

文章编号: 0258-7025(2004)12-1445-05

用Z扫描技术研究Pd(mpo)₂的非线性光学特性

赵德林, 郭胜利, 曹天德

(南京信息工程大学物理系, 江苏 南京 210044)

摘要 为了研究一种新型功能配合物材料Pd(mpo)₂的非线性光学特性, 把二甲基甲酰胺(DMF)溶剂稀释的Pd(mpo)₂溶液(浓度为 0.75×10^{-4} mol/L)作为待测样品, 采用脉冲宽度为7 ns, 波长为532 nm的激光束, 对该样品进行了Z扫描实验, 测量了Pd(mpo)₂材料的非线性吸收和非线性折射系数。实验发现, 当入射光强很小时, 其非线性吸收系数 $\beta_0 = (1.916 \pm 0.016) \text{ cm/GW}$, 非线性折射系数 $\gamma_0 = -(3.153 \pm 0.048) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{GW}$, 且 β 和 $|\gamma|$ 随入射光强的增大而线性减少。合理地解释了Pd(mpo)₂的非线性光学特性产生机理: 非线性吸收来自于近共振双光子吸收, 而非线性折射是由于近共振双光子吸收造成的折射加强。非线性吸收和非线性折射系数随光强的增大而线性减少是近共振双光子吸收引起粒子数重新布居的结果。

关键词 非线性光学; 近共振双光子吸收; Z扫描技术; Pd(mpo)₂

中图分类号 O 437 文献标识码 A

Study on Optical Nonlinearities in Pd(mpo)₂ by Z-Scan Technique

ZHAO De-lin, GUO Sheng-li, CAO Tian-de

(Department of Physics, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing, Jiangsu 210044, China)

Abstract Pd(mpo)₂ complex is a kind of new functional coordination compound. In order to study the optical nonlinearities of this material, the nonlinear optical absorption and refraction coefficients of Pd(mpo)₂ complex were measured by using the Z-scan technique. In the Z-scan measurement, the 7 ns laser pulses at 532 nm wavelength were delivered. The sample is the dimethylformamide (DMF) solution of Pd(mpo)₂ with the concentration of 0.75×10^{-4} mol/L. The results show that the nonlinear absorption coefficient $\beta_0 = (1.916 \pm 0.016) \text{ cm/GW}$ and nonlinear refraction coefficient $\gamma_0 = -(3.153 \pm 0.048) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{GW}$ when incident irradiance is very low, and the nonlinear absorption and refraction coefficients linearly decrease with the irradiance increasing. The nonlinear absorption originates from the near resonant two-photon absorption while the nonlinear refraction is enhanced by near resonant two-photon absorption. The linear dependences of the optical nonlinearities on the incident irradiance arise from the population redistribution due to the near resonant two-photon absorption.

Key words nonlinear optics; near resonant two-photon absorption; Z-scan technique; Pd(mpo)₂

1 引言

在光学调制、各种光开关和光信息处理方面的器件中使用的材料, 要求其不仅具有大的、反应快速的非线性特性, 而且要有小的线性和非线性吸收。

新型功能配合物材料Pd(mpo)₂有着潜在的生物活性, 但对它的非线性光学特性研究很少见有报道。本文利用Z扫描技术研究了Pd(mpo)₂的非线性吸收和非线性折射特性, 发现其具有较大的非线性折射系数和非线性吸收系数, 其大小随入射光强度的

收稿日期: 2004-03-08; 收到修改稿日期: 2004-04-30

基金项目: 国家自然科学基金(60178015)和南京信息工程大学自然科学基金资助项目。

作者简介: 赵德林(1970—), 男, 南京人, 南京信息工程大学物理系讲师, 硕士, 主要从事非线性光学、激光技术、物理学等方面的研究。E-mail: nimzdl@sina.com

增大而线性减少,用粒子数重新布居模型合理解释了该材料的非线性吸收和非线性折射产生机理。Pd(mpo)₂ 材料的非线性光学特性表明它很适宜作为一种新型光限幅材料,在光限幅器件的开发、宽带传感器防护领域具有潜在的应用前景,最终实现人眼防护的目标。

Z-扫描技术是表征材料三阶光学非线性的一种重要而灵敏的方法^[1~6],现已被广泛用于表征各种材料的非线性折射和非线性吸收特性。对于同时存在非线性折射和非线性吸收、特别是具有强的非线性吸收的材料,其闭孔 Z-扫描透射曲线通常有一个被抑制的峰和一个被增强的谷。采用 Guo 等^[7] 提出的从存在非线性吸收材料的闭孔 Z-扫描实验透射曲线中分离出纯非线性折射贡献的二次 Z-扫描方法,可以方便地确定材料的非线性折射和非线性吸收特性。

2 测量依据

在 Z-扫描实验中,采用高斯激光束,通过测量开(闭)孔透过率来确定样品的非线性吸收系数 β (非线性折射系数 γ)。在薄样品近似下,闭孔归一化透过率 T_{CA} 与小孔线性透过率 S 的关系为^[7]

$$T_{CA} = 1 + \frac{(1-S)^\mu \sin \xi}{S(1+x^2)} \Delta \Phi_0 - \frac{1-(1-S)^\mu \cos \xi}{S(1+x^2)} \Delta \Psi_0 \quad (1)$$

式中 $\Delta \Phi_0 = k \gamma I_0 L_{eff}$ 为由非线性折射引起的实相移, $\Delta \Psi_0 = \beta I_0 L_{eff}/2$ 为由非线性吸收引起的相位改变,其中 k 为真空中的波数, I_0 为入射激光束在轴峰值光强度, $L_{eff} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)]/\alpha_0$ 为样品的有效长度, L 为样品的实际长度, α_0 为线性吸收率。参数 $\mu = 2(x^2 + 3)/(x^2 + 9)$, $\xi = -4x \ln(1-S)/(x^2 + 9)$ 。 $x = z/z_0$ 为样品离开透镜焦平面的相对位置,其中 $z_0 = \pi r_0^2/\lambda$ 为聚焦高斯光束的瑞利长度, r_0 为聚焦高斯光束的束腰半径, λ 为真空中的光波长。

当 $\Delta \Psi_0 = 0$ 时,由(1)式得到纯非线性折射贡献的透过率理论公式

$$T_{CAref} = 1 + \frac{(1-S)^\mu \sin \xi}{S(1+x^2)} \Delta \Phi_0 \quad (2)$$

归一化透过率曲线的峰谷差值 $\Delta T_{PV} = T_p - T_v$ 与 $|\Delta \Phi_0|$ 的关系为^[7]

$$\Delta T_{PV} \approx 0.406 \left\{ 1 + \sum_{m=1}^6 a_m [1 - (1-S)^{2/3}]^m \right\} |\Delta \Phi_0| \quad (3)$$

式中, $a_1 = 0.407$, $a_2 = 0.146$, $a_3 = 0.484$, $a_4 = -0.386$, $a_5 = -0.042$, $a_6 = 0.37$ 。对于小孔 ($S \approx 0$) 的情况,式(3)的结论与参考文献[8]相符。为了从闭孔 Z-扫描归一化透过率曲线中得到纯非线性折射的贡献,Guo 等提出了二次 Z-扫描公式^[7]

$$T_{ref}(x) = \frac{T_{CA}(x)}{|T_{OA}(x)|^p} \quad (4)$$

式中 $p = S + 0.63(1-S)^2$, $T_{OA}(x)$ 为开孔归一化透过率。实验同时测出 $T_{CA}(x)$, $T_{OA}(x)$, 则可由式(1)~(4) 得到样品的非线性折射系数 γ 。

3 实验结果

Z-扫描实验中所采用的光源为调 Q Nd:YAG 抽运激光器发出的倍频532 nm 激光,脉冲重复频率为 10 Hz, 脉冲宽度 7 ns, 激光束的空间分布为近高斯型。激光束经过焦距为 25 cm 的凸透镜聚焦后, 束腰半径为 24 μm, 瑞利长度 $z_0 = 3.4$ mm。待测样品沿激光束传播方向 (z 轴) 在透镜焦点附近移动, 将入射光强 I_0 从 0.484 GW/cm² 增加到 5.66 GW/cm², 对 Pd(mpo)₂ 材料进行了不同 I_0 下的闭孔 ($S = 0.12$) 和开孔 Z-扫描实验, 得到多条闭孔和开孔 Z-扫描透射率曲线。实验时,每改变一次入射光强, 都用 CS₂ 材料作为参考 (γ 已知^[9]) 进行比较测量, 确定入射光强 I_0 的大小。

实验采用的配合物材料 Pd(mpo)₂ [分子式为 (C₁₀H₈N₂O₂PdS₂)] ,其合成过程在文献[10]中已报道,其中 mpo 是 Hmpo(2-巯基-N-氧化吡啶)去 H 后 O,S 与金属 Pd 反应形成四配位的近平面结构,图 1 给出了 Pd(mpo)₂ 的分子结构图。

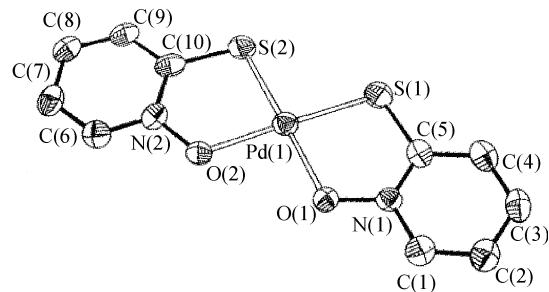


图 1 [Pd(mpo)₂] 的分子结构图

Fig. 1 Structure of [Pd(mpo)₂] with atom numbering scheme

用二甲基甲酰胺(DMF)溶剂稀释的 Pd(mpo)₂ 溶液(浓度为 0.75×10^{-4} mol/L)作为待测样品,盛于 1 mm 厚的石英样品池内 ($L = 1$ mm)。

在进行Z扫描实验前,测量了Pd(mpo)₂溶液的线性吸收光谱如图2,发现该样品对532 nm波长的可见光几乎没有明显的线性吸收。因样品浓度很低,故待测样品在532 nm波段附近的线性吸收率可近似

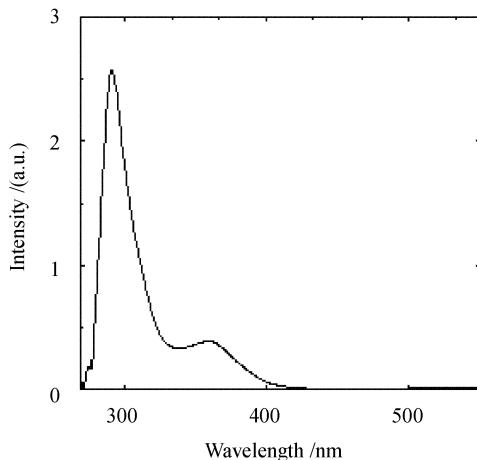


图2 浓度为 0.75×10^{-4} mol/L的Pd(mpo)₂溶液的吸收光谱

Fig. 2 Electronic absorption spectrum of the DMF solution of Pd(mpo)₂ with a 0.75×10^{-4} mol/L concentration

似等于二甲基甲酰苯胺溶剂的线性吸收率,即 α_0 为 0.576 cm^{-1} ^[11]。因此样品的有效长度应为: $L_{\text{eff}} \approx 0.972 \text{ mm}$ 。

首先测量了纯二甲基甲酰苯胺溶剂的非线性吸收和非线性折射系数,分别为 0.002 cm/GW 和 $0.002 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{GW}$ (均与光强无关)。然后分别采用不同入射光强对Pd(mpo)₂溶液进行了开孔、闭孔Z扫描实验,取出三种入射光强 I_0 (分别为 $1.03, 2.70, 4.58 \text{ GW/cm}^2$)下的归一化透过率曲线 $T_{\text{OA}}, T_{\text{CA}}$ 作为代表,分别绘于图3(a),(b)中。图3(a)描绘的曲线在焦点附近存在一个对称分布的谷,表明Pd(mpo)₂溶液存在正的非线性吸收。由透过率谷深 ΔT_V 和式 $\Delta T_V = \beta I_0 L_{\text{eff}}/2$ 可以得到 β 值。图3(b)描绘的曲线都有被抑制的峰和被加深的谷,表明Pd(mpo)₂溶液具有负的非线性折射特性(自散焦)。但峰-谷的不对称性说明材料存在非线性吸收效应。采用公式(4)得到三条 $T_{\text{ref}}(z)$ 曲线,如图3(c)所示。图3(c)描绘的曲线具有较对称的峰-谷结构,表明非线性吸收因素的影响已从 T_{CA} 中剔除。通过公式(3)及 $\Delta\Phi_0 = k\gamma I_0 L_{\text{eff}}$ 算出 γ 。

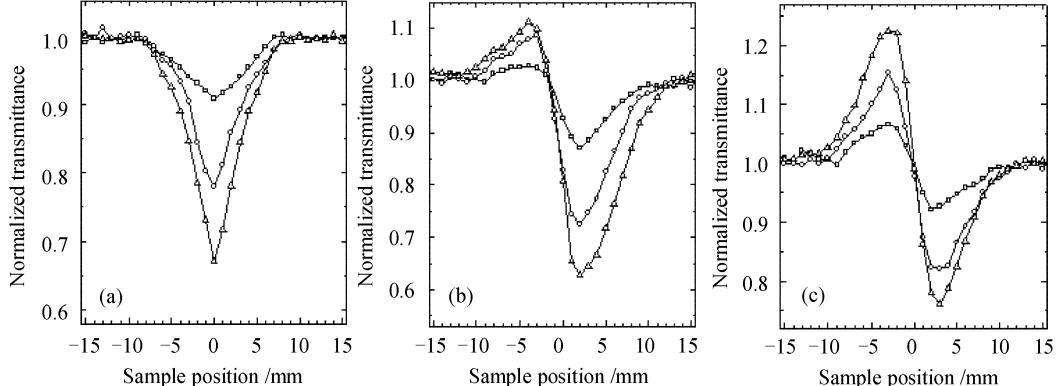


图3 Pd(mpo)₂溶液的开孔(a)和闭孔(b)Z扫描归一化透过率曲线;(c)源于纯非线性折射的归一化透过率曲线特性
(溶液浓度为 0.75×10^{-4} mol/L,入射光强 I_0 分别为 $1.03, 2.70, 4.58 \text{ GW/cm}^2$)

Fig. 3 (a) representative open-aperture; (b) representative close-aperture Z-scan normalized transmittance spectra in the DMF solution of Pd(mpo)₂ with a 0.75×10^{-4} mol/L concentration at three different $I_0 = 1.03, 2.70$ and 4.58 GW/cm^2 , respectively; (c) typical $T_{\text{ref}}(z)$ originating from the “pure” NLR

将Pd(mpo)₂溶液的 β, γ 与 I_0 的变化关系分别绘于图4(a),(b),发现 β, γ 的大小随 I_0 的增大而线性减少。因此 $\beta, |\gamma|$ 可分别用式: $\beta = \beta_0 + S_{\text{NLA}} I_0$ 和 $|\gamma| = |\gamma_0| + S_{\text{NLR}} I_0$ 进行线性拟合,当 $I_0 = 0$ 时 $\beta_0 = (1.916 \pm 0.016) \text{ cm/GW}$, $|\gamma_0| = (3.153 \pm 0.048) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{GW}$ 。直线的斜率分别为 $S_{\text{NLA}} = -(0.109 \pm 0.003) \text{ cm}^3/\text{GW}^2$ 和 $S_{\text{NLR}} = -(0.202 \pm 0.016) \text{ cm}^4/\text{GW}^2$ 。因为纯二甲基甲酰苯胺溶剂

的非线性吸收和非线性折射系数远远低于Pd(mpo)₂溶液的非线性吸收和非线性折射系数,所以可认为Pd(mpo)₂溶液的非线性吸收、非线性折射是由配合物Pd(mpo)₂分子贡献的。

4 讨论

因为Pd(mpo)₂在532 nm波长附近几乎没有

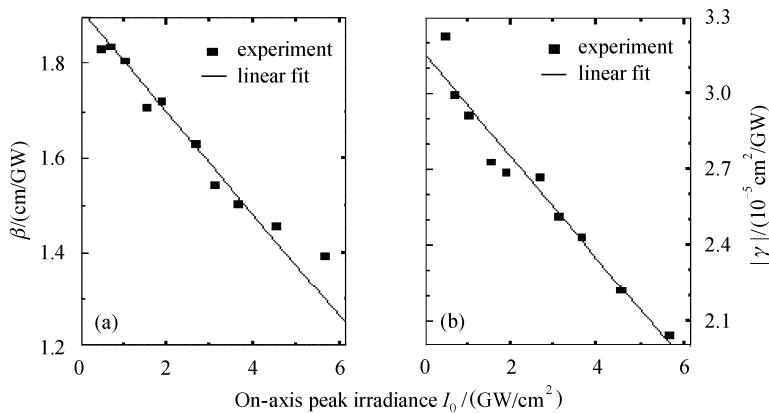
图 4 Pd(mpo)₂ 溶液(浓度为 $0.75 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)的非线性吸收系数 β (a) 和非线性折射系数 γ (b) 与光强 I_0 的变化关系

Fig. 4 Results of β (a) and γ (b) as a function of I_0 in the DMF solution of Pd(mpo)₂ with the $0.75 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ concentration, respectively

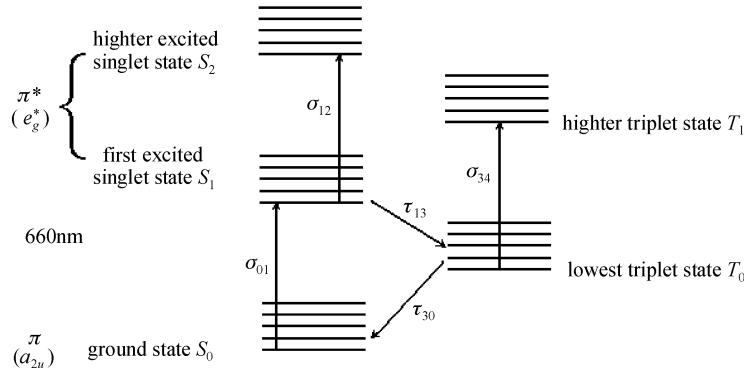
图 5 Pd(mpo)₂ 能级图

Fig. 5 Level model for Pd(mpo)₂

线性吸收,且在各种入射光强度下测得的开孔归一化透过率曲线都只有一个谷,谷的深度随入射光强 I_0 的增加而增大(透射率减小),非线性吸收系数 β 随 I_0 的增大而线性减少,故 Pd(mpo)₂ 的非线性吸收机制应该是从基态到激发态之间的双光子吸收引起的粒子数重新布居。为了解释这个问题,将 Pd(mpo)₂ 的能级图绘于图 5,当 532 nm 波长的激光照射到样品上时,Pd(mpo)₂ 中的部分粒子吸收两个光子从基态 S_0 跃迁到第一激发单态 S_1 ,处于第一激发单态 S_1 的粒子会弛豫一段时间,然后通过自发辐射、无发光跃迁或放大自发辐射部分粒子转移到能级较低的三重态,另一部分粒子可以再吸收光子跃迁到第二激发单态 S_2 。当激光照射强度增加时,处于基态 S_0 的粒子数逐渐减少,但不是全空,没有达到饱和吸收,从而导致非线性吸收系数 β 随入射光强度 I_0 的增加而变小。由双光子吸收引起的非线性吸收系数 β 可以表示为^[1]

$$\beta = \frac{(kK/n_0^2 \epsilon_0 c) \Delta N \Gamma}{(\omega_0 + 2\omega)^2 + \Gamma^2} \quad (5)$$

式中 $\Delta N = N_g - N_e$ 为处于基态(N_g)和激发态(N_e)的粒子数之差(包括第一激发单态 S_1 ,第二激发单态 S_2 ,三重态 T_0, T_1)的粒子数; ω_0 为从基态到激发态双光子吸收共振跃迁的中心频率; ω 为入射光的频率; Γ 为双光子吸收跃迁的谱线半宽度,即与基态和激发态相联系的双光子跃迁寿命相关的量; c 为真空中的光速; ϵ_0 为真空中的介电常数; K 为量子本征跃迁电偶极矩矩阵元。在低入射光强照射下,粒子数之差 ΔN 为常数,等于平衡态下粒子数之差 ΔN_0 ;此时的双光子吸收系数可表示为

$$\beta_0 = \frac{(kK/n_0^2 \epsilon_0 c) \Delta N_0 \Gamma}{(\omega_0 + 2\omega)^2 + \Gamma^2} = 1.92 \pm 0.02 \text{ cm/GW} \quad (6)$$

因此,在高入射光强照射下,随着 I_0 的增加,处于基态的粒子数逐渐减少,而处于激发态的粒子数逐渐增加;粒子数之差 ΔN 不再是一个常数,而是随 I_0 的

增加而逐渐减少。所以,实验结果就表现出 β 是随 I_0 线性减少的函数。 ΔN 和 β 可以分别写作

$$\Delta N = \Delta N_0 (1 - I_0 / I_s) \quad (7)$$

$$\beta = \beta_0 (1 - I_0 / I_s) \quad (8)$$

式中 I_s 为双光子吸收达到饱和时的入射光强。在图3(a)中直线的斜率 $S_{NLA} = -(0.109 \pm 0.003) \text{ cm}^3/\text{GW}^2$,求得 $I_s = (17.5 \pm 0.4) \text{ GW/cm}^2$ 。

另外,实验测出Pd(mpo)₂的非线性折射系数 γ 是负的,量值的绝对值随 I_0 的增大而线性减少。从已知的物理机制来看,分子取向或电致伸缩是透明和非共振介质中非线性折射的主要机制,但是这两种机制产生的 γ 均为正号,所以它们不是Pd(mpo)₂的非线性折射的主要物理机制。分子内部运动与拉曼跃迁展宽相联系,但是在单激光束照射情况下不存在拉曼共振跃迁,因此,分子内部运动也不是Pd(mpo)₂的非线性折射的主要物理机制。

事实上,Pd(mpo)₂非线性折射最合理的物理机制是近双光子共振吸收增强引起的折射变化,下述理由可以进一步说明这种解释的正确性:1)虽然Pd(mpo)₂在低入射光强照射下是透明的,在532 nm光波段没有单光子吸收跃迁,但是它存在强的近共振简并双光子吸收跃迁;2)非线性折射系数的绝对值 $|\gamma|$ 与双光子吸收系数 β 有相同的特性,即随 I_0 的增大而线性减少。因此,非线性折射系数 γ 能够被分为两部分

$$\gamma = \gamma^{\text{other}} + \gamma^{\text{TPA}} \quad (9)$$

其中 γ^{TPA} 为近共振双光子吸收跃迁加强引起的非线性折射系数的变化; γ^{other} 为其他机制引起的非线性折射系数的变化。与 β 类似, γ^{TPA} 可表示为^[11]

$$\gamma^{\text{TPA}} = \frac{(K/2n_0^2\epsilon_0c)\Delta N(\omega_0 - 2\omega)}{(\omega_0 - 2\omega)^2 + \Gamma^2} \quad (10)$$

在低光强照射下, γ^{TPA} 为

$$\gamma_0^{\text{TPA}} = \frac{(K/2n_0^2\epsilon_0c)\Delta N_0(\omega_0 - 2\omega)}{(\omega_0 - 2\omega)^2 + \Gamma^2} \quad (11)$$

因为 $\Delta N = \Delta N_0(1 - I_0 / I_s)$,所以 γ^{TPA} 可写成

$$\gamma^{\text{TPA}} = \gamma_0^{\text{TPA}}(1 - I_0 / I_s) \quad (12)$$

利用前面的计算结果: $\gamma_0 = -(3.15 \pm 0.05) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{GW}$, $S_{NLR} = -(0.20 \pm 0.02) \text{ cm}^4/\text{GW}^2$ 和 $I_s = 17.6 \pm 0.4 \text{ GW/cm}^2$,可以得到 $\gamma^{\text{other}} = 0.24 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{GW}$ 和 $\gamma_0^{\text{TPA}} = -3.39 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{GW}$ 。因为其他机制对Pd(mpo)₂非线性折射系数变化的贡献仅占近共振双光子吸收跃迁加强引起的非线性折射系数变化的7.04%,所以可以认为近共振双

光子吸收跃迁加强是引起Pd(mpo)₂非线性折射系数变化的主要机制。 γ^{other} 主要是三阶极化率的非共振部分的贡献。

Pd(mpo)₂的 γ^{TPA} 为负值是由于双光子吸收中心跃迁频率低于入射光的两倍频率,即入射光两倍频率 2ω 在双光子吸收中心跃迁频率 ω_0 的高频边($\omega_0 < 2\omega$)。

致谢 感谢南京大学固体微结构实验室提供实验条件和配位化学研究所提供样品。

参 考 文 献

- Liu Xiaodong, Guo Shengli, Hou Lantian et al.. Studies on some features of the closed-aperture Z-scan curves with Gaussian laser beam [J]. *Chinese J. Lasers*, 2001, **A28**(11): 985~987
- 刘晓东,郭胜利,侯蓝田等. 高斯激光束闭孔Z-扫描曲线特征研究[J]. 中国激光, 2001, **A28**(11): 985~987
- Guo Zhenning, Guo Hengqun, Wang Jiaxian et al.. Third-order optical nonlinearity of nc-Si:H thin films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2001, **A28**(5): 435~438
- 郭震宁,郭亨群,王家贤等. nc-Si:H薄膜的三阶非线性光学性质[J]. 中国激光, 2001, **A28**(5): 435~438
- Zang Weiping, Tian Jianguo, Liu Zhibo et al.. Analysis of Z-scan by series expansion [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(12): 1451~1455
- 臧维平,田建国,刘智波等. 利用级数展开的Z扫描理论分析[J]. 光学学报, 2003, **23**(12): 1451~1455
- Wang Xiuru, Yin Yanfeng, Wang Changshun et al.. The Z-scan study of azo disperse red polymer film [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(11): 1296~1299
- 王秀如,尹延锋,王长顺等. 偶氮分散红聚合物薄膜的Z扫描研究[J]. 光学学报, 2003, **23**(11): 1296~1299
- Feng Weigang, Xu Kunyuan, She Weilong et al.. Influence of scattering on Z-scan [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(1): 115~119
- 冯伟刚,许坤远,余卫龙等. 光散射对Z扫描的影响[J]. 中国激光, 2004, **31**(1): 115~119
- M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei et al.. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1990, **26**(4): 760~769
- Sheng-Li Guo, Jun Yan, Li Xu et al.. Second Z-scan in materials with nonlinear refraction and nonlinear absorption [J]. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 2002, **4**(7): 504~508
- Xiao-Dong Liu, Sheng-Li Guo, Hui-Tian Wang et al.. Theoretical study on the closed-aperture Z-scan curves in the materials with nonlinear refraction and strong nonlinear absorption [J]. *Opt. Commun.*, 2001, **197**: 431~437
- W. Zhao, P. Plaffy-Muhoray. Z-scan technique using top-hat beam [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(12): 1613~1615
- J. C. Shi, T. B. Wen, Y. Zheng et al.. Palladium complexes with simultaneous O:S coordination, syntheses, structures and characterization of complexes with 2-mercaptophenol or 2-mercaptopypyridine N-oxide [J]. *Polyhedron*, 1997, **16**(3): 369~375
- S.-L. Guo, L. Xu, H.-T. Wang et al.. Determination of optical nonlinearities in Cu(mpo)₂ by Z-scan technique [J]. *Optical Quantum Electron.*, 2003, **35**: 693~703