

萘醌并噻唑系化合物三阶非线性 光学性质的研究*

高建荣** 陈 兴 程侣柏

郑殷东 吴剑钟

(大连理工大学精细化工国家重点实验室 大连 116012)

(杭州大学中心实验室 杭州 310028)

提要 用三维简并四波混频(DFWM)研究了五种萘醌并噻唑化合物的三阶非线性光学性质。实验测得样品溶液的三阶非线性极化率 $|\chi^{(3)}| \cong 4.3 \times 10^{-13}$ esu, 分子的三阶非线性超极化率 $\gamma_s \cong 4.4 \times 10^{-31}$ esu。分析了分子结构对三阶非线性光学性质的影响。

关键词 萘醌并噻唑, 非线性光学, 简并四波混频

1 引 言

具有离域 π 电子共轭结构的有机分子体系因具有较大的非线性光学效应而受到了广泛的重视^[1]。醌构化合物具有较强的分子内共轭电荷迁移性。较大平面结构的吸供型醌构化合物因分子内或分子间的氢键作用而迭加形成分子层, 分子层又因强 π - π 作用而迭加形成三维分子迭层结构, 从而有效地提高材料的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)[2]}$ 。对于稠杂环类共轭分子由于不存在单或双光子共振, 该类分子的非线性效应主要取决于其分子构型。其分子的三阶超极化率随着拟一维分子的共轭链的增长而明显增大, 同时在共轭杂环结构中的含硫杂环对其三阶超极化率贡献明显^[3]。本文根据稠杂环的分子构型特征设计合成了五种萘醌并噻唑系化合物。采用三维简并四波混频实验(3D DFWM)^[4], 在 $1.064 \mu\text{m}$ 波长处对样品溶液的三阶非线性光学性质进行了研究。探讨了分子结构对三阶非线性光学性能的影响。

2 材 料

稠杂环类化合物已被用作有机光导体和有机超导体, 它具有较高的三阶非线性光学系数和良好的光透过率, 在电子和光电子器件的应用方面有良好的前景^[5]。萘醌并噻唑化合物由 1,4-萘醌经氯化、氨解、巯基化和缩合闭环等多步反应合成。样品经质谱、红外光谱和核磁共振氢谱等进行了结构鉴定。表 1 列出了各样品的结构、质谱和近红外、可见紫外吸收光谱数据。

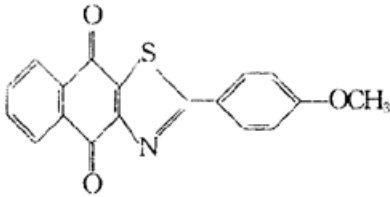
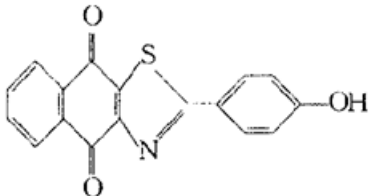
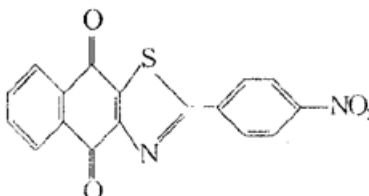
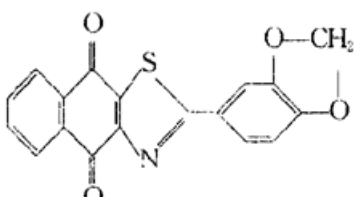
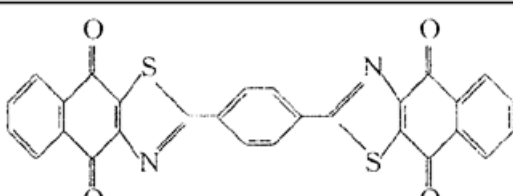
* 国家自然科学基金资助项目。

** 现在浙江工业大学化工学院工作, 杭州 310014。

收稿日期: 1996—10—31; 收到修改稿日期: 1996—12—20

表 1 样品的质谱和近红外、可见吸收光谱

Table 1 Mass spectrum and absorption spectrum of the samples

No. compound	structure of molecule	M/Z	UV λ_{max}/nm
1. 2-(4'-Methoxyphenyl)- 4,9-dioxonaphthothiazole		321	469.8
2. 2-(4'-Hydroxyphenyl)- 4,9-dioxonaphthothiazole		307	427.6
3. 2-(4'-Nitrophenyl)- 4,9-dioxonaphthothiazole		336	465.9
4. 2-(3',4'-Methylenedioxyphenyl)- 4,9-dioxonaphthothiazole		335	423.4
5. 2,2'-phenyl di(4,9-dioxonaphthothiazole)		504	<450

3 三维简并四波混频实验原理和方法

由三维简并四波混频的耦合波方程, 在小耦合条件下输出场 E_4 的强度为^[6]

$$I_4 = B^2 \frac{|X_s^{(3)}|^2}{n^4 \alpha^2} (I_{10} \cdot I_{20} \cdot I_{30}) (1 - e^{-\alpha d})^2 e^{-\alpha d} \quad (1)$$

其中 $B = 3\mu\omega/2$, $\alpha = \mu_0\sigma\omega/kz$ 。由(1)式在已知入射光强度, 样品池厚度 d , 样品折射率 n 和吸收系数等参数的情况下, 测得共轭光强 I_4 即可计算出样品的三阶极化率

$$|X_s^{(3)}| = \frac{1}{B} \left[\frac{n^2 \alpha e^{\alpha d/2}}{1 - e^{-\alpha d}} \right] \left[\frac{I_4}{I_{10} I_{20} I_{30}} \right]^{1/2} \quad (2)$$

图 1 为 3D DFWM 实验光路示意图, 所用的激光器为 Quanta-Ray DCR-3ND 型 YAG 脉冲激光器, 波长为 $1.064 \mu m$, 脉宽为 8 ns, 脉冲频率可在 0~10Hz 间任意调节, 输出光束(直径约为 10 mm)垂直入射到一开有 3 个小孔的挡板上, 小孔的直径约 1 mm, 分别位于 x , $-x$, $-y$ 轴上, 形成的三束平行光经焦距为 220 mm 的透镜聚集到样品池上(聚集光斑的直径约为 0.

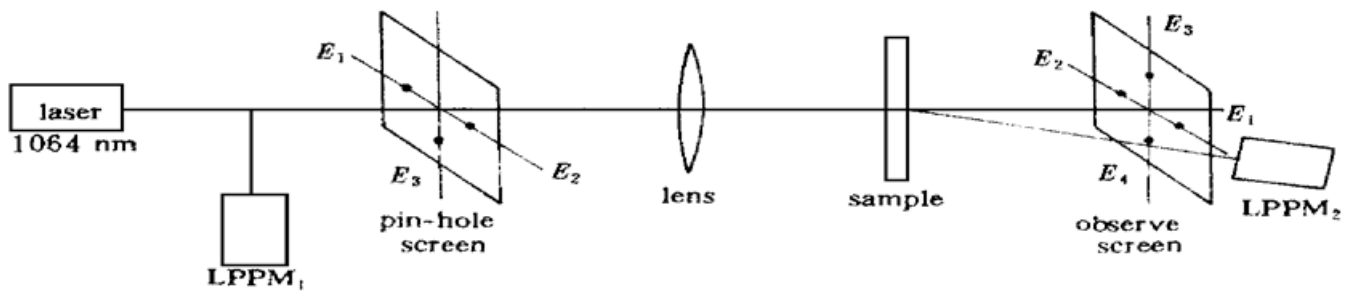


图 1 3D DFWM 实验光路示意图

Fig. 1 Experimental setup

2 mm)。三束光波中 E_1 (光强 I_{10}), E_2 (I_{20}) 为泵浦波, E_3 (I_{30}) 为信号波。在样品后的观察屏上出现一空间周期分布的光斑阵列。其中 E_4 为前向相位共轭波满足相位匹配条件, 是三次非线性项的贡献。用纯 N, N-二甲基甲酰胺(DMF) 溶液则看不到 E_4 等任何新的输出, 所以这是样品分子的非线性引起的现象。 E_4 信号光经光电倍增管接收, 由 Boxcar 进行积分处理。

实验中采用 CS_2 作为参比样品。在不改变其它实验条件的情况下, 由所测得的共轭光强之比, 根据式(2)求解 $\chi_s^{(3)}$

$$|\chi_s^{(3)}| = \left[\frac{n_s}{n_R} \right]^2 \left[\frac{I_{4S}}{I_{4R}} \right]^{1/2} |\chi_R^{(3)}| \quad (3)$$

相应的分子超极化率 γ_s 为:

$$\gamma_s = \chi_s^{(3)} / N f^4 \quad (4)$$

其中 N 为样品的分子数密度, f 为局域场修正因子, $f = (n^2 + 2)/3$ 。样品溶液的浓度为 5×10^{-4} mol, 溶剂为 DMF。样品溶液的折射率由 WYA-A 数字式阿贝折射仪测定。参比样品 CS_2 的折射率 n_R 为 1.63, 三阶极化率 $\chi_R^{(3)}$ 为 5.14×10^{-13} esu^[7]。实验样品池厚度为 5 mm。

4 结果与讨论

实验中通过改变激光器泵浦电源电压的方法改变入射激光光强, 测定了各样品溶液对应的前向相位共轭光强 I_4 。由式(3), (4) 求得 $\chi_s^{(3)}$ 值和 γ_s 值。结果示于表 2。

表 2 样品的三阶非线性极化率 $\chi_s^{(3)}$ 和分子超极化率 γ_s Table 2 The third-order optical susceptibility $\chi_s^{(3)}$ and hyperpolarizability γ_s of the samples

No.	n_s	$\chi_s^{(3)} / \times 10^{-13}$ esu	$\gamma_s / \times 10^{-31}$ esu
1	1.4266	3.97	4.03
2	1.4268	3.84	3.89
3	1.4264	4.23	4.29
4	1.4274	3.85	3.90
5	1.4271	4.32	4.38

各样品的近红外、可见紫外吸收光谱表明各样品在波长 $1.064 \mu\text{m}$ 处几乎都不存在吸收, 图 2 为样品 1, 4 的吸收光谱。所以测得的 $\chi^{(3)}$ 是在非共振条件下得到的。图 3 为样品 2 和 3 的三维简并四波混频的位相共轭光反射率 $R (= I_4/I_{30})$ 和泵浦光强之积 $I_p^2 (= I_{10} \cdot I_{20})$ 的关系曲线, 曲线呈线性。此结果与式(1)的理论相符, 说明此信号来自三阶非线性光学过程。

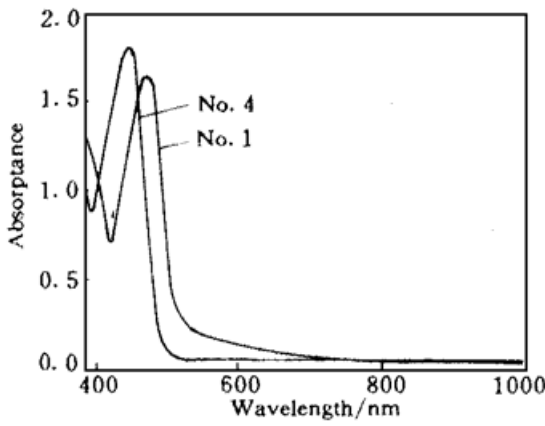


图2 样品 1, 4 的近红外可见吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectra of samples No. 1 and 4

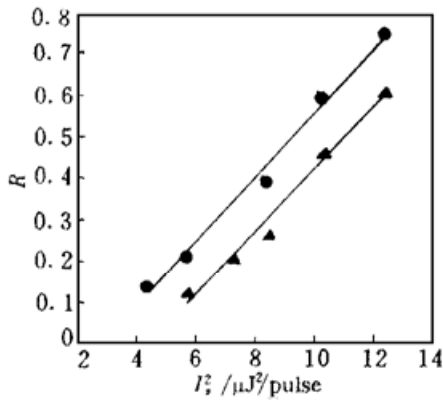


图3 共轭光反射率与泵浦光强的关系曲线

Fig. 3 Dependence of conjugate reflectivity on the pump intensity

▲: sample No. 2; ●: sample No. 3

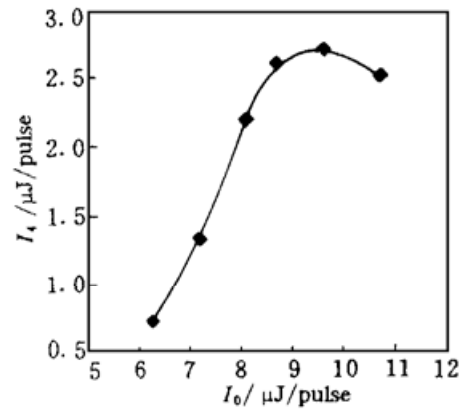


图4 样品 5 的共轭光强与入射光总能量的实验曲线

Fig. 4 Dependence of the phase conjugate wave's intensity on the incident intensity

芳环后增加了分子的有效共轭长度, 对提高其三阶非线性极化率有利。实验测得各样品的 γ_s 值比文献报道的类似结构的苯并噻唑类分子的 γ_s 值要高 $10 \sim 10^3$ 量级^[8]。对比各样品化合物的分子结构, 样品 5 具有较长的共轭系, 而且分子的对称性较高利于减小能隙, 使得基态和激发态的偶极矩之差 $\Delta\mu$ 减小, 所以其三阶非线性超极化率较高。在芳环上引入不同的吸供电子基, 可改变 π 电子共轭系的电荷密度, 增强电子的离域作用, 但从结果看对分子的三阶超极化率的影响不明显。这正说明分子构型即 π 共轭系骨架和共轭链的长度是决定该类分子的三阶超极化率的关键。

由表 2 结果知, 样品低浓度溶液的 $\chi_s^{(3)}$ 值达 $3 \sim 4 \times 10^{-13}$ esu, γ_s 值达 $3 \sim 4.5 \times 10^{-31}$ esu, 这对于有机低分子在红外区域 ($\lambda = 1.064 \mu\text{m}$) 的非共振 $\chi_s^{(3)}$ 值来说已是相当高的数值。对于该类化合物结构的对称性及取代基对三阶非线性光学效应影响的研究有必要进一步深化。

参 考 文 献

- 1 Nalwa H. S. . Organic materials for nonlinear optics. *Advanced Materials*, 1993, 5(5) : 341~ 358
- 2 Masara Matsuoka. Three dimensional molecular stacking of dye chromophores by interlayer π - π interactions. *Emerging Technologies in Fine Chemicals*, Dalian China: 1995, 274~ 276
- 3 Reinhardt B. A., Unroe M. R., Prazak M. . Synthesis and evaluation of third-order optical nonlinearities

实验结果表明在弱泵浦光强情形下, 共轭光强 I_4 随入射光总能量 $I_0 (= I_1 + I_2 + I_3)$ 增加而增大。图 4 为样品 5 的共轭光强 I_4 与 I_0 的实验曲线, I_4 随 I_0 的增大而增大, 当 I_0 在 $9.0 \mu\text{J/pulse}$ 左右时 I_4 的输出在 2.5 左右波动。这表明对于所测的样品稀溶液。在强光作用下, 可能出现三重态吸收饱和, 即呈现饱和吸收现象。

由于萘醌并噻唑稠杂环分子在结构上具有较大的 π 电子共轭体系和电子离域作用, 电子的非简谐效应比较显著, 易因光致激发使分子内的跃迁偶极矩增大而呈现较高的分子三阶超极化率值。同时在结构上引入

- of model compound. Report 1991, Wh-TR-91-4015, order N. AD-A235, 622, From Gov. Rep. Announce Index (U.S.), 1991, **91**(9), Abstr. No. 151, 673
- 4 Du Weichong, Zhang Xiangmin, Chen Kangsheng *et al.*. Multiple forward phase conjugate waves by degenerate four-wave-mixing in Langmuir-Blodgett films with BOXCARS geometry. *Opt. Commun.*, 1991, **86**(5) : 428~ 430
- 5 Masaru Matsuoka. Tetraaminoanthraquinones new donor for CT complexes with electric conductivity. *Chem. Lett.*, 1990 : 2061
- 6 Du Weichong, Zhang Xiangmin, Chen Kangsheng *et al.*. Third-order optical non-linearity of absorbing dye Langmuir-Blodgett films. *Thin Solid Films*, 1993, **232**(2) : 237~ 244
- 7 M. C. Gower. Diagrammatical analysis of phase conjugation using four-and three-wave mixing processes in Kerr-like nonsaturated media. *IEEE J. Quant. Electr.*, 1985, **QE-21**(3) : 182~ 187
- 8 Ron Dagani. Chemists crucial to progress in nonlinear optical materials. *Chemistry and Engineering*, 1990 : 21~ 25

Study of Third-order Nonlinear Optical Properties of Dioxonaphthothiazole Compounds

Gao Jianrong Chen Xing Cheng Lubai

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

Zheng Yindong Wu Jianzhong

(Central Laboratory, Hangzhou University, Hangzhou 310028)

Abstract Third-order nonlinear optical properties of a series of 5 dioxonaphthothiazole compounds were studied with three-dimensional degenerate four-wave mixing. The third-order nonlinear optical susceptibilities $|X^{(3)}|$ and the third-order hyperpolarizabilities \mathcal{Y} of dioxonaphthothiazole compounds were measured to be 4.3×10^{-13} esu and 4.4×10^{-31} esu respectively. The influence of the molecular structure upon the third-order nonlinear properties of the materials was analyzed.

Key words dioxonaphthothiazole, nonlinear optics, degenerate four wave mixing (DFWM)