

Fe₂O₃ 溶胶的三阶非线性光学特性*

赵家龙** 韩力 费浩生 魏振乾

(吉林大学物理系, 长春 130023)

邹炳锁 张池明 肖良质 李铁津

(吉林大学化学系, 长春 130023)

提要: 本文用简并四波混频研究了 Fe₂O₃ 水溶胶和有机溶胶的三阶非线性光学特性, 指出当 Fe₂O₃ 微粒表面包覆一极性分子后可明显地增强其三阶非线性。实验测得 Fe₂O₃ 水溶胶和有机溶胶的三阶非线性光学系数分别为 1.3×10^{-10} esu 和 2.3×10^{-9} esu。分析了非线性效应的增强机理。

关键词: 非线性光学, 位相共轭, 复合材料

Third-order nonlinear optical properties of Fe₂O₃ colloids

Zhao Jialong, Han Li, Fei Haosheng, Wei Zhenqian

(Department of Physics, Jilin University, Changchun)

Zou Bingsuo, Zhang Chiming, Xiao Liangzhi, Li Tiejun

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun)

Abstract: Third-order nonlinear optical properties of Fe₂O₃ colloids were studied with degenerate four wave mixing. It showed that the third-order optical nonlinearities were enhanced clearly after Fe₂O₃ small particles were eladed with a layer of polar molecules, and their third-order nonlinear optical coefficient $\chi^{(3)}$ for the hydrosol and the organosol were 1.3×10^{-10} esu and 2.3×10^{-9} esu respectively. And the enhanced mechanism of the nonlinear effect was analyzed.

Key words: nonlinear optics, phase conjugation, composite material

当小粒子表面包覆某种介质材料后, 由于小粒子具有相对大的表面积, 表面包覆层分子可以明显地改变小粒子的物理化学特性。人们已发现表面包覆的金属粒子存在着明显的表面增强的喇曼散射现象^[1, 2]。在[3]中我们报道了 Fe₂O₃ 水溶胶和有机溶胶的三阶非线性光学性质, 并特别指出当 Fe₂O₃ 微晶表面包覆极性分子后, 其材料的非线性光学效应得到了明显的增强。本文将报道此种材料的制备和物理化学性质、三阶非线性极化率的测量, 并讨论了非线性光学增强机制。

收稿日期: 1989年9月1日。

* 国家自然科学基金资助项目。 ** 现在通信地址: 中国科学院长春物理所。

一、材料的制备和物理化学性质

实验用的样品是通过胶体化学方法——水解法制备的。将三氯化铁 (FeCl₃) 溶液滴到去离子的沸水中, 便可得到不同浓度的 Fe₂O₃ 水溶胶。当向 Fe₂O₃ 水溶胶中加入适量的表面活性剂——十二烷基苯磺酸钠 (Sodium dodecyl benzene sulfonate, 简称 DBS) 溶液后, 样品发生絮凝, 然后再用甲苯萃取此絮凝的混合液, 即可得到深红色的 Fe₂O₃ 甲苯有机溶液。此时, Fe₂O₃ 微晶表面包覆一层表面活性剂 DBS 极性分子。由于 DBS 分子尺度约 2 nm, 并认为小粒子表面仅包覆了一层分子, 故包覆层厚度约为 2 nm。

用透射电镜研究了小粒子的大小和形状。透射电镜照片显示了 Fe₂O₃ 微晶尺寸为 6 nm 左右, 微粒呈球形。Fe₂O₃ 水溶胶和有机溶胶相当稳定, 两种溶胶样品放置几个月后未出现沉淀和絮凝现象。

图 1 是用 UV-220 型光谱仪测得的 Fe₂O₃ 水溶胶和有机溶胶的可见吸收光谱, 图中 A 为有机溶胶吸收曲线, B 为水溶胶。两种样品的体积分数均为 10⁻⁶, 并且 Fe₂O₃ 尺寸相同 (~6 nm)。此吸收曲线与掺杂 CdS_xSe_{1-x} 玻璃吸收曲线相似^[4]。从图中可以明显地看出, 由于包覆层 DBS 分子与 Fe₂O₃ 小粒子之间的相互作用, 明显地影响了 Fe₂O₃ 小粒子的吸收光谱, 使其向长波方向移动。

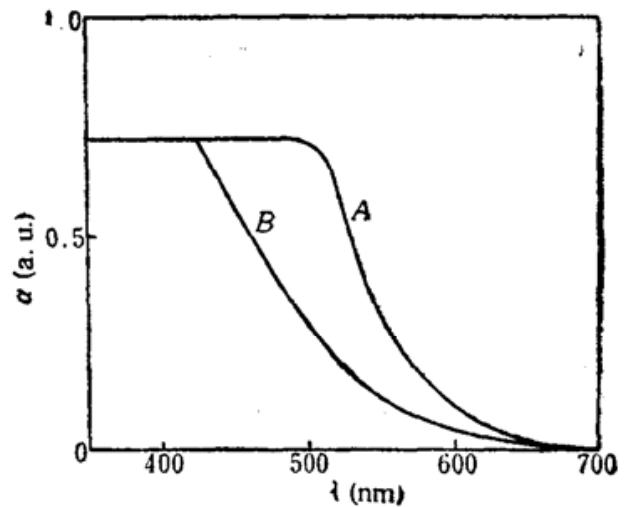


Fig. 1 Room-temperature absorption spectra of Fe₂O₃ colloids. A: Fe₂O₃ organosol; B: Fe₂O₃ hydrosol

二、实验结果和讨论

用简并四波混频方法测量样品的三阶非线性极化率, 实验装置如图 2 所示。实验中所用的激光源为一调 QNd:YAG 倍频激光器, 激光脉宽为 15 ns, 脉冲能量为 50 mJ, 重复率为 1 pps。激光由分束器 BS₁ 和 BS₂ 分成探测光 I_p、前向泵浦光 I_f 和后向泵浦光 I_b。I_f 和 I_b 相向传播, 且强度大致相等, I_p 较弱, 约为泵浦光强的十分之一, 并与前向泵浦光形成一较小的夹角 (≈4°)。调整光路使三束光同时作用于样品上, 信号光 I_s 由光电倍增管接收, 送入 Boxcar 进行积分处理。实验用的样品池长为 5 mm。

图 3 为测得的简并四波混频的反射率 R 和平均泵浦强度 (I_fI_b)^{1/2} 的关系曲线, 所测样品为 Fe₂O₃ 有机溶胶, 体分数为 10⁻⁶, 在弱泵浦情形下, 曲线呈线性, 斜率近似为 2, 利用公式^[5]

$$\chi^{(3)} = \frac{2 n^2 c^2 \epsilon_0 R^{1/2}}{3 \omega l (I_f I_b)^{1/2}} \quad (1)$$

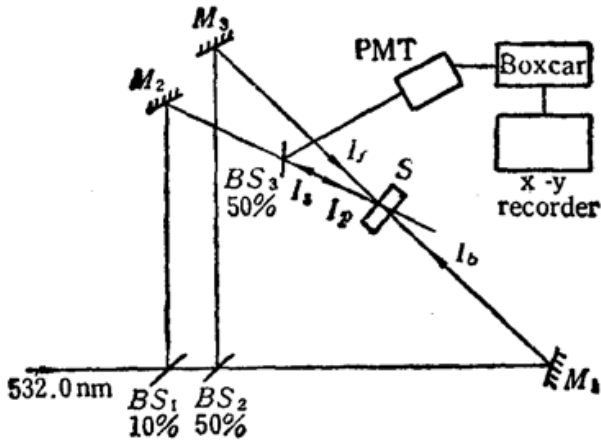


Fig. 2 Experimental set-up for degenerate four-wave mixing

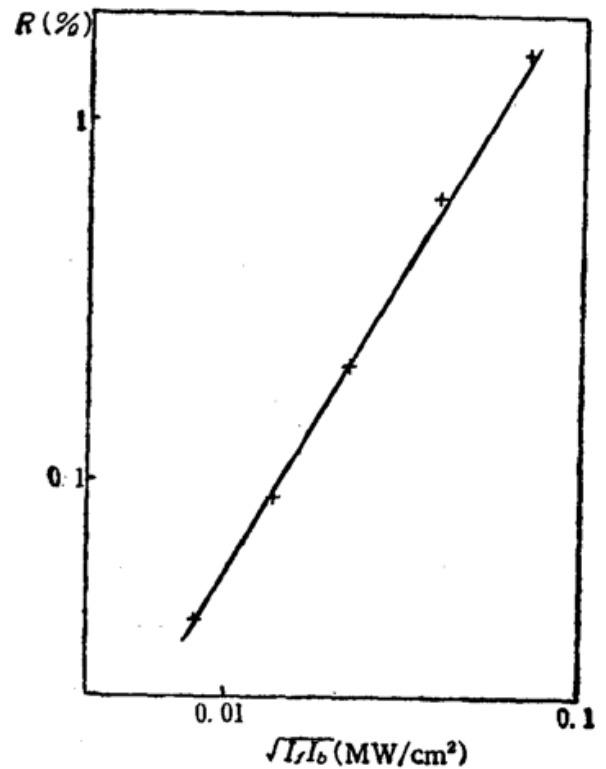


Fig. 3 Dependence of phase-conjugated reflectivity R on the mean pump intensity $\sqrt{I_1 I_2}$ in the Fe_2O_3 organosol

式中

$$I = \frac{2L}{\alpha L + 2} \exp(-\alpha L/2)$$

利用公式(1), 测量得到 Fe_2O_3 有机溶胶的三阶极化率 $\chi^{(3)}$ 为 $2.3 \times 10^{-9} \text{esu}$, 而对 Fe_2O_3 水溶胶的三阶极化率 $\chi^{(3)}$ 为 $1.3 \times 10^{-10} \text{esu}$ 。在相同泵浦条件下, 两种溶胶样品的位相共轭反射率分别为 0.96% 和 0.01%。

为了确定 Fe_2O_3 有机溶胶和水溶胶的三阶光学非线性的来源, 在实验中我们分别地测定了水、甲苯和 DBS 溶液的三阶非线性系数, 其值均小于 10^{-12}esu , 较 Fe_2O_3 水溶胶和有机溶胶的 $\chi^{(3)}$ 值小得多, 这表明它们对 Fe_2O_3 溶胶的位相共轭信号贡献很小。为了对比研究, 测量了 CS_2 液体的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 为 $5 \times 10^{-12} \text{esu}$, 与文献报道数值相符。

实验中, 详细考察了 Fe_2O_3 有机溶胶的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 、位相共轭反射率 R 与溶液浓度的关系。很明显, 随着样品浓度的增加, 吸收系数变大, 从而引起样品的三阶极化率增加。图 4 为 Fe_2O_3 有机溶胶的三阶极化率 $\chi^{(3)}$ 随浓度变化的关系。图 5 为位相共轭反射率 R 与 αL 的关系, 其中 α 为吸收系数, L 为样品池厚度, 从图可以看出, 当 $\alpha L = 1$ 时, 获得最大的共轭反射率。

由上述实验结果表明 Fe_2O_3 超微粒溶胶是一种优良的三阶非线性光学复合材料, 具有较大的三阶非线性系数。值得注意的是当微粒表面用极性分子包覆处理后, 明显地增强了三阶非线性极化率, 它的 $\chi^{(3)}$ 较 Fe_2O_3 水溶胶大 20 倍, 相应的共轭反射率几乎提高了两个量级。

Fe_2O_3 是一种金属氧化物半导体, 其吸收系数曲线类似于掺半导体玻璃 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, 后者的非线性来源已在文献 [6] 中进行过较详细的讨论, 主要是由于带填充和量子尺寸效应。表面活性剂 DBS 是一种极性分子, 这层包覆物与小粒子之间的相互作用将在 Fe_2O_3 小粒子表面形成一偶极层, 改变了粒子表面的电荷密度分布, 并且很大程度上影响了小粒子表面态的性质, 从

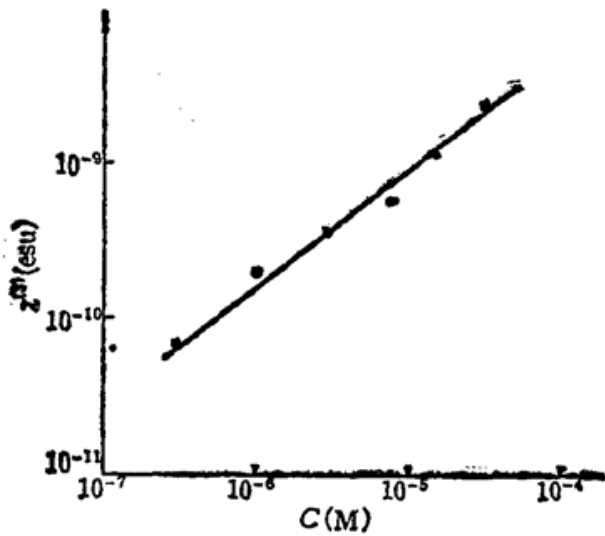


Fig. 4 Dependence of the third-order nonlinear susceptibility $\chi^{(3)}$ on the concentration of the colloidal samples

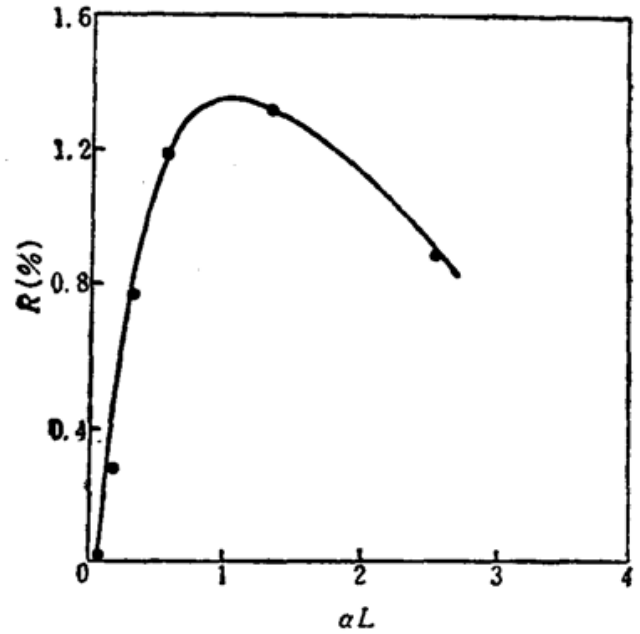


Fig. 5 Experimental curve of reflectivity R vs αL . Here α is the absorption coefficient of the sample; L is the length of the sampling cell

而改变了 Fe₂O₃ 小粒子的非线性光学性质, 这已由我们对 Fe₂O₃ 粒子和由 DBS 包覆的 Fe₂O₃ 粒子的穆斯堡尔效应所证实^[7]。

另一方面, 介质中的微粒在光场的作用下将形成一局域场^[8]

$$E_t = f(\omega) E_0 \quad (2)$$

式中 $f(\omega)$ 为局域场系数, E_0 为外加电场。显然, 当复合材料满足等离子体共振条件时, $f(\omega)$ 得到了明显的增强, 即 $f(\omega) > 1$, 从而增强了小粒子的光学非线性。最近, 已有人证明^[9], 当金属小粒子包覆极性分子后, 可以使局域场明显地增强, 类似的分析对我们的材料应该是适用的。

参 考 文 献

- 1 Z. Kotler, A. Nltzan, *J. Phys. Chem.*, **86**, 2011 (1982)
- 2 J. A. Creighton *et al.*, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, **2**, 790 (1979)
- 3 Hashheng Fei, Jialong Zhao *et al.*, In the proceedings of OLEO, Maryland, U. S. A., 1989, p. 278
- 4 R. K. Jain, R. C. Lind, *J. Opt. Soc. Am.*, **73**, 647 (1983)
- 5 费浩生, 赵家龙 *et al.*, 中国激光, 待发表
- 6 Zhao Feng *et al.*, *Phys. Stat.Sol.*, **50**(b), 663 (1988)
- 7 Zhao Jialong *et al.*, *Hyperfine Interaction* (to be published)
- 8 D. Ricard *et al.*, *Opt. Lett.*, **10**, 511 (1985)
- 9 A.i.E. Neeves, M. H. Birnboim, *Opt. Lett.*, **13**, 1087 (1988)