

硝基苯超快非线性折射效应及机理研究

宋瑛林¹, 李中国^{1,2}

(1. 哈尔滨工业大学 物理系, 黑龙江 哈尔滨 150001;
2. 常熟理工学院 物理与电子工程学院, 江苏 常熟 215500)

摘要: 利用 Z 扫描测量技术研究了飞秒和皮秒激光脉冲激发下液体硝基苯的三阶非线性折射率 n_2 。Z 扫描实验的结果表明: 液体硝基苯在 20 ps、532 nm 波长激发下的非线性折射率 n_2 是 300 fs、800 nm 波长激发下的 n_2 值的 11 倍。利用带相位物体的飞秒泵浦探测方法研究了液体硝基苯的非线性折射动力学机理。基于泵浦探测实验结果确定了液体硝基苯在超快激光激发后的非线性折射响应函数。测量结果可为基于硝基苯液体的集成光子学器件设计和溶液非线性测量提供有益参考

关键词: 硝基苯; 非线性光学; Z 扫描; 泵浦探测

中图分类号: O437 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201746.0502001

Ultrafast nonlinear refractive effect and mechanism of solvent nitrobenzene

Song Yinglin¹, Li Zhongguo^{1,2}

(1. Department of Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;
2. College of Physics & Electronic Engineering, Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, China)

Abstract: The third-order nonlinear refractive index n_2 of nitrobenzene liquid was studied using Z-scan technique under femtosecond and picosecond laser pulses. The Z-scan results demonstrate that the n_2 value under 20 ps, 532 nm laser pulse excitation is 11 times larger than that under 300 fs, 800 nm excitation. The mechanism of nonlinear refraction dynamics of nitrobenzene was investigated using pump-probe with phase object technique under femtosecond pulses excitation. The nonlinear response function of nitrobenzene under ultrafast laser excitation was determined from the pump-probe experimental results. The target of the present work is to provide a reference for future work of integrated photonic device and nonlinear optical measurement based on solvent nitrobenzene.

Key words: nitrobenzene; nonlinear optics; Z-scan; pump probe

收稿日期: 2017-05-01; 修订日期: 2017-05-10

作者简介: 宋瑛林(1966-), 男, 教授, 博士生导师, 博士, 主要从事非线性光学方面的研究。Email: ylsong@hit.edu.cn

通讯作者: 李中国(1986-), 男, 博士, 主要从事非线性光学方面的研究。Email: claes.lee@gmail.com

0 引言

自从非线性光学诞生以来,有机溶剂一直都是 一类重要的非线性光学材料^[1-2]。典型的有机溶剂 如 CS₂ 和四氯化碳等因其非线性系数大、稳定性 好、从可见到近红外波段无吸收等特点,被广泛应 用于光学克尔门测量、光孤子和超快激光阵列产 生研究等领域^[3-6]。近年来,随着光纤加工技术的 发展,将有机溶剂和光子晶体光纤结合的液芯光纤 器件发展十分迅速。利用光子晶体光纤的光场局域 效应和有机溶剂的非线性光学响应,液芯光纤在红 外超连续谱产生、全光通信、慢光、光纤传感等领 域具有广阔的应用前景^[7-8]。除了液芯光纤之外,有机溶 剂也被广泛应用于有机非线性材料的研究中。这包 含了两方面的内容:(一)溶液中有有机分子非线性 光学性能的研究必须考虑有机溶剂的影响;(二)很多 有机溶剂都被作为非线性光学实验的标准样品,用 于校验有机分子的非线性极化率^[9-10]。因此,对有机 溶剂非线性光学效应及其机理的研究对集成光子 学器件和新型有机非线性光学材料的设计开发都 具有重要参考意义。

有机溶剂的非线性光学效应包含核外电子云 的畸变、分子取向和分子间的平动、振动等。这些 不同的非线性效应的响应时间不同,非线性极化率 的大小也不一致^[2,11-12]。因此,文献中对于有机溶剂 的三阶非线性极化率大小的报道存在明显的差异。 遗憾的是,目前文献中对于有机溶剂的非线性光学 响应和机制研究仅集中于克尔液体 CS₂ ^[11,13-16],对 其他有机溶剂的非线性光学性质的报道很少。

硝基苯是一种常见的芳香族有机溶剂。由于硝 基苯分子的极性大,所以硝基苯分子间的相互作用 对硝基苯的介电系数和非线性光学性质有很大影 响^[17]。许多研究小组利用光学外差克尔效应和四波 混频方法研究了硝基苯液体的超快折射动力学过 程^[2,12,18]。然而,对硝基苯液体在超快激光激发下 的三阶非线性折射率及相应机理的研究仍然很少。 这极大地限制了基于硝基苯液体的相关光电器件 的研发。

文中利用 Z 扫描测量技术研究了 300 fs 和 20 ps

秒激光脉冲激发下硝基苯液体的三阶非线性折射率 n_2 。并利用带相位物体的飞秒泵浦探测方法研究了 液体硝基苯的非线性折动力学机理。基于实验结 果确定了硝基苯液体在不同脉冲宽度下的三阶非 线性折射率 n_2 ,并得到了超快激光激发下硝基苯 分子不同非线性折射机制的响应时间和非线性折 射率值。文中的研究结果可为未来基于硝基苯液体 的有机非线性光学材料研究和液芯光纤器件开发 提供重要的参考。

1 实验方法

Z 扫描测量系统的光路示意图如图 1 所示。图 中,BS 为分束镜;L 为透镜;Sample 为待测样品;A 为小孔;D 为探测器。激光光源分别为一部带再生放 大器(Legend-F, Coherent, USA)的 Ti:sapphire 飞秒 激光器 (Mira 900, Coherent, USA) 和一部锁模 Nd: YAG 激光器(Ekspla PL2143B, Lithuania)。飞秒激 光器输出的线偏振激光脉冲参数为 300 fs、800 nm、重 复频率 20 Hz。皮秒激光器输出的线偏振激光脉冲 参数为 20 ps、532 nm、重复频率 10 Hz。激光器输出 的激光束被凸透镜聚焦到待测样品上。实验测量的 硝基苯液体为分析纯。硝基苯样品放置于厚度 2 mm 的石英样品池中,样品池置于机械位移平台上,可 沿光束传播的 Z 轴方向前后移动。经过样品池的激 光束传播至远场,被硅光电能量探头接受。透镜的 焦距为 30 cm,光束的束腰半径为 24 μm ,远场小孔 的透过率为 7%。整个测量系统利用半导体 ZnSe 进 行校准。

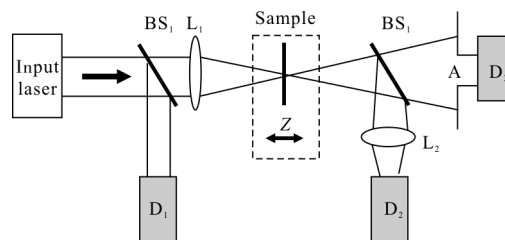


图 1 Z 扫描测量光路示意图

Fig.1 Setup of Z-scan measurement system

带相位物体的飞秒泵浦探测方法的系统示意 图如图 2 所示。图中,BS 为分束镜;L 为透镜; Sample 为待测样品;M 为反射镜;P 为偏振片;PO 为

相位物体。该方法的相关理论在先前文献中已有详细描述^[9]。Ti:sapphire 飞秒激光器输出的激光束首先经过分束镜分为能量 10:1 的两束光。强泵浦光经过时间延迟线,其光程可调控的范围为-20~1 000 ps。泵浦光和探测光之间的偏振方向为垂直。弱探测光首先经过透镜 L₁、L₂ 和小针孔组成的扩束系统进行滤波和扩束。扩束后的探测光被透镜 L₃ 聚焦至待测样品。在透镜 L₃ 前方放置了一个透明的相位物体 PO。相位物体 PO 的半径为 0.5mm,引入的光程差为 0.5 π。经过样品的探测光传播至远场的探测器,探测器前方放置了一个半径为 2mm 的小孔。样品处的泵浦光和探测光半径分别为 150 μm 和 30 μm。泵浦探测系统利用半导体 ZnSe 进行校准。

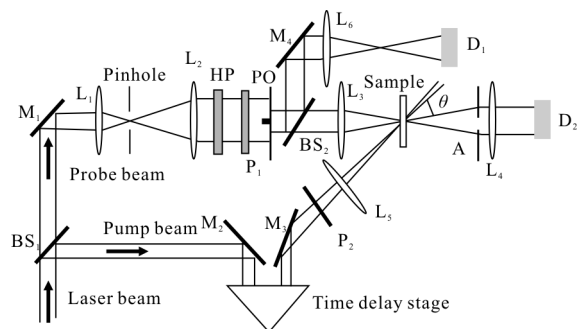


图 2 带相位物体系统的泵浦探测测量光路

Fig.2 Setup of the pump-probe with phase object system

2 实验结果和讨论

2.1 飞秒 Z 扫描实验结果

300 fs、800 nm 激光激发下硝基苯液体的闭孔 Z 扫描实验曲线如图 3 所示。在实验所使用的光强

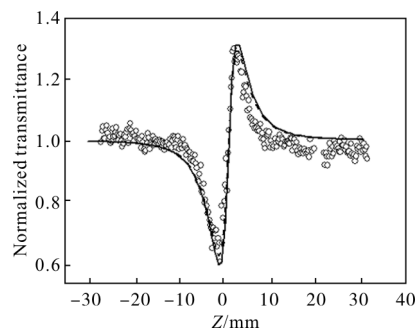


图 3 硝基苯液体在 300 fs、800 nm 激光激发下的闭孔 Z 扫描曲线(实线是理论拟合结果)

Fig.3 Close-aperture Z-scan curve of nitrobenzene under 300 fs, 800 nm laser excitation(Solid line is the theoretical fitting)

下,未发现硝基苯液体有非线性吸收现象,因此文中仅考虑硝基苯液体的非线性折射效应。Z 扫描曲线表现出明显的谷-峰曲线,表明硝基苯液体在飞秒时域存在自聚焦效应。利用 Z 扫描的相关理论对实验曲线进行了拟合^[9],拟合结果显示硝基苯液体在飞秒时域的三阶非线性折射率 $n_2=2 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$ 。该结果和先前文献的报道相近^[13]。实验结果表明:硝基苯液体在飞秒时域的三阶非线性折射率 n_2 比二氧化硅 SiO₂ 的 $n_2(2.5 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W})$ 大^[14],预示硝基苯液体在飞秒时域是一种性能优异的三阶非线性光学材料。

2.2 皮秒 Z 扫描实验结果

20 ps、532 nm 激光激发下硝基苯液体的闭孔 Z 扫描实验曲线如图 4 所示,虚线是利用飞秒三阶非线性折射率 $n_2=2 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$ 的理论拟合结果。实线是利用 $n_2=2.2 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ 的理论拟合结果。与飞秒 Z 扫描实验结果相同,硝基苯液体在皮秒时域也表现出明显的谷-峰曲线,表明硝基苯液体在皮秒时域存在自聚焦效应。然而,利用飞秒时域的三阶非线性折射率 $n_2=2 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$ 拟合的理论曲线(虚线)与实验曲线存在明显的误差。该结果表明硝基苯液体在皮秒时域的三阶非线性折射率和飞秒时域的不一致。理论拟合得到的皮秒时域下硝基苯液体的非线性折射率 $n_2=2.2 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$,是飞秒时域下的折射率的 11 倍。该实验结果和先前文献报道的结果吻合^[13]。

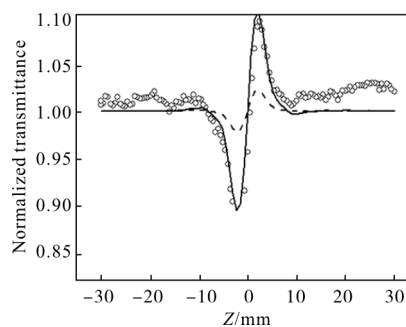


图 4 硝基苯液体在 20 ps、532 nm 激光激发下的闭孔 Z 扫描曲线

Fig.4 Close-aperture Z-scan curve of nitrobenzene under 20 ps, 532 nm laser excitation

2.3 飞秒带相位物体的泵浦探测实验结果

飞秒和皮秒 Z 扫描结果表明,硝基苯液体在飞秒到皮秒时域内都具有较大的三阶非线性折射率,且折射率的符号为正。但是 Z 扫描实验不能解释三

阶非线性折射率随着激光脉冲宽度增大而增大的原因。为了解析硝基苯液体在超快激光激发后的非线性折射响应机理,笔者对硝基苯分子的超快折射动力学过程进行了时间分辨测量。泵浦光强为 17 GW/cm² 时带相位物体的泵浦探测实验结果如图 5 所示。为了消除泵浦光和探测光之间的相互干扰,泵浦和探测光之间偏振方向设定为垂直。根据先前文献,核外电子的畸变引起的非线性折射响应是各项同性的,而分子振动、分子取向等效效应引起的非线性响应则是各向异性的^[2,11-12,18]。因此,在垂直偏振情况下核外电子的畸变引起的非线性折射符号为正,而分子间相互作用引起的非线性折射符号为负。泵浦探测的实验曲线表明,在零延迟时刻附近硝基苯分子出现了一个快速形成和消失的瞬态响应。该过程的响应时间与泵浦光-探测光的自相关曲线吻合。而在泵浦光作用之后,硝基苯分子的非线性折射符号转变为负,且该负折射过程的弛豫时间较长,为 20 ps 以上。笔者的实验结果和先前的光学外差克尔效应或四波混频实验结果吻合^[2,12,18]。

为了拟合飞秒带相位物体的泵浦探测实验结果,假定硝基苯分子的三阶非线性折射响应函数为^[2,11,20]:

$$\Delta n(t) = n_{2,e} I(t) + \sum_m \left(n_{2,m} \int_{-\infty}^{\infty} r_m(t-t') I(t') dt' \right) \quad (1)$$

式中: $n_{2,e}$ 和 $n_{2,m}$ 分别为核外电子畸变和分子间相互作用引起的非线性折射响应; r_m 为分子间相互作用引起的非线性折射响应的响应函数。分子间相互作用引起的非线性折射响应包含三种成分:硝基苯分子在周围分子组成的势阱内发生的快速振动(Libration);分子间偶极子相互作用(Inter-molecular collisions) 和极性分子的旋转取向效应(Diffusive reorientation)。这三种效应的形成时间相似,但弛豫时间不同。根据以上的三阶非线性折射率响应函数和带相位物体的泵浦探测理论拟合的结果如图 5 所示。理论曲线和实验曲线相吻合,这表明了所选取的折射率响应函数的可行性。理论拟合得到的硝基苯分子在飞秒激光激发下,不同的非线性折射机制的折射率大小和响应时间如表 1 所示,灰色实线为理论拟合曲线。由表 1 可知,飞秒时域下的 Z 扫描测量的非线性折射率以核外电子畸变引起的瞬

时非线性折射效应为主。而在皮秒时域下硝基苯分子的三阶非线性折射率以时间延迟的 (Retarded) 分子的旋转取向效应为主。实验确定的硝基苯分子的非线性折射响应函数预示在飞秒到皮秒的时域范围内,硝基苯分子的三阶非线性折射率值将随着激光脉冲宽度的增大而增大。该结果可为未来基于硝基苯分子的非线性光学测量和液芯光纤器件开发提供参考。

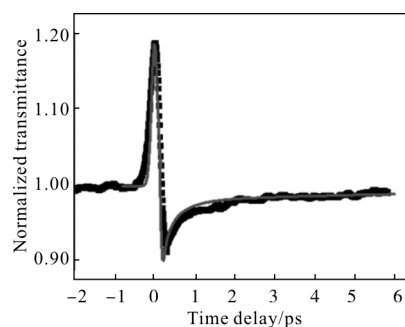


图 5 硝基苯液体的带相位物体泵浦探测实验结果

Fig.5 Experimental results of pump-probe with phase object of nitrobenzene

表 1 硝基苯分子的非线性折射率响应参数
Tab.1 Nonlinear refractive index response parameters of nitrobenzene molecule

	Nonlinear refractive index / 10 ⁻¹⁹ m ² · W ⁻¹	Relaxation time
Bound electrons response	2	Instantaneous
Molecular libration	5	150 fs
Intermolecular interaction	2	500 fs
Molecular rotation	13	>20 ps

3 结 论

笔者使用了两种不同的测量方法对硝基苯液体在飞秒和皮秒时域下的三阶非线性响应进行了实验测量。Z 扫描实验的结果表明:飞秒时域下硝基苯分子的三阶非线性折射率来源于核外电子云畸变,而皮秒时域下的来源于分子取向效应。根据带相位物体的泵浦探测实验结果确定了硝基苯液体在超快激光激发下的非线性折射率响应函数。文中所确定的不同时域下的三阶非线性折射率值和非线性响应函数可为未来基于硝基苯液体的光子

器件开发提供重要的参考。

参考文献:

- [1] Dini D, Calvete M J F, Hanack M. Nonlinear optical materials for the smart filtering of optical radiation [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(22): 13043–13233.
- [2] Memorrow D, Lotshaw W T, Kenneywallace G A, et al. Femtosecond optical Kerr studies on the origin of the nonlinear responses in simple liquids [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1988, 24(2): 443–454.
- [3] Kong D, Ao G, Gao Y, et al. Ultrafast third-order optical nonlinearities in DMSO[J]. *Chinese Optics Letters*, 2012, 10(11): 111601–111601.
- [4] Hafizi B, Palastro J P, Penano J R, et al. Stimulated Raman scattering and nonlinear focusing of high-power laser beams propagating in water[J]. *Optics Letters*, 2015, 40(7): 1556–1558.
- [5] Si J, Hirao K. Phase-matched second-harmonic generation in cross-linking polyurethane films by thermal-assisted optical poling [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(9): 091105.
- [6] Tan W, Liu H, Si J, et al. Control of the gated spectra with narrow bandwidth from a supercontinuum using ultrafast optical Kerr gate of bismuth glass [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(5): 051109.
- [7] Kedenburg S, Gissibl T, Steinle T, et al. Towards integration of a liquid-filled fiber capillary for supercontinuum generation in the 1.2–2.4 μm range [J]. *Optics Express*, 2015, 23(7): 8281–8289.
- [8] Kieu K, Schneebeli L, Norwood R A, et al. Integrated liquid-core optical fibers for ultra-efficient nonlinear liquid photonics[J]. *Optics Express*, 2012, 20(7): 8148–8154.
- [9] Ferdinandus M R, Reichert M, Ensley T R, et al. Dual-arm Z-scan technique to extract dilute solute nonlinearities from solution measurements [J]. *Optical Materials Express*, 2012, 2(12): 1776–1790.
- [10] Van Steertegehem N, Clays K, Verbiest T, et al. Third-harmonic scattering for fast and sensitive screening of the second hyperpolarizability in solution [J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(5): 2964–2971.
- [11] Reichert M, Hu H, Ferdinandus M R, et al. Temporal, spectral, and polarization dependence of the nonlinear optical response of carbon disulfide[J]. *Optica*, 2014, 1(6): 436–445.
- [12] Zhong Q, Fourkas J T. Optical Kerr effect spectroscopy of simple liquids [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(49): 15529–15539.
- [13] Iliopoulos K, Potamianos D, Kakkava E, et al. Ultrafast third order nonlinearities of organic solvents [J]. *Optics Express*, 2015, 23(19): 24171–24176.
- [14] Miguez M L, De Souza T G B, Barbano E C, et al. Measurement of third-order nonlinearities in selected solvents as a function of the pulse width[J]. *Optics Express*, 2017, 25(4): 3553–3565.
- [15] Li Y, Kuo Y, Huang P, et al. Thermal lensing effect of CS₂ studied with femtosecond laser pulses [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(38): 24738–24747.
- [16] Yan X, Zhang X, Shi S, et al. Third-order nonlinear susceptibility tensor elements of CS₂ at femtosecond time scale[J]. *Optics Express*, 2011, 19(6): 5559–5564.
- [17] Shelton D P. Orientation correlation and local field in liquid nitrobenzene [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2016, 144(23): 234506.
- [18] Wu H, Song Y, Yu G, et al. Transient grating study of the intermolecular dynamics of liquid nitrobenzene [J]. *Chinese Physics B*, 2016, 25(10).
- [19] Yang J, Song Y, Wang Y, et al. Time-resolved pump-probe technology with phase object for measurements of optical nonlinearities. [J]. *Optics Express*, 2009, 17(9): 7110–7117.
- [20] Zhao P, Reichert M, Hagan D J, et al. Measurement of nonlinear optical response functions of common organic solvent[C]//Optical Society of America, 2016: JW2A–54.