

主链含过渡金属(Pd 和 Ni)多炔聚合物的 三阶非线性光学响应*

李士杰 吴哲夫 张凌军 杨慕杰

(浙江大学光科系, 杭州 310027)

司金海 赵江 王友贵 叶佩弦

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

提要 描述了主链含过渡金属(Pd 或 Ni)的多炔聚合物的三阶非线性光学特性。通过四波混频(DFWM)实验,发现其具有高的三阶非线性光学系数,得到 $|\chi^{(3)}| \cong 3 \times 10^{-13}$ esu, 分子超极化率 $\gamma \cong 5 \times 10^{-31}$ esu, 并且在可见和红外区域有较小的吸收系数,这使之成为一种具有许多潜在用途的非线性光学新材料。

关键词 有机聚合物,三阶非线性光学系数,四波混频(DFWM)

1 引言

激光的出现促进了对物质结构的研究,特别是在强激光的作用下,考查物质分子所表现出的非线性光学特性。1960年以来,有机化合物的非线性光学性质正逐步成为研究的热点。其间,由 Rustagi 和 Ducuing 经过理论分析认为三阶非线性光学特性主要是由有机化合物内部的 π 共轭电子体系所决定的。在 1976 年, Sauteret 等人通过实验证实了这一理论。通常,有机分子的基态固有偶极矩比较小,而激发态的固有偶极矩却较大,也就是激发态的跃迁偶极矩有明显的增大,因此导致了許多有机聚合物分子的显著的三阶非线性光学性质。作为非线性光学材料,有机聚合物具有许多无机材料所难以比拟的优良特性。首先,有机物除了具有很高的非线性三阶系数外,还具有良好的加工性能,可以加工成除晶体外的纤维状或膜薄状的材料。另外,有机化合物的光学损伤阈值较高,在强激光的作用下,比无机晶体具有更高的稳定性。当作为光学开关时,有机化合物的开关时间可以缩短到 10^{-14} s,比无机晶体的开关时间可提高 100 倍。有机聚合物正在向我们展示非常广阔的使用前景。本文要介绍的用四波混频法测量 $\chi^{(3)}$ 的主链含过渡金属(Pd 和 Ni)的多炔聚合物,就是一种极具有发展前途的有机非线性光学材料。

2 材料

主链含过渡金属的多炔聚合物目前被认为是一种极有应用前景的非线性光学材料。因为

* 国家自然科学基金资助项目。

它具有比较高的三阶非线性光学系数 $\chi^{(3)}$ 值, 而且在可见光及红外区域内具有较小的吸收系数。表 1 列出的六种主链含 Pd 和 Ni 的多炔聚合物及单体是我们通过缩聚作用和氧化耦合方式得到的。

Table 1

No.	Molecular formular	Mol. weight
1. 80 ^a	$\{\text{Ni}(\text{pph}_3)_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \equiv \text{C}\}_n$	7.15×10^3
2. 98 ^a	$\{\text{Ni}(\text{pph}_3)_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \equiv \text{C}\}_n$	4.7×10^3
3. P-70 ^a B	$\{\text{Ni}(\text{pph}_3)_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \equiv \text{C}\}_n$	1×10^4
4. BCM-1	$\text{HC} \equiv \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \equiv \text{Ni}(\text{pph}_3)_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \equiv \text{CH}$	833
5. P-83 ^a B	$\{\text{Pd}(\text{pph}_3)_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{Ni}(\text{pph}_3)_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \equiv \text{C}\}_n$	3.72×10^3
6. 116	$\{\text{Pd}(\text{pph}_3)_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{Ni}(\text{pph}_3)_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \equiv \text{C}\}_n$	9.1×10^3

其单体的物理性质和光谱特性如表 2 所示。样品溶于四氢呋喃(THF)中, 配置成 0.5 g/L 溶液, 存放于厚度为 1 mm 的样品小槽中。

Table 2

Complex	Color	Dissolubility		Found (Culed) %		IR ^a (cm ⁻¹)		UV ^b λ_{max} (nm)	δ (1H - NMR) ^c	
		in CH ₂ Cl ₂	in C ₆ H ₆	C	H	γ (H-C≡)	γ (C≡C)		H ^d	H _{HC≡} ^e
Ni(pph ₃)(HRDB) ₂	Orange crystal	Full	Full	80.11 (80.10)	4.86 (4.80)	3280w	2108w	366	7.34	2.96

a: in Nuzol; b: in CHCl₃; c: in COCl₂ int. stand. TMS=0; d: Multiplet; e: Singular

3 四波混频(DFWM)实验装置和方法

四波混频是研究非线性光学系数的一种很好的方法。图 1 是四波混频法测量三阶非线性

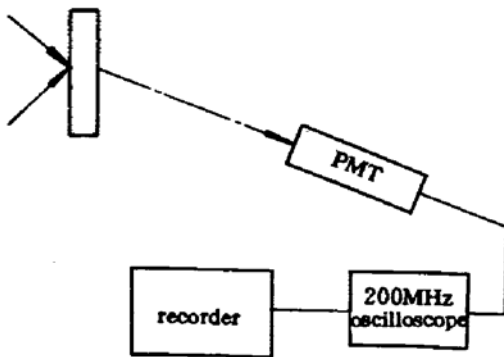


Fig. 1 DFWM experimental arrangement

光学系数 $\chi^{(3)}$ 的装置图。我们采用的是双光束前向四波混频法, 用一个 Nd:YAG 激光器作为激发光源, 激光束首先通过一个直径为 5.0 mm 的空间光阑以获得光强分布均匀的光束, 然后由分束片产生二束具有同一偏振状态的激光束 ω_1 和 ω_2 , 使它们在盛有样品溶液的小槽中时间和空间上重合。激光的波长为 1.06 μm , 脉宽为 10 ns。其产生的四波混频信号可以在 $2k_1 + k_2$ 方向上接收到, 实验中采用光电倍增管接收, 然后对输出信号进行记录及计算机处理。在实验中, 两束光的

光强分别为 $I_1 = 4.0 \text{ mJ/shot}$, $I_2 = 2.0 \text{ mJ/shot}$ 。其产生的探测光 $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$, 它的强度 I_3 正比 $|\chi^{(3)}|^2$ 。这样, 我们可以通过测得的 I_3 值和标准样品相比较的方式, 换算得到样品的 $|\chi^{(3)}|$ 值。

4 结果与讨论

本实验中采用 CS_2 作为标准的参比样品。在不改变其它实验条件的情况下,通过与参比样品测得的光强之比来得到样品的 $\chi^{(3)}$ 值,如下式所示^[2]

$$\chi_{\text{sample}}^{(3)} = \left(\frac{n_{\text{sample}}}{n_{\text{CS}_2}} \right)^2 \left(\frac{n_{\text{sample}}}{n_{\text{CS}_2}} \right)^{1/2} \cdot \chi_{\text{CS}_2}^{(3)}$$

式中 n_{sample} , n_{CS_2} 分别是样品和 CS_2 的折射率系数。 I_{sample} , I_{CS_2} 分别是测得的样品和 CS_2 信号光强值。式中的 I_{sample} , I_{CS_2} 可以由本实验得到,而 n_{sample} , n_{CS_2} 可以由阿贝折射仪测得。 $\chi_{\text{CS}_2}^{(3)}$ 的值认为是 $3.00 \times 10^{-13} \text{ esu}$ ^[3]

相应的分子超极化率 γ 可以由下式得到^[2]

$$\gamma = \chi^{(3)} / f^4 \cdot N$$

式中 f 是局域场修正因子。 $f = (n_{\text{sample}}^2 + 2)/3$, N 为单位体积的分子数 (cm^{-3}), γ 为分子超极化率。

最后,我们得到示于表 3 的结果。

Table 3

No.	1. 80*	2. 98*	3. P-70*B	4. BCM-1	5. P-83*B	6. 116
$\chi^{(3)} (\times 10^{-13} \text{ esu})$	1.38	3.37	2.44	6.42	2.45	0.62
$\gamma (\times 10^{-31} \text{ esu})$	2.33	6.07	7.93	2.34	3.05	2.20

由表 3 可知,样品的 $|\chi^{(3)}|$ 值约为 $3.00 \times 10^{-13} \text{ esu}$ 。这对于有机聚合物在红外区域($\lambda = 1.06 \mu\text{m}$)时的非共振 $\chi^{(3)}$ 值来说已是相当高的数值。

在实验中,我们首先测得了样品的吸收光谱,示于图 2。从图中可以看出,此样品对波长 $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ 的光几乎不吸收,因此所测得的 $\chi^{(3)}$ 是在非共振条件下得到的。

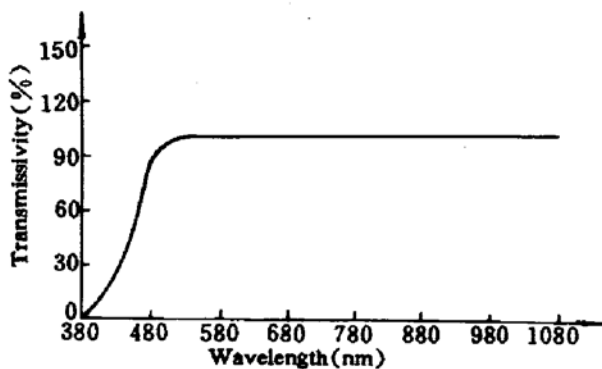


Fig. 2 Absorption spectrum of the sample

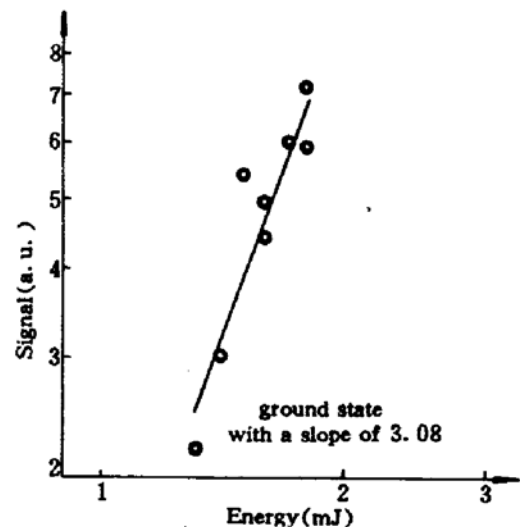


Fig. 3 Relation between the input and detected energies

图 3 测得的是在对数坐标下的信号光强与输入光强的关系曲线。其斜率为 3.08,表示接近 3,也即信号光强与输入光强的三次方成正比,说明此信号来源于四波混频过程。

另外,在实验过程中,所配制的样品在 THF 中并非完全溶解,故所取得的溶液都是饱和溶液,因此所得的分子超极化率都是较低值,在实际中应该有 $\gamma_{\text{实际}} > \gamma_{\text{测得}}$ 。

理论上分析我们认为多炔聚合物结构上所具有的 π 电子结构是其具有较大的三阶非线性光学系数的主要原因。 π 键是比较弱的,通过化学反应可非常容易地使碳原子形成稳定饱和的 σ 键,电子能够在分子的整个长度上移动。在聚合物中,电子能够从一个单位扩展到另一个单位。这种电子的非局域性行为使 π 电子在电子共轭系统中具有很高的可变形性,这就导致了非线性光学特性的大大提高。

参 考 文 献

- 1 Claude C. Frazter, Shekhar Guha, Eva A. Chauchard *et al.*. Nonlinear Optical properties of transition metal polyynes. *SPIE*, 1988, 971:186
- 2 Masahiro Hosoda, Tatsuo Wada, Anthony F. Garito *et al.*. Third-order optical nonlinearities in porphyrins with extended π - electron systems. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, 31:249
- 3 Shekhar Guha, Joseph E. Roach, Francisco J. Aranda *et al.*. Third-order optical nonlinearities of metallotetrabenzopor phyrins and a platinum poly-yne. *Opt. Lett.*, 1992, 17(4):264

3rd Nonlinear Optical Response of Polyynes-polymers Containing Transition Metals (Pd or Ni)

Li Shijie Wu Zhefu Zhang Linjun Yang Mujei

(Dept. of Opt. & Sci. Ins. Eng., Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Si Jinghai Zhao Jiang Wang Yougui Ye Peixian

(Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract A large number of polymeric materials have been investigated for their large third-order nonlinear susceptibility. Here a series of new nonlinear optical polyynes-polymers containing Pd or Ni in the main chain are described. It is discovered that the metal polyynes-polymers are showed to have large $\chi^{(3)}$ value ($\chi^{(3)} \cong 3 \times 10^{-13}$ esu, $\gamma \cong 5 \times 10^{-31}$ esu) and low absorption in the visible and the near infrared regions, making them potentially useful in many applications according to the results of Degenerate Four-Wave Mixing (DFWM).

Key words third-order nonlinear susceptibility, polyynes-polymers, degenerate four-wave mixing (DFWM)