

文章编号: 0253-2239(2001)05-0541-04

团簇 $WOS_3Cu_3I(2-MePy)_3$ 激发态非线性光学性质

方光宇¹⁾ 宋瑛林¹⁾ 王玉晓¹⁾ 张学如¹⁾ 忻新泉²⁾ 张 驰²⁾ 李淳飞¹⁾

(1), 哈尔滨工业大学应用物理系, 哈尔滨 150001
(2), 南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 用 Z 扫描方法测量了团簇 $WOS_3Cu_3I(2-MePy)_3$ 对 532 nm、8 ns 激光脉冲的非线性光学响应曲线。以速率方程为基础对实验结果进行拟合, 理论计算和实验结果符合得很好。应用激发态折射理论研究了非线性折射率系数的符号变化和折射度比值 K_r 的关系, $K_r > 1$ 时非线性折射率系数为正, $K_r < 1$ 时折射率系数为负。

关键词: 非线性光学; 激发态非线性; 团簇; Z 扫描; 速率方程; 速率方程

中图分类号: O437 文献标识码: A

1 引 言

Z 扫描是测量材料光学非线性的一种方便而有效的方法^[1]。一个光学非线性的样品, 在一聚焦光束光路上的不同位置光强不一样, 对入射光的作用也不同。总能量透过率和远场近轴透过率变化曲线分别反映了非线性吸收和折射的大小。然而各能级分子对吸收和折射都有贡献。材料对光场的响应该用速率方程来描述, 吸收系数和折射率一般不能用光强的解析式表示。本文应用稳态理论研究了金属团簇的激发态非线性光学性质。

团簇是继有机化合物、有机金属、富勒烯等之后出现的一类新型非线性光学材料。它们在生物学和催化方面的价值已早为人们所知。近几年的研究发现, 很多团簇具有较强饱和吸收, 有的光限幅阈值在 532 nm 波段比优秀的光限幅材料 C_{60} 还要低^[2]。这样, 人们对团簇非线性光学性质的研究兴趣大大增加了。研究中发现团簇的非线性多种多样, 产生机制也各不相同^[2-6], 在光限幅光通讯等方面有潜在的应用价值。本文研究一种立方 Cu-W-S 团簇 $WOS_3Cu_3I(2-MePy)_3$ 的非线性吸收和折射等光学性质。

2 实 验

实验装置如图 1 所示, 光源为调 Q 倍频 ns/ps 的 Nd:YAG 脉冲激光系统(Continuum 公司), 脉冲波长为 532 nm, 重复频率为 10 Hz, 脉宽为 8 ns。激

光脉冲经衰减片 A 后用焦距 $f = 12$ cm 的透镜 L 聚焦, 焦点半径为 $16 \mu\text{m}$ ($1/e^2$ 位置)。在焦点后方 40 cm 处放置直径为 2 mm 的小孔。小孔前的分束片将透过样品的光束分成两束, 一束进入探测器 D_1 , 用来检测总的吸收情况的变化。另一束由小孔进入探测器 D_2 , 它的强度变化是非线性吸收和折射的综合效应。

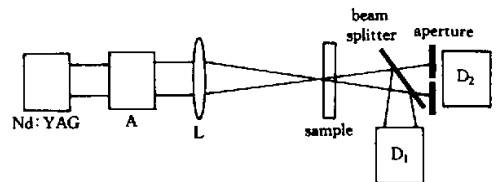


Fig. 1 Experimental setup

$WOS_3Cu_3I(2-MePy)_3$ 由南京大学提供, 其分子结构如图 2 所示。材料溶于溶剂 DMF 中, 浓度为 7.1×10^{-4} mol/L。样品盛在厚度为 2 mm 的比色皿里, 它的弱光透过率为 90% (532 nm)。因为溶液非

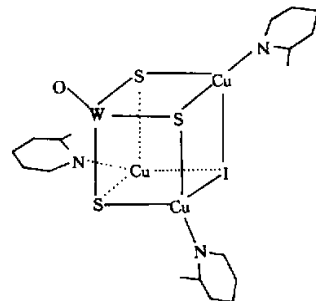


Fig. 2 Molecular structure of $WOS_3Cu_3(2-MePy)_3$

收稿日期: 1999-09-20; 收到修改稿日期: 2000-03-10

线性吸收比较明显,为方便起见,这里采用复数表示材料的折射率,溶液线性复折射率 $n_1 = 1.4305 + 2.230 \times 10^{-6} i$ 。实验结果如图 3~图 5 中的实心小正方形所示。图 3 为样品移动过程中 D_1 探测器探测到的透射光能量的变化情况 $T_1(z)$,可以看到样品具有明显的非线性吸收。图 4 为 D_2 探测器探测到透过小孔的光能随样品位置的变化 $T_a(z)$ 。图 5 为两者的比值 $T_a(z)/T_1(z)$ 的归一化曲线,它体现了材料的非线性折射的符号并主要受折射的影响。

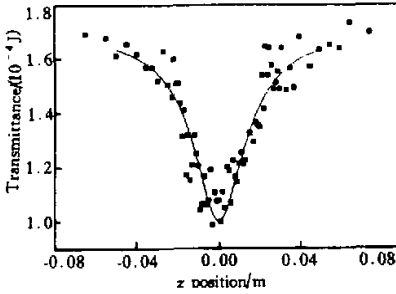


Fig. 3 Z-scan curve of pure absorption

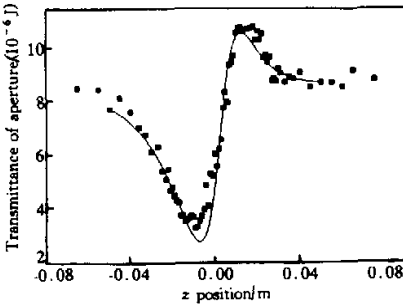


Fig. 4 Transmittance curve of aperture

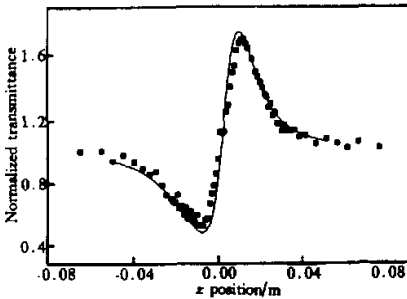


Fig. 5 Normalized curve of the transmittance of aperture

3 理论分析

对于二能级分子,表示各能级分子数动态变化的速率方程组为^[7]:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= -\frac{I(t)\sigma_1}{h\nu}N_1 + \frac{1}{\tau_2}N_2, \\ N &= N_1 + N_2. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

溶液中光强的传播方程为:

$$\left. \begin{aligned} dI/dz &= -\alpha I, \\ \alpha &= \alpha_0 + N_1\sigma_1 + N_2\sigma_2. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

相位变化率为:

$$\left. \begin{aligned} d\phi/dz &= k\beta, \\ \beta &= \beta_0 + N_1\eta_1 + N_2\eta_2. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

其中 α_0, β_0 分别为溶剂的吸收系数和折射率, η_1, η_2 分别为基态和激发态的折射度。

在稳态情况下,粒子数处于动态平衡,得 α, β 的表达式为:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{1 + K_a(I/I_s)}{1 + I/I_s} \sigma_1 N, \quad (4a)$$

$$\beta = \beta_0 + \frac{1 + K_r(I/I_s)}{1 + I/I_s} \eta_1 N. \quad (4b)$$

(4a)式和(4b)式就是速率方程稳态解所对应的吸收系数和折射率的表达式,其中 $I_s = h\nu/(\sigma_1\tau_2)$,称为饱和光强; $K_a = \sigma_2/\sigma_1, K_r = \eta_2/\eta_1$ 。

将(4a)式代入传播方程(2)式,积分后就能得到样品中任意处光强 $I(z)$ 与输入面光强 $I(0)$ 的关系

$$\frac{I(z)[K_a I(z) + I_s]^{(1-K_a)/K_a}}{I(0)[K_a I(0) + I_s]^{(1-K_a)/K_a}} = \exp(-\alpha z). \quad (5)$$

用数值方法求出 $I(z)$,把它代入(4b)式,再对传播路程积分就得出相位的变化,

$$\Delta\phi = \int_0^l k\beta(z)dz, \quad (6)$$

这里, l 是样品厚度, $\beta(z)$ 是 z 处光强的函数,它对位置 z 的依赖关系由 $I(z)$ 决定。

电场强度在小孔处的分布可以用惠更斯-菲涅耳积分表示为:

$$\begin{aligned} E_a(r') &= \int_0^{+\infty} \frac{2\pi}{\lambda(d-z)} J_0 \left[\frac{2\pi r r'}{\lambda(d-z)} \right] \times \\ &E_0(r) r \exp \left[-\frac{i\pi r^2}{\lambda(d-z)} \right] dr. \end{aligned} \quad (7)$$

当光强较弱时,激发态非线性可以用三阶光学非线性近似。此时可以将(4a)式和(4b)式溶液的吸收系数和折射率近似表示为光强的一次函数:

$$\alpha = \alpha_0 + \sigma_1 N + \frac{(K_a - 1)\sigma_1 N}{I_s} I, \quad (8a)$$

$$\beta = \beta_0 + \eta_1 N + \frac{(K_r - 1)\eta_1 N}{I_s} I, \quad (8b)$$

其中 $\alpha_0 + \sigma_1 N$ 和 $\beta_0 + \eta_1 N$ 分别为溶液的线性吸收系数和折射率。为了考虑非线性吸收, 将非线性折射率系数 n_2 用复数表示, 实部表示相位改变率, 虚部表示振幅衰减:

$$n_2 = \frac{(K_r - 1)\eta_1 N}{I_s} + i \frac{(K_a - 1)\sigma_1 N}{2I_s k_0}, \quad (9)$$

上式中 k_0 为真空中波矢。因为复折射率为

$$n \approx (1 + \chi^{(1)})^{1/2} + \frac{1}{2} \frac{(3/4)\chi^{(3)}|E|^2}{(1 + \chi^{(1)})^{1/2}}, \quad (10)$$

从而材料的复三阶极化率为

$$\chi^{(3)} = \left[\frac{(K_r - 1)\eta_1 N}{I_s} + i \frac{(K_a - 1)\sigma_1 N}{2I_s k_0} \right] \times \frac{4}{3} (1 + \chi^{(1)}) \epsilon \epsilon_0. \quad (11)$$

图3~图5中的实线是根据激发态非线性理论得出的计算值。图3是探测器 D_1 探测到的能量随样品位置变化的曲线, 它反映了材料的非线性吸收的大小, 曲线的谷值主要受吸收截面比值的影响, 宽度则主要受饱和和光强影响, 由实验数据可基本上确定 K_a 和 I_s , 然后在模拟折射情形时加以修正。焦点处样品透过率已经降到弱光透过率的 $1/1.7$, 它的激发态吸收很强。图4为探测器 D_2 探测到透过小孔的能量变化曲线, 由于非线性折射的影响, 光束被材料聚焦, 透过率最小处在焦点前方约8 mm处。在过焦点以后约16 mm出现最大值。图5是小孔的相对透过率曲线, 峰谷之差约为线性透过率的1.2倍, 具有显著的非线性折射, 且折射率系数为正。

在同样实验条件下, 溶剂 DMF 的 Z-扫描实验并未观察到非线性现象, 所以溶剂热效应及其他非线性效应可忽略。计算出团簇基态吸收截面 $\sigma_1 = 1.24 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$; 折射度 $\eta_1 = 1.17 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$; 激发态吸收截面 $\sigma_2 = 9.92 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$; 折射度 $\eta_2 = 2.69 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$; 激发态与基态吸收截面之比 $K_a = 8.0$; 折射度之比 $K_r = 2.3$; 饱和吸收光强为 $I_s = 1.5 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$; 由(9)式和(11)式算得溶液对应的非线性折射率系数和三阶极化率为:

$$n_2 = (4.33 \times 10^{-17} + 1.05 \times 10^{-17}i) \text{ m}^2/\text{W};$$

$$\chi^{(3)} = (3.14 \times 10^{-19} + 7.58 \times 10^{-20}i) \text{ m}^3/\text{V}^3.$$

根据(9)式, 非线性折射率系数 n_2 的实部 β_2 应为 $(K_r - 1)\eta_1 N/I_s$, 当 $K_r > 1$ 时为正, $K_r < 1$ 时为负, $K_r = 1$ 时为零, 即没有非线性折射。其物理意义很明显, 如果 $K_r > 1$, 即激发态的折射度 $\eta_2 > \eta_1$, 则在强

光的作用下, 一部分基态粒子被抽运到激发态, 而激发态粒子具有较大的折射度, 所以溶液的折射率增大, 非线性折射率为正。反之, 若 $K_r < 1$, 非线性折射率为负。此外, β_2 的大小正比于 $(K_r - 1)$ 。分别假设 K_r 为 0.5 和 2, 在其他条件不变的情况下计算了小孔的归一化透过率的 Z 扫描曲线, 结果见图 6, 可以清楚地看到非线性折射率的符号在 $K_r = 0.5$ 时为负, $K_r = 2$ 时为正。当 $K_r = 0.5$ 时, 小孔归一化透过率峰谷差为 $|\Delta T_{p-v}| = 0.543$; $K_r = 2$ 时, $|\Delta T_{p-v}| = 0.984$ 。 $\frac{|\Delta T_{p-v}|_{K_r=2}}{|\Delta T_{p-v}|_{K_r=0.5}} = 1.812$, 和对应的 $K_r - 1$ 比值 2 接近, 也就是说, 峰谷差值和非线性折射率系数的大小近似成线性关系。

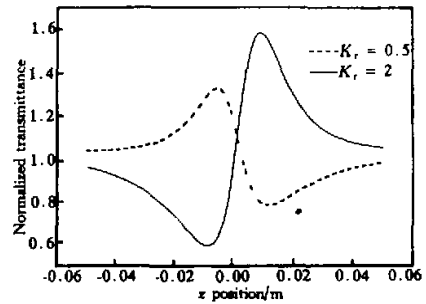


Fig. 6 Relationship between K_r and the sign of nonlinear refraction index

结论 用速率方程的稳态解而不是光强的简单一次函数作为吸收系数和折射率来拟合新型团簇 $\text{WOS}_3\text{Cu}_3\text{I}(2\text{-MePy})_3$ 的各项 Z 扫描实验数据, 理论和实验符合得很好, 这说明它的光学非线性是由于分子激发态和基态的吸收截面与折射度差异而导致的。在低光强近似下, 得到了对应的二阶非线性光学参数。用材料的激发态光学参数表示了非线性折射率系数, 得出非线性折射率正比于 $(K_r - 1)$ 。样品的小孔归一化透过率 Z 扫描曲线的峰谷差值和非线性折射率系数基本上成正比。

参 考 文 献

- [1] Sheik-Bahae M, Said A A, Wei T H *et al.*. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1990, **QE-26**(4): 760~769
- [2] Ji W, Shi S, Du H J *et al.*. Optical power limiting with solutions of hexagonal prism cage shaped transition-metal cluster $\text{Mo}_2\text{Ag}_6\text{S}_8(\text{PPh}_3)_4$. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**(48): 17297~17301
- [3] Xia T, Dogariu A, Mansour K *et al.*. Nonlinear response

- and optical limiting in inorganic metal cluster $\text{Mo}_2\text{Ag}_4\text{S}_8$ $(\text{PPh}_3)_4$ solutions. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1998, **15** (5):1497~1501
- [4] Hou H, Liang B, Xin X *et al.*. Crystal structure and non-linear optical properties of a novel half-open cubane-like cluster $[\text{Eu}_4\text{N}]_3[\text{WOS}_3(\text{CuI})_3(\mu\text{-I})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1996, **92**(13):2343~2346
- [5] Chen Z R, Hou H W, Xin X Q. A half-open cage-shaped cluster, $(\text{NEt}_4)_3[\text{WOS}_3(\text{CuBr})_3(\mu_2\text{-Br})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; synthesis, structure and nonlinear optical properties. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**(21):8717~8721
- [6] Hou H, Xin X, Liu J *et al.*. Synthesis, crystal structure and non-linear optical properties of $[\text{Net}_4]_4[\text{Cu}_6\text{Mo}_2\text{S}_8\text{O}_2\text{Br}_2\text{I}_4]$. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1994, (22):3211~3214
- [7] Li Chunfei, Zhang Lei, Wang Ruibo *et al.*. Dynamics of reverse saturable absorption and all-optical switching in C_{60} . *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1994, **11**(8):1356~1360

Excited-State Nonlinear Optical Properties of Cluster $\text{WOS}_3\text{Cu}_3\text{I}(2\text{-MePy})_3$

Fang Guangyu¹⁾ Song Yinglin¹⁾ Wang Yuxiao¹⁾ Zhang Xueru¹⁾ Xin Xinquan²⁾
Zhang Chi²⁾ Li Chunfei¹⁾

(1), Department of Applied Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001
(2), State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093

(Received 20 September 1999; revised 10 March 2000)

Abstract: The nonlinear optical properties of cluster $\text{WOS}_3\text{Cu}_3\text{I}(2\text{-MePy})_3$ by using the Z-scan method were studied. The experimental results were simulated based on the steady-state solution of rate equations, and the third order nonlinear optical parameters of the cluster were obtained. The theoretical curves are in good agreement with experimental results. The relationship between the sign of the nonlinear refraction index and the ratio of the refrangibilities K_r has also been studied. It is demonstrated that when $K_r > 1$ the nonlinearity is positive, while $K_r < 1$ negative. Numerical results are in consistent with the theory.

Key words: nonlinear optics; excited-state nonlinearity; cluster; Z-scan; rate equations