

D- π -A型有机光学材料的实验展开系数唯一性研究

王芙蓉 韩文伟 杨旭雯 刘正伟 潘勤鹤*

海南大学材料与化工学院热带多糖资源利用教育部工程研究中心, 海南海口 570228

摘要 以单光束偏振倍频理论为基础,研究了在手性实验装置中当起始入射光和倍频出射光的偏振态均为线性时,与p+s偏振倍频光信号相关的非零实验展开系数 f , g 和 h 的唯一性。研究表明,对于具有D- π -A型结构的有机光学材料分子,当采用s和p+s等类型线偏振起始光时,实验拟合展开系数唯一,而p线偏振起始光情况的拟合系数却不唯一,相应p+s线偏振倍频探测的模拟信号能够完全解释实验结果与早期理论预示之间的矛盾。为了精确确定D- π -A型结构材料的所有二阶非线性极化率张量元,在手性实验装置中避免使用p偏振起始光是非常有必要的。

关键词 非线性光学;倍频;二阶非线性极化率张量;展开系数;有机光学材料

中图分类号 O437

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.0319003

Study on Uniqueness of Experimental Expansion Coefficients for D- π -A Structured Organic Optical Materials

Wang Fuxiang Han Wenwei Yang Xuwen Liu Zhengwei Pan Qinhe

Key Study Center of the National Ministry of Education for Tropical Resources Utilization, College of Materials and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou, Hainan 570228, China

Abstract Based on single-beam polarization second-harmonic generation, when polarizations of both initial input beam and second-harmonic output beam are linearly polarized in chiral experimental setup, uniqueness of nonzero experimental fitting expansion coefficients f , g and h related to p+s-polarized second-harmonic signal is reported. The results indicate that for organic optical molecules with D- π -A structured, these experimental expansion coefficients are unique for s- and p+s-polarized initial beams, but they are not unique for p-polarized initial beam, and the simulated results of the p+s-polarized second-harmonic signal can completely explain the contradiction between theory and experiment. To precisely characterize all the second-order nonlinear susceptibility tensor components of the D- π -A structured materials, it is necessary to avoid using the p-polarized initial beam in a chiral experimental setup.

Key words nonlinear optics; second-harmonic generation; second-order nonlinear susceptibility tensor; expansion coefficient; organic optical materials

OCIS codes 190.2620; 190.4710; 240.4350; 300.6420

1 引 言

众所周知,在电偶极近似条件下,二阶非线性过程在中心对称材料内部不能发生^[1]。但是,材料的表面中心对称性破缺使得电偶极允许二阶非线性效应,例如倍频(SHG),在材料的表面、界面能够发生,这使得其成为研究界面、表面或具有层状结构薄膜的有效手段^[2]。二阶非线性极化率张量是一个与材料的宏观结构直接相关且能表征其倍频响应强弱的量,精确确定它在表征新的非线性光学材料应用方面意义重大。然而,非线性张量元不是一个可在实验中直接测量的量,必须透过合适的理论模型从实验数据中获取^[3-8]。近

收稿日期: 2014-09-24; 收到修改稿日期: 2014-10-20

基金项目: 国家自然科学基金(11204057)、海南省自然科学基金(112003)、海南大学青年基金(qnjj1237)

作者简介: 王芙蓉(1979—),女,博士,副教授,主要从事材料的光学性能方面的研究。E-mail: fuxiang_wang@163.com

*通信联系人。E-mail: panqinhe@163.com

本文电子版彩色效果请详见中国光学期刊网 www.opticsjournal.net

年来对块体无机晶体非线性光学材料的倍频效应研究最为深入^[9-11],但对日益涌现的结构多变且用途广泛的有机薄膜材料的非线性表征还不完善。对于薄膜样品,无论材料具有什么样的对称性结构,单束入射光与非线性薄膜相互作用产生的倍频光场都可表示为入射光场振幅的两互相垂直的p和s分量不同二次项的线性组合^[3,6-7,12]。一般情况下,倍频场强度表述式中包含三个可实验直接测量的展开系数,在理论上每个展开系数是几个不可实验测量非零极化率张量元的线性组合^[3,12]。展开系数并不是纯材料常数,它们不仅依赖于使用的实验装置结构,也跟样品的线性光学特点有关,通常是复数。目前,常用于确定展开系数的方法是以波片调制技术为基础,连续测量偏振的倍频信号对入射光偏振态的依赖关系曲线^[6-7,13-14]。

在点群理论中,具有D- π -A结构的分子属于 C_{2v} 点群,其有7个非零张量元,但仅有3个独立项 $[\chi_{zzz}^{(2)}, \chi_{zxx}^{(2)}, \chi_{xxz}^{(2)}]$ ^[6,12],多数文献仅测量二阶非线性响应的强贡献项 $\chi_{zzz}^{(2)}$ ^[15-16]。基于单光束的偏振倍频理论可知,与D- π -A结构分子的单光倍频探测相关的非零展开系数分别为 f_p, g_p 和 h_s (简化为 f, g 和 h)^[6,12]。已有文献从理论和实验上证明,当仅探测D- π -A结构分子产生的p偏振倍频信号时,相关的非零展开系数 f 和 g 在p(s)偏振起始光条件下不具备唯一性;若起始光是 $p \pm s$ 偏振光, f 和 g 在理论和实验上都是唯一的^[17]。此外,当探测各项同性的非手性分子产生的p和s混合偏振倍频信号时(即实验装置是手性的),早期的偏振倍频理论已经证明相关的三个非零展开系数 f, g 和 h 具有唯一性^[13-14],因而与展开系数成线性关系的所有非零独立张量元亦可唯一表征^[5,7,12,14]。

本文从实验上证明对于非手性杆状分子,当采用手性实验装置时,p偏振起始光的多值拟合展开系数与理论相悖,s($p \pm s$)偏振起始光的实验结果与理论一致。基于偏振倍频理论模型,以 g 或 h 为自变量得到的倍频模拟信号能够解释p偏振起始光的拟合展开系数多值问题。因此,在表征 C_{2v} 结构材料的非线性性能时,手性实验装置中禁止使用p偏振起始光。

2 实验部分

图1是薄膜材料的倍频响应实验装置图。实验所用的基频入射光由Nd:YAG激光器(1064 nm, 0.15 mJ, 60 ps, 1000 Hz)来提供,经焦距为50 cm的透镜弱会聚后(光斑尺寸近似为0.5 mm)以45°斜入射到薄膜样品上。图1中1/4波片前的可旋转偏振棱镜(消光比 10^{-6})用于净化 and 产生不同线偏振的起始光,例如p,s和 $p \pm s$ 偏振光;另一个放置在光电倍增管前的偏振棱镜用于探测 $p+s$ 偏振的倍频光,相应的实验测量分别标记为(p, $p+s$), (s, $p+s$), ($p+s, p+s$)和($p-s, p+s$)。在单个实验测量中,起始光和倍频光的偏振方向始终固定不变,利用零级1/4波片连续调制起始光以产生不同偏振态的入射光与薄膜样品相互作用,同时在透射方向上使用光电倍增管收集偏振倍频光对入射光偏振态依赖关系的详细信息。

本文所用的实验样品是一种具有D- π -A共轭电子体系结构的非中心对称分子TSe,分子结构如图2所

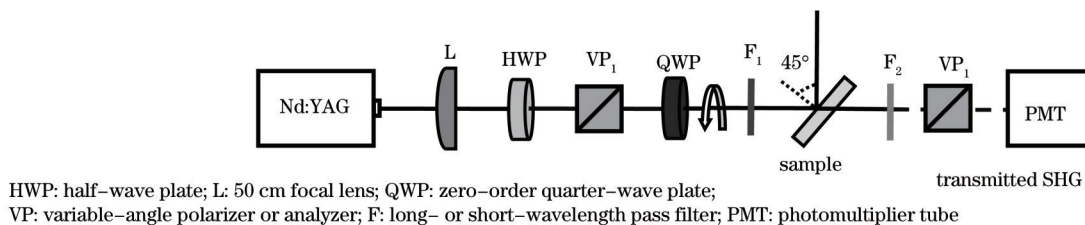


图1 单光束倍频探测的实验装置图

Fig.1 Experimental setup of one-beam polarization SHG

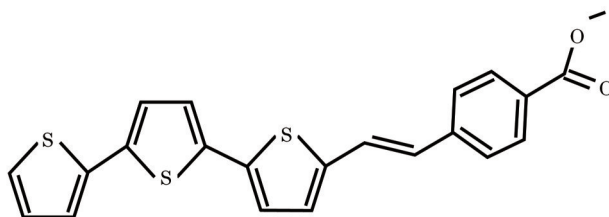


图2 TSe有机材料的分子结构图

Fig.2 Molecular structure of TSe organic material

示,其Z-型 Langmuir-Blodgett(LB)薄膜的制备及薄膜内分子的吸收谱和取向等表征(属于 $C_{\infty v}$ 点群)参见文献 [18]。不同线偏振起始光的实验测量数据如图3所示,对应的实验拟合相对展开系数见表1。

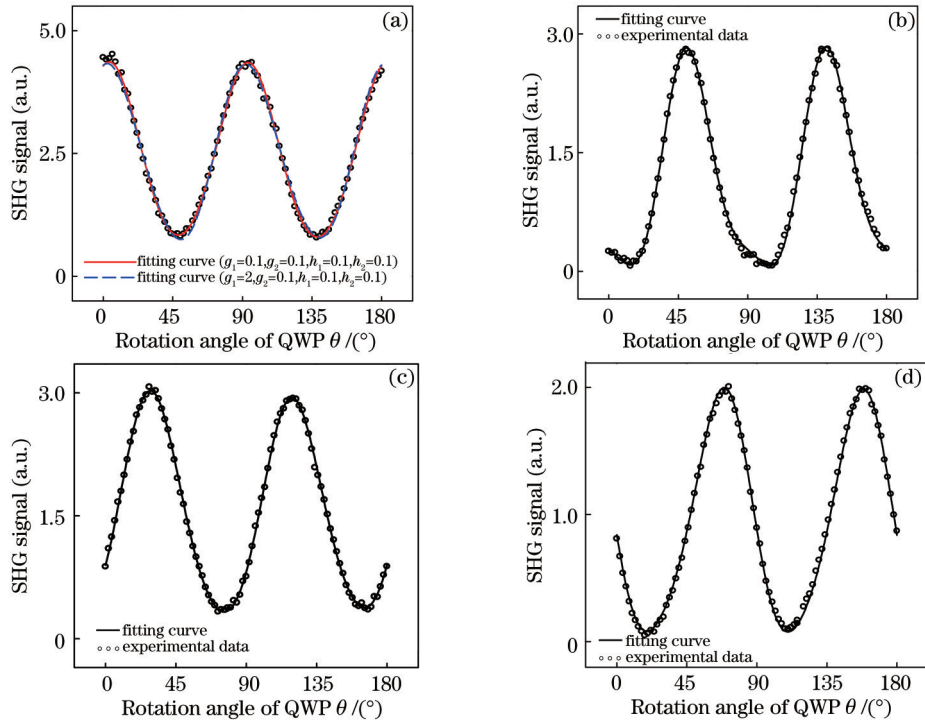


图3 倍频信号的p+s偏振探测。(a) p偏振起始光入射;(b) s偏振起始光入射;(c),(d) p±s偏振起始光入射

Fig.3 p+s-polarized detection of SHG signal. (a) p-polarized initial light; (b) s-polarized initial light; (c),(d) p±s-polarized initial light

表1 不同的线偏振起始光和p+s偏振倍频探测的拟合展开系数(下角标1和2分别表示展开系数的实部和虚部)

Table 1 Fitting expansion coefficients for p+s-polarized SHG detection and different polarization initial light (subscripts 1 and 2 corresponding to the real and imaginary parts of expansion coefficient, respectively)

Polarization of incident beam	Initial value	Fitting value ($f=1$)	Polarization of incident beam	Initial value	Fitting value ($f=1$)
p	$g_1=0.1,$ $g_2=0.1,$ $h_1=0.1,$ $h_2=0.1$	$g_1=0.1447,$	s	Arbitrary	$g_1=0.1448,$
		$g_2=0.0036,$			$g_2=0.0046,$
		$h_1=0.2647,$			$h_1=0.2636,$
		$h_2=0.0102$			$h_2=-0.0024$
	$g_1=2,$ $g_2=0.1,$ $h_1=0.1,$ $h_2=0.1$	$g_1=1.8809,$	p+s	Arbitrary	$g_1=0.1391,$
		$g_2=0.0076,$			$g_2=-0.0069,$
		$h_1=0.1665,$			$h_1=0.2744,$
		$h_2=0.0097$			$h_2=-0.0199$
p-s	Arbitrary		Arbitrary	$g_1=0.1554,$	
				$g_2=-0.0090,$	
				$h_1=0.2654,$	
				$h_2=-0.0081$	

3 结果与讨论

在单光束手性实验装置中,D-π-A型分子的p和s混合偏振倍频光强度通常可表示为

$$I_{j=p\pm s}(2\omega) = |E_p(2\omega) \pm E_s(2\omega)|^2 = |fE_p^2(\omega) + gE_s^2(\omega) \pm hE_p(\omega)E_s(\omega)|^2, \quad (1)$$

式中 $E_{p(s)}(\omega)$ 和 $E_{p(s)}(2\omega)$ 分别是入射到样品上的基频光场振幅和样品后探测的倍频光场振幅的 $p(s)$ 偏振分量, f 、 g 和 h 是可直接实验测量的展开系数。

3.1 结果分析

由图 3(a)和表 1 可见,对于 p 偏振起始光,基于同一理论模型[(1)式]而不同的展开系数初始值,实验数据给出两条差别极小的拟合曲线(红色实线和蓝色虚线),但对应的展开系数拟合值却相差一个数量级,特别是 g 的实部($g_r=0.1447$; $g_r=1.8809$),这与理论展开系数 f 、 g 和 h 唯一的结论相矛盾。在相同的实验条件下,实验拟合展开系数不唯一——这一结论同样适用于 p - s 偏振倍频探测。由表 1 可知,对于 s 和 $p\pm s$ 偏振起始光,仅观察到唯一的完美拟合曲线,本文的实验结果完全支持早期理论。

3.2 理论模拟

经对比发现,本文拟合得到的展开系数 g 实部与文献[17]中起始光和倍频光都是 p 偏振的实验拟合系数相似($g_r=0.1423$; $g_r=1.8577$)。接下来,利用(1)式,通过改变展开系数 f 、 g 和 h 数值,来模拟 p 偏振起始光和手性实验装置条件下的倍频信号。由表 1 可知,相对于展开系数的实部而言,其虚部总是很小。从理论分析层次上看,TS₆有机分子的最大吸收峰位于 270 nm 附近^[18],其在 1064 nm(入射基频光)和 532 nm(倍频光)两波长处的透明性好,又因实验所用样品的厚度较薄(约为 250 nm),这使得不同展开系数之间的相位很小,可忽略不计。因此,在模拟 $p+s$ 偏振倍频信号时,假设模拟程序中的所有展开系数都是实数。

此外,表 1 的数据也表明即使在忽略各系数虚部的情况下, g 的实部相差一个数量级, h 的实部数值相近不相等,这需要模拟倍频信号时考虑两种情况。首先,考虑固定展开系数 f 和 h ,模拟 $p+s$ 偏振倍频信号强度随展开系数 g 的变化关系。图 4 是在假设展开系数 $f=1$ 和 $h=0.2$ 情况下, g 在 $[0,2]$ 区间范围内连续变化时倍频光强度的理论模拟图。模拟结果表明,出射倍频光强度的线型基本特征与展开系数 g 的取值无关,只有强度极小值随着 g 值改变而不同。对任意 $g \in [0, 2]$ 来说,在实际的实验测量数据中,观察到在形状和强度上近似,但与不同的 g 对应的两个理论拟合曲线是可能的。

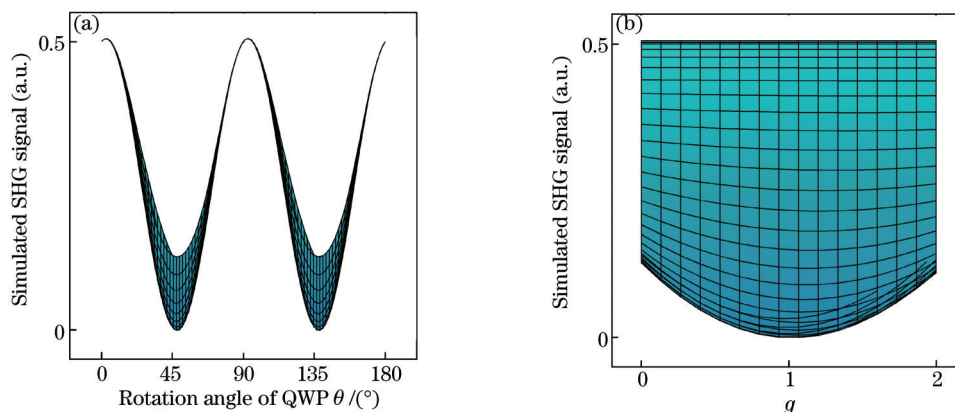


图 4 p 偏振起始光入射条件下, $p+s$ 偏振倍频信号的模拟图($f=1, h=0.2, g \in [0, 2]$)

Fig.4 Simulation of $p+s$ -polarized SHG signal under p -polarized initial light ($f=1, h=0.2, g \in [0, 2]$)

考虑固定展开系数 f 和 g , 模拟 $p+s$ 偏振倍频信号强度随展开系数 h 的变化关系。相应的模拟曲线是在 $f=1$ 假设条件下,通过分别固定展开系数 g 为 0、0.5、1.0、1.5 和 2.0,同时在 $[0.1, 0.3]$ 区间内改变展开系数 h 而得到,如图 5 所示。很明显,当选择展开系数 g 为区间 $[0, 2]$ 内的任意一值时,模拟倍频光强度的线型形状随展开系数 h 变化不大。

由图 4 和图 5 可见,在实验上观察到形状和强度相近但与不同展开系数值相关的两个拟合曲线是完全可能的,尽管在理论上这些展开系数应当是唯一的。特别是,当考虑实验噪声误差时,实际的实验测量数据显然能够用两个完全不同的展开系数来拟合。综上所述,当采用单光束偏振倍频技术来表征材料的二阶非线性系数时,对于属于 $C_{\infty v}$ 点群结构的薄膜材料,尽管在实验上 p 偏振光易于精确设置,仍需避免使用。实际上,通过综合考虑不同线偏振起始光情况,可以剔除错误拟合展开系数值,得到唯一正确的展开系数,用于确定材料的二阶非线性系数。

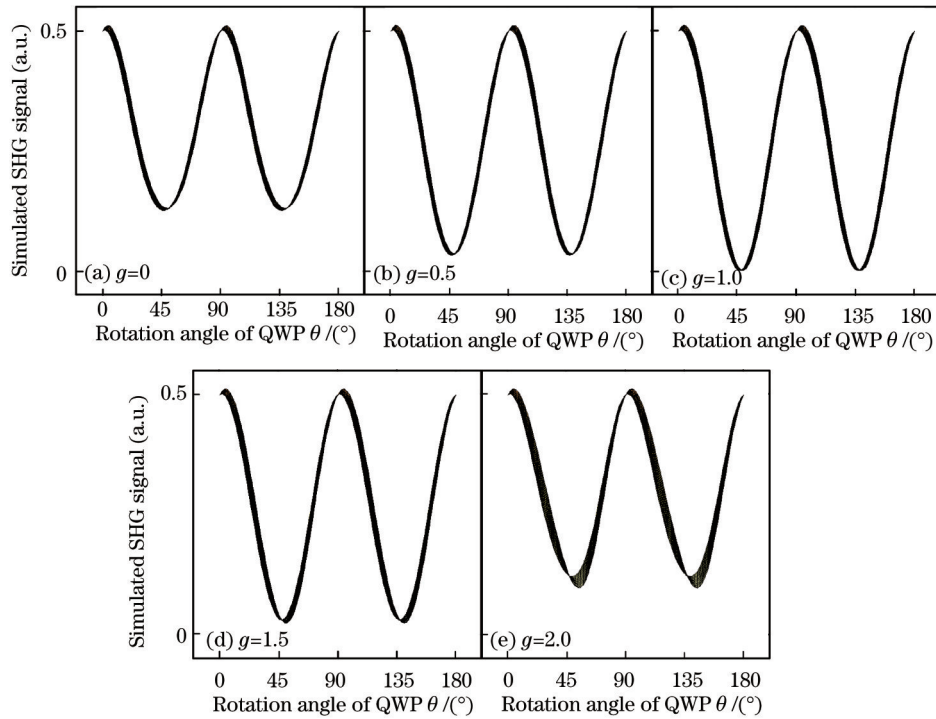


图 5 p 偏振起始光入射条件下, p+s 偏振倍频信号的模拟图 ($f=1, g=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, f \in [0.1, 0.3]$)

Fig.5 Simulation of p+s-polarized SHG signal under p-polarized initial light ($f=1, g=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, f \in [0.1, 0.3]$)

4 结 论

以 1/4 波片调制技术和单光束偏振倍频理论为基础,研究了具有 D- π -A 结构分子的实验展开系数唯一性。当实验装置是手性时, p 偏振起始光的不唯一实验拟合结果与理论描述不符,这一矛盾可用相关倍频信号的模拟结果来解释;对于 s, p \pm s 或 s(p \pm s)偏振起始光,其实验结果支持理论预示。对于具有 D- π -A 结构的材料,当采用单光束偏振倍频技术时,最好避免使用 p 偏振光作为起始光,以确保利用理论模型抽取获得正确的二阶非线性系数值。

参 考 文 献

- 1 R W Boyd. Nonlinear Optics [M]. San Diego: Academic Press, 2003. 41-42.
- 2 Y R Shen. Surface properties probed by second-harmonic and sum-frequency generation [J]. Nature, 1989, 337(6207): 519-525.
- 3 M Kauranen, J J Maki, S Van Elshocht, *et al.*. Quantitative determination of electric and magnetic second-order susceptibility tensors of chiral surfaces [J]. Physical Review B, 1997, 55(4): R1985-R1988.
- 4 M Kauranen, T Verbiest, A Persoons. Second-order nonlinear optical signatures of surface chirality [J]. Journal of Modern Optics, 1998, 45(2): 403-423.
- 5 M Kauranen, S Van Elshocht, T Verbiest, *et al.*. Tensor analysis of the second-order nonlinear optical susceptibility of chiral anisotropic thin films [J]. Journal of Chemical Physics, 2000, 112(3): 1497-1502.
- 6 S Cattaneo, M Siltanen, M Kauranen. New polarization techniques for precise characterization of second-order thin films [J]. Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials, 2003, 12(4): 513-524.
- 7 M Siltanen, S Cattaneo, E Vuorimaa, *et al.*. A regression technique to analyze the second-order nonlinear optical response of thin films [J]. Journal of Chemical Physics, 2004, 121(1): 1-4.
- 8 T Yamada, Y Haruyama, K Kasai, *et al.*. Orientation of a bacteriorhodopsin thin film deposited by dip coating technique and its chiral SHG as studied by SHG interference technique [J]. Chemical Physics Letters, 2012, 530: 113-119.
- 9 Sun Rui, Wang Li, Bao Chuanchen. Properties of second harmonic generation in the nonlinear crystal RbBe₂BO₃F₂ [J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(s1): s116005.
- 孙 睿, 王 丽, 包传辰. 新型非线性光学晶体 RbBe₂BO₃F₂ 倍频特性的研究 [J]. 光学学报, 2013, 33(s1): s116005.

- 10 Bao Chuanchen, Wang Li, Sun Rui. Conversion efficiency of frequency doubling of nonlinear crystal CsBe₂BO₃F₂ [J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(s1): s116004.
包传辰, 王 丽, 孙 睿. 新型非线性晶体 CsBe₂BO₃F₂ 的倍频转换效率[J]. 光学学报, 2013, 33(s1): s116004.
- 11 Li Bingxuan, Wei Yong, Huang Chenghui, *et al.*. Research on testing the nonlinear optical performance of nonlinear optical materials based on the effect of second-harmonic generation [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(1): 6-11.
李丙轩, 魏 勇, 黄呈辉, 等. 非线性光学材料倍频效应测试系统研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(1): 6-11.
- 12 S Cattaneo, M Kauranen. Polarization techniques for surface nonlinear optics [J]. Progress in Optics, 2008, 51: 69-120.
- 13 F Geiger, R Stolle, G Marowsky, *et al.*. Single-valued determination of second-order nonlinear susceptibilities by quarter-wave-plate rotation [J]. Appl Phys B, 1995, 61(2): 135-141.
- 14 J J Maki, M Kauranen, T Verbiest, *et al.*. Uniqueness of wave-plate measurements in determining the tensor components of second-order surface nonlinearities [J]. Physical Review B, 1997, 55(8): 5021.
- 15 Gao Xuexi, Wang Wenjun, Liu Yunlong, *et al.*. Second-harmonic generation properties of push-pull azobenzene in Langmuir-Blodgett films [J]. Chinese J Lasers, 2006, 33(Suppl.): 334-335.
高学喜, 王文军, 刘云龙, 等. “推拉”型偶氮分子 LB 膜的二次谐波产生[J]. 中国激光, 2006, 33(增刊): 334-335.
- 16 Sun Yanxing, Wang Wenjun, Liu Yunlong, *et al.*. Investigations on the second-order nonlinear optical properties of different guest materials in host-guest system [J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(5): 0506002.
孙彦星, 王文军, 刘云龙, 等. 客体材料对主客体掺杂体系二阶非线性光学特性的影响[J]. 中国激光, 2011, 38(5): 0506002.
- 17 F X Wang, M Siltanen, M Kauranen. Uniqueness of determination of second-order nonlinear optical expansion coefficients of thin films [J]. Physical Review B, 2007, 76(8): 085428.
- 18 S Cattaneo, C Rouhento, E Vuorimaa, *et al.*. Head-to-tail organization of terthiophene-vinylbenzoate in Langmuir-Blodgett films [J]. Chemical Physics Letters, 2003, 377: 306-310.

栏目编辑: 史 敏