

# 偶氮苯材料研制及其三阶非线性光学 性能激发态增强研究\*

0621.22  
0437

黄燕萍 丁良恩 王祖康

(国家教委华东师范大学量子光学开放实验室, 华东师范大学物理系, 上海, 200062)

**摘要** 用皮秒 YAG 激光器的倍频光(532nm)和三倍频光(355nm), 对偶氮苯材料作激发态增强的双波耦合实验研究, 发现材料处于激发态受激发时的三阶非线性光学电极化率比电子均处于基态时增强一个数量级, 激发态时的非线性时间过程也有所缩短. 用激子相位空间充满理论, 对实验结果进行了理论上的解释.

非线性光学

**关键词** 激发态增强, 偶氮苯, 三阶非线性, 激子相位空间充满理论.

## 引言

在诸多的非线性效应及其应用, 寻找和确定具有大三阶非线性电极化率、快时间响应的非线性材料是一个重要问题. 有机分子材料由于具有大的三阶光学非线性系数、快速响应过程、高激光损伤阈值和低的介电常数等特点, 受到人们的普遍关注.

用具有离域  $\pi$ -共轭电子结构的高分子材料, 如聚双乙炔和聚乙炔制作光学波导时, 它们的最大三阶非线性电极化率  $\chi^{(3)}$  在  $10^{-10} \sim 10^{-9}$  esu 数量级<sup>[1,2]</sup>. 但较高的结晶度使光散射较大, 导致光透明度降低. 更由于它们不溶解于大多数溶剂, 使修饰处理比较困难. 这些缺点妨碍了它们在光波导中的应用. 要研制出既具有很好的三阶非线性光学性能, 又具有高透明度和良好可修饰性的材料, 在材料的设计中应满足以下两个条件: (1) 具有较大的  $\chi^{(3)}$  和较短的  $\pi$ -共轭链; (2) 能掺杂到透明度良好的玻璃类有机材料中, 使之具有较好的均匀性和适当的密度.

Takashi Kurihara 报道了一种新材料对苯二亚甲基-双-(4-N,N-二乙氨基苯胺)和 2,5-二氯-对苯二亚甲基-双-(4-N,N-二乙氨基苯胺)<sup>[3]</sup>, 其特点是在较短的  $\pi$ -共轭链两端有对称的电子给体, 材料的  $\chi^{(3)}$  为  $10^{-10}$  esu. 这种材料满足上述的第一个条件, 但由于材料结构上的原因很难满足上述的第二个条件<sup>[4]</sup>. 我们研制了一系列具有电子给体和受体的偶氮苯材料, 它们在化学上和热稳定性上都能与主体聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA 很好地结合, 使光传播时损失较小. 用 Nd:YAG 皮秒激光器的输出波长为 532nm 的倍频光作前向简并四波混频实验, 表明该样品具有高的三阶非线性电极化率  $\chi^{(3)}$  和快的时间响应<sup>[5]</sup>. 在同样的实验装置中采用双波耦合的混频方法对该样品中的一种 4'-(2'',4'',6''-对氯苯偶氮氨基)-苯偶氮-4-硝基苯作激发态增强实验研究, 发现该材料激发态受激发时的三阶非线性电极化率  $\chi^{(3)}$  比

\* 国家自然科学基金(编号 19734003)资助项目  
稿件收到日期 1998-09-14, 修改稿收到日期 1998-12-15

电子均处于基态时增大一个数量级,且处于激发态时仍保持基态的快速非线性时间过程<sup>[6]</sup>. 本文用激子相位空间充满理论<sup>[7]</sup>,对实验结果作出完满的理论解释.

## 1 样品研制

用有机化学常规方法研制成一系列偶氮苯有机材料,其中4'-(2'',4'',6''-对氯苯偶氮氨基)-苯偶氮-4-硝基苯的研制过程为:(1)用2,4,6-三氯硝基苯作还原反应,生成2,4,6-三氯苯氨;(2)在生成物中加HNO<sub>2</sub>作重氮化反应,得到重氮盐;(3)再在重氮盐中加入对氨基偶氮苯,产生该样品.

## 2 实验结果与讨论

用样品4'-(2'',4'',6''-对氯苯偶氮氨基)-苯偶氮-4-硝基苯作前向简并四波混频实验,得到该样品处于基态时的 $\chi^{(3)}$ 值为 $2.2 \times 10^{-9}$ esu<sup>[5]</sup>.从测得的材料紫外-可见吸收谱可以看到,355nm位于有机材料的强吸收区,而532nm位于材料的吸收带外,因此在用双波耦合混频方法(DCW)对该样品作激发态增强的实验研究中,采用355nm紫外激光作为材料激发光的光源,而非共振的532nm光作为信号光.参考样品CS<sub>2</sub>在光波波长为532nm处的 $\chi^{(3)}$ 的张量元为 $\chi_{xxxx}^{(3)} = 6.8 \times 10^{-13}$ esu,折射率 $n_r = 1.61$ <sup>[6]</sup>.由对比法,测得样品材料激发态增强的 $\chi_{xxxx}^{(3)}$ 为 $1.2 \times 10^{-8}$ esu, $\chi^{(3)}$ 的时间响应为8ps<sup>[6]</sup>,激发态增强时的 $\chi_{xxxx}^{(3)}$ 比该样品基态时的值提高一个数量级.

用355nm光激发的偶氮苯/氯仿溶液的荧光谱由如图1所示,可以看到在短波处(约

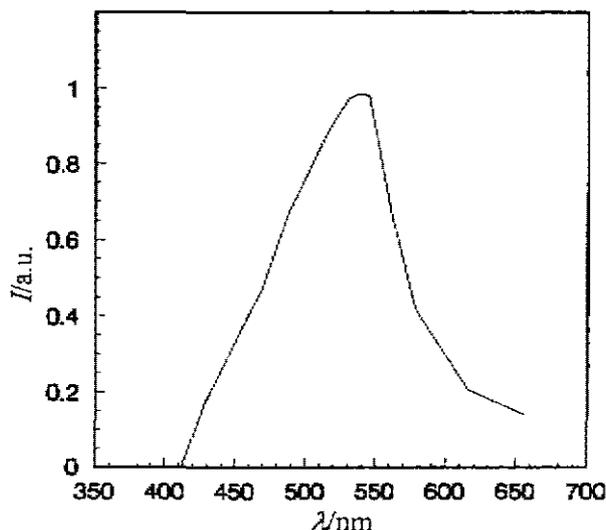


图1 用355nm光激发的偶氮苯/氯仿溶液的荧光谱

Fig.1 The fluorescence spectrum of the azobenzene/chloroform solution with excitation wavelength of 355nm

410nm)荧光有一个截止位置,这表明偶氮苯材料在吸收了355nm的光子能量跃迁到激发态后,有一个无辐射驰豫过程,驰豫到较低能量的激发态,然后通过发射荧光,衰变到基态.因此可大致地用三能级模型来描述偶氮苯材料被激发后能态的演变过程,其中S<sub>2</sub>是吸收355nm光子后所抵达的激发态,S<sub>1</sub>是发射荧光比S<sub>2</sub>低的激发态.由于在355nm附近没有测得荧光,可以认为激发到S<sub>2</sub>态上的粒子大部分以无辐射方式快速驰豫到S<sub>1</sub>态.

我们用激子相位空间充满理论<sup>[7]</sup>来解释三阶非线性电极化率的激发态增强.根据理论,低能量激发产生激子,即束缚的电子-空穴对.激子的几何尺寸对应于电子

和空穴之间的平均间隔. 在低激发密度下, 激子为低浓度, 具有玻色子的电中性性质; 而在高激发密度下, 当分开的电子和空穴间隔达到激子的最大几何尺寸时, 激子不再为玻色子, 而具有费密子的性质, 即电子空穴对具有荷电粒子间的斥力, 从而阻碍光激励激子的进一步产生. 这种激子位相充满导致振子强度, 即使吸收强度减小. 由 Kramers-Kroenig 公式<sup>[9]</sup>可知, 它导致光强依赖型折射率改变, 即导致  $\chi^{(3)}$  变化. 振子强度的变化  $\delta f$  与局限于线性共轭分子链中的激子密度  $N$  和激子饱和密度  $N_s$  有关, 即

$$\delta f/f = -N/N_s \quad (1)$$

本文中激光脉宽大于非线性衰减时间, 可推得  $\chi^{(3)}$  的表达式为

$$\chi^{(3)} = \frac{3\chi^{(1)}N_0\sigma_0\tau C}{8\pi h\nu N_s} \quad (2)$$

对于分子密度为  $N_0$ 、基态吸收截面为  $\sigma_0$  的准一维共轭有机材料, 激子密度应满足

$$\frac{dN}{dt} = \Phi\sigma_0N_0\left(1 - \frac{N}{N_s}\right) - \frac{N}{\tau} \quad (3)$$

其中  $\Phi$  为光子流,  $\tau$  为激发态  $S_2$  上的激子寿命, 并已假定受激分子密度和受激分子饱和密度与激子密度  $N$  和激子饱和密度  $N_s$  相同. 在我们的实验中, 由于  $\tau$  小于光脉冲宽度, 可以用稳态条件  $dN/dt=0$  解方程式(3), 得到

$$N = \frac{\Phi\tau\sigma_0N_0}{1 + \Phi\tau\sigma_0N_0/N_s} \quad (4)$$

根据激光感应力光栅理论<sup>[10]</sup>, 光栅效率(即反射率  $R$ )正比于  $N^2$ . 在小功率输入时, 方程式(4)的分母中第二项远小于 1, 故  $R=k(\Phi\tau\sigma_0N_0)^2$ ,  $R$  以  $\Phi$  的二次函数递增. 在大功率输入时, 上述分母中第二项远大于 1,  $R$  出现饱和效应, 故  $R=kN_s^2$ . 在我们的实验中, 基态的分子数密度  $N_0$  为  $2.2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ . 用该理论对实验中光脉冲反射率随输入光增大的实验数据进行拟合, 得到  $\sigma_{eff} = N_0\sigma_0/N_s = 6.18 \times 10^{-17} \text{cm}^2$ , 代入式(2), 得到  $\chi^{(3)}$  值为  $2.9 \times 10^{-8} \text{esu}$ . 这与比较法得到的实验结果基本符合.

Schmitt-Rink 等人用多激子 Wannier 公式计算  $N_s$ , 得到<sup>[11]</sup>

$$N_s^{-1} = L^{-1} \sum_k \varphi_k |\varphi_k|^2 / \varphi, (x=0) \quad (5)$$

其中  $\varphi(x)$  是激子波函数,  $\varphi_k$  是对应的傅立叶系数. 用一维的波函数  $\varphi(x) = \xi_0^{-1/2} \exp(-|x|/\xi_0)$ ,  $\varphi_k = 2\xi_0^{1/2} (1+k^2\xi_0^2)^{-1}$  代入式(5), 得到三维时的  $N_s$  值为

$$N_s = 2/(3\sigma_0\xi_0) \quad (6)$$

用测得的  $\sigma_{eff}$  数据进行拟合, 得到  $\xi_0 = 22 \times 10^{-8} \text{cm}$ . 与文献报道的激子长度  $(20-50) \times 10^{-8} \text{cm}$ <sup>[12,13]</sup> 基本相符.

### 3 结论

偶氮苯有机材料 4'-(2'',4'',6''-对氮苯偶氮氨基)-苯偶氮-4-硝基苯具有  $10^{-8} \text{esu}$  的  $\chi^{(3)}$

值,响应时间小于 20ps. 在激发态运转时, $\chi^{(3)}$ 值可增大一个数量级,又保持了材料的 $\chi^{(3)}$ 时间响应的超快性,因而是材料实用化的一条有效途径,而激子位相空间充满理论是材料中三阶非线性电极化率的激发态增强的内在机制.

#### REFERENCES

- 1 Le Moigne J, Thierry A, Chollet P A, *et al.* Morphology, linear and nonlinear optical studies of poly [1,6-di(N-carbazoyl)-2,4 hexadiyne]thin films (pDCH), *J. Chem. Phys.*, 1988, **88**(10):6647-6654
- 2 Rao D N, Swiatkiewicz J, Chopra P, *et al.* Third order nonlinear optical interactions in thin films of poly-p-phenylenebenzobisthiazole polymer investigated by picosecond and subpicosecond degenerate four-wave mixing, *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **48**(14):1187-1192
- 3 Yuhei Mori, Takashi Kurihara, Toshikuni Kaino, *et al.* Molecular orbital and third-harmonic generation for symmetrically substituted benzylidene aniline, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, **31**(3):896-900
- 4 Michiyuki Amatno, Tochikuni Kaino, Shiro Matsumoto. Third-order nonlinear optical properties of az dye attached polymers, *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **170**(6):515-517
- 5 HUANG Yan-Ping, WANG Shen-Yi, WANG Zu-Geng, *et al.* Study on third-order nonlinearity of azobenzene derivatives by four-wave mixing, *Acta Optica Sinica*(黄燕萍,王深义,王祖康,等.偶氮苯衍生物三阶非线性的四波混频研究, *光学学报*), 1998, **18**(10):1290-1294
- 6 HUANG Yan-Ping, SUN Zhen-Yong, WANG Zu-Geng, *et al.* Excited-state enhanced third-order nonlinearity of azobenzene material, *Chinese Journal of Laser*, 1998, **B7**(6):560-564
- 7 Greene B I, Orestein J, Millard R R. Nonlinear optical response of excitons confined to one dimension, *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**(26):2750-2753
- 8 McGraw Daniel J, Siegman A E, Wallraff G M, *et al.* Resolution of the nuclear and electronic contributions to the optical nonlinearity in polysilanes, *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **54**(18):1713-1715
- 9 Prasad P N, Williams D J. *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*, New York: John Wiley & Sons, 1991
- 10 Singh Bhanu P, Samoc Marek, Nalwa Hari S, *et al.* Resonant third-order nonlinear optical properties of poly (3-dodecylthiophene), *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**(5):2756-2761
- 11 Schmitt-Rink S, Chemla D S, Miller D A B. Theory of transient excitonic optical nonlinearities in semiconductor quantum-well structures, *Phys. Rev.*, 1985, **B32**:6601-6609
- 12 Sixl H. Polydiacetylenes. Bloor D, Chance R R eds. Martinus Nijhoff, Dordrecht, 1985:41
- 13 Suhai S. Theory of exciton-photon interaction in polymer: polariton spectra of polydiacetylenes, *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**(1):611-615

## DEVELOPMENT OF AZOBENZENE MATERIAL AND RESEARCH OF ITS EXCITED STATE ENHANCED THREE-ORDER NONLINEARITY\*

HUANG Yan-Ping DING Lian-Gen WANG Zu-Geng

(Laboratory for Quantum Optics of ECNU, National Education Commission,  
Physics Department, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

**Abstract** The 3rd nonlinear optical susceptibility  $\chi^{(3)}$  and its response time of the excited-state of 4'-(2'', 4'', 6''-trichlorophenazoamino)-phenazo-4-nitrobenzene were measured with the double-wave coupling technique of the YAG picosecond double (532nm) and triple (355nm) frequency laser. The measured  $\chi^{(3)}$  increases by one order of magnitude. Its response time is also of an improvement. The study shows that the excited-state enhanced 3rd nonlinear optical susceptibility is directly proportional to the population in the related excited-state, and is saturated with the increase of the pumping laser. The theory of the phase space filling of excitons was used to explain the experiment results. The exciton length of  $22 \times 10^{-8}$ cm in the sample was thus obtained from the theory-fitted value, which agrees reasonably with the generally acceptable order of  $(20-50) \times 10^{-8}$ cm.

**Key words** excited-state enhancement, azobenzene, third-order nonlinearity, theory of phase space filling of excitons.

---

\* The project supported by the National Natural Science Foundation of China  
Received 1998-09-14, revised 1998-12-16