

文章编号: 0253-2239(2001)02-218-04

表面修饰的 Ag_2S 纳米微粒的光学非线性特性*

王 刚 崔一平* *

(东南大学电子工程系, 南京 210096)

张 宇 汪 昕 傅德刚 陆祖宏

(东南大学分子与生物分子电子学实验室, 南京 210096)

摘要: 用胶体法制备了表面分别修饰六偏磷酸钠(HMP)和 2,2'-联吡啶(BPy)的 Ag_2S 纳米微粒。通过背向简并四波混频实验装置对它们在单光子非共振区域的三阶光学非线性进行了实验研究,分别测量了两种 Ag_2S 纳米微粒在它们超滤液中三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 随浓度的变化,并拟合得到了两种纳米微粒的三阶非线性极化率。实验结果表明,双光子共振增强是实验中非线性极化的主要过程,同时实验结果也表明了局域场效应对单光子非共振三阶非线性极化率的增强作用。

关键词: 简并四波混频; 三阶非线性极化率; 纳米微粒; 非共振非线性; 双光子吸收; 局域场效应

中图分类号: O437: TN204 文献标识码: A

1 引 言

自 1983 年美国 Hughes 研究所的 Jain 和 Lind 在市售掺杂 $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ 半导体微晶的光学滤波玻璃上观测到很高的三阶非线性效应以来^[1], 半导体纳米微粒以其大的三阶非线性极化率和极快的三阶非线性响应速度引起了人们广泛的兴趣, 纳米微粒作为可能应用的新型光电子材料而倍受瞩目^[2~5]。通过研究表明: 纳米微粒中电子与表面声子的共振增强、电子的带内迁移、带间跃迁以及电子的热运动是纳米颗粒三阶非线性响应的主要来源^[5]。

由于纳米微粒具有大的表面比, 因此它对外界的环境十分敏感, 从而可以通过设计超微粒表面修饰分子, 改变微粒周围的环境来适应不同的需要。表面修饰对纳米微粒的影响已有报道^[6], 但他们基本上是在共振区域进行实验研究。因为在共振区域有较强的线性吸收, 由此带来的信号损失、热效应及非线性响应速度减慢等负面影响也不可避免, 所以在实际应用中有很大局限性。

本文利用背向简并四波混频技术, 在 590 nm 处, 实验研究了表面分别修饰六偏磷酸钠(HMP)和 2,2'-联吡啶(BPy)的 Ag_2S 纳米微粒水溶胶的三阶

光学非线性特性。

2 实 验

2.1 Ag_2S 纳米微粒的制备

Ag_2S 纳米微粒水溶胶样品采用胶体法制备, 取 $[\text{Ag}^+]/[\text{S}^{2-}] = 2.5$ 。先配制含 Ag^+ 的水溶液: 分别称取 1 mmol 的 AgNO_3 和 2,2'-联吡啶(BPy)粉末, 溶于 1000 ml 水中, 搅拌 90 分钟, 至透明均匀。再配制含 S^{2-} 的水溶液: 称取 0.4 mmol 的 Na_2S 溶解在 400 ml 水中, 搅拌至透明均匀。然后将 S^{2-} 的水溶液在搅拌下缓慢滴入含 Ag^+ 的水溶液中, 制成褐色透明的 Ag_2S 水溶胶。该溶胶静置暗处一周, 无明显变化。制备表面修饰六偏磷酸钠(HMP)的 Ag_2S 纳米微粒水溶液的方法与上面的相同, 只是将 1 mmol BPy 替换为 1 mmol HMP, 溶液亦呈褐色透明。两种纳米微粒水溶胶在暗处静置半年后, 无聚集现象出现, 说明纳米颗粒溶液较稳定, 表面包覆完好。

两种纳米微粒的透射电子显微镜(TEM)照片表明两种微粒的尺寸均为 15 nm 左右, 一致性较好。吸收光谱在日本岛津(Shimadzu)UV-2100 型分光光度计上测定, 测量时均分别采用两种纳米微粒水溶液的超滤液作参比。

2.2 非线性光学实验

Ag_2S 纳米微粒的两种水溶胶样品的三阶非线性

* 国家自然科学基金(69771016)资助项目。

* * 通讯联系人。

收稿日期: 2000-03-13; 收到修改稿日期: 2000-05-29

性光学特性是采用背向简并四波混频进行实验测量的。首先用调 Q Nd:YAG 激光器(Surelite II 型)产生 1.06 μm 激光,经 KDP 倍频晶体后,输出 532 nm 光,由它抽运染料激光器(Contium ND 6000 型),产生波长为 590 nm、脉冲半宽度为 6 ns、重复频率为 5 Hz 的激光脉冲。染料激光器所用的染料为 RhG610。背向简并四波混频的实验配置以前有详细描述^[7],本实验中对撞的前向光与背向光光强近似相等,功率密度约为 300 MW/cm²,斜入射的探测光光强约为前向光光强的 7%,探测光与前向光的夹角约为 3°。光斑直径约为 0.8 mm,样品池选用厚度为 10 mm 的石英比色皿。共轭信号光用快速光电二极管(GT101 型)探测后,接入 boxcar(EG & G4420 型)经 256 次平均后得到。

3 结果与讨论

图 1 是浓度为 0.29 mM 时,表面修饰 BPy(样品 1)和 HMP(样品 2)的 Ag₂S 纳米微粒水溶胶的吸收光谱。从图中可以看出,两种纳米微粒水溶胶的吸收强度都随波长的变短而上升,它们的吸收截止波长皆为 585 nm,说明两种表面修饰的纳米微粒有相似的能级结构。而表面修饰 BPy 的 Ag₂S 纳米微粒具有较大的吸收强度。

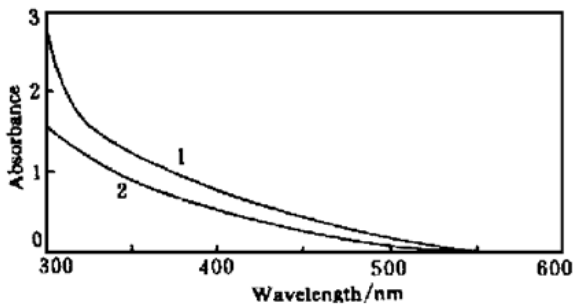


Fig. 1 UV-visible absorption spectra for Ag₂S hydrosol capped with BPy and HMP. The concentration for each sample is 0.29 mM and the quartz cell thickness is 1 cm. Curve 1 represents the Ag₂S hydrosol capped with BPy. Curve 2 represents the Ag₂S hydrosol capped with HMP

背向简并四波混频是测量材料三阶非线性极化率的有效方法。在小信号近似的条件下,由背向简并四波混频理论可知,样品的三阶非线性极化率与共轭信号光强的关系为^[8]:

$$I_{\text{signal}} = \left| \frac{4\pi\omega l X^{(3)}}{n^2} \right|^2 I_f I_b I_p, \quad (1)$$

式中, n 为样品的线性折射率, ω 为入射光角频率, l 为三束光的作用长度, I_f 、 I_b 、 I_p 分别为前向光、背向

光和探测光光强。采用 CS₂ 作为参考样品,其 $\chi^{(3)}$ 为 2.3×10^{-13} esu^[9]。待测样品溶液的有效光学三阶非线性极化率可表示为^[8]:

$$\chi_s^{(3)} = \chi_r^{(3)} \left[\frac{n_s}{n_r} \right]^2 \sqrt{\frac{I_s l_r}{I_r l_s}}, \quad (2)$$

式中,下标 s 和 r 分别代表被测样品和参照物, I 为共轭光强。实验中两种纳米微粒水溶液的三阶非线性极化率都利用上式得出。

同时,为了更好地对两种 Ag₂S 纳米微粒进行比较,我们用内参法求得它们的三阶非线性极化系数。图 2 显示了两种 Ag₂S 纳米微粒分别在它们的超滤液中, $\chi^{(3)}$ 随浓度变化的对应关系。

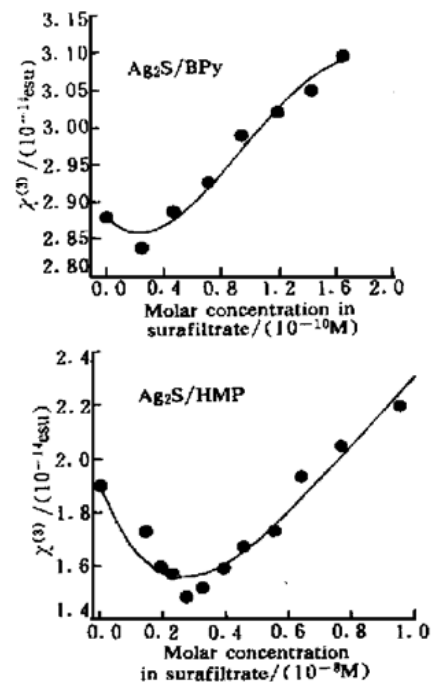


Fig. 2 The concentration dependence of $\chi^{(3)}$ for the Ag₂S hydrosol

图中出现了一个低谷,低谷的出现可以解释为溶质的三阶极化率的实部和溶剂的三阶极化率的实部具有相反的符号^[10]。但是,若两者的三阶极化率均为实数,那么在某一浓度下,溶液的四波混频信号应该消失,而图 2 中曲线最低点并非为零,所以可以假设两种 Ag₂S 微粒的三阶极化系数为复数,也就是说四波混频是有双光子共振增强效应的。同时因为实验时样品的浓度很低,可以认为微粒之间没有相互作用,那么微粒的三阶非线性极化率可表示为^[10]:

$$\chi^{(3)} = L^4 \sqrt{(N_1 \gamma_{1+} + N_2 \gamma_{2R})^2 + (N_2 \gamma_{2I})^2} \cdot F, \quad (3)$$

式中, N_1 、 N_2 分别代表单位体积中超滤液分子和纳

米微粒的个数, L 为局域场修正因子, 其洛伦兹形式为 $[(n^2 + 2)/3]$, n 为样品溶液的折射率, χ_1 表示超滤液分子的三阶极化系数, χ_{2R} 、 χ_{2I} 分别代表纳米微粒的三阶极化系数的实部和虚部, F 为双光子吸收造成的光强变化的修正因子, 其形式为^[10]:

$$F = \frac{\beta l}{\ln(1 + \beta l)}, \quad (4)$$

式中, β 为溶液的双光子吸收系数, l 为三束光相互作用的长度。利用(3)式对图2中不同浓度的待测样品三阶非线性极化率进行最小二乘拟合, 理论拟合曲线如图中实线所示。相应的拟合结果为:

表面修饰 BPy 的 Ag₂S 微粒的三阶极化系数为:

$$\begin{aligned} \chi_{2R} &= -0.25 \times 10^{-25} \text{ esu}, \\ \chi_{2I} &= 1.2 \times 10^{-25} \text{ esu}; \end{aligned}$$

表面修饰 HMP 的 Ag₂S 微粒的三阶极化系数为:

$$\begin{aligned} \chi_{2R} &= -0.75 \times 10^{-27} \text{ esu}, \\ \chi_{2I} &= 2.7 \times 10^{-27} \text{ esu}. \end{aligned}$$

若每个 Ag₂S 纳米微粒由 30000 个 Ag₂S 分子组成, Ag₂S 分子的三阶极化系数可分别达到

$$\begin{aligned} \chi_{2R} &= -1.6 \times 10^{-33} \text{ esu}, \\ \chi_{2I} &= 7.7 \times 10^{-33} \text{ esu} \\ &\quad (\text{Ag}_2\text{S}/\text{BPy}); \\ \chi_{2R} &= -4.9 \times 10^{-35} \text{ esu}, \\ \chi_{2I} &= 1.8 \times 10^{-34} \text{ esu} \\ &\quad (\text{Ag}_2\text{S}/\text{HMP}). \end{aligned}$$

从拟合的结果可以看出, 两种 Ag₂S 纳米水溶胶在四波混频实验中, 均表明有双光子共振增强效应。我们还注意到, 在实验波长 590 nm 处, 两个样品的线性吸收可以忽略不计, 说明通过单光子吸收形成粒子数光栅过程和激子增强效应对三阶非线性极化过程的贡献可以忽略^[11], 而它们又具有与四波参量过程相对应的较大的实部, 我们认为此时 Ag₂S 微粒高的三阶非线性可能来自于局域场增强效应。当 Ag₂S 微粒分散在溶液中时, 在 Ag₂S 微粒表面存在折射率的突变, 当光入射时, 在边界条件的限制下, 光场的波面被扭曲, 成为微粒表面电场的一部分。因为 $n_{\text{BPy}} = 1.62$ 大于 $n_{\text{HMP}} = 1.48$, 所以 Ag⁺ 与 BPy 间的电场强度因光场波面畸变而产生的增强较大, 因此 Ag₂S 微粒在 BPy 修饰时表现出较大的三阶非线性极化率。Messinger 等人^[12]引入了描述这种畸变的因子 Q_{NF} , Wang^[13]也对 Q_{NF} 进行了理

论和实验研究。遗憾的是, 定量计算 Q_{NF} 往往与实验结果存在差异, 这主要是因为计算 Q_{NF} 时的模型是由连续介质中单个无体积的微粒得到的^[13]。在我们的实验中得出, $Q_{\text{NF}}^{\text{BPy}}/Q_{\text{NF}}^{\text{HMP}}$ 约为 9, 这个结果也是在正常的范围之内。我们相信, 局域场效应同时对双光子吸收过程也有增强作用。

从实验结果可以看出, 通过表面修饰 BPy 和 HMP 分子可以获得稳定的 Ag₂S 纳米微粒。选择具有较大折射率修饰分子, 可以通过局域场作用有效地提高纳米微粒材料的非共振三阶非线性极化率。

参 考 文 献

- [1] Jain R K, Lind R C. Degenerate four-wave mixing in semiconductor doped glasses. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1983, **73**(5): 647~ 653
- [2] Kayanuma Y. Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape. *Phys. Rev. (B)*, 1988, **38**(14): 9797~ 9805
- [3] Ekimov A I, Hache F, Schanne-Klein M C *et al.*. Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurement on CdSe quantum dots: Assignment of the first electronic transitions. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1993, **10**(1): 100~ 107
- [4] Olbright G R, Peyghambarian N, Koch S W *et al.*. Optical nonlinearities of glasses doped with semiconductor microcrystallites. *Opt. Lett.*, 1987, **12**(6): 413~ 415
- [5] Li Yang, Becker K, Magruder R H *et al.*. Size dependence of the third-order susceptibility of copper nanoclusters investigated by four-wave mixing. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1994, **11**(3): 457~ 461
- [6] Cotter D, Burt M G, Manning R J. Below-band-gap third-order optical nonlinearity of nanometer-size semiconductor crystallites. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68**(8): 1200~ 1203
- [7] Huang Houjin, Gu Gang, Yang Shihe *et al.*. Third-order nonlinear optical response of fullerenes as a function of the carbon cage size (C₆₀ to C₉₆) at 0.532 μm. *J. Phys. Chem. (B)*, 1998, **102**(1): 61~ 66
- [8] Bredas J L, Adant C, Tackx P *et al.*. Third-order nonlinear optical response. *Chem. Rev.*, 1994, **94**(1): 243~ 278
- [9] Meredith G R, Buchalter B, Hanzlik C. Third-order susceptibility determination by third harmonic generation. *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**(3): 1543~ 1549
- [10] Zhao Mingtang, Cui Yiping, Samoc M *et al.*. Influence of two-photon absorption on third-order nonlinear optical processes as studied by degenerate four-wave mixing: The study of soluble didecyloxy substituted polyphenyls. *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**(6): 3991~ 4001
- [11] Wang Y. Nonlinear optical properties of nanometer-sized semiconductor clusters. *Acc. Chem. Res.*, 1991, **24**(5): 133~ 139
- [12] Messinger B J, von Raben K U, Chang R K *et al.*. Local

fields at the surface of noble-metal microspheres. *Phys. Rev. (B)*, 1981, **25**(2): 649~ 657

[13] Wang Y. Local field effect in small semiconductor clusters

and particles. *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**(3): 1119~ 1124

Third-Order Nonlinearities of Ag₂S Nanoparticles Capped with 2, 2'-Bipyridine and Hexametaphosphate

Wang Gang Cui Yiping

(*Department of Electronic Engineering, Southeast University, Nanjing 210096*)

Zhang Yu Wang Xin Fu Degang Lu Zhuhong

(*National Laboratory of Molecular and Biomolecular Electronics, Southeast University, Nanjing 210096*)

(Received 13 March 2000; revised 29 May 2000)

Abstract: Two kinds of Ag₂S nanoparticles with different surface-capping molecules (2, 2'-bipyridine and hexametaphosphate) were prepared by colloidal chemical method. Their third-order nonlinear optical properties have been studied in non-resonance region of one photon via degenerate four-wave mixing in phase conjugation geometry. The results show that two-photon resonant process greatly contributes to the third-order nonlinearities of Ag₂S nanoparticles. It is also found that the third-order susceptibilities $\chi^{(3)}$ are intensively subjected to the surface-capping molecules. This phenomenon is interpreted in terms of local field enhancement effect related to refractive index of the media around nanoparticles.

Key words: degenerate four-wave mixing; third-order nonlinearity; Nanoparticles nonresonant nonlinearity; two photons absorption; local field effect