

文章编号 1004-924X(2007)11-1674-04

方酸衍生物的三阶非线性光学特性

徐 松¹, 吴秋萍¹, 李忠玉²

(1. 东北电力大学 应用技术学院, 吉林 吉林 132021; 2. 吉林化工学院 化学工程系, 吉林 吉林 132022)

摘要:采用波长为 800 nm、脉宽为 50 fs 的激光系统, 运用双光束前向简并四波混频技术 (DFWM) 研究了两种方酸衍生物的三阶非线性光学特性, 并探讨了它们的非线性形成机制。实验测得所研究的两种方酸衍生物的分子超极化率 γ 值均为 $\sim 10^{-31}$ esu, 其非线性光学响应时间小于激光脉宽 (50 fs)。因而, 所研究的方酸衍生物有较大的三阶非线性光学性质和较快的光学响应, 在光学器件中具有潜在的应用价值。

关键词:三阶非线性光学; 简并四波混频; 方酸衍生物; 分子超极化率

中图分类号:O437 **文献标识码:**A

Third-order optical nonlinearities of squaraine derivatives

XU Song¹, WU Qiu-ping¹, LI Zhong-yu²

(1. *Department of Application Technology, Northeast China University of Electric Power Engineering, Jilin 132021, China*; 2. *Department of Chemical Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China*)

Abstract: In order to find and study the nonlinear optical materials with large third-order optical nonlinearities to fabricate optical devices, the third-order optical nonlinearities and dynamic responses of two kinds of squaraine derivatives were measured using femtosecond Degenerate Four-wave Mixing (DFWM) technique at 800 nm. The second-order hyperpolarizabilities of squaraine derivatives are as large as 10^{-31} esu, and the response time is shorter than the experimental time resolution of laser. It is clarified that the squaraine derivatives both have large third-order optical nonlinearities and fast optical response under off-resonant conditions, which indicates that the squaraine derivatives have potential applications in nonlinear optics.

Key words: third-order nonlinear optics; Degenerate Four-wave Mixing (DFWM); squaraine derivative; molecular hyperpolarizability

1 引言

光电子技术是现代高技术领域的核心技术之

一, 而非线性光学是光电子技术发展的理论基础之一。非线性光学是研究在强光作用下物质的响应与场强的非线性关系的学科, 是现代光学的一个新领域。经过近几十年的发展, 非线性光学已

经成为具有重要应用价值的领域。随着激光技术的发展,对作为激光技术的重要物质基础的非线性光学材料(NLO 材料)的研究已成为当今研究的一大热点^[1-2]。20 世纪 90 年代以来,对于该类材料的研究逐渐从其二阶非线性光学性质转到三阶非线性光学性质。研究和开发具有高的三阶非线性光学性能、物理化学性质稳定、易加工以及抗强激光损伤的三阶非线性光学材料是实现光计算与光通讯的关键。

1,3-取代方酸衍生物作为一种多用途功能材料,在有机光导体、光盘信息记录与存储、液晶显示、近红外增感剂、有机太阳能电池、气敏传感器、光引发剂等领域有着广泛的应用^[3]。近年来,1,3-取代方酸衍生物的非线性光学性质的研究受到广泛重视。这主要是由于方酸衍生物本身具有一些特别的性质,如在可见/红外有强而窄的吸收峰,其分子中央的方酸环 C_4O_2 是电子接受体,两端为电子给体,形成独特的 D-A-D(Donor-Acceptor-Donor)分子结构,这种结构导致分子内存在很大程度的电荷分离^[4],因而具有良好的非线性光学性能。然而,迄今为止,有关方酸衍生物的三阶非线性光学性质的研究大都集中在理论研究与计算^[5-11]。本文采用简并四波混频技术,研究了两种方酸衍生物的三阶非线性光学特性,结果表明,它们有较大的三阶非线性系数和较短的响应时间。

2 实验内容

本文所研究的两种方酸衍生物的化学结构式如图 1 所示。将样品 A 和 B 溶解于甲醇溶剂中,配制两种溶液的浓度分别为 2.9×10^{-5} mol/L 和 3.0×10^{-5} mol/L。样品的吸收光谱采用 Agilent 8452 紫外-可见分光光度计测定,三阶非线性光学性质的测定采用简并四波混频(DFWM)技术,测试装置如图 2 所示。

实验所用激光器为美国 The Solid-state Laser 公司的飞秒激光系统,输出波长为 800 nm,激光脉冲宽度为 50 fs,重复频率为 1 kHz。本文用分束片将入射光分成近似等能量的两束光,为使它们到达样品的时间不同,其中一束光用步进电动机移动棱镜来实现延迟,该光束与另一光束经会聚透镜入射到样品上。两束入射光(K_1 和 K_2)经过样品后所产生的相位共轭光($2K_2 - K_1$)

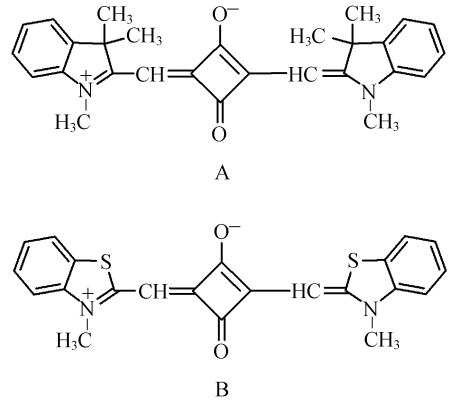


图 1 方酸衍生物 A 和 B 的结构式

Fig. 1 Molecular structure of squaraine derivatives A and B

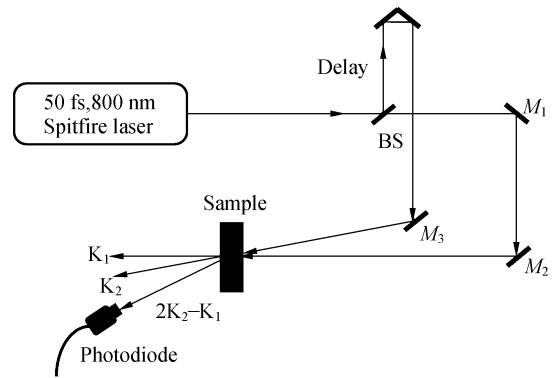


图 2 DFWM 实验装置示意图

Fig. 2 Scheme of DFWM

即为信号光。该相位共轭光经过光阑,由光电二极管接收,信号输入 BOXCAR 和计算机进行数据采集与处理。

样品的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 通过相对测量法得到,即在相同的实验条件下,用三阶非线性极化率已知的 CS_2 介质作为参考,在飞秒激光测量系统中,其三阶非线性极化率 $\chi^{(3)} = 1 \times 10^{-13}$ esu^[12]。通过比较测试样品与参考介质的信号相对大小,求出测试样品的三阶非线性极化率。三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 采用如下公式进行计算:

$$\chi_{\text{sample}}^{(3)} = (n_{\text{sample}}/n_{\text{ref}})^2 (I_{\text{sample}}/I_{\text{ref}})^{1/2} (L_{\text{ref}}/L_{\text{sample}}) \times \alpha L_{\text{sample}} \exp(\alpha L_{\text{sample}}/2) [1 - \exp(-\alpha L_{\text{sample}})]^{-1} \chi_{\text{ref}}^{(3)}, \quad (1)$$

式中, n 为折射率(近似取甲醇的 1.329), L 为有效作用长度(比色皿的厚度为 1 mm), α 为线性吸收系数,下标 ref 指参考介质 CS_2 。

因此,可得出由三阶非线性光学系数引起的

非线性折射率系数^[13]:

$$n_2 = 12\pi\chi^{(3)}/n^2, \quad (2)$$

样品的分子超极化率 γ 可由下式计算得到:

$$\gamma = \chi^{(3)}/T^4 N_0, \quad (3)$$

式中, N_0 为每毫升溶液中所含样品分子数; T 为样品中的局域场修正因子, 它的表达式为:

$$T = (n_{\text{sample}}^2 + 2)/3. \quad (4)$$

3 结果与讨论

方酸衍生物 A 和 B 的可见光区域吸收光谱如图 3 所示。由图可知 A 和 B 具有相似的吸收光谱, 最大吸收波长分别为 624 nm 和 648 nm, 并表现出强吸收和窄吸收波带, 这主要归因于方酸衍生物分子受光激发至激发态后的电荷分离。对于 B 而言, 由于杂环上 S 原子的引入, 导致其吸收波长比 A 红移 24 nm。由于样品在 800 nm 处透明无吸收, 所以测得的三阶非线性光学性能为非共振条件下数值。

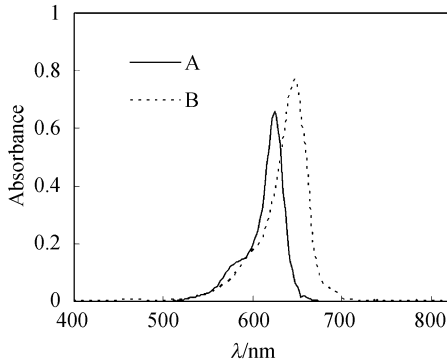


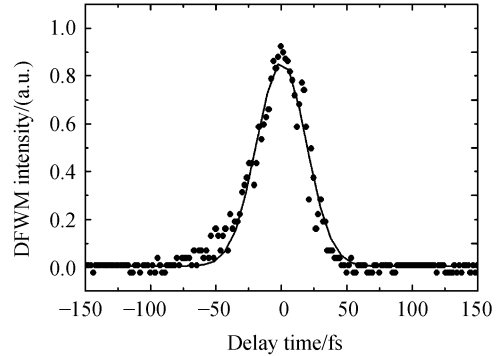
图 3 方酸衍生物 A 和 B 的吸收光谱图

Fig. 3 Absorption spectra of squaraine derivatives A and B in methanol solutions

图 4 是方酸衍生物 A 和 B 的时间响应曲线, 其中点代表实验测量数据, 实线是高斯拟合结果。两图中横坐标的零点与零延迟相对应, 响应曲线成轴对称关系。经退卷积计算获得 A、B 两样品的时间响应分别为 37.7 fs 和 31.4 fs。由于实验采用的是 50 fs 的脉冲激光, 而样品的非线性响应时间小于激光脉宽 (50 fs), 因此非线性电极化的主要物理机制应是光克尔效应, 即共轭 π 电子的畸变。

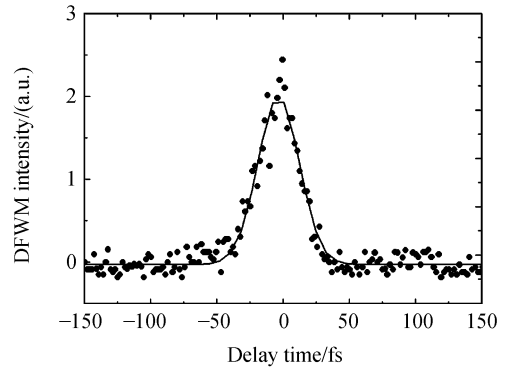
两种样品的三阶非线性光学系数、分子超极化率、非线性折射率系数以及光学响应时间等参数列于表 1 中。

从表 1 可知 B 的各项参量均大于 A, 这主要是由于 B 分子结构中除 N 杂原子外, 还包括 S 杂原子, 导致共轭 π 电子离域性增强, 从而引起非线性极化率系数的增强。理论计算结果表明, 含硫类方酸衍生物大于含氮类方酸衍生物的非线性光学性质^[14], B 样品吸收峰的增大和红移也从另一方面验证了上述观点。



(a) 方酸衍生物 A

(a) Squaraine derivatives A



(b) 方酸衍生物 B

(b) Squaraine derivatives B

图 4 方酸衍生物 A 和 B 的 DFWM 信号光强度随时间变化曲线

Fig. 4 Time resolved DFWM signal of squaraine derivatives

表 1 样品的三阶非线性光学系数和响应时间参数表
Tab. 1 Third-order nonlinear optical parameters of squaraine derivatives A and B

Sample	A	B
$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	624	648
$\chi^{(3)}/\times 10^{-14}$ esu	1.58	2.49
$n_2/\times 10^{-13}$ esu	3.38	5.42
$\gamma/\times 10^{-31}$ esu	3.66	5.56
Response time/fs	37.7	31.4

5 结 论

用双光束前向简并四波混频技术(DFWM)研究了两种方酸衍生物的三阶非线性光学特性,强场下的光克尔效应是其非线性形成的主要机

制。实验测得两种方酸衍生物的分子超极化率 γ 值分别为 3.66×10^{-31} esu 和 5.56×10^{-31} esu, 其非线性响应时间分别为 37.7 fs 和 31.4 fs, 小于激光所用脉宽(50 fs)。因而,所研究的方酸衍生物具有较大的三阶非线性光学性质和较快的光学响应,可望在光学器件上获得应用。

参考文献:

- [1] TERPSTRA T, FIDDER H, WIERSMA D A. A nonlinear optical study of Frenkel excitons in Langmuir—Blodgett films[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1991, 179: 349-354.
- [2] 刘成有,宁丹,ZHANG B P,等. ZnO 薄膜非线性光学特性的实验研究[J]. *光学精密工程*, 2005, 13(3): 265-271.
LIU CH Y, NING D, ZHANG B P, *et al.*. Nonlinear optical properties of ZnO films deposited by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) technique[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2005, 13(3): 265-271. (in Chinese)
- [3] LAW K Y. Organic photoconductive materials; recent trends and development[J]. *Chem. Rev.*, 1993, 93: 449-486.
- [4] BIGELOW R W, FREUND H J. An MNDO and CNDO/S(S + DES CI) study on the structural and electronic properties of a model squaraine dye and related cyanine[J]. *Chem. Phys.*, 1986, 107: 159-174.
- [5] DIRK C W, CHENG L T, KUZYK M G. A simplified three-level model describing the molecular third-order nonlinear optical susceptibility[J]. *Int. J. Quant. Chem.*, 1992, 43: 27-36.
- [6] HAHN S, KIM D, CHO M. Nonlinear optical properties of the linear quadrupolar molecule: structure-function relationship based on a three-state model[J]. *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103: 8221-8229.
- [7] YANG M, JIANGY. A theoretical study of second hyperpolarizabilities for donor-acceptor-donor molecules[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3: 167-171.
- [8] YANG M, JIANGY. Molecular design for squaraines with large positive or negative third-order optical nonlinearity[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3: 4213-4217.
- [9] YANG M, LI S, MA J, *et al.*. An MP2 study of linear polarizabilities and second-order hyperpolarizabilities for centrosymmetric squaraines[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 354: 316-323.
- [10] ZHANG M, SU Z M, QIU Y Q, *et al.*. Calculated UV-Visible spectra and third-order nonlinear optical properties of heteroaromatic derivatives of stilbene inserted with 1,3-squaraine[J]. *Synth. Met.*, 2003, 137: 1525-1526.
- [11] 王传明,卓凤利,杨绪杰,等. 1,3-取代方酸衍生物非线性光学性质的从头算和半经验方法的比较研究[J]. *化学物理学报*, 2005, 18(1): 33-38.
WANG CH M, BEI F L, YANG X J, *et al.*. Comparison of nonlinear optical properties of 1,3-substituted squaraine derivatives by ab initio and semiempirical method[J]. *Chin. J. Chem. Phys.*, 2005, 18(1): 33-38. (in Chinese)
- [12] MINOSHIMA K, JIAJI M, KOBAYASHI T. Femtosecond time-resolved interferometry for the determination of complex nonlinear susceptibility[J]. *Opt. Lett.*, 1991, 16: 1683-1685.
- [13] JENEKHE S A, LO S K, FLOM S R. Third-order nonlinear optical properties of a soluble conjugated polythiophene derivative[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, 54: 2524-2526.
- [14] 李广学,彭新华,吕纯绪. 含苯并五元环方酸衍生物的三阶非线性光学性质的理论研究[J]. *有机化学*, 2006, 26(6): 839-844.
LI G X, PENG X H, LÜ CH X. Theoretical studies of second-order nonlinear optical properties of benzo five-membered heterocyclic squaraine derivatives[J]. *Chin. J. Chem.*, 2006, 26(6): 839-844. (in Chinese)

作者简介:徐 松(1971—),女,东北电力大学应用技术学院讲师,主要从事非线性光学材料方面的研究。E-mail: xuso-ng197123@sina.com; croconium@tom.com