

一种新的亚酞菁的共振三阶非线性光学性质*

梁志坚 唐福龙 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

孙真荣 杨希华 丁良恩 王祖康

(华东师范大学物理系, 国家教委华东师范大学量子光学开放实验室, 上海 200062)

(1999 年 5 月 31 日收到)

用简并四波混频技术研究了一种新的亚酞菁(三新戊氧基溴亚酞菁)的三阶非线性光学性质. 测得纯固体三新戊氧基溴亚酞菁的三阶非线性极化率 $\chi_{\text{pure}}^{(3)}$ 和分子二阶超极化率 γ 分别为 6.9×10^{-10} esu 和 3.0×10^{-31} esu. $\chi_{\text{pure}}^{(3)}$ 的响应时间为 20 ps. 并对这些结果进行了讨论.

PACC: 4265F

1 引 言

在过去的十几年里, 酞菁作为一种重要的非线性光学材料已被广泛地进行了研究^[1-4]. 近年来, 亚酞菁作为一种新的非线性光学材料引起了人们的重视^[5-7]. 亚酞菁是一种新的酞菁类化合物, 它比酞菁少一个异吡咯单位, 由三个异吡咯单位组成, 中心原子通常为硼, 轴向有一卤素原子与硼相连, 它不同于酞菁的二维平面结构, 为三维锥形结构, 它具有离域的 14π 电子共轭体系, 而酞菁具有离域的 18π 电子共轭体系; 另外, 它如同酞菁具有高的热和化学稳定性, 在光电子领域具有较大的应用潜力. 然而它难于合成和纯化, 至今, 关于它的非线性光学性质的报道却很少.

Agullo-Lopez 和 Torres 等^[5-7]研究了亚酞菁的非线性光学性质. 他们的研究表明这种化合物在非线性光学领域具有较大的应用潜力. 一种亚酞菁衍生物的三次谐波产生 (THG) 实验已证明它的 $\chi^{(3)}$ 是相应酞菁的三倍^[5]. 另外, 他们已报道亚酞菁具有大的二阶光学非线性^[6, 7]. 通常酞菁具有中心对称的结构, 不能观察到二阶光学非线性, 而亚酞菁具有非中心对称的结构, 可以观察到二阶光学非线性.

本文利用简并四波混频技术研究了一种新的亚酞菁(三新戊氧基溴亚酞菁)的三阶非线性光学性

质. 测量了它的三阶非线性极化率和分子二阶超极化率, 并对这些结果进行了讨论.

2 实 验

三新戊氧基溴亚酞菁 (BTN-SubPc) 的分子结构如图 1 所示. 它具有三维锥形结构和离域的 14π

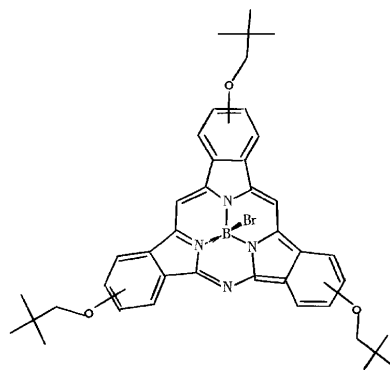


图 1 BTN-SubPc 的分子结构

电子共轭体系. 它由三个相同的新戊氧基取代的异吡咯单位组成, 中心原子为硼, 轴向并有一溴原子与硼相连.

简并四波混频实验所用的样品为 BTN-SubPc

* 国家自然科学基金(批准号: 59702002)资助的课题.

的无水乙醇溶液,浓度为 1.25×10^{-4} mol/L. 图 2 表示该溶液的吸收光谱. 从图中可以看出, 它的吸收光谱与酞菁的吸收光谱相似. 它的 Q 带吸收位于 490 nm 和 526 nm, 相对于酞菁发生蓝移^[5]. 由于四波混频实验所用的激光波长(532 nm)位于 BTN-SubPc 的共振吸收区域, 所以 BTN-SubPc 的光学非线性性能通过电子共振增强.

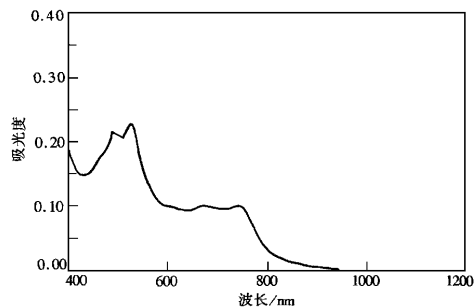


图 2 BTN-SubPc 的无水乙醇溶液(1.25×10^{-4} mol/L)的吸收光谱

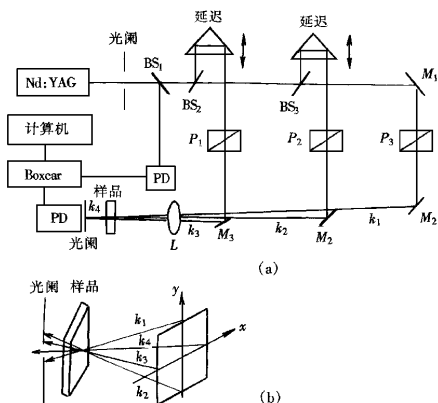


图 3 (a) 简并四波混频实验装置 (b) k_1 , k_2 和 k_3 及所产生的信号光 k_4 的方向

简并四波混频实验装置如图 3(a) 所示^[8]. 光源为调 Q Nd:YAG 激光器, 波长为 532 nm, 脉宽为 35 ps, 重复频率为 10 Hz. 入射光经小孔准直后, 被分成光强近似相等的三束光 k_1 , k_2 和 k_3 , 然后经焦距为 20cm 的透镜聚焦后入射到样品上. k_1 , k_2 和 k_3 及所产生的信号光 k_4 的方向如图 3(b) 所示. k_2 和 k_3 能被延迟. k_1 , k_2 和 k_3 相对于透镜光轴的夹角约为

2° . 在 k_4 方向接受共轭光信号. 该信号经光阑消除杂散光后, 由光二极管接受, 并送入 Boxcar 和计算机进行处理.

3 结果和讨论

样品的四波混频共轭信号强度随延迟时间的变化曲线如图 4 所示. 图中圆点表示实验数据, 实线表示高斯函数的理论拟合线. 从图中可以看出, 共轭信号相对于零时间延迟是对称的. 这表明响应时间受激光脉宽限制^[9,10]. 这样, 即使测量波长(532 nm)位于样品的共轭吸收区域, 响应时间仍比激光脉宽短. 通常, 在共振情况下, 响应时间要比激光脉宽长. 因此可以推断, 激发单线-单线猝灭的存在^[11].

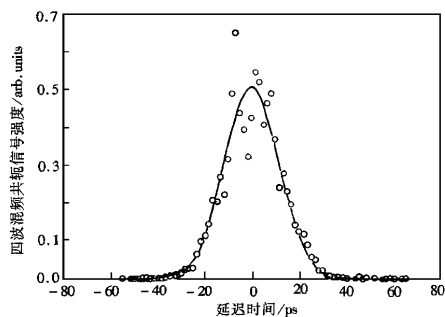


图 4 BTN-SubPc 的无水乙醇溶液(1.25×10^{-4} mol/L)的四波混频共轭信号强度随延迟时间的变化曲线

样品的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 可通过下式计算^[12]:

$$\chi^{(3)} = \left(\frac{I_4}{I_{4r}} \right)^{1/2} \frac{L_r}{L} \left(\frac{n}{n_r} \right)^2 \frac{\alpha L \exp(\alpha L/2)}{1 - \exp(-\alpha L)} \chi_r^{(3)}, \quad (1)$$

式中 I_4 为共轭信号光强, L 为样品池厚度, n 为线性折射率, α 为样品的线性吸收系数, 上式各物理量中的下标 'r' 代表参考样品二硫化碳 (CS_2). 参考样品 CS_2 的线性折射率为 1.61, 在光波波长为 532 nm 处的 $\chi_{xxxx}^{(3)} = 6.8 \times 10^{-13}$ esu^[13]. 利用(1)式, 可求得浓度为 1.25×10^{-4} mol/L 的 BTN-SubPc 的乙醇溶液的 $\chi^{(3)} = 6.2 \times 10^{-14}$ esu.

忽略溶剂的影响, 在各向同性介质中, 分子的二阶超极化率与溶液的 $\chi^{(3)}$ 的关系为

$$\gamma = \frac{\chi^{(3)}}{L^4 N}, \quad (2)$$

式中 L^4 为局域场修正因子,在 Lorentz-Lorenz 近似下 $L^4 = [(n^2 + 2)/3]^4$, N 为溶质的分子密度(个数/厘米³).利用(2)式,可求得 BTN-SubPc 分子的二阶超极化率 $\gamma = 3.0 \times 10^{-31}$ esu.

纯 BTN-SubPc 的三阶非线性极化率 $\chi_{\text{pure}}^{(3)}$ 可通过下式求得:

$$\chi_{\text{pure}}^{(3)} = (N_{\text{pure}}/N)\chi^{(3)} = (C_{\text{pure}}/C)\chi^{(3)}, \quad (3)$$

式中 N_{pure} 和 C_{pure} 分别为纯 BTN-SubPc 的分子密度(个数/厘米³)和摩尔密度($C_{\text{pure}} = 1.4$ mol/L), N 和 C 分别为溶液中 BTN-SubPc 的分子密度(个数/厘米³)和摩尔密度.利用(3)式,可求得纯 BTN-SubPc 的三阶光学非线性极化率 $\chi_{\text{pure}}^{(3)} = 6.9 \times 10^{-10}$ esu.

样品的四波混频共轭信号强度随入射光强的变化曲线如图 5 所示.从图中可以看出,在低入射光强时,共轭信号光强与入射光强的对数值呈直线关系,斜率为 3,表明存在三阶非线性光学效应;在高入射光强时,存在吸收饱和效应.

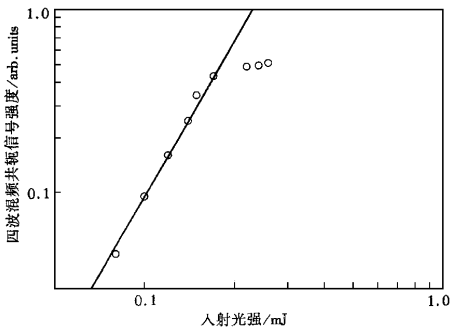


图 5 BTN-SubPc 的无水乙醇溶液(1.25×10^{-4} mol/L)的四波混频共轭信号强度随入射光强的变化曲线

上述实验结果表明, BTN-SubPc 具有大的三阶光学非线性和快的时间响应.它的三阶光学非线性比无金属取代的酞菁和主族金属铅取代的酞菁高一个数量级,与过度金属铂取代的酞菁在同一数量级(非共振情况下)^[1]. BTN-SubPc 含有高度共轭的 π 电子体系应具有高的三阶光学非线性,而测定波长在它的共振吸收区域进一步增强了其三阶光学非线

性.由于亚酞菁具有高的热和化学稳定性,和大的三阶光学非线性和快的时间响应,因此是一种有应用前景的非线性光学材料.

综上所述,我们已经利用简并四波混频技术研究了一种新的亚酞菁(三新戊氧基溴酞菁)的三阶非线性光学性质.它的三阶非线性极化率和分子二阶超极化率分别为 6.9×10^{-10} esu 和 3.0×10^{-31} esu, 响应时间为 20 ps. 这些研究结果可为亚酞菁在非线光学领域的应用提供有价值的科学依据.更进一步的工作仍在继续进行中.

感谢华东理工大学的田禾教授,他为本工作提供了实验所用的三新戊氧基溴酞菁样品.

- [1] J. S. Shirk, J. R. Lindle, F. J. Bartoli, C. A. Hoffman, Z. H. Kafafi, A. W. Snow, *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989), 1287.
- [2] S. L. Fang, H. Tada, S. Mashiko, *Appl. Phys. Lett.*, **69** (1996), 767.
- [3] J. W. Perry, K. Mansour, I. Y. S. Lee, X. L. Wu, P. V. Bedworth, C. T. Chen, D. Ng, S. R. Marder, P. Miles, T. Wada, M. Tian, H. Sasabe, *Science* **273** (1996), 1533.
- [4] Fulong Tang, Congshan Zhu, Fuxi Gan, *J. Appl. Phys.*, **78** (1995), 5884.
- [5] M. A. Diaz-Garcia, F. Agullo-Lopez, A. Sastre, T. Torres, W. E. Torruellas, G. I. Stegeman, *J. Phys. Chem.* **99** (1995), 14988.
- [6] A. Sastre, T. Torres, M. A. Diaz-Garcia, F. Agullo-Lopez, C. Dhenaut, S. Brasselet, L. Ledoux, J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996), 2746.
- [7] G. Rojo, A. Hierro, M. A. Diaz-Garcia, F. Agullo-Lopez, B. del Rey, A. Sastre, T. Torres, *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997), 1802.
- [8] Y. Huang, Z. Sun, L. Ding, Z. Wang, *Appl. Phys.* **B68** (1999), 217.
- [9] R. Dorsinville, Lina Yang, R. R. Alfano, R. Zamboni, R. Danieli, G. Ruani, C. Taliani, *Opt. Lett.* **14** (1989), 1321.
- [10] Lina Yang, R. Dorsinville, Q. Z. Wang, W. K. Zou, P. P. Ho, N. L. Yang, R. R. Alfano, R. Zamboni, R. Danieli, Q. Ruani, C. Taliani, *J. Opt. Soc. Am.* **6** (1989), 753.
- [11] S. R. Flom, R. G. S. Pong, F. J. Bartoli, Z. H. Kafafi, *Phys. Rev.* **46** (1992), 15598.
- [12] Y. Pang, M. Samoc, P. N. Prasad, *J. Chem. Phys.* **94** (1991), 5282.
- [13] Ng. Phu Xuan, J. L. Ferrier, J. Gazengel, G. Rivoire, *Opt. Commun* **51** (1984), 433.

RESONANT THIRD-ORDER OPTICAL NONLINEARITY OF A NEW SUBPHTHALOCYANINE

LIANG ZHI-JIAN TANG FU-LONG GAN FU-XI

(*Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800*)

SUN ZHEN-RONG YANG XI-HUA DING LIANG-EN WANG ZU-GENG

(*Department of Physics, Laboratory for Quantum Optics, East China Normal University, Shanghai 200062*)

(Received 31 May 1999)

ABSTRACT

We have investigated the resonant third-order nonlinear optical properties of a new subphthalocyanine (bromoboron trineopentyl-oxy-subphthalocyanine) using picosecond degenerate four-wave mixing. The measured $\chi_{\text{pure}}^{(3)}$ was 6.9×10^{-10} esu. The second hyperpolarizability γ value is 3.0×10^{-31} esu. The response time of $\chi^{(3)}$ was determined to be less than the resolution of optical pulse duration (< 35 ps).

PACC : 4265F