

巨电流变液的非线性光学响应研究

范春珍, 黄吉平

(复旦大学 物理系, 上海 200433)

摘要: 寻找具有增强的非线性光学响应的材料一直是国际学术界的热点问题之一。本文研究了巨电流变液的非线性光学响应。我们发现, 当巨电流变液中的纳米颗粒添加一层具有内秉非线性光学响应的涂层时, 体系的有效非线性光学响应可以得到极大增强。所以, 巨电流变液有望成为一种新型的非线性光学材料。

关键词: 非线性光学响应; 纳米颗粒; 巨电流变液

中图分类号: O469

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2006)05-0687-03

1 引言

具有高非线性增强的光学材料在许多领域有着重要的应用, 例如可以用于光学开关、非线性方向耦合器(nonlinear directional couplers)等等。一般说来, 只要能够制备这类光学材料, 已经得到实验论证的非线性光学的许多应用都可以变为现实。所以, 如何获取具有高非线性增强的光学材料一直是国际学术界具有挑战性的课题之一^[1-6]。已有的获取这类光学材料的方法主要有3种: (1)在聚合物或半导体中, 寻找具有高的内秉非线性光学响应的材料; (2)利用金属电介质复合材料(例如 Au/SiO₂)的渗流阈值效应或者微结构效应, 获得具有增强的非线性光学响应的复合材料; (3)选择合适的入射光频率区间, 以获得增强的非线性光学响应。运用这类方法, 获得的非线性光学材料, 一旦被制备, 它们的非线性光学响应或响应时间也就固定。与这些方法迥然不同, 我们将基于巨电流变液, 理论设计一种新型的非线性光学材料。这类材料主要有三大特色: (1)它们在外场感应下的颗粒链或团簇中的强局域场效应, 能够导致更强的有效非线性光学响应, 从而获得更快的响应时间; (2)这种光学响应或响应时间可被外场实时调节或微调(因为体系的微结构发生变化); (3)因其具有流动性, 而不易磨损, 可重复利用, 从而大大节省成本。

巨电流变液^[7,8]是由纳米尺度的介电颗粒与绝缘液体(例如硅油)混合而成的复杂流体。当外电场作用于这种流体时, 体系中的悬浮颗粒会极化成电偶极子, 并按电场方向排列成链状。如果撤消外场, 该结构转变可逆。本文主要是通过纳米颗粒表面镀一具有内秉非线性光学响应的金属涂层, 然后研究该体系在外

加电场作用下的有效非线性光学响应。

2 理论

本文中所用的公式, 与我们最近在文献[6]中提出的理论公式相似; 为方便和自洽起见, 我们将首先简要列举所用的公式和理论模型。首先, 我们在纳米颗粒外面添一金属涂层。因为金属(例如金或银)的三阶非线性光学极化率通常比基质液体的大得多, 所以我们假设基质是线性的。把金属薄层的介电常数表示为 ϵ'_1 , 三阶非线性极化率为 χ_3 。这时在金属薄层里电位移矢量 D_3 和电场 E_3 之间的局域非线性关系是:

$$D_3 = \epsilon'_1 E_3 + \chi_3 |E_3|^2 E_3$$

其中 ϵ'_1 由德鲁得(Drude)形式给出, 即:

$$\epsilon'_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}$$

这里, ω_p 表示等离子共振频率, γ 代表弛豫率, ω 是入射光频率。其中纳米颗粒的半径表示为 R , 金属涂层半径为 d 。我们下面的讨论将在准静态近似下讨论(当入射光波长远远大于颗粒或颗粒链的尺寸时, 该准静态近似有效), 对一定区域(例如复合颗粒或者颗粒链)的三阶非线性光学极化率可以表示为^[6]:

$$\bar{\chi} = \frac{1}{V |E_0|^2 |E_0|^2} \int \chi(r) |\nabla \phi_0(r)|^2 [\nabla \phi_0(r)^2] dr \quad (1)$$

其中 $\phi_0(r)$ 为零阶电势, E 为外加电场, V 为研究区域的体积, r 为介质内部两点之间的距离, $\chi(r)$ 是以 r 为变量的局域三阶非线性光学极化率。这时复合颗粒由线性的核和非线性的金属涂层构成, 利用零阶电势可得到复合颗粒的有效非线性极化率。我们在计算零阶电势时, 可以直接视 $\chi_3 = 0$ 。这时, 准静态近似下的 Maxwell 方程为:

$$\nabla \times E = 0, \nabla \cdot D = 0 \quad (2)$$

解这个方程, 我们得到颗粒核、壳和悬浮液体的零阶电势分别如下:

$$\phi_0^c = -C_1 E_0 r \cos \theta, r < R \quad (3)$$

$$\phi_0^s = -E_0 (c_2 r - c_3 r^{-2}) \cos \theta, R < r < (R+d) \quad (4)$$

$$\phi_0^d = -E_0 (r - c_4 r^{-2}) \cos \theta, r > (R+d) \quad (5)$$

θ 为外电场与 r 之间的夹角。 c_1, c_2, c_3, c_4 为常数, 它们可由具体的边界条件给定。由方程(1)可得复合颗粒的三阶非线性极化率 χ_1 为^[6]:

· 收到初稿日期: 2005-12-15

收到修改稿日期: 2006-02-07

通讯作者: 黄吉平

作者简介: 范春珍 (1983-), 女, 河南孟州人, 在读硕士, 师承黄吉平研究员, 从事软凝聚态物理的研究。

$$\chi_1 \frac{\langle |\nabla \phi_0(r)|^2 [\nabla \phi_0(r)]^2 \rangle_{r \leq (R+d)}}{|E_0|^2 E_0^2} = f \chi_1 \frac{\langle |\nabla \phi_0(r)|^2 [\nabla \phi_0(r)]^2 \rangle_{R < r \leq (R+d)}}{|E_0|^2 E_0^2} \quad (6)$$

这里, f 为金属壳和复合颗粒的体积比。整理之后, 得到:

$$\chi_1 = \frac{\chi_2 \beta}{\beta'} \quad (7)$$

这里:

$$\beta = \left(\frac{3}{5}\right) \left[\frac{1}{(1-f)^{1/3}} - 1 \right] |z|^2 z^2 (5 + 18x^2 + 18|x|^2 + 4x^3 + 12x|x|^2 + 24|x^2|x^2) \\ \beta' = \left| \frac{\epsilon_2}{\epsilon_2 + (\alpha/3)(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \right|^2 \left(\frac{\epsilon_2}{\epsilon_2 + (\alpha/3)(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \right)^2 \quad (8)$$

在方程(8)中复合颗粒的有效介电常数可由 Maxwell-Garnett 方程:

$$\frac{\epsilon_1 - \epsilon'_1}{\epsilon_1 + 2\epsilon'_1} = (1-f) \frac{\epsilon'_1 - \epsilon'_1}{\epsilon'_1 + 2\epsilon'_1} \quad (9)$$

在以上推导过程中, 引入了一个局域场参量 α , 这个参量包括横场方向 α_T 和纵场方向 α_L 。我们知道, 体系中的颗粒在外加电场的感应下, 会形成颗粒链。我们把局域场参量和颗粒链平行的表示为 α_L , 和颗粒链垂直的表示为 α_T 。这些参量用来表征整个体系在外加电场下各向异性的程度。它们的取值范围是 $1 < \alpha_T < 3$ 和 $0 < \alpha_L < 1$, 并且满足 $\alpha_L + 2\alpha_T = 3$ 。随着外加电场的不断增强, α_T 和 α_L 分别趋向于 3 和 0, 同时这表明整个体系内的颗粒链的平均长度不断变长。实际上, 我们可以把 α 看作是描述颗粒链形状的几何形状因子(也叫退极化因子)。至此, 这类复合颗粒可以看作是线性介电常数 ϵ_1 和非线性极化率 χ_1 的等价颗粒。接着, 我们解出相应的 Maxwell 方程, 得到等价颗粒的零阶电势。根据方程(1)可以得到整个悬浮体系的有效三阶非线性光学极化率 χ_e , 即:

$$\chi_e = p \chi_1 \beta$$

或:

$$\chi_e = p \chi_2 \beta \quad (10)$$

另一方面, 整个体系的有效(线性)介电常数 ϵ_e 可由各向异性的 Maxwell-Garnett 公式给出:

$$\frac{\epsilon_e - \epsilon_2}{\alpha \epsilon_e + (3 - \alpha) \epsilon_2} = p \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \quad (11)$$

3 结果与讨论

在做数值计算时, 不失一般性, 我们取 $f=0.65$, $p=0.2$, $\epsilon'_1=60^{[7]}$, $\epsilon_1=2$, $\gamma=0.01\omega_p$ 。为了研究体系的非线性增强, 我们假设 χ_e 是个与频率无关的实数。图 1(a) 中的 $I_m(\dots)$ 表示取 $(\dots)$ 的虚部。图 1 中 (a) 为线性光吸收 $I_m(\epsilon_e)$ 和频率 ω/ω_p 的关系; (b) 为三阶非线性增强 $|\chi_e|/\chi_2$ 与频率 ω/ω_p 的关系; (c) 为优化因子 $|\chi_e|/[\chi_e I_m(\epsilon_e)]$ 和频率 ω/ω_p 之间的关系。图 1(a) 为线性光吸收 $I_m(\epsilon_e)$ 和频率 ω/ω_p 的关系; (b) 为三阶非线性增强 $|\chi_e|/\chi_2$ 与频率 ω/ω_p 的关系; (c) 为优化因子 $|\chi_e|/[\chi_e I_m(\epsilon_e)]$ 和频率 ω/ω_p 的关系。

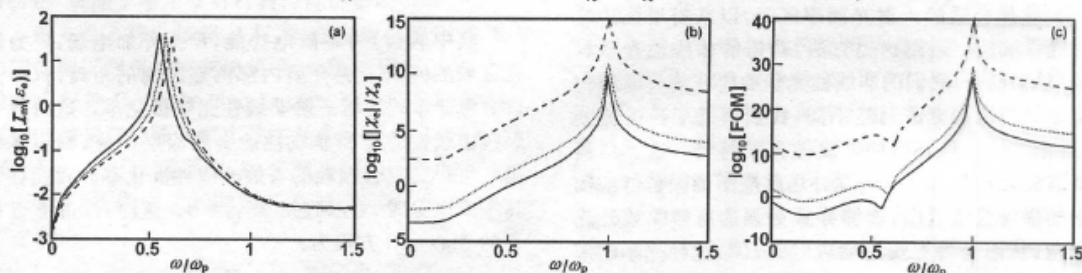


图 1 不同的外加场作用下(我们用局域场参量 α_L 定性表示外加场的强度)线性光与频率的关系

Fig 1 The linear opticle absorption vs frequency for various strengths of the external electric field

从图 1 中很明显地可以看到, 当外加电场逐渐增加时(即 α_L 逐渐减小), 体系的线性光吸收发生了蓝移现象(即峰值向较高频段移动)。在外场作用下, 体系内具有场感应出的结构各向异性。这时, 光吸收在不同方向上是不一样的。光吸收主要源于表面等离子共振频率, 该频率可从有效介电常数得到。在只有金属颗粒的流体里面, 如果满足方程式 $\epsilon'_1 + 2\epsilon_2 = 0$, 这时就会有强烈的光吸收。但在有很大的体积分数 p 和局域场参量 α 时, 有效介电常数就由方程(11)给出, 这时共振频率满足 $(1 - p\alpha)\epsilon_1 + (2 + p\alpha)\epsilon_2 = 0$ 。可见, 共振频

率会随局域场参量 α 发生变化。当 $\alpha > 1$ 时, 共振频率变小; $\alpha < 1$ 时, 共振频率变大。注意 $\alpha = 1$ 表征各项同性的体系。由于外加电场的不同, 体系各项异性的程度也不一样。具体说来, 当 α_L 从 1.0 变为 0.6 再变为 0.2 时, 外电场则由零开始, 逐渐增加。由于颗粒之间的相互作用和外加电场的影响, 悬浮液体里就会形成更多更长的颗粒链, 从而发生了蓝移现象。我们从图 1(b) 可以看出, 巨电流变液在外加电场作用下, 体系的有效非线性光学响应, 在场感应各向异性影响下, 可以得到极大的增强, 其增强幅度可达 10^5 。同时, 对应的

优化因子也相应地被显著增加。这充分说明,我们可以设计巨电流变液作为一种新型的非线性光学材料,该材料的场感应各向异性可以导致体系产生显著的非线性增强。

4 结论

本文研究的体系中颗粒的粒径必需是纳米尺度,或者说要远远小于入射光的波长(该波长通常为几百纳米)。显然,巨电流变液满足该要求,可是传统的电流变液却不满足。我们在实际制备这类材料时,为了避免颗粒在电场作用下被击穿,可以让具有内秉非线性的金属涂层被表层的尿素包裹。或者,我们也可以在颗粒的表面人为的附着一层聚合物高分子,以便利用高分子链之间的排斥效应(depletion effect),阻止颗粒靠得很近。最后需要说明的是,巨电流变液中,要获得较高的屈服应力,颗粒之间常常需要有挤压,换言之,若无挤压,我们得到的屈服应力将会变小。但这并不影响我们开发巨电流变液作为一种潜在的新型的非线性光学材料,因为我们主要利用的是巨电流变液中纳米颗粒的场感应性能,这类场感应各向异性导致的非线性增强和光学各向异性在非线性的许多领

域有着潜在的应用,例如用于光学限制器(optical limiter)等等。

致谢:我们感谢香港中文大学余建华教授和复旦大学物理系周鲁卫教授极富成效的讨论,同时感谢复旦大学物理系提供的科研启动基金。

参考文献:

- [1] Rodenberger D C, Heflin J R, Garito A F. [J]. Nature (London), 1992, 359: 309.
- [2] Sekikawa T, Kosuge A, Kanai T, et al. [J]. Nature (London), 2004, 432, 605.
- [3] Huang J P, Yu K W. [J]. Appl Phys Lett, 2005, 85: 94.
- [4] Huang J P, Yu K W. [J]. Appl Phys Lett, 2005, 87: 071103.
- [5] Huang J P, Yu K W. [J]. Opt Lett, 2005, 30: 275.
- [6] Huang J P, Yu K W. [J]. Appl Phys Lett, 2005, 86: 041905.
- [7] Wen W, Huang X, Yang S, et al. [J]. Nat Mater, 2003, 2: 727.
- [8] Jie H, Shen M, Xu J, et al. [J]. Appl Phys Lett, 2004, 85: 2646.

Nonlinear optical responses of giant electrorheological fluids

FAN Chun-zhen, HUANG Ji-ping

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Until now, achieving enhanced nonlinear optical responses has been a challenge. In this work we have investigated the effective nonlinear optical responses of giant electrorheological fluids. It has been shown that such nonlinear optical responses can be enhanced significantly as the electrorheological nanoparticles are coated by a nanoshell having intrinsic nonlinear optical responses. Thus, giant electrorheological fluids may serve as a new nonlinear optical material.

Key words: nonlinear optical responses; nanoparticles; giant electrorheological fluid

(上接第 686 页)

[4] Wang B X, Zhao X P. [J]. J Mater Chem, 2002, 12 (10): 2869-2871.

[5] Wang B X, Zhao X P. [J]. J Mater Chem, 2003, 13(9):

2248-2253.

[6] Block H, Rattay P, et al. In Progress in Electrorheology [C]. New York: Plenum Press, 1995. 19-42.

Intercalated kaolinite/modified titanium oxide nanocomposites and its high electrorheological activity

ZHAO Yan, WANG Bao-xiang, ZHAO Xiao-peng

(Institute of Electrorheological Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Intercalated kaolinite/modified titanium oxide nanocomposites were synthesized using intercalation and liquid deposition method. XRD, FT-IR results show that formamide was intercalated into the interlayer of kaolinite and the intercalated ratio can be affected by the reaction time. The SEM images validate that modified titanium oxide was deposited on the surface of kaolinite. The Intercalated kaolinite/modified titanium oxide nanocomposite ERF have excellent electrorheological effect. The dosage of tetrabutyl titanate can influence the dielectric property of particulate, then the optimal electrorheological property could be obtained.

Key words: intercalated; nano-micro structure; electrorheological fluid; kaolinite