

4-甲氧基-3-甲基-4'-硝基二苯乙烯(MMONS) 晶体生长与二阶非线性光学性质的研究

曹阳 祝志东 黄芳 卞国庆

(苏州大学化学系, 苏州 215006)

摘要 报道了 MMONS 的生长,研究了它的二阶非线性光学性能,为 MMONS 能实际应用提供了理论指导。

关键词 有机晶体,非线性光学,MMONS

1 引言

自从发现了 MMONS 具有较高的 SHG 效率以来,晶体生长就成了亟待解决的问题。J. D. Bierlein 等人已培养出 MMONS 晶体,但从晶体图可知,所生长出的 MMONS 外形很不规则^[1],本文生长出较规则的 MMONS 晶体,并对其二阶非线性光学性质作了理论探讨,得到 MMONS 的位相匹配曲线,并计算了它的有效倍频系数 d_{eff} ,为 MMONS 应用提供了理论指导。

2 晶体生长

曹阳等人已经合成出 MMONS,并从结构上分析了它倍频效率极高的原因^[2]。J. D. Bierlein 等人应用等温溶剂挥发技术从等摩尔的氯仿和乙醇混合溶液里生长出 MMONS 晶体如图 1 所示^[1]。从图 1 可见,它不是理想的晶体。Goto Tetsuya 等人用反复升温降温技术生长 MMONS 晶体^[3]。我们用溶液降温法生长 MMONS。用前次生长中自发结出的小晶体作籽晶,DMF 作溶剂,生长 MMONS 晶体,先将籽晶放在室温下饱和溶液中平衡 24 h,取出后立即放入育晶缸中平衡 24 h,然后降温,降温到一定程度,育晶缸的底部有晶体出现,就会与籽晶生长发生竞争,这时将籽

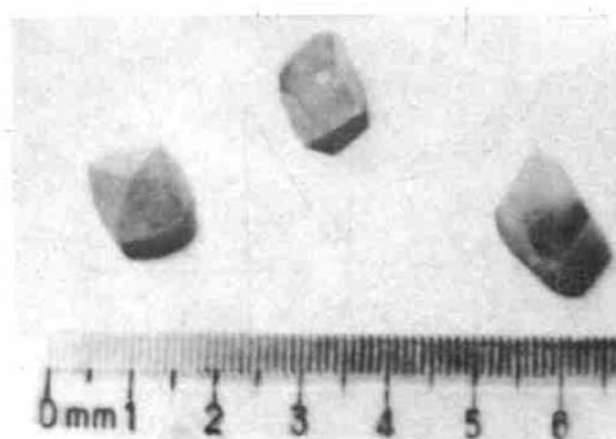


Fig. 1 Photograph of MMONS crystals^[1]

晶取出放在室温下饱和溶液中平衡 24 h, 同时将底部晶体重新溶解、平衡, 测饱和点后将籽晶放回, 再平衡 24 h 后降温, 进行晶体生长, 当籽晶生长到一定大小, 表面会有杂晶。将表面进行处理后再经过室温下饱和溶液平衡, 放回育晶缸平衡后再降温让晶体生长, 约半个月后得到 $12 \times 12 \times 8 \text{ mm}^3$ 的大单晶。晶体呈橙黄色。MMONS 在乙醇溶液中的紫外可见吸收光谱表明在二次谐波 530 nm 的可见波段是完全透过的, 粉末 SHG 效率是尿素的 1250 倍。粉末 X 射线衍射分析表明 MMONS 属正交晶系, $mm2$ 点群, 空间群为 $Aba2$ 。理想的晶体外形是四方双锥。我们生长得到的是比较理想的晶体。

3 MMONS 位相匹配

由 J. D. Bierlein 等人给出的 MMONS 在 $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$ 下的折射率及 Sellmeier 经验方程^[1], 求得 $\lambda = 0.532 \mu\text{m}$ 的 n_x, n_y 和 n_z 列于表 1。令 $n_x = n_1, n_y = n_2, n_z = n_3$ 。由折射率数据可知: 1) $n_{2\omega_3} > n_{\omega_3} = n_{2\omega_2} > n_{\omega_2} > n_{2\omega_1} > n_{\omega_1}$; 2) $n_{2\omega_1} > (n_{\omega_1} + n_{\omega_2})/2, n_{2\omega_2} < (n_{\omega_2} + n_{\omega_3})/2$, 因此 MMONS 属于 Hobden 分类的第 2 类, 且是正交双轴晶体 ($n_x < n_y < n_z$)^[4]。

Table 1 Refractive indices of MMONS

$\lambda (\mu\text{m})$	n_x	n_y	n_z
1.064	1.530	1.630	1.961
0.532	1.605	1.770	2.352

下面求位相匹配曲线, 已知波矢方向 $S(S_x, S_y, S_z)$ 如图 2 所示。则 S 方向上基频波两折射率和倍频波两折射率可分别根据[4]中的公式求出, 计算由计算机完成。图 3 为求得的 MMONS 的 I, II 类位相匹配曲线。

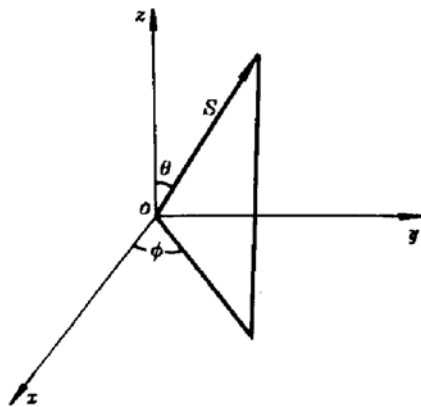


Fig. 2 Relation of the polar angles θ and φ describing the propagation direction S , to mutually orthogonal x, y, z axes

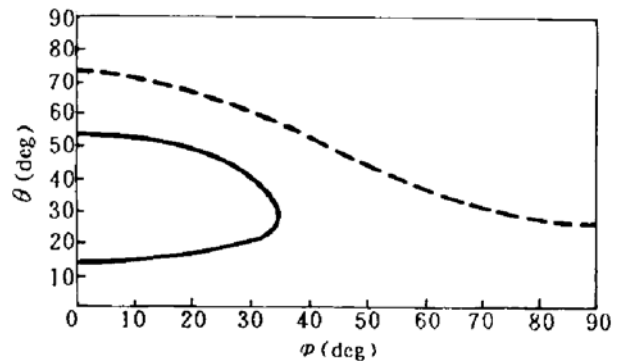


Fig. 3 Phase matching curves of MMONS for type I (solid line) and type II (dashed line)

3 有效倍频系数 d_{eff}

晶体的有效倍频系数 d_{eff} 是一个很重要的参量, 它在求倍频特征长度 L_{SH} 、光参量放大器的

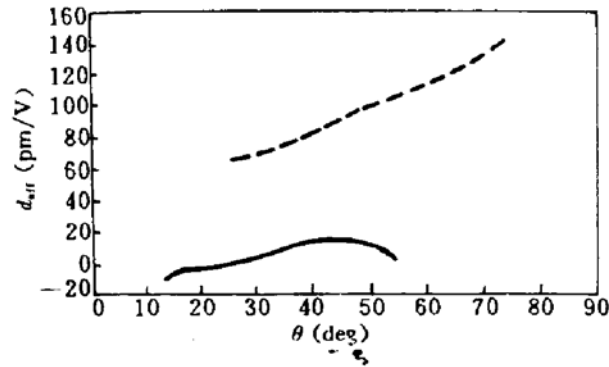


Fig. 4 d_{eff} curves of MMONS for type I (solid line) and type II (dashed line)

增益等计算中均要用到,根据文献[1,5~7]

$$d_{\text{eff}} = 2e_{2f,z}d_{15}e_{f,x}e_{f,z} + 2e_{2f,y}d_{24}e_{f,y}e_{f,z} + e_{2f,z}[d_{33}e_{f,x}^2 + d_{32}e_{f,y}^2 + d_{33}e_{f,z}^2] \quad (1)$$

计算机计算得到 MMONS 晶体的 d_{eff} 随 θ 变化的曲线如图 4 所示。从图 4 可知, MMONS 的 II 类位相匹配比 I 类更有效,在 $\phi = 0, \theta = 73.1^\circ$ 处, $(d_{\text{eff}}^{\text{II}})_{\text{max}} = 140 \text{ Pm/V}$, 而 I 类位相匹配 $(d_{\text{eff}}^{\text{I}})_{\text{max}} = 16.5 \text{ Pm/V}$, 远远小于 II 类位相匹配。

参 考 文 献

- 1 J. D. Bierlein *et al.*. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **56**(5): 423~425
- 2 曹 阳 等. 苏州大学学报, 1992, **8**: 81
- 3 Goto Tetsuya *et al.*. *Jpn. Kokai Tokyo Koho.*, JP(90, 06, 399)
- 4 李家泽 等编. 晶体光学, 北京: 北京理工大学出版社, 1989. 399
- 5 M. Schubert, B. Wilhelmi. *Nonlinear Optics and Quantum Electronics*. New York: Wiley, 1986. 41
- 6 M. Kschke, C. Koch. *Appl. Phys.*, 1989, **B49**: 419
- 7 K. Sutter *et al.*. *IEEE J. Quant. Elect.*, 1986, **QE-24**: 2362

3-Methyl-4-Methoxy-4'-Nitrostilbene (MMONS) Crystal Growth and Studies of Its Second Nonlinear Optical Properties

Cao Yang Zhu Zhidong Huang Fang Bian Guoqin

(Chemistry Department, Suzhou University, Suzhou 215006)

Abstract Studies on organic nonlinear optical materials is one of the interesting fields of functional materials. Furthermore, MMONS is such a material that it has the highest powder SHG efficiency to date. In this paper, the crystal growth and studies of its second nonlinear optical properties were reported.

Key words organic crystal, nonlinear optics, MMONS