

# 一新型金属有机化合物在皮秒激光下的三阶非线性光学性质研究\*

程培红 韩俊鹤 顾玉宗

(河南大学物理与信息光电子学院, 河南开封 475001)

**摘要** 利用皮秒激光光源,采用z扫描技术研究了一种新型金属有机化合物的三阶非线性光学性质以及光限幅特性.z扫描研究结果表明,这种化合物在1064 nm波长激光激发下的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 为 $3.8 \times 10^{-14}$  esu,并且存在双光子吸收.光限幅实验结果显示双光子吸收和非线性折射两种不同机制决定了该化合物的光限幅特性.

**关键词** 三阶光学非线性;z扫描;共轭 $\pi$ 键;双光子吸收

**中图分类号** O437 **文献标识码** A

## 0 引言

用于光限幅的最理想的非线性光学材料应具有损耗低、非线性强、响应速度快、动态范围大和响应光谱范围宽等特点.以半导体、碳黑悬浊液、有机聚合单体材料、液晶等为基础的限幅器件利用了各种不同的非线性现象,包括光诱导散射、非线性折射(自聚焦和自散焦)、非线性吸收(反饱和和吸收、双光子吸收和自由载流子吸收)等,在这些材料中,有机材料表现出的大的非线性系数和强的非线性吸收近年来吸引了研究的兴趣.尤其是金属酞菁、金属卟啉、偶氮类有机物以及富勒烯衍生物等<sup>[1-3]</sup>,这类有机物的分子结构中含有共轭 $\pi$ 键,且金属中心离子与配体之间存在着电子转移,从而表现出大的分子超极化率 $\beta$ ,直接影响化合物的三阶非线性.由此看来,非线性效应与化合物结构密切相关,研究材料的非线性光学特性可以指导探索合成理想的非线性光学材料使其在光限幅中发挥较大作用.

本文利用皮秒激光光源z扫描方法研究了一种新型的金属Ni的有机配合物,这种有机物具有与酞菁类似的共轭 $\pi$ 键体系,值得去研究它的三阶光学非线性特性.同时z扫描方法也是一种快速简捷的研究三阶光学非线性的方法<sup>[4]</sup>.从其实验结果可以准确地判断出样品的非线性折射和非线性吸收特性.本实验首次利用了皮秒激光研究了这种新型有机化合物的三阶光学非线性特性,并且在此基础上初步研究了它的光限幅特性.

## 1 实验部分

### 1.1 样品

样品结构如图1.它是一种金属原子Ni与芳香杂环原子团形成的配合物,整个分子都有共轭 $\pi$ 键存在,金属原子作为电子受体,杂环原子团作为电子供体,在所连接的体系内部形成了极化 $\pi$ 电子,且电子离域性较大.图2为其二氯甲烷溶液的吸收光谱.该吸收谱是在由英国UNICAM公司生产的HeXios紫外可见光谱仪上完成的,溶液浓度为 $9.0 \times 10^{-4}$  mol/L.从图可以看出,溶液在400 nm附近有较强的吸收,在588 nm附近吸收峰较弱,它们是由于芳香环被杂环原子取代且共轭增加了发色团的长度,从而使苯环的吸收向长波方向移动的结果<sup>[5]</sup>.

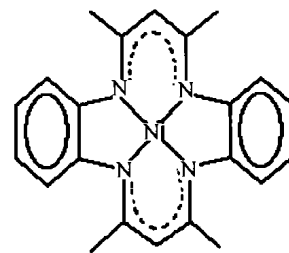


图1 化合物分子结构图  
Fig. 1 Chemical structure of the compound

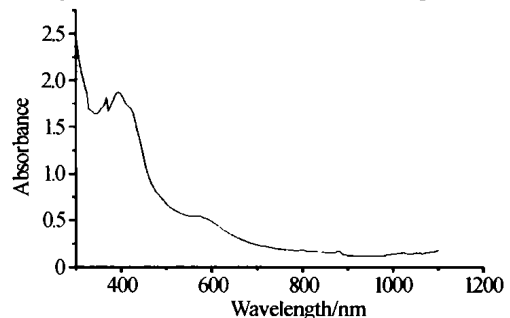


图2 化合物的二氯甲烷溶液吸收谱  
Fig. 2 Linear absorption spectrum of the solution

### 1.2 Z扫描实验

z扫描实验装置如图3所示,所用光源为

\*河南省自然科学基金(2110210700)与河南高校骨干教师资助项目  
Tel:0378-2193047 Email:orris9060@yahoo.com.cn  
收稿日期:2003-09-24

Continuum 公司生产的锁模 Nd:YAG 皮秒激光器, 波长为 1064 nm. 脉宽为 38 ps, 重复频率 10 Hz. 探测器为 EPM2000 双通道能量计. 激光经小孔后被分束镜 BS 分为两部分, 一部分由探测器  $D_1$  接收, 作为参考光, 监视激光能量的变化. 另一部分经焦距为 25 cm 的透镜 L 聚焦后进入样品 S, 透镜焦点处光束半径  $\omega_0$  为 28.2  $\mu\text{m}$ . 样品在沿光束方向在透镜焦点附近左右移动, 透射光由另一探测器  $D_2$  接收, 闭孔测量时在探测器  $D_2$  前加以小孔 A, 开孔测量时不加小孔而在  $D_2$  前加一透镜使光全部进入探测器.  $D_1, D_2$  数据输入计算机 C 中经程序处理后直接得出透射能量随样品位置  $z$  坐标变化的曲线, 归一化后得到  $z$  扫描实验曲线.

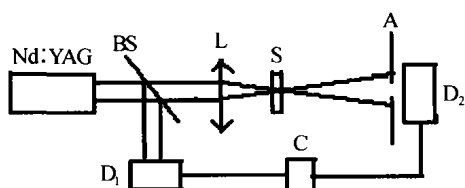


图 3  $z$  扫描实验装置图

Fig. 3 The configuration of the  $z$ -scan experiment

图 4 分别为在 1064 nm 波长, 脉宽为 38 ps 单脉冲能量为 0.16 mJ 的实验条件下  $z$  扫描闭孔和开孔测量结果. 其中每一点的数据是由 10 次平均的结果. 从图中可以看出, 在闭孔 (线性透过率  $s = 0.08$ ) 情况下, 归一化透过率曲线呈现先峰后谷, 表明该化合物的非线性折射率  $n_2$  为负值, 是自散焦介质, 由于所用激光为脉宽 38 ps 的脉冲激光, 且重复频率仅为 10 Hz, 并且从图 2 可以看出在 1064 nm 激发波长下该样品几乎没有线性吸收, 因此其热效应可以忽略, 其非线性折射率的变化可认为完全是由分子极化引起的. 另外, 曲线的峰谷并不对称, 峰被抑制而谷被增强, 表明该样品存在非线性吸收, 从开孔结果可以看出其透过率随着光强的增加反而减小, 且从吸收图中可知所用激发波长 1064 nm 处该样品的吸收极少, 而样品的线性吸收带边在 600 nm 左右, 所用 1064 nm 激发光的光子的能量接近分子

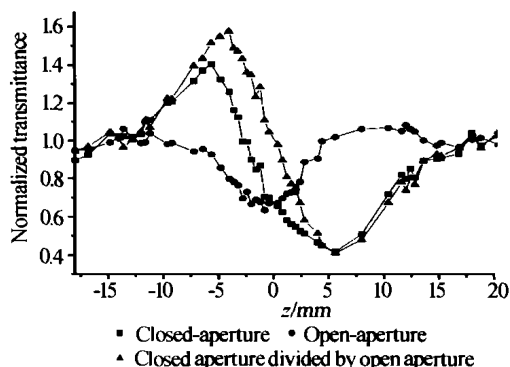


图 4  $z$  扫描实验结果

Fig. 4  $Z$ -scan result for the compound

共振吸收能量的一半, 以此可初步断定该化合物的非线性吸收为双光子吸收. 将闭孔除以开孔可以消除非线性吸收的影响, 得到如图 4 ( -  $\blacktriangle$  - ) 中峰谷对称的  $z$  扫描曲线所示, 这个曲线只与非线性折射有关. 样品的非线性折射率  $n_2$  的大小可由图 4 ( -  $\blacktriangle$  - ) 的数据结合以下公式<sup>[3]</sup>求得

$$\Delta T_{p-r} = 0.406(1-s)^{0.25} |\Delta\phi_0| \quad (1)$$

$$\Delta\phi_0 = kL_{\text{eff}}\gamma I_0 \quad (2)$$

$$n_2(\text{esu}) = (cn_0/40\pi)\gamma(\text{m}^2/\text{w}) \quad (3)$$

$$\chi_R^{(3)} = \frac{cn_0^2}{160\pi^2}\gamma \quad (4)$$

式中  $\Delta T_{p-r}$  为归一化  $z$  扫描透过率曲线的峰谷差值,  $\Delta\phi_0$  为波面在轴上焦点处 ( $z = 0$ ) 的相位变化, 当  $\Delta\phi_0 \leq \pi$  时, 式(1)才有意义.  $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-al})/a$  为样品的有效长度, 其中  $a$  和  $l$  分别为样品的线性吸收系数和长度,  $n_2(\text{esu})$  和  $\gamma(\text{m}^2/\text{w})$  为不同单位下的非线性折射率系数, 从图 4 ( -  $\blacktriangle$  - ) 得到  $\Delta T_{p-r}$  为 1.26, 实验中焦点处的光强为  $3.0 \times 10^{15} \text{ w/m}^2$ . 代入式(1) ~ (3) 可得到该配合物的非线性折射率系数  $n_2$  和  $\gamma$  分别为  $3.7 \times 10^{-13} \text{ esu}$  和  $6.5 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{w}$ , 三阶非线性极化系数  $\chi^{(3)}$  的实部可由非线性折射率系数  $\gamma$  经式(4)计算得到为  $3.8 \times 10^{-14} \text{ esu}$ . 估计其误差为  $\pm 15\%$ , 这主要是由激光器能量起伏引起的. 本实验测得的  $\chi^{(3)}$  值是在浓度比较低的情况下得到的结果, 与某些报道的有机化合物如文献[6]相比较小, 但由于本文中的药品在有机溶剂中溶解度很大, 一般化合物的  $\chi^{(3)}$  与其浓度成正比<sup>[7,8]</sup>, 如果增加其浓度, 该溶液体系的  $\chi^{(3)}$  有望得到提高, 这在我们进一步的实验中得到了验证. 同时与无机物相比, 它有更多的结构灵活性, 可以通过改变其中心原子及连接不同配体等, 为合成性能更好的非线性材料提供基础.

### 1.3 光限幅实验

光限幅实验中, 我们采用  $z$  扫描实验装置, 不同的是将样品固定置于焦点附近  $z$  扫描开孔实验中曲线的谷底位置, 并在分束镜 BS 前加一衰减镜, 不断调节衰减片以改变入射能量,  $D_1, D_2$  分别为输入能量和输出能量. 为了更清楚地了解限幅机理, 限幅实验也分为开孔和闭孔, 开孔时在探测器  $D_2$  前加一透镜, 使透过样品的能量全部被接受. 闭孔时在探测器  $D_2$  前加一直径 2 mm 的小孔. 开孔和闭孔限幅实验曲线如图 5 所示, 图 5(a) 为透射能量随入射能量的变化, 图 5(b) 为透射率随能量密度的变化曲线.

开孔光限幅是仅由样品的非线性吸收引起的, 而闭孔光限幅是非线性吸收和非线性折射共同作用

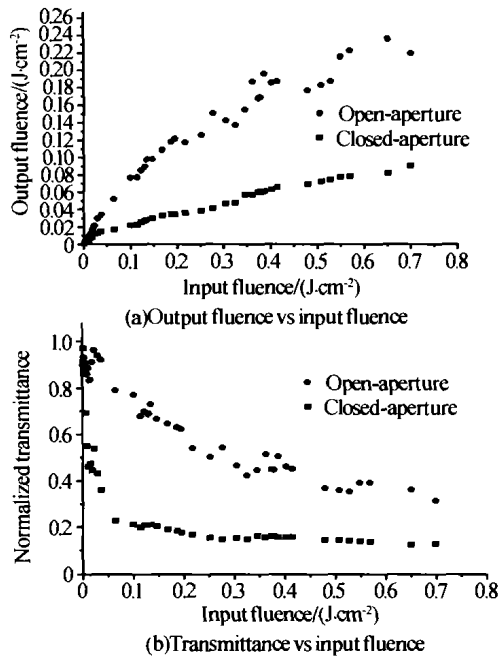


图5 光限幅实验结果

Fig. 5 Optical limiting curve for the compound 的结果<sup>[9]</sup>. 在开孔  $z$  扫描实验中,可以看出该样品具有双光子吸收特性,它的开孔光限幅特性应是来源于双光子吸收<sup>[10]</sup>. 由于双光子吸收是在远离物质吸收带时发生的,因此在较弱光强下具有高透过率的优点. 且利用较低的光子能量就能使分子达到激发态,发生非线性吸收. 因而,该样品基于双光子吸收的限幅特性在应用方面是很有意义的. 如果采用闭孔实验,可以同时利用样品的非线性吸收和非线性折射两种特性,从而进一步提高了限幅效果. 从图中可以看出,当入射能量较弱时,透射能量与其成线性关系,开孔实验时当入射能量达到  $0.1 \text{ J/cm}^2$ ,透射率开始下降,而在闭孔实验时,入射能流密度仅达到  $0.03 \text{ J/cm}^2$  时透射率就急剧下降. 此后,透射能量变化非常缓慢,并逐渐趋于平稳. 当入射能流密度达到  $0.7 \text{ J/cm}^2$  时,透射能量还只有  $0.08 \text{ J/cm}^2$ . 可见,由非线性折射和非线性吸收两种机制同时作用比只有非线性吸收作用时的输出箱位更低,并且透过率变化速度也更快,响应时间更短. 同时,在制造光限幅器时,必须考虑有机分子的载体,以无机非晶态物质为载体的溶胶-凝胶(sol-gel)低温合成非晶态技术可以结合无机非晶材料优良的物化性及较高的抗激光损伤阈值等优点,然而绝大多数酞菁染料在普通溶剂中溶解度极小且在溶胶到凝胶的转变过程中容易发生聚合<sup>[11]</sup>,限制了它的限幅性能,但本文所研究的化合物溶解度大,且稳定性好,在无机介质中的掺杂浓度很高,以该化合物为基础制备光限幅器有很大的优势,这样就拓宽了它在光学领域中应用.

## 2 结论

本文利用单光束  $z$  扫描技术研究的新型金属有机化合物的非线性光学特性,得到了波长为  $1064 \text{ nm}$  皮秒脉冲激光作用下三阶非线性极化率为  $3.8 \times 10^{-14} \text{ esu}$ ,其非线性吸收为双光子吸收,并且在此基础上研究了它的光限幅特性.

感谢南京大学陈学太教授为本实验中提供的化学药品

## 参考文献

- 1 Gu Y Z, Gan F X, Wang S Q, *et al.* Investigation of optical nonlinearities of azo nickel chelate compound by Z-scan technique. *Optics Communication*, 2001, **197** (4-6): 501 ~ 505
- 2 Tang Fulong, Zhu Congshan, Gan Fuxi. Effect of solvent vapor on optical nonlinearities of metal-substituted phthalocyanines. *J Appl Phys*, 1995, **78** (10): 5884 ~ 5887
- 3 祖继峰,高亚臣,王玉晓,等. 基于富勒烯纳米结构材料光限幅特性研究. *光子学报*, 2001, **30** (9): 1099 ~ 1101  
Zu J F, Gao Y C, Wang Y X, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2001, **30** (9): 1099 ~ 1101
- 4 Sheik-bahae M, Said A A, Wei T H, *et al.* Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE J Quantum Electron*, 1990, **26** (4): 760 ~ 769
- 5 Williams D H, Fleming I. *Spectroscopic methods in organic chemistry*. Fifth Edition. New York: McGraw-Hill 1966. 33 ~ 34
- 6 王文军,徐建华,李淑红,等. 半花菁 LB 膜的三阶非线性特性. *光子学报*, 2001, **30** (6): 691 ~ 694  
Wang W J, Xu J H, Li S H, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2001, **30** (6): 691 ~ 694
- 7 Range-RoJo R, YAMADA S, Matsuda H, *et al.* Refractive third-order nonlinearity in vanadium-oxide phthalocyanine micro-crystals. *Jpn J Appl Phys*, 1999, **38** (1): 69 ~ 73
- 8 Masao Ichida, Takamitsu Sohda, Arao Nakamura. Third-order nonlinear properties of  $\text{C}_{60}$  CT complexes with aromatic amines. *J Phys Chem (B)*, 2000, **104** (30): 7082 ~ 7084
- 9 Van stryland E W, vanherzeele H, Woodall M A, *et al.* Two photon absorption, nonlinear refraction, and optical limiting in semiconductors. *Optical Engineering*, 1985, **24** (4): 613 ~ 623
- 10 Zhao Mingtang, Cui Yiping, *et al.* Influence of two-phonon 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 夏海平,浦炳寅,张约平,等. 硅酞菁染料与  $\text{SiO}_2$  介质的结构关联及强光限幅效应. *科学通报*, 2000, **45** (11): 1225 ~ 1230  
Xia H P, Pu B Y, Zhang Y P, *et al.* *Chinese Science Bulletin*, 2000, **45** (11): 1225 ~ 1230

## The Third Order Optical Nonlinearity Investigation on a New Metaorganic Compound under Picosecond Laser Excitation

Cheng Peihong, Han Junhe, Gu Yuzong

*Institute of Physics and Information Photoelectron, Henan University 475001*

Received date: 2003-09-24

**Abstract** A new metaorganic compound was studied under picosecond laser by *Z*-scan technique. The third order nonlinearity and optical limiting properties of it was obtained from the experiment result. The  $\chi^{(3)}$  value was  $3.8 \times 10^{-14}$  esu, and it had two-photon absorption. The optical limiting experiment result showed that two different mechanisms including two photon absorption and nonlinear refraction determined its optical limiting property.

**Keywords** The third order optical nonlinearity; *Z*-scan; Conjugated  $\pi$  bond; Two-photon absorption



**Cheng Peihong** was born in 1979, received her B. S. in Institute of Physics and Information Photoelectron, Henan University in 2001, and now is studying in Henan University for her Master's degree.