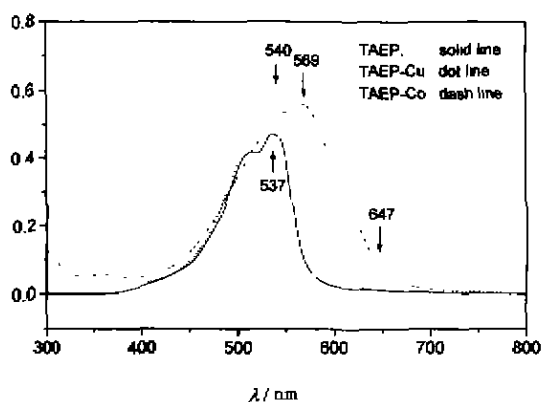


图 3 TAEP, Cu-TAEP 和 Co-TAEP 的吸收光谱
Fig. 3 Absorption spectrum of TAEP, Cu-TAEP and Co-TAEP

由于金属的 d 轨道和偶氮基团 π^* 轨道的有效重叠, 允许金属到配位体有效的电荷转移. 这一电荷转移过程一方面导致了配位体-金属-配位体的电荷离域化, 另一方面, 也增强了噻唑以及间二乙氨基苯酚的给电子能力, 这将进一步导致配位体内的电荷离域. Co 的络合物在这一过程中表现出比 Cu 更强的离域化倾向, 可能是因为 Co 的 d 轨道更好的和配位体的 π^* 轨道交叠, 这需要进一步结构上的探讨.

基于二能级模型, 我们把两种由电子离域化导致非线性光学系数的机制总结为

$$\chi(-\omega, \omega, -\omega, \omega) \propto -\frac{|\mu_{eg}|^4}{(\Omega_{eg} - \omega)^2} + \frac{|\mu_{gr}|^2 |\Delta\mu_{gr}|^2}{(\Omega_{eg} - \omega)^2 \Omega_{eg}} \quad (4)$$

式中第一项来源于单光子共振, 其物理根源可以理解为光斯塔克效应^[19]. 当光子能量小于跃迁能量时, 这一项总是负的, 这是大多数有机材料研究中面临的实际情况. 第二项来源于基态和激发态之间的偶极差 $\Delta\mu_{gr} \equiv \mu_{gr} - \mu_{gg}$, 这一项只有在非中心对称的体系中才可能出现, 并且总是正的. 所得样品非线性系数是负的, 说明这一项是主导因素.

以上我们考虑的电子离域化导致的吸收峰红移, 其结果是增强式(4)第一项在金属络合物中的贡献; 另一方面, 电子的离域化将抑制系统基态和激发态之间偶极差, 从而抑制金属络合物中第二项的贡献^[20]. 为了证明这一点, 我们测量了 3 种染料分子在氯仿(极性比四氟丙醇小得多的溶剂)中的吸收光谱. 由于 Frank-Condon 效应, 样品的吸收峰发生了显著的移动(TAEP, TAEP-Cu, TAEP-Co 分别移动了 37nm, -24nm, -1nm). 如果简单的认为这一移动来自溶剂和样品分子的固有偶极相互作用, 则有 $\Delta\lambda \propto \mu_g \Delta\mu_{gr}$ ^[20]. 注意到分子内电荷转移通常会增加系统基态的偶极矩, 这意味着

$$|\Delta\mu|_{TAEP} > |\Delta\mu|_{Cu-TAEP} > |\Delta\mu|_{Co-TAEP} \quad (5)$$

注意到式(4)中第二项是正的, 按照上面的推测, 其在 TAEP 中有显著贡献, 而在金属络合物中被很大程度上抑制了. 这一项的贡献作为我们通常在二能级系统中考虑的单光子共振效应的补充, 可以用来说明为什么 Cu 络合物在吸收峰红移很小的情况下非线性增强了几十倍. 必须强调, 这一偶极差项的贡献, 与分子的一阶超极化率(β)的增大趋势是一致的, 因此我们认为应该能在 TAEP 样品中发现可观的超瑞利散射信号, 这将与文献[7]提出的具有优秀

二阶非线性光学性质的偶氮染料分子的特性一致。

双光子共振的贡献和光子吸收可通过 Kramer-Kronig 关系相联系, 由于缺少双光子光谱数据, 同时又没有数据可以考察 γ 的色散性质, 我们无法就双光子共振在这类分子非线性性质中起的作用进行确切讨论。根据 Kramer-Kronig 关系, 如果双光子项的贡献非常显著, 则同样波长下很有可能观测到大的双光子吸收, 为此, 我们又在同一激光配置下做了每种样品的泵浦-探测信号, 实验结果没有发现任何诱导吸收的存在, 结合前文的讨论, 我们认为双光子项在这些分子中的作用不是决定性的。

3 结论

我们研究了 TAEP 及其络合物的三阶非线性光学性质, 在金属络合物中观测到非线性光学性质巨大的增强, 对这一增强机制的讨论局限在电子的离域化以及二能级模型的基础上, 认为这种考虑包含了这类体系非线性光学过程的主要特征。需要强调的是, TAEP 及其衍生物一般都是很好的络合物配合体, 并且其线性光学性质对不同金属取代是非常敏感的。本文报导的 3 种样品的非线性光学性质有力地证明了 TAEP 的非线性光学性质同样显示出强烈依赖于金属取代的特点, 这预示着我们很可能在这类金属络合物系列中发现更优秀的非线性光学材料。

REFERENCES

- [1] Bloembergen. Molecular nonlinear optics-materials, physics, and devices. *Science*, 1994, **264**: 488
- [2] James S Shirk, J R Lindle, F J Bartoli, *et al.* Off-resonant 3rd-order optical nonlinearities of metal-substituted phthalocyanines. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **55**: 1287
- [3] Myers L K, Ho Dm, Thompson Me. *et al.* 3rd-order nonlinear-optical properties of group-4 metallocenes. *Polyhedron*, 1995, **14**: 57
- [4] Mc Donagh A M, Humphrey M G, Samoc M, *et al.* Organometallic complexes for nonlinear optics. 17. Synthesis, third-order optical nonlinearities and two-photon absorption cross section of an alkynylruthenium dendrimer. *Organometallics*, 1999, **18**: 5195
- [5] Qian W, Lin L, Xia ZJ, *et al.* Measurement of third-order optical nonlinearity of C60M2 (M = Pd, Pt, and Sm) organometallic compounds by the femtosecond optically heterodyned optical Kerr effect. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **319**: 89
- [6] Lori K. Myers, Charice Langhoff, Mark E Thompson. Cubic nonlinear optical properties of group-4 metallocene halide and acetylide complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**: 7560
- [7] Katz HE, Singer KD, Sohn JE, *et al.* Greatly enhanced 2nd-order nonlinear optical susceptibilities in donor-acceptor organic-molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**: 6561
- [8] Stanislav Lunak Jr., Milos Nepras, Radim Hrdina, *et al.* Excited-states of azo-compounds vibrational structure of the electronic absorption-spectra of 4,4'-di-substituted azobenzene derivatives. *Chem. Phys.*, 1994, **184**: 255
- [9] Kuang Lu Cheng, Roger H. Bray. I-(2-Pyridylazo)-2-naphthol as a possible analytical reagent. *Analytical Chem.*, 1955, **27**(5): 782
- [10] Masayasu Kurahashi. The crystal structure of I-(2-Thiazolylazo)-2-naphthol. *Chem. Lett.*, 1974: 181
- [11] Iran R Whittall, Mark G Humphery. Cubic Hyperpolarizabilities of (Cyclopentadieny) bis(phosphine) ruthenium sigma-Arylacetylides. *J. Organometallics.*, 1998, **14**: 5493
- [12] Wang Shuangqing, Shen Shuyin, Xu Huijun. Synthesis spectroscopic and thermal properties of a series of azo metal chelate dyes. *Dyes and Pigments.*, 2000, **44**: 195
- [13] Orczyk M E, Samoc M, Swiakiewicz J, *et al.* Dynamics of 3rd-order nonlinearity of canthaxanthin carotenoid by the optically heterodyned phase-tuned femtosecond optical Kerr gate. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**: 2524
- [14] Minoshima R, Taija M, Kobayashi T. Femtosecond time-resolved interferometry for the determination of complex nonlinear susceptibility. *Opt. Lett.*, 1991, **16**: 1683
- [15] Sun F Q, Zhang S B, Xia Z J, *et al.* Time-resolved optical Kerr response of c-84 in cs2. *Phys. Rev. B.* 1995, **1**: 4614
- [16] Lin L, Qian W, Wang C F, *et al.* Investigation of third-order nonlinearity of polybenzoxitriles by heterodyned femtosecond optical Kerr gate. *J. Nonlinear Opt. Physics & Materials*, 1999, **8**: 419
- [17] Griffiths. Photochemistry of azobenzene and its derivatives. *J. Chem. Soc. Rev.*, 1972, **1**: 481
- [18] Hama D C, Yuratich M A, Cotter D. *Nonlinear Optics of Free Atoms and Molecules.* New York: Sprunger-Verlag, 1979: 51-60
- [19] Carl W Dirk, *et al.* Squarylium dyes-structural factors pertaining to the negative 3rd-order nonlinear-optical response. *J. Am. Chem Soc.*, 1995, **117**: 2214
- [20] Michael R J Daack. *Solutions and Solubilities.* Part I, John Wiley Sons, Inc., 1975: 195-210