

芳香族有机物萘和蒽的非线性光学特性研究

Study on the Nonlinear Optical Peculiarity of Aromatic Hydrocarbons $C_{10}H_8$ and $C_{14}H_{10}$ 施家添^{1,2}, 苏力¹, 孙真荣², 王祖庚²Shi Jiatian^{1,2}, Su Li¹, Sun Zhenrong², Wang Zugeng¹

(1. 南宁地区教育学院物理系, 广西南宁 530001; 2. 光谱学与波谱学教育部重点实验室(华东师范大学), 上海 200062)

(1. Dept. of Physics, Educational College of Nanning Prefecture, Nanning, Guangxi, 530001, China; 2. Key Laboratory of Optical and Magnetic Resonance Spectroscopy (East China Normal Univ.), Shanghai, 200062, China)

摘要: 采用波长为 532nm 脉宽为 35ps 重复频率为 10Hz 的 Nd: YAG 锁模脉冲激光, 运用前向简并四波混频技术研究芳香族有机物萘和蒽的三阶非线性光学特性, 并探讨它们的非线性形成机制。结果测得萘和蒽的非线性折射率分别为 3.50×10^{-10} esu 和 4.45×10^{-10} esu, 响应时间分别为 24.7ps 和 21.4ps。强场下的光克尔效应是萘和蒽产生非线性的主要机制。

关键词: 萘 蒽 光学特性 非线性 三阶非线性 简并四波混频

中图分类号: O437 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2005)02-0133-02

Abstract By using Nd YAG mode-locked pulse laser ($\lambda = 532\text{nm}$, $t_0 = 35\text{ps}$, $f = 10\text{Hz}$), the third-order nonlinear optical susceptibility $\chi^{(3)}$, nonlinear refractive index coefficient n^2 and response time were measured with forward degenerate four-wave mixing (DFWM). Our measurement found that the nonlinear refractive index coefficients of $C_{10}H_8$ and $C_{14}H_{10}$ are 3.50×10^{-10} esu and 4.45×10^{-10} esu, respectively, and response times are 24.7ps and 21.4ps, respectively. The mechanism for their nonlinear effect is discussed. The result shows that Aromatic Hydrocarbons are characteristic of high value n^2 and short response time.

Key words $C_{10}H_8$, $C_{14}H_{10}$, optical peculiarity, nonlinear, third-order nonlinear optical properties, degenerate four wave mixing (DFWM)

在光通讯、光信息处理及光计算机的研究领域中均需要一些非线性光学器件, 如光调谐器和光双稳态开关等^[1-3], 构成这些器件的非线性光学材料应具有较大三阶非线性系数和较快响应速度。具有 π 共轭体系的有机材料, 由于具有较大三阶非线性极化率、响应速度快、选择范围广、易加工、光化学稳定性好等特点而受到人们的关注。芳香族有机物由于具有共轭非局域的 π 电子, 在外电场诱导下容易受极化, 产生大的折射率感应变化, 表现出良好的三阶非线性, 引起了人们的普遍关注, 并对这类化合物已作了一些研

究^[4,5]。本文采用前向简并四波混频(DFWM)装置, 研究芳香族有机物萘($C_{10}H_8$)和蒽($C_{14}H_{10}$)的三阶非线性光学特性, 结果表明它们有较大的非线性系数和较短的响应时间。

1 实验部分

1.1 萘和蒽的吸收光谱

将样品 $C_{10}H_8$ 和 $C_{14}H_{10}$ 溶于 $CHCl_3$ 中, 溶液的浓度为 8×10^{-4} mol/L。我们用 Varian 公司的 Cary 50 probe 型 UV-Visible 分光光度计测试样品在 200~1000nm 范围内吸收率。结果发现, 2 种样品的吸收均在紫外, 随苯环的增加, 吸收峰红移, 但在 532nm 处无明显的吸收。

收稿日期: 2004-11-05

修回日期: 2005-03-29

作者简介: 施家添(1962-), 男, 讲师, 南宁地区教育学院物理系, 现为华东师范大学访问学者。

1.2 三阶非线性参数的测量

采用教育部华东师范大学光谱学与波谱学重点实验室前向DFWM装置测试样品的非线性光学性能,测试装置如图1所示^[8]。

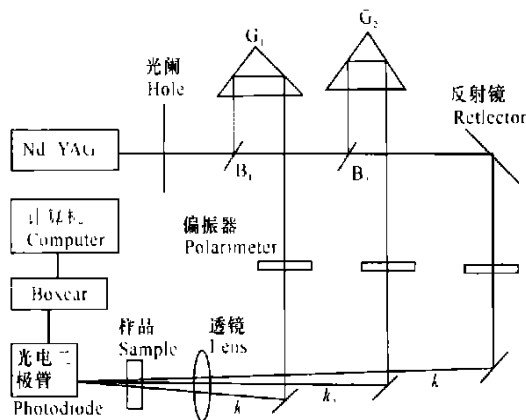


图1 DFWM装置

Fig. 1 Scheme of DFWM

实验中运用continun mode-locked Nd³⁺ YAG ps激光器,由KDP晶体倍频后输出波长为532nm,脉宽为35ps,重复频率为10Hz的激光。激光经2个小孔准直后,被2块半透半反镜B1和B2分成光强近似比为1:1:1的3束光k₁, k₂和k₃,其强度约为输出激光的0.1倍。经由焦距为12.5cm的透镜聚焦后入射到样品上。k₁, k₂和k₃相对于透镜光轴的夹角约为2°,在k₄方向接收到共轭信号,该信号经光阑消除杂散光后,由光电二极管接收,并送入Boxcar和计算机进行数据采集和处理。

调节光路使k₁, k₂和k₃入射光脉冲同时到达样品,记录产生的共轭光信号I₄。在同样的实验条件下,测得参考样品(CS₂)所产生的共轭光信号光强I_{4r},则样品的三阶非线性极化率i⁽³⁾可用下式计算^[9-11]

$$i^{(3)} = \frac{I_4}{I_{4r}} \frac{L_r}{L} \left(\frac{n}{n_r}\right)^2 \left[\frac{T_L \exp(-T_L/2)}{1 - \exp(-T_L)} \right] i_r^{(3)}, \quad (1)$$

式中,T是样品的线性吸收系数;n为λ=532nm处的线性折射率(n可近似取溶质CHCl₃的折射率1.45);L为试样的厚度;下标r代表CS₂对于各向同性材料,非线性折射率n₂可用下式计算^[9-11]

$$n_2 = \frac{12C i^{(3)}}{n^2}. \quad (2)$$

参考样品CS₂在光波长λ=532nm处的n_r为1.61, i_r⁽³⁾ = 6.8 × 10⁻¹³ esu^[11]。

测量时间响应特性具体做法是保持k₁, k₂, k₃同时到达样品,通过一个与测量系统同步的步进马达,驱动探测光k₄的延迟线,以调节k₄脉冲到达样品的时间,从而得到信号光k₄对延迟的时间响应曲线,将

曲线进行高斯拟合,得出的半高宽即为时间响应^[9]。

2 结果与分析

图2是样品的非线性响应曲线。

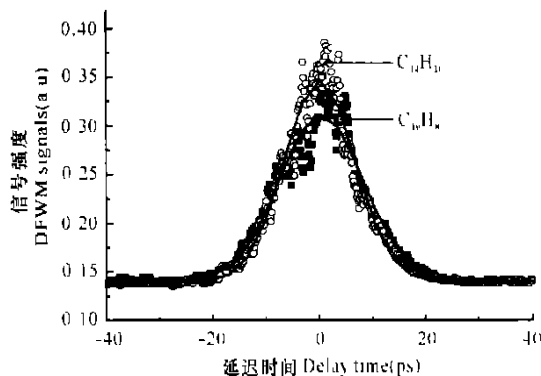


图2 萘(C₁₀H₈)和蒽(C₁₄H₁₀)DFWM信号光强随时间变化曲线

Fig. 2 Plot of DFWM signal versus time

■: C₁₀H₈的实际测量的数据;○: C₁₄H₁₀的实际测量数据;—: Gauss型函数的理论拟合值

■: Data from measurement for C₁₀H₈;○: Data from measurement for C₁₄H₁₀;—: Value from Gauss Function

由图2可见,响应曲线基本符合高斯曲线形式。在图2中,横轴的零点与零延迟相对应,响应曲线成轴对称关系。经退卷积计算获得两样品的时间响应分别为24.7ps和21.4ps。由于实验采用的是35ps的10Hz脉冲激光,而样品的非线性响应时间小于激光脉宽(35ps),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^[12]。

采用式(1)和式(2)得出2种样品的三阶非线性参数测量结果列于表1中。

表1 样品三阶非线性系数和响应时间

Table 1 The third-order nonlinear optical parameters of sample

样品 Samples	i ⁽³⁾ (× 10 ⁻¹⁴ esu)	n ₂ (× 10 ⁻¹³ esu)	响应时间 Response time(ps)
C ₁₀ H ₈	1.95	3.13	24.756
C ₁₄ H ₁₀	2.08	3.80	21.450

从表1可知,C₁₄H₁₀的非线性效应比萘强,这可从化学结构得到解释。C₁₄H₁₀的分子结构上多了2个碳-碳双键,即共轭链较长,共轭效应中成键电子可以在整个体系离域,各个键以交替极化的形式传递电子,由于离域的电子多,C₁₄H₁₀的能隙较低,在强光场下易与光子产生强烈的耦合作用,引起π电子畸变,表现出较强的非线性^[13]。

3 结论

用双光束四波混频技术研究芳香族有机物

(下转第145页 Continue on page 145)

土流失、遏制生境恶化的屏障,发挥着保持水土、调节气候的最大生态效益,而且可以为退耕还林、生态恢复提供种质资源和群落结构配置的参考依据,也是生物多样性保护的重要内容。因此,应尽快采取发展沼气、封山育林和采用符合森林抚育的利用方式等保护措施,以保存珍贵的自然植被及其植物资源,促进当地社会经济的发展和生态环境的总体提高,顺利实现脱贫致富。

致谢

苏宗明研究员对本文提出了宝贵的修改意见,参加野外工作的还有中国地质大学胡成博士,在此深表谢意。

参考文献:

[1] 王伯荪.植物群落学[M].北京:高等教育出版,1987. 22-24.
[2] 余久华,姚丰平.百山祖自然保护区主要植被类型概述

[J].热带亚热带植物学报,2003,11(2): 93-98.
[3] 吴征镒.中国植被[M].北京:科学出版社,1980. 143-504.
[4] 云南植被编写组.云南植被[M].北京:科学出版社,1987. 81-580.
[5] 郑颖吾主编.木论喀斯特林区概论[M].北京:科学出版社,1999.
[6] 苏宗明,赵天林,黄庆昌.岩溶区植被[J].广西植物,1988, 185-212.
[7] 苏宗明.广西天然植被类型分类系统[J].广西植物,1998, 18(3): 237-246.
[8] 苏宗明,李先琨.广西岩溶植被类型及其分类系统[J].广西植物,2003, 23(4): 289-293.
[9] 马克平,刘玉明.生物多样性的测试测度方法I α多样性的测度方法(下)[J].生物多样性,1994, 2(4): 231-239.

(责任编辑: 邓大玉)

(上接第 134 页 Continue from page 134)

$C_{10}H_8$ 和 $C_{14}H_{10}$ 的非线性光学特性,获得 $C_{10}H_8$ 和 $C_{14}H_{10}$ 在 532nm 处的三阶非线性折射率分别为 $3.50 \times 10^{10} \text{esu}$ 和 $4.45 \times 10^{10} \text{esu}$,响应时间分别为 24.7ps 和 21.4ps 强场下的光克尔效应是其产生非线性的主要机制。

参考文献:

[1] Wiederrecht G P, Yoon B A, Wasielewski M R. High photorefractive gain in nematic liquid crystals doped with electro donor and acceptor molecules[J]. Science, 1995, 270(5243): 1794-1797.
[2] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers[J]. Nature. 1990, 347(6293): 539-541.
[3] Rothenberg G, Wiener H, Lavie Z, et al. Novel synthesis of alkali and quaternary Onium hydroxides via liquid anion exchange: an alternative concept for the manufacture of KOH and other hydroxide salts[J]. Chem Commun, 2000, 114 1293-1294.
[4] Zhao M T, Singh B P, Prasad P N, et al. Phys, 1988, 89 5553.
[5] Hosoda M, Wada T, Fcarito A, et al. Jpn J Appl Phys, 1992, 31: 1071.
[6] Jenekhe S A, Lo S K, Flom S R, et al. Third-order nonlinear optical properties of a soluble conjugated polythiophene derivative[J]. Appl Phys Lett, 1989, 54

(25): 2524-2526.

[7] Yang L, Dorssinville R, Wang Q Z, et al. Third Order Nonlinear Optical nonlinearity in polycondensed thiophene-based polymers and polysilane polymers[J]. JOpt Soc Am(B), 1989, 6(4): 753-756.
[8] Rao D V G L N, Aranda F J, Roach J F, et al. Third Order Nonlinear Optical interactions of some benzporphyrins[J]. Appl Phy Lett, 1991, 58(12): 1241-1243.
[9] Wang Pei, Zhang Weijum, Cheng Ping, et al. Nonlinear Optical properties of C60 derivatives. Acta Optical Sinica, 2001, 21(2): 222-224.
[10] Qian Shi-xiong, Wang Gongming. Nonlinear Optics [M]. Shanghai: Fudan University press, 2001. 121.
[11] Ren Junjiang, Huang Wenhai. Research development of nonlinear optical Glass [J]. Journal of Building Materials, 2000, 3(4).
[12] Nie Changming, Xia Liangshu. Conjugative effect parameters of groups [J]. Chinese J Organic Chemistry, 2000, 20(2): 237-242.
[13] Yu Zhongheng, Peng Xiaoqi, Xuan Zhengqian. The controversy over the nature of aromaticity and conjugation[J]. Chinese J Organic Chemistry, 2000, 20(6): 882-888.

(责任编辑: 邓大玉)