

对称型二烷氨基蒽醌的三阶非线性光学性质研究*

高建荣¹ 陈 兴¹ 程倡柏¹ 郑殷东² 吴剑钟²

1, 大连理工大学精细化工合成国家重点学科实验室, 大连 116012
2, 杭州大学中心实验室, 杭州 310028

摘 要 研究了对称型二烷氨基蒽醌的三阶非线性光学性质。通过三维简并四波混频实验对 11 种低浓度溶液样品的测试, 其三阶非线性极化率 $|X^{(3)}|$ 达 $1.8 \sim 3.4 \times 10^{-13}$ esu, 分子的三阶非线性超极化率 γ 达 $1.9 \sim 3.5 \times 10^{-31}$ esu。讨论了分子结构对三阶非线性光学性质的影响。

关键词 烷氨基蒽醌, 非线性光学, 四波混频。

具有离域 π 电子共轭体系的有机分子有很大的非线性光学系数和超快的非线性光学响应^[1, 2], 被认为是应用于光电子器件的较佳候选材料。醌化合物具有较强的分子内电荷迁移性, 其分子的基态偶极矩较小但由于光致极化而使得由基态至激发态间的跃迁偶极矩较大, 所以具有较高的分子三阶超极化率 γ 。在醌化合物结构中对醌羰基为吸电子基和吸氢体, 通过分子设计对称引入氨基、烷氨基等供电子基和供氢体会使较大平面结构的该类分子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 $X^{(3)}$ ^[3]。例如在 9, 10-蒽醌的 2, 6 位引入氨基后其 $X^{(3)}$ 值提高达 40 倍^[4]。本文根据分子设计合成了 11 种对称结构的 1, 5 和 2, 6-二烷氨基蒽醌化合物。采用三维简并四波混频实验方法^[5], 在 $1.064 \mu\text{m}$ 波长处对样品溶液的三阶光学非线性进行了研究。分析了结构与性能的关系。

1 样品、实验原理和方法

样品是由化学法精制得到的 1, 5-和 2, 6-二氨基蒽醌经固-液相转移催化 N-烷化合而成^[6]。合成产品经柱色谱分离(展开剂, 环己烷-乙酸乙酯= 9:2)得到不同晶状的纯品。所有样品经质谱、红外光谱和核磁共振氢谱进行了结构鉴定。样品的近红外、可见紫外吸收光谱(UV-3100 紫外可见近红外分光光度计测定)表明样品的最大吸收均位于 550 nm 以下处, 在 600 nm 以上直到 1000 nm 波段各样品的吸光度几乎为零, 即在 $1.064 \mu\text{m}$ 波长处几乎不存在吸收。图 1 为样品 8 的近红外、可见吸收光谱。表 1 为样品的质谱和吸收光谱数据。

* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1996-10-23; 收到修改稿日期: 1997-06-13

Table 1. Mass spectrum and absorption spectrum data of the samples

no.	R_1	R_2	M/Z	λ_{\max}/nm
1	1-NH ₂	5-NH ₂	238	488.0
2	1-NHCH ₃	5-NHCH ₃	266	530.2
3	1-NHC ₂ H ₅	5-NHC ₂ H ₅	294	523.8
4	1-NHC ₃ H ₇	5-NHC ₃ H ₇	322	520.0
5	1-NH(s-C ₄ H ₉)	5-NH(s-C ₄ H ₉)	350	511.0
6	1-NH(n-C ₄ H ₉)	5-NH(n-C ₄ H ₉)	350	522.4
7	2-NH ₂	6-NH ₂	238	402.0
8	2-N(CH ₃) ₂	6-N(CH ₃) ₂	294	429.6
9	2-N(C ₂ H ₅) ₂	6-N(C ₂ H ₅) ₂	350	434.6
10	2-N(C ₃ H ₇) ₂	6-N(C ₃ H ₇) ₂	406	445.0
11	2-N(n-C ₄ H ₉) ₂	6-N(n-C ₄ H ₉) ₂	462	446.0

图 2 为三维简并四波混频(3D DFWM)实验光路示意,所用的激光器为 Quanta-Ray DCR-3 型 Nd:YAG 脉冲激光,波长 1.064 μm ,脉宽 8 ns,脉冲频率可在 0~10 Hz 间任意调节;输出光束(直径约为 10 mm)垂直入射到一开有三个小孔的挡板上,小孔直径约 1.0 mm,分别位于 x 、 $-x$ 、 $-y$ 轴上,离开光束中心的距离均为 2.2 mm;形成的三束等频率的平行光束;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 0.2 mm)。三束光波中 E_1 、 E_2 为泵浦波, E_3 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等频率的相位匹配条件,是三阶非线性项的贡献。用纯 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。

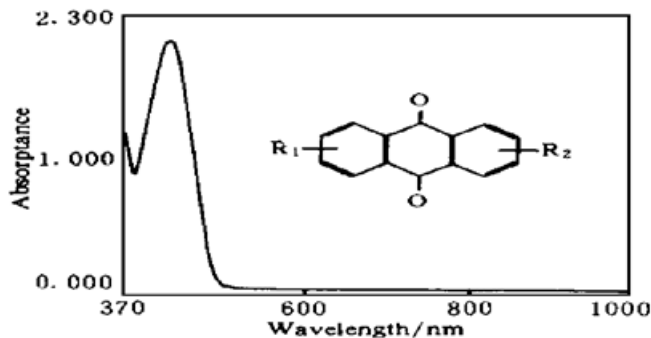


Fig. 1 Absorption spectrum of sample 8 and molecular structure

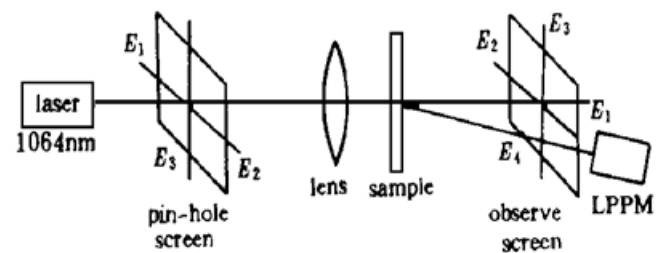


Fig. 2 Experimental setup of 3D DFWM

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^[7]:

$$I_4 = B^2 (|\chi^{(3)}|^2 / n^4 \alpha^2) (I_{10} I_{20} I_{30}) [1 - \exp(-\alpha d)]^2 \exp(-\alpha d) \quad (1)$$

式中 $B = 3\mu\omega/2$, $\alpha = \mu_0\sigma\omega/kz$ 。由(1)式在已知入射光强、样品池厚度 d (5 mm)、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 $\chi^{(3)}$:

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

实验采用同一条件下的相对测量比较方法,即将样品溶液与参比样品的信号强度进行比较以确定样品的 $\chi_s^{(3)}$ 和 γ_s 为^[8]:

$$|\chi_s^{(3)}| = (n_s/n_R)^2 (I_{4s}/I_{4R})^{1/2} |\chi_R^{(3)}|, \quad \gamma_s = \chi_s^{(3)}/Nf^4 \quad (3)$$

其中 N 为样品的分子数密度, $N = N_A C$, N_A 为阿伏伽德罗常数。 $f = (n^2 + 2)/3$ 为局域场修正因子。实验采用的样品溶液浓度 C 为 5×10^{-4} M, 溶剂为 N, N-二甲基甲酰胺(DMF), 其折射率由 WYA-S 数字式阿贝折射仪测定。参比样品取非吸收的二硫化碳, 其 n_R 为 1.63, $\chi_R^{(3)}$ 值为 5.14×10^{-13} esu^[9]。

2 结果与讨论

实验中通过变化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 。结果表明, 在弱泵浦光强情形下, 共轭光强 I_4 随入射光强 I_{30} 的增大而增大。图 3 所示为样品 10 和 6 的 E_4 光强 I_4 与三束入射光强之积 $I_0 (= I_{10} I_{20} I_{30})$ 变化的实验曲线, 信号光强 I_4 与三束输入光强之积 I_0 成正比, 此结果与(1)式的理论相符, 说明信号来自三阶非线性光学效应。

实验中所取的入射光强 I_{30} 为 2.3~3.5 μ J(由 LE-3B460-1A 型激光功率计测定)。根据实验测得的样品溶液的折射率 n_s 和共轭光强 I_{4s} 以及参比样品 CS_2 的共轭光强 I_{4R} 数据, 由(3)式计算得样品溶液的 $\chi^{(3)}$ 和分子三阶超极化率 γ_s 列于表 2 中。

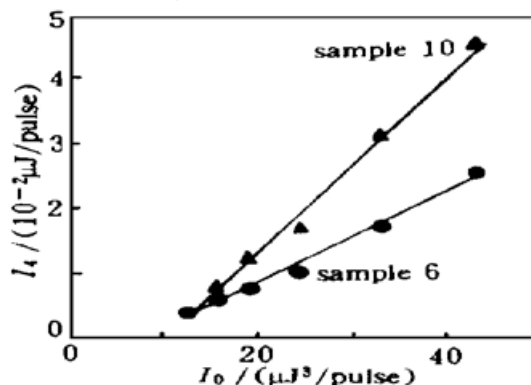


Fig. 3 Dependence of the phase conjugate wave's intensity versus the product of incident intensities. \blacktriangle sample 10, \bullet sample 6

Table 2. The third-order optical susceptibility $\chi^{(3)}$ and hyperpolarizability γ_s of the samples

no.	n_s	$\chi^{(3)} / 10^{-13}$ esu	$\gamma_s / 10^{-31}$ esu	no.	n_s	$\chi^{(3)} / 10^{-13}$ esu	$\gamma_s / 10^{-31}$ esu
1	1.4224	1.86	1.91	7	1.4272	2.00	2.02
2	1.4232	2.09	2.14	8	1.4268	2.09	2.12
3	1.4268	2.10	2.13	9	1.4288	2.17	2.19
4	1.4278	2.06	2.09	10	1.4279	3.32	3.36
5	1.4282	2.24	2.26	11	1.4276	3.44	3.49
6	1.4286	2.45	2.47				

根据有机材料三阶非线性光学性能的双能级模型^[10], 在远离共振区域, 分子的三阶超极化率 γ 为:

$$\gamma \propto \mu_{01}^2 [\mu_{01}^2 - (\Delta\mu)^2] \quad (4)$$

式中 μ_{01} 为基态与激发态之间的跃迁偶极矩, $\Delta\mu = \mu_{11} - \mu_{00}$ 为激发态与基态的偶极矩之差。实验结果表明, 由于烷氨基蒽醌分子具有中间吸电子基(A)和两端供电子基(D)对称性排列(DAD)的大 π 共轭结构, 使得分子的激发态与基态间的偶极矩之差较小而呈现较大的 γ_s 值。2,6-二烷氨基蒽醌较之 1,5-二烷氨基蒽醌在结构上由于供电子基处于共轭环的 β 位而增长了其拟一维 π 共轭系, 减小了能隙, 其 $\Delta\mu$ 较小所以 γ_s 值较高。在供电子基 D 方面, 随着烷氨基上烷基碳链的增长, 其供电子诱导效应增强。另外, 由于在 2, 6 位的氨基上引入了两个烷基进一步增强了供电子诱导效应, 这些均使得分子内的跃迁偶极矩 μ_{01} 增大, 所以样品 10、11 显示较大的 γ_s 值。但从结果数据看, 烷基取代基的影响并没有从量级上提高 $\chi^{(3)}$ 、 γ_s 值, 这正说明大的 π 共轭系母体结构是决定分子三阶非线性超极化率的关键因素。从材料的应用性能看, 烷基的引入可明显改善基熔点、溶解性和稳定性等, 提高材料的应用加工性能。

由表 2 可知, 二烷氨基蒽醌低浓度样品溶液的 $\chi^{(3)}$ 值达 $1.8 \sim 3.4 \times 10^{-13}$ esu, γ_s 值达 $1.9 \sim 3.5 \times 10^{-31}$ esu, 由于样品在 $1.064 \mu\text{m}$ 处无吸收, 因此测得的 $\chi^{(3)}$ 、 $\gamma_s^{(3)}$ 为非共振值, 无共振增强效应。这对于有机低分子在红外区域($\lambda = 1.064 \mu\text{m}$)的非共振 $\chi^{(3)}$ 值来说已是较高的数值。表明该类材料具有一定的应用前景。

参 考 文 献

- [1] P. N. Prasad, D. R. Ulrich, *Nonlinear Optical and Electroactive Polymers*. New York, Plenum, 1988
- [2] J. Meassier, F. Kajzar, P. Prasad, *Organic Molecules for Nonlinear Optical and Photonics*. Dordrecht: Kluwer Academic, 1990
- [3] Masaru Matsuoka, Three dimensional molecular stacking of dye chromophores by interlayer π - π interactions. *The Proceedings of 1995 International Symposium of Fine Chemicals*. Dalian, China : 274~ 276
- [4] Mizoguchi Akira, Organic Nonlinear Optical Material with Good THG. *Jpn Patent*, 194520, 1991 : 5
- [5] Yang Lina, R. Dorsinville, Q. Z. Wang, Third-order optical nonlinearity in poly condensed thiophene-based polymers and polysilane polymers. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1989, **6**(4) : 753~ 756
- [6] K. U. Ramrao, C. A. Ramkumar, N. A. Anant, Phase transfer catalysed N-monoalkylation of amino anthraquinones. *Synthetic Communication*, 1991, **21**(10) : 1129~ 1135
- [7] Du Weichong, Zhang Xianmin, Chen Kangsheng, Multiple forward phase conjugate waves by DFWM in LB films with BOXCARs geometry. *Opt. Commun.*, 1991, **86**(5) : 428~ 430
- [8] Du Weichong, Zhang Xianmin, Chen Kangsheng, Third-order nonlinearity of absorbing dye LB films. *Thin Solid Film*, 1993, **232**(2) : 237~ 244
- [9] M. J. Weber, D. Milam, W. L. Smith, Nonlinear refractive index of glasses and crystals. *Opt. Engng.*, 1987, **17** : 463~ 469
- [10] M. G. Kuzyk, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1990, **214** : 3

Study on the Third-Order Nonlinear Optical Properties of Symmetric Alkylamino Anthraquinone

Gao Jianrong¹ Chen Xing¹ Cheng Lubai¹
Zheng Yindong² Wu Jianzhong²

1, State Key Lab. of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012
2, Central Lab., Hangzhou University, Hangzhou 310028

(Received 23 October 1996; revised 13 June 1997)

Abstract Third-order nonlinear optical properties of symmetric alkylamino anthraquinones were studied with three-dimensional degenerate four-wave mixing. The third-order nonlinear optical susceptibilities $|\chi^{(3)}|$ and the third-order hyperpolarizabilities γ of 11 alkylamino anthraquinones in the solution of DMF were measured to be $1.8 \sim 3.4 \times 10^{-13}$ esu and $1.9 \sim 3.5 \times 10^{-31}$ esu respectively. The influence of the molecular structure upon the third-order nonlinear properties of the materials was analyzed.

Key words alkylamino anthraquinone, nonlinear optics, four wave mixing.