

新型偶氮苯衍生物的三阶非线性光学特性

李梦梦 朱宝华 冉霞 刘波 郭立俊

Third-order nonlinear optical properties of an azobenzene derivate

Li Meng-Meng Zhu Bao-Hua Ran Xia Liu Bo Guo Li-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 024207 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.024207

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.024207>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I2>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

周期量级飞秒脉冲电场在非线性克尔介质中的传输

Propagation of electric field of the few-cycle femtosecond pulse in nonlinear Kerr medium

物理学报.2016, 65(1): 014208 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.014208>

铷原子耦合光频率近共振时的电磁感应透明

Electromagnetically induced transparency in a near-resonance coupling field

物理学报.2015, 64(15): 154208 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.154208>

基于数字相干叠加的相干光正交频分复用系统中光纤非线性容忍性研究

Fiber nonlinearity tolerance research of coherent optical orthogonal frequency division multiplexed system based on digital coherent superposition

物理学报.2015, 64(14): 144203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.144203>

有源环形谐振腔辅助滤波的单模光电振荡器

Single mode optoelectronic oscillator assisted by active ring resonance cavity filtering

物理学报.2015, 64(4): 044202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.044202>

MoS₂ 纳微薄膜激光非线性透射的调控研究

Research on the controllable nonlinear laser transmission properties of MoS₂ nano-micron film

物理学报.2015, 64(3): 034214 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.034214>

新型偶氮苯衍生物的三阶非线性光学特性

李梦梦 朱宝华 冉霞 刘波[†] 郭立俊[‡]

(河南大学光生物物理研究所, 物理与电子学院, 开封 475004)

(2015年7月9日收到; 2015年9月18日收到修改稿)

本文以 30 ps 的脉冲激光为激发光源, 用 Z 扫描技术研究了偶氮苯类材料 4-羟基-4'-羧基偶氮苯 (BN) 和 N-(3, 4, 5- 辛氧基苯基)-N'-4-[(4-羟基苯) 偶氮苯]1, 3, 4-恶二唑 (AOB-t8) 及金属复合物 (Au/AOB-t8) 的三阶非线性光学性质, 并从理论上进行了分析和计算. 结果表明, AOB-t8 的三阶非线性极化率是 BN 的 1.38 倍, 其非线性光学效应的增大是由共轭链增长、大 π 键增多引起的. 结果同时给出, AOB-t8 的三阶非线性极化率是其与金纳米颗粒复合物的 4.7 倍, 这种与金属复合产生的非线性光学效应的减弱是金属引入的局域场效应与有机分子大 π 键作用之间相互抵消导致的.

关键词: 偶氮苯衍生物, 三阶非线性, 表面等离子体共振, 局域场

PACS: 42.65.-k

DOI: 10.7498/aps.65.024207

1 引言

三阶非线性光学材料在光限制器、信息存储和全光开关器件的研发等方面有着重要的应用, 引起科研工作者的广泛关注^[1-3]. 有机非线性光学材料具有损伤阈值高、非线性光学系数大、光学响应速度快、可加工性强等优点, 成为世界范围内的研究热点之一.

偶氮苯及其化合物是一种良好的有机非线性材料, 它具有光敏性、光致异构等特性, 在光学信息储存等非线性领域表现出很大的潜在应用前景^[4-9]. 在偶氮苯的分子结构中, 如果能同时具备供电子基团和吸电子基团, 就能为电子流动提供良好的通道, 促进电子转移, 这可以大大提高材料的三阶非线性光学效应. 推-拉型偶氮苯因为具有这样的分子结构, 从而引起了研究者广泛的兴趣^[10,11]. 许多科研工作者对其三阶非线性进行了研究. 例如, 文献^[12]研究了不同的取代基对偶氮苯衍生物非线性光学性质的不同影响; 文献^[13]研究了 H 结合键对啉基偶氮衍生物三阶非线性光

学性质的影响; 文献^[14]研究了偶氮苯衍生物与另一种有机分子的结合对偶氮苯自身非线性光学性质的增强; 等等. 这些结果充分表明, 推-拉型偶氮苯分子结构决定的接收电子基团数目和大 π 共轭键长度对其三阶非线性光学性质有着直接而巨大的影响^[12,13]. 在这些研究中, 科研工作者对由增加大量苯环或由改变取代基或 H 结合键等引起的非线性光学特性改变更感兴趣, 很少关注到增加单个苯环时的情况, 而研究单个苯环对材料光学非线性的影响对理解非线性极化系数的机理非常必要. 而且相当多的研究中所用的激发光源为连续光或者 ns 脉冲光^[13,15-19], 比如实验采用 4 ns 的激光作为激发光源^[13,15]. 由于此时的热效应难以避免, 所以引起推-拉型偶氮苯材料非线性光学性质改变的因素还有待进一步探究. 此外, 如果在材料中加入重金属纳米颗粒(如铜离子和钴离子^[20])形成复合结构, 在金属等离子体共振频率下局域场效应会对材料本身的电子极化或传递过程产生很大的影响^[20,21].

本文采用 ps 脉冲 Z 扫描技术研究了推-拉型偶氮苯衍生物的三阶非线性光学性质, 分析了分子结

[†] 通信作者. E-mail: boliu@henu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: juneguo@henu.edu.cn

构中由于单个苯环增加引起的大 π 键增加对材料非线性光学性质的影响. 并进一步把推-拉型偶氮苯衍生物与金属纳米颗粒复合, 通过引入局域场效应进一步研究偶氮苯中大 π 键增加对其非线性光学特性的影响.

2 样品合成

偶氮苯衍生物4-羟基-4'-羧基偶氮苯(BN)的合成: 取对氨基苯甲酸27.4 g, 苯酚18.8 g, 氢氧化钠4.0 g, 亚硝酸钠13.8 g, 盐酸150 ml装入锥形瓶搅拌回流1 h. 反应完毕后过滤, 然后经乙醇重结晶, 烘干得到的黄色粉末即为BN.

N-(3, 4, 5-辛氧基苯基)-N'-4-[(4-羟基苯)偶氮苯基]1, 3, 4-恶二唑(AOB-t8)的合成^[22]: 称取1.7 g BN 溶于50 ml氯化亚砷(SOCl_2), 搅拌回流10 h. 减压蒸去氯化亚砷, 得到酰氯. 称取3.5 g 3, 4, 5-三辛烷氧基苯甲酰肼溶解于20 ml四氢呋喃中, 加入酰氯(搅拌下缓慢加到反应瓶中), 室温下反应10 h. 加入乙醇重结晶, 放入冰箱, 待析出淡黄色晶体. 把上述晶体1 g溶于50 ml三氯氧磷(POCl_3)中, 搅拌回流40 h. 冷却至室温, 过滤、水洗、干燥, 用丙酮重结晶, 干燥得到桔黄色粉末, 即为AOB-t8.

Au/AOB-t8复合物的合成: 取1 ml浓度为 1×10^{-3} mol/L的AOB-t8乙醇溶液, 在 100°C 下缓慢加入5 μl 金胶, 搅拌直至室温, 即可得到Au/AOB-t8复合物的乙醇溶液.

BN和AOB-t8的分子式如图1所示. 称取BN和AOB-t8溶解于乙醇, 形成浓度为 1×10^{-3} mol/L的BN乙醇溶液和AOB-t8乙醇溶液, 加上上述的Au/AOB-t8复合物的乙醇溶液, 分别标记为S1, S2和S3, 作为实验中的待测样品.

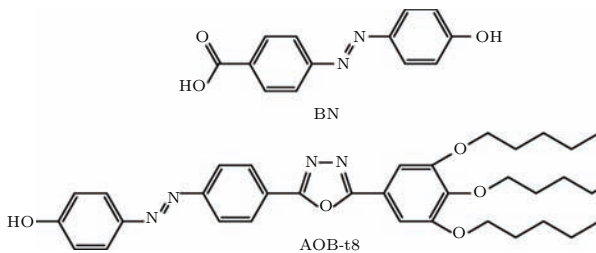


图1 BN和AOB-t8的分子式

Fig. 1. Molecular structure of BN and AOB-t8.

3 结果与讨论

3.1 吸收特性

用美国Lambda35紫外-可见光谱仪(PerkinElme公司)对样品进行了光谱分析, 其紫外-可见吸收光谱如图2所示. 由图可见, S2的吸收峰在365 nm, 较之S1的吸收峰362 nm有所红移. 这是因为共轭聚合物的吸收相应于 $\pi^*-\pi$ 电子跃迁, 聚合物的共轭段长度越长, 产生 $\pi^*-\pi$ 电子跃迁所需要的能量越低, 反映在吸收光谱上是其峰的位置向长波方向移动. 事实上, 聚合物中的共轭段的长度是不均匀的而存在一定的分布, 这种分布构成其态密度分布, 长的共轭段对应较低的激发能, 而短的共轭段所对应较高的激发能. 吸收光谱具有较宽的光谱宽度表明聚合物中的共轭段长度的分布很宽, 也即其具有很宽的态密度分布.

图2同时给出了S3和金纳米颗粒的吸收光谱. 由图可见, S3的吸收峰位于526 nm, 比金纳米颗粒的吸收峰520 nm有所红移. 这是因为金纳米颗粒水溶液的吸收峰是由表面等离子体共振引起的^[23], 而在复合体系中, 金纳米颗粒的周围介质发生了改变, 导致其表面等离子体共振吸收峰移动.

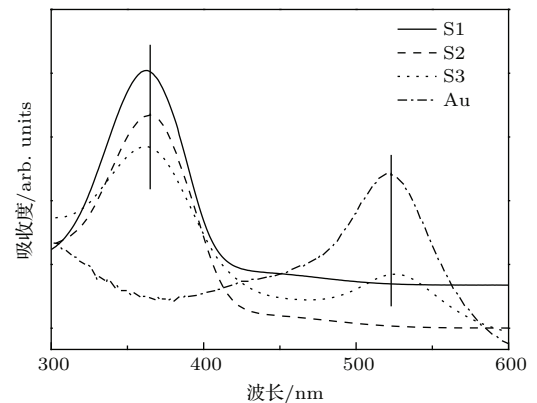


图2 样品的吸收光谱图

Fig. 2. Absorption spectra of the samples.

3.2 非线性光学特性

偶氮苯衍生物和复合物的三阶非线性光学性质是用Z扫描技术进行测量的^[24], 实验所用激发光源为Nd:YAG锁模脉冲激光器(EKSPLA, PL2251), 脉冲宽度为30 ps, 输出波长为532 nm, 频率为10 Hz, 会聚透镜焦距为250 mm, 焦点处光束的束腰半径为 $10.6 \mu\text{m}$, 透过光强由EPM2000

能量计测量. 并用CS₂作为标准样品校准Z扫描光路. 图3(a), (c), (e)给出了样品的闭孔Z扫描曲线, 为先谷后峰, 表明样品的三阶非线性折射率的符号为正, 具有自聚焦性质. 图3(b), (d), (f)是样品的开孔Z扫描曲线, 为谷. 由于入射光子能量 $h\nu$ 是2.33 eV(532 nm), 与吸收峰位对应光子能量3.4 eV(365 nm)有 $h\nu < 3.4 \text{ eV} < 2 h\nu$ 的关系, 表明样品存在双光子吸收.

材料的三阶非线性折射率 $n_2(\text{esu})$ 、非线性吸收系数 $\beta(\text{m/W})$ 以及三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}(\text{esu})$ 可以通过以下公式拟合得到^[24]:

$$n_2(\text{esu}) = 2.941 \times 10^6 \lambda \omega_0^2 n_0 \tau \Delta T_{p-v} / (E L_{\text{eff}}) \times (1 - S)^{0.25}, \quad (1)$$

$$\beta(\text{m/W}) = 2\sqrt{2}(1 - T(Z = 0)) \times (1 + z^2/z_0^2)/(I_0 L_{\text{eff}}), \quad (2)$$

$$\text{Re}\chi^{(3)}(\text{esu}) = n_0 n_2(\text{esu}) / (3\pi), \quad (3)$$

$$\text{Im}\chi^{(3)}(\text{esu}) = c n_0^2 \lambda \beta(\text{m/W}) / (480\pi^3), \quad (4)$$

$$\chi^{(3)}(\text{esu}) = \{[\text{Re}\chi^{(3)}(\text{esu})]^2 + [\text{Im}\chi^{(3)}(\text{esu})]^2\}^{1/2}, \quad (5)$$

其中, λ 是激发波长; ω_0 是束腰半径; n_0 是介质线性折射率; τ 是脉冲宽度; ΔT_{p-v} 是归一化闭孔Z扫描曲线峰谷差值; E 是脉冲能量; $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-aL})/a$ 是样品的有效长度, α 是样品的吸收系数; S 是小孔的线性透过率, $S = 1 - \exp(-2r_a^2/\omega_a^2)$.

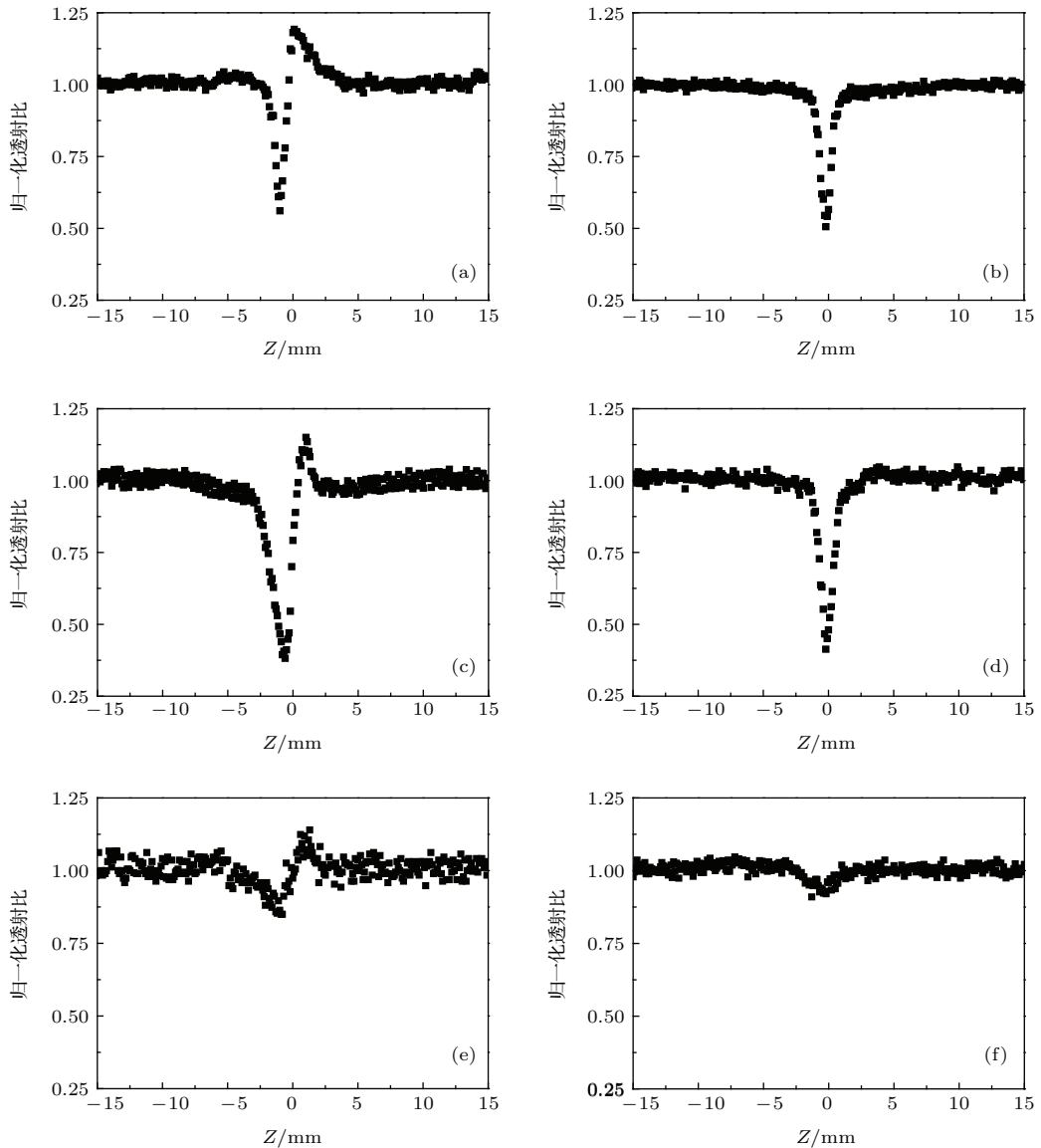


图3 S1(a), (b), S2(c), (d), S3(e), (f)的闭孔和开孔Z扫描曲线

Fig. 3. The Z-scan curves of closed-aperture and open-aperture of S1(a), (b), S2(c), (d) and S3(e), (f).

表1 Z扫描计算结果

 Table 1. The $n_2(\text{esu})$, $\text{Re}\chi^{(3)}(\text{esu})$, $\beta(\text{m/W})$, $\text{Im}\chi^{(3)}(\text{esu})$ and $\chi^{(3)}(\text{esu})$ of BN, AOB-t8 and Au/AOB-t8 composites.

样品	n_2/esu	$\text{Re}\chi^{(3)}/\text{esu}$	$\beta/\text{m}\cdot\text{W}^{-1}$	$\text{Im}\chi^{(3)}/\text{esu}$	$\chi^{(3)}/\text{esu}$
S1	1.53×10^{-12}	4.05×10^{-13}	2.62×10^{-11}	6.05×10^{-13}	731×10^{-13}
S2	2.47×10^{-12}	6.51×10^{-13}	3.13×10^{-11}	7.73×10^{-13}	1.01×10^{-12}
S3	0.64×10^{-12}	1.69×10^{-13}	0.57×10^{-11}	1.33×10^{-13}	215×10^{-13}

具体计算结果列于表1. 结果显示, S2的三阶非线性极化率是S1的1.38倍. 这是因为AOB-t8比BN具有平均长度更长的共轭段, 这已经由连接在BN上的侧链越长其吸收光谱红移证明, 即共轭聚合物的带隙宽度随有效共轭长度(L_d)增加而变窄. 共轭链增长, 大 π 键增多, 电子离域程度增强, 其三阶非线性光学性质增强. 研究表明^[25], 在非共振激发情况下, 其三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 随材料的有效共轭长度的增加而指数增加, 当聚合长度达到一定数值后 $\chi^{(3)}$ 达到饱和趋于一定值. Flytzanis等^[25]从理论上考察了非线性极化率与有效共轭长度的关系, 得到 $\chi^{(3)} \sim L_d^6$ 指数表达式. 尽管聚合物的有效共轭长度很难测量准确, 但通过测量其吸收峰的位置(λ_{max})可以估计有效共轭长度. 一般有 $L_d \sim \lambda_{\text{max}}$, 因而非共振情况下, 有 $\chi^{(3)} \sim \lambda_{\text{max}}^6$ 指数关系. AOB-t8和BN的吸收峰已在图2中给出, 计算可得AOB-t8的三阶非线性极化率是BN的1.1倍, 与实验结果得到的1.38倍相比较, 可知本实验结果基本符合理论计算结果.

从计算结果中还可以看出, S2的三阶非线性极化率是S3的4.7倍, 表明复合材料的三阶非线性光学性质减弱了, 这主要是由局域场效应造成的^[21]. 由Maxwell Garnett理论^[26], 当主体和客体都有明显的三阶非线性效应, 且客体的掺入浓度较小时, 复合物的三阶非线性极化率为

$$\chi^{(3)} = f q_i^2 |q_i|^2 \chi_i^{(3)} + \chi_h^{(3)}, \quad (6)$$

其中, q_i 为客体局域场因子 $q_i = \frac{\varepsilon + 2\varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h}$, ε 为复合物的介电常数 $\varepsilon = \varepsilon_h \frac{1 + 2\eta f}{1 - \eta f}$, ε_i 为客体的介电常数, ε_h 为主体的介电常数, f 是客体的掺杂浓度, $\chi_i^{(3)}$ 是客体的三阶非线性极化率, $\chi_h^{(3)}$ 是主体的三阶非线性极化率.

当满足表面等离子体共振条件时, 有 $\varepsilon'_i(\omega_s = -2\varepsilon'_h)$, $q_i \approx 3\varepsilon'_h/i\varepsilon''_i$, 其中 ω_s 是表面等离子体共振

频率. 此时客体局域场因子为虚数, $q_i^2 < 0$, 这导致客体极化率项 $f q_i^2 |q_i|^2 \chi_i^{(3)} < 0$, 与主体极化率 $\chi_h^{(3)}$ 的符号相反. 二者的和, 即复合材料的三阶非线性极化率减小. 因此, 由于金属掺入引入的局域场变化效应与主体材料的非线性效应相互抵消, 减弱了复合材料的三阶非线性光学性质.

客体局域场因子为虚数, 从电磁场的角度来说, 是源于局域场和外加电场之间的相位差. q_i 是客体局域场 e 和外加电场 E 的比值, 这两个电场都是矢量, 其相位差为

$$\tan^{-1} \phi = \frac{\varepsilon'_i \varepsilon''_h - \varepsilon''_i \varepsilon'_h}{\varepsilon'_i \varepsilon'_h + \varepsilon''_i \varepsilon''_h + 2(\varepsilon_h'^2 + \varepsilon_h''^2)}.$$

当满足表面等离子体共振条件时, 有 $\tan^{-1} \phi = -(\varepsilon'_h/\varepsilon''_h)$. 如果主体的线性吸收为零, 相位差 $\phi = -\pi/2$, 则局域场与外场之间不会相互抵消. 而在本实验中, 作为主体的S2样品虽然在532 nm处的线性吸收不强, 但依然不为零, 此时的相位差向 $-\pi$ 方向移动, 介于 $-\pi/2$ 和 $-\pi$ 之间. 因此, 在表面等离子体共振条件下, 局域场和外加电场之间出现的位相差使得局域电场作用与外电场作用相互抵消, 进而减小了复合材料的三阶非线性极化率.

计算结果还给出Au/AOB-t8复合物的三阶非线性极化率比BN的小, 表明在此情况下, 局域场对新型偶氮苯化合物三阶非线性光学性能的影响大于共轭链增长的影响. 从分子结构上来看, AOB-t8分子仅仅比BN增加了一个苯环, 使得共轭链增长有限, 大 π 键增多有限, 导致极化率增加有限, 仅1.38倍. 而金属的加入在很大程度上影响了AOB-t8分子周围的局域电场, 在内外电场的相互抵消下, 复合物的极化率大大减小, 约为原来的1/4.7. 因此, 局域场效应比单个共轭链增长的影响要大. 同时可知, 要想获得更大的三阶非线性极化率, 需要大大增加有机化合物的有效共轭长度, 并

且尽可能使其局域场因子为实数, 或者选取三阶非线性相对可以忽略的材料作为复合物的客体材料.

4 结 论

本文研究了两种偶氮苯材料 (BN 和 AOB-t8) 及其金属复合物 Au/AOB-t8 的三阶非线性. AOB-t8 表现出比 BN 更大的三阶非线性极化率, 而 Au/AOB-t8 复合物表现出较小的非线性系数. 这些研究为通过增加 π 电子离域来增强材料的三阶非线性提供了实验与理论依据, 并指出复合物未必会增强材料的三阶非线性性质, 这对金属复合物的研究与应用有一定的参考意义.

参考文献

- [1] Bhagavannarayana G, Riscob B, Shakir M 2011 *Mater. Chem. Phys.* **126** 20
- [2] Harutyunyan H, Volpe G, Quidant R, Novotny L 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 217403
- [3] Zhu B H, Wang F F, Zhang K, Ma G H, Guo L J, Qian S X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4024 (in Chinese) [朱宝华, 王芳芳, 张琨, 马国宏, 郭立俊, 钱世雄 2007 物理学报 **56** 4024]
- [4] Tabiryan N, Hrozhyk U, Serak S 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 113901
- [5] Jaunet-Lahary T, Chantzis A, Chen K J, Laurent A D, Jacquemin D 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 28831
- [6] Zhao F, Wang C, Zeng Y, Jin Z, Ma G 2013 *Chem. Phys. Lett.* **558** 100
- [7] Virkki M, Tuominen O, Forni A, Saccone M, Metrangolo P, Resnati G, Priimagi A 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 3003
- [8] Brzozowski L, Sargent E H 2001 *J. Mater. Sci. Mater. Elect.* **12** 483
- [9] Bandara H M D, Burdette S C 2012 *Chem. Soc. Rev.* **41** 1809
- [10] Papagiannouli I, Iliopoulos K, Gindre D, Sahraoui B, Krupka O, Smokal V, Couris S 2012 *Chem. Phys. Lett.* **554** 107
- [11] El Ouazzani H, Iliopoulos K, Pranaitis M, Krupka O, Smokal V, Kolendo A, Sahraoui B 2011 *J. Phys. Chem. B* **115** 1944
- [12] Li N J, Lu J M, Li H, Kang E T 2011 *Dyes Pigments* **88** 18
- [13] Yan Z Q, Guang S Y, Xu H Y, Liu X Y 2013 *Dyes Pigments* **99** 720
- [14] Zeng Y, Pan Z H, Zhao F L, Qin M, Zhou Y, Wang C S 2014 *Chin. Phys. B* **23** 024212
- [15] Papagiannouli I, Iliopoulos K, Gindre D, Sahraoui B, Krupka O, Smokal V, Kolendo A, Couris S 2012 *Chem. Phys. Lett.* **554** 107
- [16] Kerasidou A P, Khammar F, Iliopoulos K, Ayadi A, El-Ghayoury A, Zouari N, Mhiri T, Sahraoui B 2014 *Chem. Phys. Lett.* **597** 106
- [17] Liaros N, Couris S, Maggini L, De Leo F, Cattaruzza F, Aurisicchio C, Bonifazi D 2013 *Chem. Phys. Chem.* **14** 2961
- [18] El Ouazzani H, Iliopoulos K, Pranaitis M, Krupka O, Smokal V, Kolendo A, Sahraoui B 2011 *J. Phys. Chem. B* **115** 1944
- [19] Qian Y, Xiao G M, Wang G, Lin B P, Cui Y, Sun Y M 2007 *Dyes Pigments* **75** 218
- [20] Wu S J, Qian W, Xia Z J, Zou Y H, Wang S Q, Shen S Y, Xu H J 2000 *Chem. Phys. Lett.* **330** 535
- [21] Zhu B H, Wang F F, Zhang K, Ma G H, Gu Y Z, Guo L J, Qian S X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3085 (in Chinese) [朱宝华, 王芳芳, 张琨, 马国宏, 顾玉宗, 郭立俊, 钱世雄 2008 物理学报 **57** 3085]
- [22] Ran X, Wang H, Lou J, Shi L L, Liu B, Li M, Guo L J 2014 *Soft Mater.* **12** 396
- [23] Ji X H, Song X, Li J, Bai Y, Yang W, Peng X 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 13939
- [24] Sheik-Bahae M, Said A A, Wei T, Hagan D J, Vanstryland E W 1990 *IEEE J. Quant. Elect.* **26** 760
- [25] Agrawal G P, Cojan C, Flytzanis C 1978 *Phys. Rev. B* **17** 776
- [26] Sipe J E, Boyd R W 1992 *Phys. Rev. A* **46** 1614

Third-order nonlinear optical properties of an azobenzene derivate

Li Meng-Meng Zhu Bao-Hua Ran Xia Liu Bo[†] Guo Li-Jun[‡]

(Institute of Photo-biophysics, School of Physics and Electronics, Henan University, Kaifeng 475004, China)

(Received 9 July 2015; revised manuscript received 18 September 2015)

Abstract

In recent years, azobenzene derivatives have received much attention for their potential application in optical data storage, biophotonics, holographic memories and waveguide switches optical sensors, and sensitive optical components from laser damage in both civilian and military applications. Experimental and theoretical studies demonstrate clearly the effect of the donor- π -acceptor (D- π -A) conjugation on the steady-state and time-resolved PL spectra of azobenzene derivate films in multifarious situations, but comparatively little is concerned about the two-photon absorption and refraction involved in a single benzene ring. Furthermore, the excitation laser source on the azobenzene derivatives in some investigations is continuum laser or nanosecond pulsed laser, where it is hard to avoid thermal effect on nonlinear optical (NLO) process produced by these lasers. To explore the origin of the azobenzene derivatives' D- π -A conjugation-dependent NLO process is a challenging task and has great significance in describing the molecular structures of these azobenzene nanostructures as well as improving the performance of azobenzene derivatives' devices. The D- π -A conjugation of azobenzene functional material can be modified by mixing the azobenzene derivatives with metal nanoparticles, so it is convenient to study how the D- π -A conjugation affects the NLO properties by using the azobenzene derivate-metal composites. In this letter, the D- π -A conjugation-dependent NLO absorption and refraction of the two kinds of azobenzene derivatives 4-((4'-hydroxybenzene) azo) benzyl acid (BN) and N-(3, 4, 5-octanoxophenyl)-N'-4-[(4-hydroxyphenyl) azophenyl]1, 3, 4-oxadiazole (AOB-t8) are investigated by Z-scan technology using 32 ps laser pulse width at 532 nm. The azobenzene derivatives' surface is modified using the D- π -A conjugation control and overcoating Au nanoparticles on the azobenzene derivatives; and the Au/AOB-t8 composites, BN and AOB-t8 are characterized by Z-scans and absorption/fluorescence spectrum, and also calculated based on plasma resonance. The third-order NLO susceptibility of AOB-t8 is enhanced as compared with BN due to the growing conjugate chain and the increasingly extended π bond. However, the third-order NLO susceptibility of AOB-t8 is decreased in the composite (Au/AOB-t8) for the cooperation of the local field effect induced by the gold nanoparticles and the extended π bond of organic molecules. This work may be helpful to the understanding of the physical mechanism of the surface states and the surface-related optical nonlinearity of semiconductor QDs.

Keywords: azobenzene derivatives, third-order optical nonlinearity, surface plasmon resonance, local field

PACS: 42.65.-k

DOI: 10.7498/aps.65.024207

[†] Corresponding author. E-mail: boliu@henu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: juneguo@henu.edu.cn