

激发态分子内质子转移有机分子 HBT 的 三阶非线性光学特性*

郑加金[†] 陆云清 李培丽

(南京邮电大学光电工程学院, 光通信研究所, 南京 210003)

(2009 年 10 月 9 日收到; 2009 年 11 月 6 日收到修改稿)

以 532 nm 皮秒脉冲作抽运光, 采用单光束 Z-扫描技术对具有激发态分子内质子转移效应的有机分子 2-(2'-羟基苯基) 苯并噻唑 (HBT) 在其双光子吸收区的非线性光学特性进行了研究. 实验结果表明, 对 532 nm 波长的光, HBT 分子存在明显的双光子吸收. 通过拟合开孔 Z-扫描实验数据, 求解了 HBT 分子在其双光子吸收区的非线性吸收系数, 并探讨了抽运光强度对介质双光子吸收效应的影响. 采用高斯分解法, 通过拟合闭孔 Z-扫描除以开孔 Z-扫描数据, 理论推导并计算了在介质对抽运光存在非线性吸收的情况下 HBT 分子的非线性折射率, 以及不同入射光强度时 HBT 分子的三阶非线性极化率实部和虚部的值. 计算结果表明, 理论分析与实验结果较好地符合, 这些结果为进一步研究和开发此类材料的应用提供了理论与实验依据.

关键词: 2-(2'-羟基苯基) 苯并噻唑 (HBT), 激发态分子内质子转移, 双光子吸收, 非线性光学特性

PACC: 4265, 4270, 3280K

1. 引 言

所谓激发态质子转移 (ESPT) 是指某些有机分子在光、热或电等条件作用下, 分子被激励到其激发态, 分子中某一基团上的氢核 (即质子) 通过分子内氢键或分子间的氢键桥的作用, 转移到分子内邻近的 N, O, S 等杂原子上, 形成互变异构体的过程^[1-3]. 这类有机分子在 ESPT 过程中具有光学双稳态 (烯醇式和酮式)、光致变色和大的非线性光学效应等诸多特性, 并且反应速度快 (可达皮秒量级), 而且是可逆的. ESPT 型有机材料具有的这些优良特性正好满足了现代光电子技术的发展对于非线性光学材料的要求^[4-6], 特别是基于介质的非线性光学性质使得这类材料在光通信、光开关、光信号处理以及光计算等光电子学领域具有很强的应用背景, 因此近年来已引起了人们的极大兴趣和广泛关注^[7-13].

此前, 虽然国内外众多研究者已经对具有激发态分子内或分子间质子转移效应的有机分子进行了大量而卓有成效的研究, 但绝大多数研究者对 ESPT 型有机分子的实验观测和理论研究主要集中在其理化特性、酮式互变异构体的形成动力学、ESPT 反应的发生机理等方面^[7-13], 很少有研究者特别关注此类有机分子的非线性光学特性, 尤其是它的双光子吸收特性. 鉴于此, 本文以激发态分子内质子转移 (ESIPT) 有机分子 2-(2'-羟基苯基) 苯并噻唑 (HBT) 为研究对象, 利用单光束 Z-扫描技术, 以 532 nm 皮秒脉冲为抽运光, 首次研究了该分子在其双光子吸收区的非线性光学特性, 确定了 HBT 分子对 532 nm 抽运光的双光子吸收系数, 拟合计算了相应的三阶非线性折射率、三阶非线性极化率的实部和虚部的值, 并探讨了抽运光强度对 HBT 分子双光子吸收和非线性光学性质的影响. 本文工作为进一步研究和开发此类材料提供了可靠的理论与实验依据.

* 南京邮电大学引进人才科研启动基金 (批准号: NY207144)、江苏省高校自然科学基金 (批准号: 09KJB140006) 和国家自然科学基金 (批准号: 60707006) 资助的课题.

[†] E-mail: zhengjj@njupt.edu.cn

2. 实 验

配制浓度为 1×10^{-3} mol/L 的 HBT 环己烷溶液. 实验中所用样品 HBT 为 Acros 公司产品, 使用前经甲醇重结晶, 溶剂环己烷为市售分析纯. 样品

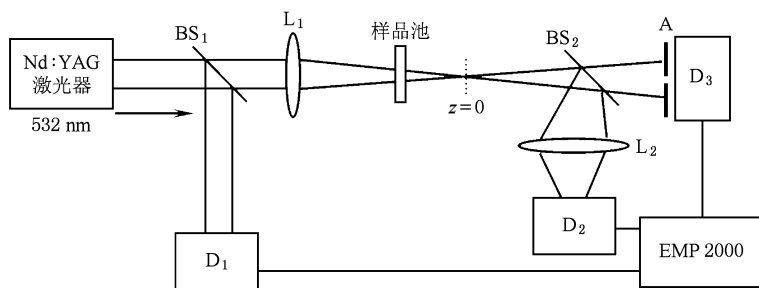


图 1 测量 HBT 溶液非线性效应的 Z-扫描实验装置

为参考光束由探测器 D_1 (J25LP-3) 所监测, 另一束经透镜 L_1 ($f = 300$ mm) 聚焦于 $z = 0$ 处, 装有样品的石英池 (1 mm 厚) 沿 Z 轴在焦点 $z = 0$ 附近前后移动, D_2 和 D_3 (均为 J3-09, Moletron Co.) 分别为监测开孔和闭孔 Z-扫描信号的探测器. 图中 L_2 为另一透镜, 用于确保经分束器 BS_2 反射的光全部被 D_2 所收集, 其对应于开孔 Z-扫描测量. 对于闭孔 Z-扫描测量, 需在 D_3 前放置一个小孔光阑 A, 实验中小孔 A 直径为 2 mm, 线性透过率约为 0.1. 最后由多通道数字型能量计 EMP2000 (EMP2000, Moletron Co.) 同时接收和监控参考光束和反射光束.

此外, 为了消除溶剂热效应的影响, 我们控制每个扫描点的时间间隔为 1 s, 且每个实验点均为 20 个脉冲的平均值. 并且在 Z-扫描实验前, 已仔细检验和调整了入射光脉冲能量和分束镜 BS_1 的透过率, 并用标准 CS_2 溶液对测量系统进行了仔细的校准, 测得 532 nm 波长的入射光条件下 CS_2 溶液的非线性折射率 $n_2 = 9.3 \times 10^{-12}$ (esu), 此值与文献 [14] 所给的非线性折射率 $n_2 = 1.2 \times 10^{-11}$ (esu) 值很相近. 因此本系统的测量和计算具有较高的可信度和可重复性. 上述所有实验均是在室温下进行的.

3. 结果与讨论

图 2 显示了 HBT 环己烷溶液的紫外—可见吸收光谱. 从图 2 可以看出, HBT 的吸收带主要在小于 370 nm 的紫外区, 吸收光谱有两吸收峰, 峰值分

的吸收光谱由国产 TU-1901 型紫外—可见分光光度计测量. Z-扫描实验装置如图 1 所示, 抽运源为锁模 Nd:YAG 皮秒激光器 (YG901C, Quantel Co.) 二倍频输出 532 nm 脉冲, 能量 $E = 10 \mu\text{J}$, 脉宽为 35 ps, 重复频率为 10 Hz.

图 1 中分束器 BS_1 将入射光分为两束, 一束作

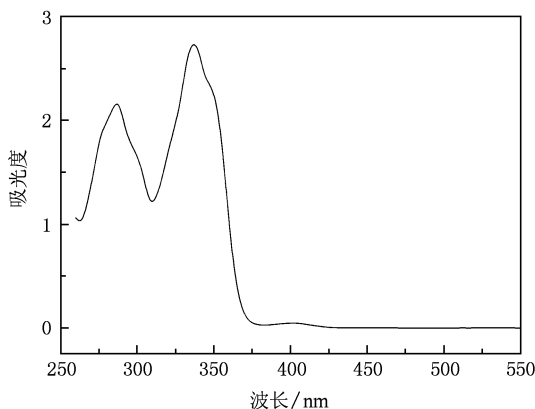


图 2 HBT 环己烷溶液的吸收光谱

别在 280 和 330 nm 左右处, 其在 532 nm 处无线性吸收.

图 3 是激发光波长为 532 nm 时开孔 Z-扫描测量的结果. 图中显示, 开孔 Z-扫描归一化透过率 $T(z)$ 与位置 z 的关系曲线是以 $z = 0$ 为中心的对称谷, 表明样品对 532 nm 入射光存在非线性吸收. 而在相同的实验条件下, 分别对环己烷溶剂进行了开孔、闭孔 Z-扫描实验, 结果几乎均为水平直线. 因此在本实验条件下, 完全可忽略来自溶剂的三阶非线性效应的贡献, 即环己烷溶剂对 532 nm 波长的光无非线性吸收, 故可以认为此非线性吸收完全来自于 HBT 分子.

由图 2 可知, HBT 分子的单光子吸收带位于波长小于 370 nm 的紫外区, 其在 532 nm 处无线性吸

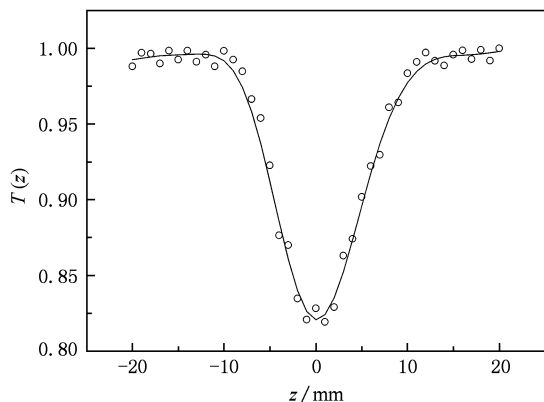


图3 HBT 环己烷溶液开孔 Z-扫描归一化透过率曲线 散点为实测数据,实线为拟合曲线,下同

收. 因此可认为 HBT 分子对 532 nm 波长的抽运光的非线性吸收为双光子吸收, 从而样品的总吸收系数可以表示为

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I_0, \quad (1)$$

式中 α_0 是 HBT 在 532 nm 波长的线性吸收系数, β 是双光子吸收系数, I_0 是入射光强.

由于 HBT 分子对 532 nm 波长的皮秒抽运光存在双光子吸收, 因此将首先求解 Z 轴焦点处的双光子吸收系数 β_0 . 理论上 β_0 可由下式对时间积分给出^[14]:

$$T(z) = \frac{E_t}{E_i} = \frac{1}{\sqrt{\pi}q_0(z)} \times \int_{-\infty}^{\infty} \ln[1 + q_0(z) \exp(-\tau^2)] d\tau, \quad (2)$$

这里函数 $q_0(z)$ 定义为

$$q_0(z) = \frac{\beta I_0 L_{\text{eff}}}{1 + z^2/z_0^2}. \quad (3)$$

(2) 式中 E_t 和 E_i 分别为样品位于焦点处时入射光能量值和透射光能量值, 二者分别经探测器 D_1 和 D_2 由多通道数字型能量计 EMP2000 测得; I_0 为 Z 轴焦点处入射光的峰值光强; 有效厚度 $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)]/\alpha_0$, 其中 α_0 是样品线性吸收系数, L 为样品池实际厚度; $z_0 = \pi\omega_0/\lambda$ 为瑞利衍射长度, ω_0 为束腰半径; $\tau = t/t_0$ 为时间 t 对 $1/e$ 脉宽处的半高宽值 t_0 的归一化.

在实际求解计算过程中, 上式 Z 轴焦点处入射光的峰值光强 I_0 可通过下式得出:

$$I_0 = E/\pi\omega_0^2\delta, \quad (4)$$

这里 E 为脉冲能量, 可通过能量计直接测量; δ 为脉冲宽度, 为激光器固有参数, 本实验所用的激光脉

冲宽度为 35 ps; 束腰半径 ω_0 近似于焦点处光斑半径, 约为 20 μm .

当 $|q_0| < 1$ 时, 方程(2)可简化为

$$T(z) = E_t/E_i = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-\beta I_0 L_{\text{eff}}]^m}{(m+1)^{3/2}}. \quad (5)$$

通过求解方程(5), 可得到 $[\beta I_0 L_{\text{eff}}]$ 项的值, 分别代入相应 I_0 和 L_{eff} 的值, 即可求得 $z=0$ 处的 HBT 分子对 532 nm 波长抽运光的双光子吸收系数 β_0 .

改变入射光的强度 I_0 , 得到了不同 I_0 对应的 β_0 值, 如表 1 所示, 并做相应 β_0 与 I_0 关系图, 如图 4 所示. 从图 4 可以看出, HBT 对 532 nm 光的双光子吸收系数 β_0 随入射光强度 I_0 的增加先增大后减小, 表明适当增加入射光强度有利于增强 HBT 分子的双光子吸收, 但在较大入射光强下, HBT 分子的双光子吸收系数却降低.

表 1 不同入射光强下 HBT 分子双光子吸收系数

$E/\mu\text{J}$	10	20	30	42	56
$I_0/\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$	22.7	45	68	91	113
$\beta_0/\text{cm}\cdot\text{GW}^{-1}$	0.47	0.64	0.71	0.57	0.41
β_0 的平均值/ $\text{cm}\cdot\text{GW}^{-1}$	0.56				

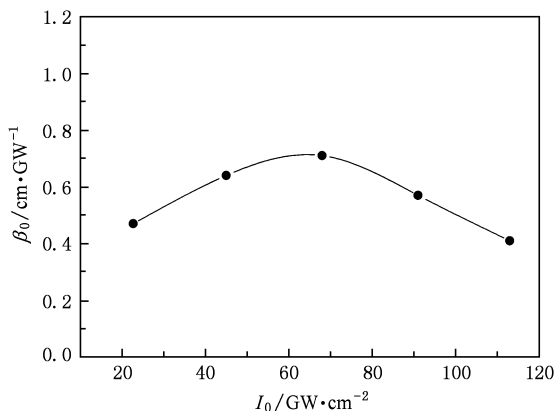


图4 HBT 双光子吸收系数 β_0 与入射光强度 I_0 的关系图

HBT 分子双光子吸收系数 β_0 随入射光强 I_0 的增加之所以呈现如此变化趋势, 我们认为是因为在较低光强下, HBT 分子被激发的分子数目较少, 相应的双光子吸收系数亦较小. 而随着入射光强度的不断增加, HBT 分子被激发的数量亦相应增加, 因而其双光子吸收系数随之增大. 但是在较高入射光强下, 具有 ESPT 效应的 HBT 分子烯醇式基态 S_0 上的粒子被大量地抽运到其激发态 S^* , 经过一个快速的质子转移过程 (< 1 ps, ~ 170 fs)^[15] 至其酮式互变异构体的激发态 K^* , K^* 是不稳定的态, 经一个荧

光辐射过程 (~ ns) 回落到酮式基态 K_0 , K_0 态再经过一个慢过程反向质子转移 (ms—ns)^[16] 返回至烯醇式基态 S_0 , 从而完成一个质子转移循环过程, 具体过程可参见图 5 所示 HBT 分子的 ESPT 过程示意. 可见, 在上述 HBT 分子 ESPT 过程中, K_0 态的寿命 (~ 50 ns)^[16] 远大于皮秒抽运光的脉宽 (35 ps), 处于 S_0 态的粒子需经历一个相对缓慢的质子转移循环过程才能返回至初态. 因此, 在强皮秒脉冲激光作用下, 处于激发态的粒子不能快速及时地弛豫回落到烯醇式基态, 而使烯醇式基态的粒子数不断减少, 最终导致 HBT 分子的双光子吸收系数数值反而随入射光强增大而减小.

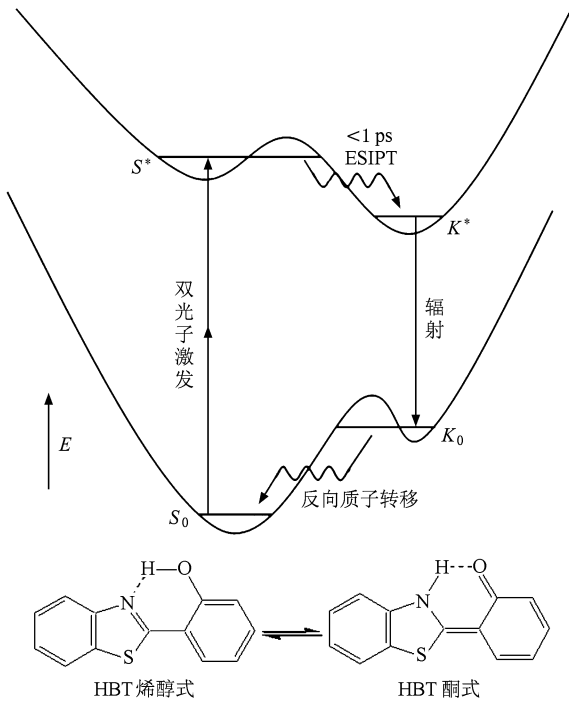


图 5 HBT 激发态分子内质子转移过程示意图

以上利用开孔 Z -扫描实验数据拟合求解了 HBT 分子对 532 nm 皮秒抽运光的双光子吸收系数, 而对于另两个重要的非线性效应参数——非线性折射率和三阶非线性极化率的求解则需用闭孔 Z -扫描实验数据进行拟合计算.

图 6 是 HBT 环己烷溶液的闭孔 Z -扫描归一化透过率 $T(z)$ 与位置 z 的关系曲线. 图中圆形散点为实验测量不同位置 z 处的归一化透过率 $T(z)$ 数据, 图中显示 $T(z)$ - z 关系曲线为不对称的前谷后峰形状, 在溶剂环己烷对 532 nm 抽运光没有明显非线性吸收的情况下, 表明 HBT 分子对 532 nm 波长的激发光存在明显的非线性吸收效应, 使得峰的高度被

压低而谷的深度被加深; 同时也表明 HBT 分子的非线性折射率 n_2 为正值, 即 HBT 环己烷溶液起着自聚焦的作用.

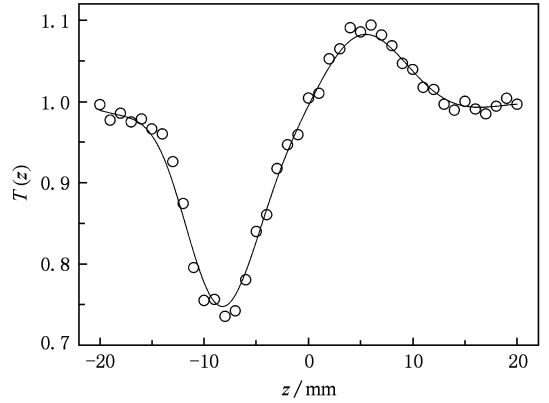


图 6 HBT 环己烷溶液闭孔 Z -扫描归一化透过率曲线

在介质对抽运光存在非线性吸收的情况下, 如何计算 HBT 分子的非线性折射率及三阶非线性极化率呢? 在非线性吸收和非线性折射率都较小的情况下, Sheik-Bahae 等^[14] 采用高斯分解法, 用闭孔 Z -扫描数据逐点对应地除以相应开孔 Z -扫描数据, 得到的归一化透过率曲线用近似简化后的解析式拟合, 可求得其非线性折射率. 鉴于此, 我们将图 6 所示的闭孔 Z -扫描实验数据除以图 3 中相应的开孔 Z -扫描实验数据, 得到了如图 7 所示的近似对称的先谷后峰的结果.

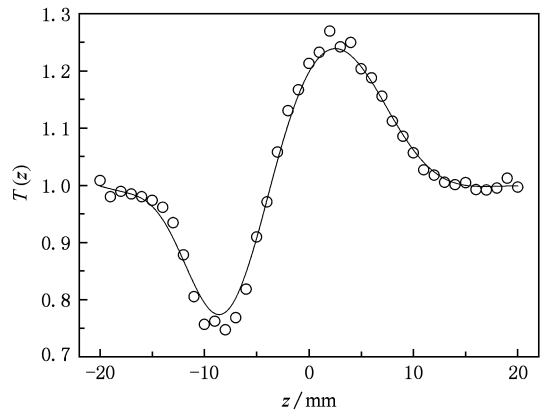


图 7 闭孔 Z -扫描数据除以相应的开孔 Z -扫描数据

图 7 中圆形散点为二者相除数据点, 实线为用如下近似简化后的解析式^[14]:

$$T(z) = 1 + \frac{4 \langle \Delta \Phi_0(t) \rangle (z/z_0)}{(z^2/z_0^2 + 9)(z^2/z_0^2 + 1)}$$

$$+ \frac{\langle \Delta \Phi_0(t) \rangle^2}{(z^2/z_0^2 + 9)} + \dots \quad (6)$$

拟合的 $T(z)$ - z 关系曲线, 式中 $\langle \Delta \Phi_0(t) \rangle$ 为入射光波面在 z 轴焦点处的相位变化的时间平均值, 其余参数定义不变. 利用该归一化透过率 $T(z)$ 与相位变化的时间平均值 $\langle \Delta \Phi_0(t) \rangle$ 的关系式(6)拟合实验所得的 $T(z)$ - z 散点曲线, 即可得到 $\langle \Delta \Phi_0(t) \rangle$ 值.

而在焦平面处, 抽运光的激发所引起的介质的非线性相位畸变 $\Delta \Phi_0(t)$ 由下式决定:

$$\Delta \Phi_0(t) = k\gamma I_0(t)L_{\text{eff}}, \quad (7)$$

式中 $k = 2\pi/\lambda$ 是自由空间波数, γ (SI) 是介质的非线性折射率, $I_0(t)$ 为入射光强度随时间的变化, 其余参量定义不变. 对于高斯脉冲, $I_0(t)$ 的时间变化均值 $\langle I_0(t) \rangle = I_0/\sqrt{2}$, 所以由(7)式可得到

$$\gamma = \frac{\sqrt{2}\langle \Delta \Phi_0(t) \rangle}{kI_0L_{\text{eff}}}. \quad (8)$$

从而由(6)和(8)式, 并结合图 7 闭孔和开孔相除的实验数据, 即可求得样品的非线性折射率 γ (SI) 值. 此处求解的 γ 为 SI 单位制的非线性折射率值, 而通常非线性折射率采用 esu 单位制, 表示为 n_2 , 二者之间的换算关系为

$$n_2(\text{esu}) = (cn_0/40\pi)\gamma(\text{m}^2/\text{W}), \quad (9)$$

因此, 在入射光能量 $E = 10 \mu\text{J}$, 即光强 $I_0 = 22.7 \text{ GW}/\text{cm}^2$ 时, 最终求得 ESIPT 有机分子 HBT 的非线性折射率 $\gamma = 4.13 \times 10^{-18} (\text{m}^2/\text{W})$ 或 $n_2 = 1.41 \times 10^{-11} (\text{esu})$.

以上求解了 HBT 在 532 nm 皮秒抽运光激发下的双光子吸收系数和非线性折射率两个重要的非线性参数, 而非线性极化率也是一个很重要的非线性效应参数. 非线性极化率是光波场与介质相互作用结果的宏观体现, 对于存在非线性吸收的样品, 介质的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 为一复数, 即

$$\chi^{(3)} = \chi_{\text{R}}^{(3)} + i\chi_{\text{I}}^{(3)}, \quad (10)$$

其实部与介质的非线性折射率 γ 有关, 即

$$\chi_{\text{R}}^{(3)} = 2n_0^2\varepsilon_0c\gamma. \quad (11)$$

其虚部与非线性吸收系数 β_0 有关, 即

$$\chi_{\text{I}}^{(3)} = n_0^2\varepsilon_0c\lambda\beta_0/2\pi, \quad (12)$$

式中 n_0 为溶液的线性折射率, 近似等于溶剂环己烷的线性折射率 $n_0 \approx 1.43$, ε_0 为真空介电常数 $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F}/\text{m}$, c 为真空中光速 $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m}/\text{s}$. 因此利用以上两式, 容易得到 HBT 分子的三阶非线性极化率的实部 $\chi_{\text{R}}^{(3)}$ 和虚部 $\chi_{\text{I}}^{(3)}$ 的值. 将计算得到的非线性折射率 γ 和双光子吸收系数 β_0 值分别

代入(11), (12)式, 可得在入射光能量 $E = 10 \mu\text{J}$, 即 $I_0 = 22.7 \text{ GW}/\text{cm}^2$ 时, HBT 分子的三阶非线性极化率的实部 $\chi_{\text{R}}^{(3)} = 4.48 \times 10^{-20} (\text{m}^2/\text{V}^2)$, 虚部 $\chi_{\text{I}}^{(3)} = 2.14 \times 10^{-21} (\text{m}^2/\text{V}^2)$.

以上求解的是较低入射光强下, HBT 分子的三阶非线性极化率实部 $\chi_{\text{R}}^{(3)}$ 和虚部 $\chi_{\text{I}}^{(3)}$ 的值, 为了考察 $\chi_{\text{R}}^{(3)}$, $\chi_{\text{I}}^{(3)}$ 随 I_0 的变化关系, 在相同实验条件下, 选择如表 1 所示的其他入射光强度, 分别计算相应的 $\chi_{\text{R}}^{(3)}$ 和 $\chi_{\text{I}}^{(3)}$ 的值, 结果列于表 2. 并且为了更加直观地显示 HBT 分子的三阶非线性极化率的实部 $\chi_{\text{R}}^{(3)}$ 和虚部 $\chi_{\text{I}}^{(3)}$ 与入射光强度 I_0 之间的变化关系, 同时做 $\chi_{\text{R}}^{(3)}-I_0$ 和 $\chi_{\text{I}}^{(3)}-I_0$ 的关系图如图 8 所示.

表 2 不同入射光强 I_0 下 HBT 分子三阶非线性极化率实部

$\chi_{\text{R}}^{(3)}$ 和虚部 $\chi_{\text{I}}^{(3)}$ 值					
$I_0/\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$	22.7	45	68	91	113
$\chi_{\text{R}}^{(3)}/10^{-20} \text{ m}^2\cdot\text{V}^{-2}$	4.48	4.83	5.41	6	6.33
$\chi_{\text{I}}^{(3)}/10^{-21} \text{ m}^2\cdot\text{V}^{-2}$	2.14	2.91	3.24	2.59	1.86

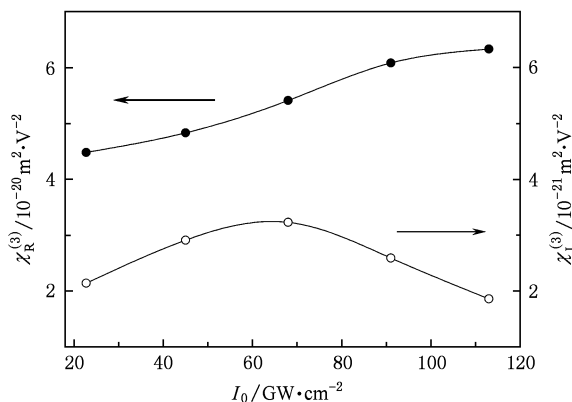


图 8 光强 I_0 与三阶非线性极化率的实部 $\chi_{\text{R}}^{(3)}$ 和虚部 $\chi_{\text{I}}^{(3)}$ 的关系图

由图 8 可明显看出, HBT 分子的三阶非线性极化率的实部 $\chi_{\text{R}}^{(3)}$ 和虚部 $\chi_{\text{I}}^{(3)}$ 的值均随入射光强度 I_0 的改变而改变, 但二者的变化趋势却并不一致. 对于 $\chi_{\text{I}}^{(3)}-I_0$, $\chi_{\text{I}}^{(3)}$ 随入射光强度 I_0 的增强呈现明显的先增大后减小的趋势. 由(12)式可知, $\chi_{\text{I}}^{(3)}$ 与 β_0 成简单的线性关系, 因此 $\chi_{\text{I}}^{(3)}-I_0$ 与 β_0-I_0 变化趋势相一致, 而双光子吸收系数 β_0 随入射光强度 I_0 的变化关系已在前文进行了相应的分析, 这里不再赘述.

对于 $\chi_{\text{R}}^{(3)}-I_0$ 而言, 由图 8 可看出, $\chi_{\text{R}}^{(3)}$ 是随 I_0 的增强呈非线性增大, 其变化趋势明显不同于 $\chi_{\text{I}}^{(3)}$ 与 I_0 之间的关系. 这可能是因为 HBT 是具有 ESPT 效应的有机分子, 如前所述其在 532 nm 皮秒抽运光

双光子激发下,一部分分子会发生如图 5 所示的 ESPT 反应. 在此过程中, HBT 分子实际存在烯醇式基态、烯醇式激发态、酮式激发态和酮式基态四种粒子分布形式. 原则上处在这四种状态的 HBT 分子对介质非线性折射率均有贡献,但由于我们采用的是脉宽为 35 ps 的脉冲探测 HBT 分子的非线性折射率,基本可以忽略 ESPT 过程中来自超快的烯醇式激发态(寿命 < 1 ps)和慢过程酮式基态(寿命介于 ms—ns 之间)的贡献^[15,16],因此对 HBT 分子非线性折射率产生贡献的主要是其烯醇式基态和酮式激发态的粒子分布. 烯醇式基态非线性折射为快速响应的三阶非线性效应,它随激发光的产生而产生,也将随激发光的消失而消失. 而在 HBT 酮式激发态形成过程中,伴随着复杂的电子跃迁和电子的重新取向与分布. 因此,我们认为对 HBT 溶液非线性折射效应的贡献主要来自于其酮式激发态的粒子分布. 换句话说, HBT 分子的 ESPT 效率直接影响其非线性折射率,质子转移效率越大,酮式激发态的粒子分布越多,对应的非线性折射率亦越大. 而我们前期的研究表明^[17,18],激发光愈强, HBT 分子的 ESPT 效率愈大. 因此对于正折射率介质 HBT 有机分子, ESPT 效应使得其非线性折射率会随入射光强度的增加而增加. 但是当激发光强度增强至某一阈值时,大部分的 HBT 分子都发生 ESPT 反应,此后若再增加光强,介质的非线性折射率增加的趋势应变

缓,或者有可能趋于某一定值,这恰与图 8 中所示的当 $I_0 > 90$ GW/cm² 时, $\chi_r^{(3)}$ 的变化趋势基本一致,即理论分析与实验结果得到了较好的符合,从而证明了上述推论的正确性.

4. 结 论

利用单光束 Z-扫描技术,以 532 nm 皮秒脉冲为抽运光,首次研究了具有 ESIPT 效应的有机分子 HBT 的非线性光学特性. 揭示 HBT 分子对 532 nm 波长的激发光存在明显的双光子吸收,理论推导并计算了相应的双光子吸收系数 β_0 的值,探讨了激发光强度对 HBT 分子双光子吸收的影响,证实了适当的增加入射光强度有利于增强 HBT 分子的双光子吸收,讨论了在较大入射光强下, HBT 分子双光子吸收系数反而会降低的原因. 理论推导并计算了在介质对抽运光存在非线性吸收的情况下, HBT 分子的非线性折射率以及不同入射光强度时 HBT 分子的三阶非线性极化率实部 $\chi_r^{(3)}$ 和虚部 $\chi_i^{(3)}$ 的值. 计算结果表明, HBT 分子的三阶非线性极化率的实部和虚部的值均随入射光强度的改变而改变,但二者的变化趋势却并不一致,对此进行了详细的分析和研究,其理论分析与实验结果得到了较好的符合. 因此本文工作为进一步研究和开发此类材料的应用提供了可靠的理论与实验依据.

- [1] Madsena D, Stenger J, Dreyer J, Nibbering E T J, Hamm P, Elsaesser T 2001 *Chem. Phys. Lett.* **341** 56
- [2] Oncul S, Demchenko A P 2006 *Spectrochim. Acta A* **65** 179
- [3] Balamurali M M, Dogra S K 2004 *Chem. Phys.* **305** 95
- [4] Feng W, Yi W H, Feng Y Y, Wu Z G, Zhang Z Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3772 (in Chinese) [封伟、易文辉、冯奕钰、吴子刚、张振中 2006 物理学报 **55** 3772]
- [5] Zheng J J, Zhang G L, Guo Y X, Li X P, Chen W J 2007 *Chin. Phys.* **16** 1047
- [6] Gao C, Xiao Q, Qiu S J, Hou C Q, Xu P P, Liu J Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3579 (in Chinese) [高潮、肖奇、邱少君、侯超奇、许培培、刘建群 2009 物理学报 **58** 3579]
- [7] Nunes R M D, Arnaut L G, Solntsev K M, Tolbert L M, Formosinho S J 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 11890
- [8] Basaric N, Wan P 2006 *Photochem. Photobiol.* **5** 656
- [9] Mondal S K, Ghosh S, Sahu K, Sen P, Bhattacharyya K 2007 *J. Chem. Sci.* **119** 71
- [10] Nie D, Bian Z, Yu A, Chen Z, Liu Z, Huang C 2008 *Chem.*

Phys. **348** 181

- [11] Fukuda M, Terazima M, Kimura Y 2008 *Chem. Phys. Lett.* **463** 364
- [12] Wang R, Liu D, Xu K, Li J 2009 *Photochem. Photobiol. A* **205** 61
- [13] Chaudhuri S, Pahari B, Sengupta P K 2009 *Biophys. Chem.* **139** 29
- [14] Sheik-Bahae M, Said A A, Wei T H, Hagan D J, van Stryland E W 1990 *IEEE J. Quantum Elect.* **26** 760
- [15] Balamurali M M, Dogra S K 2002 *J. Photochem. Photobiol. A* **154** 81
- [16] Mahanta S, Singh R B, Nath D, Guchhait N 2008 *J. Photochem. Photobiol. A* **197** 62
- [17] Zheng J J, Guo Y X, Li X P, Zhang G L, Chen W J 2006 *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **8** 835
- [18] Zheng J J, Zhang G L, Wu F, Ma L N, Chen W J 2008 *Spectrosc. Spect. Anal.* **28** 970 (in Chinese) [郑加金、张桂兰、吴峰、马丽娜、陈文驹 2008 光谱学与光谱分析 **28** 970]

Optical nonlinearities of excited state intramolecular proton transfer molecule HBT*

Zheng Jia-Jin[†] Lu Yun-Qing Li Pei-Li

(Institute of Optical Communication, College of Optoelectronics Engineering,
Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210003, China)

(Received 9 October 2009; revised manuscript received 6 November 2009)

Abstract

The optical nonlinearity, including the nonlinear absorption, the nonlinear refraction and the third-order nonlinear polarizability of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole (HBT) in cyclohexane, has been investigated using a single-beam *Z*-scan technique. The experiment and calculations show that HBT molecules have obvious two-photon absorption (TPA) effect under the 532 nm picosecond pulsed laser irradiation. The values of the TPA coefficient β_0 for different pulse irradiance and the corresponding imaginary part $\chi_1^{(3)}$ of the third-order nonlinear polarizability were determined according to the open-aperture *Z*-scan results. Then we measured the nonlinear refractive index γ and the real part $\chi_R^{(3)}$ of the third-order nonlinear polarizability of HBT, and calculated these two nonlinear parameters with "Gaussian decomposition" method according to the close-aperture *Z*-scan and open-aperture *Z*-scan results, when the nonlinear refraction was accompanied by nonlinear absorption. The theoretical results agree very well with the experimental results. This work provides a theoretical as well as a experimental basis for further research and development of the application of the material.

Keywords: 2-(2'-hydroxyphenyl) benzothiazole (HBT), excited state intramolecular proton transfer (ESIPT), two-photon absorption, optical nonlinearity

PACC: 4265, 4270, 3280K

* Project supported by the Scientific Research Starting Foundation for Introduced Talents of Nanjing University of Posts and Telecommunications, China (Grant No. NY207144), the Natural Science Foundation for University of Jiangsu Province, China (Grant No. 09KJB140006), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60707006).

[†] E-mail: zhengjj@njupt.edu.cn