

文章编号: 0253-2239(2003)01-18-04

萘二甲酰亚氨基席夫碱类液晶材料的 三阶非线性光学性能研究*

牛瑞民 朱小蓉 孙真荣**

(华东师范大学物理系光谱学与波谱学教育部重点实验室, 上海 200062)

张迎超 苏建华 田 禾

(华东理工大学精细化学学院, 上海 200237)

摘要: 采用波长 $\lambda = 532 \text{ nm}$ 和脉宽 $\tau_0 = 35 \text{ ps}$ 的 Nd: YAG 锁模脉冲激光, 运用双光束前向简并四波混频 (DFWM) 的方法, 测量了两种萘二甲酰亚氨基席夫碱类液晶材料的三阶非线性效应, 测得其离共振三阶非线性系数 $\chi^{(3)}$ 及响应时间, 计算了它们的超极化率 $\gamma^{(3)}$ 和非线性折射率 n_2 , 同时探讨了它们的非线性形成机制。

关键词: 非线性光学; 三阶非线性; 液晶材料; 席夫碱类; 萘二甲酰亚氨基

中图分类号: O753. + 2 文献标识码: A

1 引 言

随着光计算、光信息处理和全光通信技术的发展, 对高速、低耗的全光开关等非线性光子元件的需求越来越迫切^[1~3]。一些研究表明: 无机半导体的非线性系数比较大, 但响应时间相对较慢; 有机共聚物不仅非线性系数大, 且具有较快的响应时间。具有 π 共轭体系的有机高分子材料是其重要代表^[4], 它们在外场诱导下更容易极化, 产生较大的折射率感应变化, 呈现较强的三阶非线性效应^[5,6], 因而受到人们的重视。

液晶, 由于其自组织性和流动性, 常常在光折变材料、液晶半导体、分子电线和分子纤维中被用作物理效应的活性组分^[7~10]。最近, 具有电子发光特性的液晶材料逐渐成为研究的热点, 如在平面显示器、液晶电子管等领域具有广泛的应用前景^[11~13]。而具有 π 共轭体系, 高转换温度, 可以应用在光电器件方面的液晶材料更是受到人们的关注^[3]。在液晶范围中, 含席夫碱类的液晶材料扮演着一个重要的角色^[14]。本文测量了含萘二甲酰亚氨基席夫碱类液晶材料的三阶非线性效应, 并探讨了其产生的物理机制。

2 实验原理与方法

2.1 含萘二甲酰亚氨基席夫碱类液晶材料的吸收光谱

本文所研究的含萘二甲酰亚氨基席夫碱类液晶材料的化学结构式如图 1。

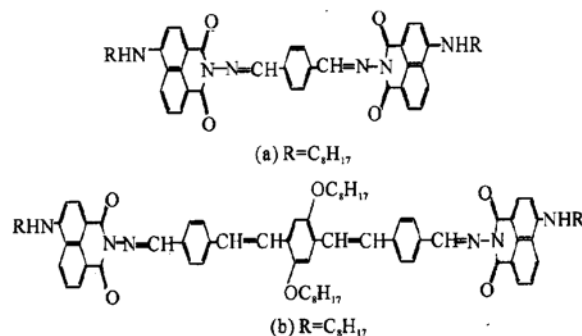


Fig. 1 The molecular structure of liquid crystals A and B

样品 A 和 B 溶解于 CHCl_3 中, 溶液浓度分别为 $6.1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 和 $6.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。我们用 Varian 公司的 Cary50 probe 型 UV-Visible 分光光度计测量并获得了样品的吸收光谱(图 2)。从图 2 中看出: A、B 两种样品的吸收均在紫光及紫外部分, 并都有两个明显的吸收峰, 且 B 在 350 nm 左右还有一小吸收峰, 液晶 B 的吸收比液晶 A 强。由图 2 可见两种样品在 532 nm 处透明无明显吸收。

2.2 三阶非线性测量

实验中用连续锁模 Nd: YAG 激光器作为光源,

* 上海市科技启明星项目和教育部重点项目资助课题。

** 通讯联系人。E-mail: zrsun@public4.sta.net.cn

收稿日期: 2002-01-29; 收到修改稿日期: 2002-04-05

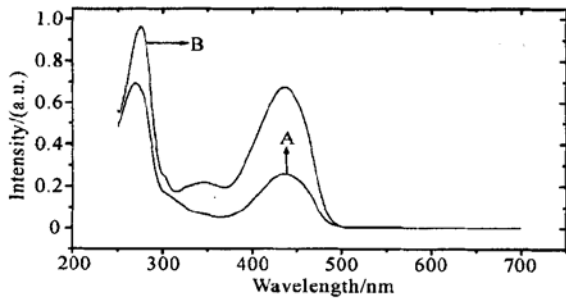


Fig. 2 UV-visible absorption spectra of CHCl_3 solution of liquid crystals A and B

波长为 532 nm, 激光脉宽为 35 ps, 重复频率为 10 Hz, 单脉冲能量约为 0.23 mJ。我们用分束片将入射光分成近似等能量的两束光, 为了使它们到达样品的时间不同, 其中一束光用步进电动机移动棱镜来实现延迟, 该光束与另一光束经会聚透镜入射到样品上, 如图 3。两束入射光分别标为 1、2, 光束 1、2 的夹角约为 1° , 3 是样品的四波混频产生的相位共轭光信号, 该相位共轭光经过光阑, 由光电二极管接收, 信号输入 BOXCAR 和计算机进行数据采集与处理。当光束 2 脉冲相对于光束 1 脉冲超前或者落后时, 可得到 $\chi^{(3)}$ 的时间响应^[4]。

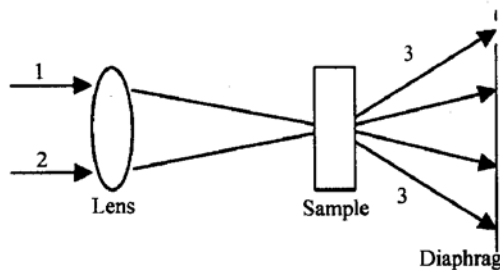


Fig. 3 Schematic configuration of two-beam FWM

样品的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 是通过相对测量法得到的, 即在相同的条件下, 用三阶非线性极化率已知的 CS_2 介质作参考, 在 532 nm 处的三阶非线性系数为 $\chi^{(3)} = 6.8 \times 10^{-13} \text{ esu}$ ^[16]。通过比较它们信号的相对大小, 求出待测介质的三阶非线性极化率。其三阶非线性极化系数 $\chi^{(3)}$ 的计算公式为^[4, 16, 17]

$$\frac{\chi_s^{(3)}}{\chi_{\text{CS}_2}^{(3)}} = \left[\frac{n_s}{n_{\text{CS}_2}} \right] \frac{d\alpha}{1 - \exp(-d\alpha)} \times \exp \left[\frac{d\alpha}{2} \left[\frac{I_s}{I_{\text{CS}_2}} \right]^{1/2} \frac{d_{\text{CS}_2}}{d_s} \right], \quad (1)$$

式中下标 s 和 CS_2 分别表示待测样品与参照样品种 CS_2 所对应的物理量。n 为折射率 (n 可近似取溶剂 CHCl_3 的折射率 1.45), d 代表比色皿的厚度 (0.2 cm), α 为线性吸收系数 (由图 2 可见, 样品在

532 nm 处透明无吸收, 其值为 0), I_s 和 I_{CS_2} 分别是待测样品与参照样品的共轭光强度。

这样, 可得出由三阶光学非线性系数引起的非线性折射率系数:

$$n_2(\text{esu}) = 12\pi \chi^{(3)}/n^2, \quad (2)$$

样品溶质分子的超极化率 $\chi^{(3)}$ 可由下式^[6, 18, 19]得到:

$$\chi^{(3)} = x^{(3)}/(NL_c), \quad (3)$$

其中 N 为每毫升溶液所含样品分子数, L_c 为样品中的局域场修正因子, 它的表述形式为

$$L_c = [(n^2 + 2)/3]^4, \quad (4)$$

3 结果与讨论

由图 2 的紫外-可见吸收光谱可以看出: 两种样品在 435 nm 左右具有较强的吸收, 该吸收峰是由萘二甲酰胺基所引起的; 而 273 nm 附近的吸收峰则与苯基相对应。但是, B 样品在 347 nm 附近还有一较小的吸收峰, 它是由苯乙烯基的共轭体系所引起的。

图 4 是液晶材料的时间响应曲线, 其中点线是实验测量结果, 实线是高斯拟合的结果。两图中横坐标的零点与零延迟相对应, 响应曲线成轴对称关系。经退卷积计算获得 A、B 两样品的时间响应分别是 20.7 ps 和 22.5 ps。我们采用的是 35 ps 的 10 Hz 脉冲激光, 由于样品的非线性响应时间小于激光的脉宽 (35 ps), 因此非线性电极化的主要物理机制

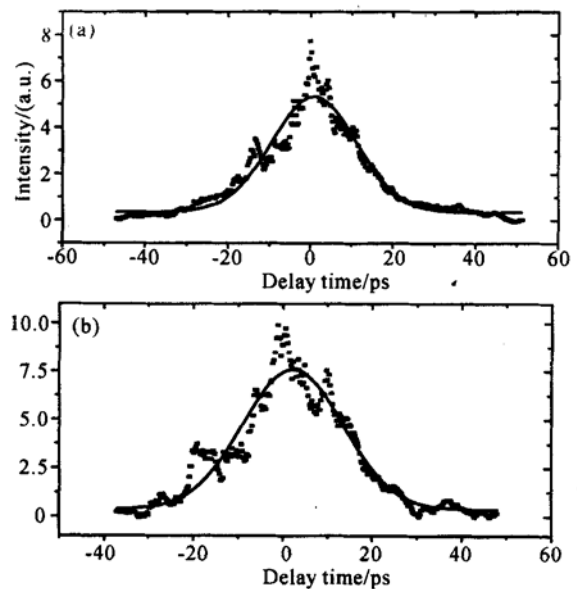


Fig. 4 The time-resolved DFWM signal of liquid crystal. A and (b) B

应是光克尔效应,即共轭 π 电子的畸变^[20]。

两种样品的三阶非线性系数、超极化率以及三阶光学非线性系数引起的折射率均列于表 1 中。从表 1 可知: A 的各项参量均小于 B, 这可从化学结构得到解释。如图 1 所示, B 与 A 相比较, 由于其增长了碳链, 且引入了对称的给电子基, 离域轨道增长, B 的共轭体系强于 A, 从而导致其三阶非线性效应也就必然优于 A^[21]。B 样品的吸收峰的增大和红移现象也从另一侧面证实了上述观点, 即共轭体系的生长导致共轭 π 电子离域性增强, 从而引起非线性极化率系数的增强。

Table 1 The third-order nonlinear optical parameters of liquid crystals A and B

Sample	$\chi^{(3)}/$ $\times 10^{-14}$ esu	$n_2/$ $\times 10^{-13}$ esu	$\gamma^{(3)}/$ $\times 10^{-30}$ esu	Time response/ ps
A	3.4	6.2	2.7	20.7
B	4.2	7.5	3.0	22.5

结论 用双光束四波混频技术研究了两种含萘二甲酰亚氨基席夫碱类液晶材料的三阶非线性光学性质, 获得 532 nm 处的三阶非线性极化率及响应时间, 强场下的光克尔效应是其非线性形成的主要机制。对其进一步深入研究, 可望在光信息处理方面获得应用。

参 考 资 料

- 1 Wiederrecht G P, Yoon B A, Wasielewski M R. High photorefractive gain in nematic liquid crystals doped with electron donor and acceptor molecules. *Science*, 1995, **270** (5243): 1794~ 1797
- 2 Burroughes L H, Bradley D D C, Brown A R *et al.*. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 1990, **347**(6293): 539~ 541
- 3 Rothenberg G, Wiener H, Lavie Z *et al.*. Novel synthesis of alkali and quaternary onium hydroxides via liquid anion exchange; an alternative concept for the manufacture of KOH and other hydroxide salts. *Chem. Commun.*, 2000, **114**: 1293~ 1294
- 4 Yang L, Dorssinville R, Wang Q Z *et al.*. Third-order optical nonlinearity in polycondensed thiophene-based polymers and polysilane polymers. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1989, **6**(4): 753~ 756
- 5 Prasad P N. Polymeric materials for non-linear optics and photonics. *Polymer*, 1991, **32**(10): 1746~ 1751
- 6 Ramos R, Petersen P M, Johansen P M *et al.*. Nonlinear self-defocusing in doped silica sol-gels. *J. Appl. Phys.*, 1997, **81**(12): 7728~ 7733
- 7 Cormier R A, Gregg B A. Synthesis and characterization of liquid crystalline perlene diimides. *Chem. Mater.*, 1998, **10**: 1309~ 1319
- 8 Gragg B A, Fox M A, Bard A J. 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-Octakis (β -hydroxyethyl) porphyrin (Octaethanolporphyrin) and its liquid crystalline derivatives: synthesis and characterization. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**(8~ 9): 3024~ 3029
- 9 Paci B, Nunzi J, Anemian R *et al.*. Molecular engineering of organic materials for nonlinear absorption in the visible range: the excited states of tetraphenyl diamine derivatives. *J. Opt. (A): Pure Appl. Opt.*, (UK), 2000, **2**(4): 268~ 271
- 10 Derrien F, Henninot J F, Warengem M *et al.*. A thermal (2D+ 1) spatial optical soliton in a dye doped liquid crystal. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, (UK), 2000, **2**(4): 332~ 337
- 11 Utsugi K, Takano S. Luminescent properties of doped organic EL diodes using naphthalimide derivative. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, **139**(12): 3610~ 3615
- 12 Ramazza P L, Ducci S, Boccaletti S *et al.*. Localized versus delocalized patterns in a nonlinear optical interferometer. *J. Opt. (B): Quantum Semiclass. Opt.*, 2000, **2**(3): 399~ 405
- 13 Korenic E M. A Millennium of liquid crystals. *Opt. Photonics News*, 2000, **11**(1): 16~ 22
- 14 Stegemeyer H. *Topics in Physical Chemistry*. Vol. 3, Liquid Crystals. New York: Springer, 1994
- 15 Hasharoni K, Levanon H, Greenfield S R *et al.*. Radical pair and triplet state dynamics of a photosynthetic reaction-center model embedded in isotropic media and liquid crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**(42): 10228~ 10235
- 16 Rao D V G L N, Aranda F J, Roach J F *et al.*. Third-order, nonlinear optical interactions of some benzporphyrins. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**(12): 1241~ 1243
- 17 Wang Pei, Zhang Weijun, Cheng Ping *et al.*. Nonlinear optical properties of C₆₀ derivatives. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2001, **21**(2): 222~ 224 (in Chinese)
- 18 Jenekhe S A, Lo S K, Flom S R. Third-order nonlinear optical properties of a soluble conjugated polythiophene derivative. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **54**(25): 2524~ 2526
- 19 Qiu Peihua, Zhuang Dakui, Wang Wenyao *et al.*. The study of nonlinear parameters n_2 , $\chi^{(3)}$ and time response properties of transparent and absorbing media. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1993, **13**(6): 506~ 510 (in Chinese)
- 20 Nie Changming, Xia Liangshu. Conjugative effect parameters of groups. *Chinese J. Organic Chemistry*, 2000, **20**(2): 237~ 242
- 21 Yu Zhongheng, Peng Xiaoqi, Xuan Zhengqian. The controversy over the nature of aromaticity and conjugation. *Chinese J. Organic Chemistry*, 2000, **20**(6): 882~ 888

Third Order Optical Nonlinearity in Schiff-Base Liquid Crystal with Naphthalimide

Niu Ruimin Zhu Xiaorong Sun Zhenrong

(Key Laboratory for Optical and Magnetic Resonance Spectroscopy, Department of Physics,
East China Normal University, Shanghai 200062)

Zhang Yingchao Su Jianhua Tian He

(Institute of Fine Chemicals, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

(Received 29 January 2002; revised 5 April 2002)

Abstract: By using Nd: YAG mode-locked pulse laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$, $\tau_0 = 35 \text{ ps}$), the third-order nonlinear optical susceptibility $\chi^{(3)}$, and time response properties of liquid crystals containing Schiff-base and Naphthalimide are measured with forward degenerate four-wave mixing (DFWM). The corresponding nonlinear refractive index coefficient n_2 , second hyperpolarizability $\gamma^{(3)}$ are calculated. The mechanism for their nonlinear effect is discussed.

Key words: nonlinear optics; third-order optical nonlinearities; liquid crystal; schiff-base; naphthalimide

第十届全国基础光学与光物理学术讨论会 第十一届激光物理讨论会在西安举行

第十届全国基础光学与光物理学术讨论会、第十一届激光物理讨论会于 2002 年 10 月 19 日~ 24 日在西安市联合举行, 来自全国科研院所、大专院校和有关的期刊编辑部的 70 位代表参加了会议, 国家自然科学基金委员会光学与光电子学科负责人傅便翔、韦玮参加了会议并参与讨论。

第十届全国基础光学与光物理学术讨论会以学术报告为主。35 个丰富的专题学术报告, 融合了全国基础光学与光物理科研领域近年来多方面的发展成就。会议学术气氛浓厚而热烈, 对学术报告所涵盖的前沿热点研究以及学术研究进展进行了深入的分析 and 探讨。

第十一届激光物理讨论会以实验室工作报告为主。本届激光物理讨论会的主题是怎样提高科研工作的水平、怎样提高国际地位。美国加州大学的沈元壤教授首先介绍了他的实验室科研工作的近况, 来自国内 12 个单位的光学实验室负责人系统地报告了近两年来实验室工作的概况和实验室研究工作的进展。

根据会议报告, 沈元壤先生总结出值得研究的七个方向是飞秒技术应用、激光技术、量子通讯计算、纳米光学、生物物理、单分子探测、近场光学。

根据沈元壤先生的建议, 会议通过了将会议名称更名为“激光科学与技术讨论会”, 下一届讨论会将于 2004 年 10 月举行。

(沙 鸥)