

聚丁二炔光限幅材料*

朱培旺 余从焯 刘敬镛

(北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081)

宋瑛琳 李淳飞

(哈尔滨工业大学应用物理系, 哈尔滨 150001)

提要 研究了5-(2-硫甲基-4-甲基-5-噻啉基)-2,4-戊二炔-1-醇对甲苯磺酸酯(PDATS)的光限幅性能。与现有的光限幅材料相比,这种材料具有线性透射率高、限幅幅值和限幅阈值低等优点,在线性透过率为87%时,其限幅幅值和限幅阈值分别为 $E_c = 180 \text{ mJ/cm}^2$, $E_{th} = 150 \text{ mJ/cm}^2$ 。

关键词 PDATS, 光限幅

1 引言

随着本世纪60年代初激光的发明及其在工业、农业、医疗、国防等诸多领域的推广应用,对激光防护的研究也引起了人们的关注^[1],尤其是在激光加工过程中以及对激光致盲武器的防护上,如何保护人眼及设备不受激光的破坏正成为一个越来越紧迫的课题。

早期激光防护材料的研究主要集中在半导体上,如1969年J. E. Geusic观察到Si的三光子吸收光限幅^[2],1984年T. F. Bogges观察到了GaAs的双光子吸收和自聚焦光限幅^[3]以及1986年A. C. Wolker等人观察到的非线性折射光限幅^[4]等。半导体光限幅材料的缺点是损伤阈值低、防护范围窄,因而它们的应用受到了很大的限制。

进入90年代后,随着研究的深入,人们发现了许多新型限幅材料,提出了许多新的光限幅结构和原理,光限幅的研究进入了一个全新的阶段。具有大 π 共轭体系的有机材料由于其非线性系数大、响应速度快,近年来正成为人们关注的热点之一,尤其是全共轭足球烯分子 C_{60} , C_{70} 的光限幅效应更引起了人们的兴趣^[5,6]。

聚丁二炔(PDA)类化合物具有一维全共轭结构,其三阶非线性系数达到 10^{-9} esu 数量级,是当前最大的材料之一,另外其响应速度为ps数量级,也是当前响应最快的一类材料。作者研究了5-(2-硫甲基-4-甲基-5-噻啉基)-2,4-戊二炔-1-醇对甲苯磺酸酯(PDATS)氯仿溶液的光限幅效应,与 C_{60} 相比,它在保持高线性透射率(87%)的条件下,仍具有较低的限幅幅值和限幅阈值。在对ps和ns激光的防护上有希望取得实际应用。

* 国家863计划资助项目。

2 实 验

PDATS 是一种棕黄色固体,熔点 114 °C。在光或热的作用下具有一定的聚合性能,聚合后得到蓝紫色具有金属光泽的固体。其分子结构如图 1 所示,样品的制备已另有报道^[7]。

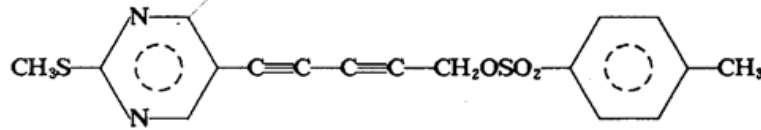


Fig. 1 The molecular structure of PDATS

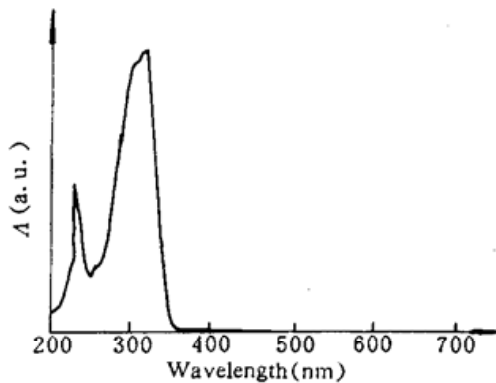


Fig. 2 Absorption spectrum of PDATS

图 2 为 PDATS 的紫外可见光谱,共振峰在紫外波段,截止波长为 334 nm,非共振区覆盖了可见光和近红外波段。其基态吸收很弱,因而在可见光波段具有良好的线性透射率。

光限幅效应的测试如图 3 所示。图中激光光源为 Continuum 公司的 ns-ps 调 Q 倍频 Nd:YAG 脉冲激光系统,入射波长 532 nm,脉宽分别为 8 ns 和 21 ps,重复频率为 10 Hz。入射激光首先经过减光棒,由分束片分为两束,一束作为入射光,经透镜聚焦后入射到介质上输出,输出光由透镜收集到探测器中。介质为 PDATS 的氯仿溶液,盛于 0.5 cm 厚的比色皿中。调整其浓度,即可得到不同线性透射率下的输入-输出特性曲线。透镜焦距为 9 cm,焦点处光斑半径为 36 μm ,入射和透射光能量均由 Laser Precision Corp. 的能量/功率计监测,由两个 RJP-370 探头接收。调整减光棒,连续改变入射光的能量,测量透射光的能量及透射率随入射光强的变化曲线,所得结果如图 4~6 所示。

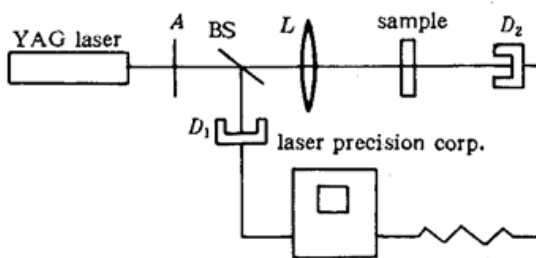


Fig. 3 Scheme of optical limiting property measurement

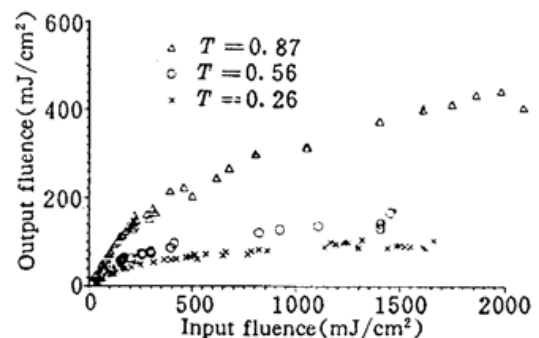


Fig. 4 Curve of output fluence versus input fluence (ns)

3 结果与讨论

PDATS 氯仿溶液对 ns, ps 脉冲光限幅曲线分别如图 4~6。

图 4 为不同浓度 PDATS 氯仿溶液对 ns 脉冲的光限幅特性曲线。图中 Δ 、 \circ 、 \times 分别为线性透射率为 87%, 56%, 26% 时所得的曲线。由图可知,对线性透射率为 56% 和 26% 的两种样品,虽然线性透射率相差很大,但二者的限幅幅值和限幅阈值却较接近,而线性透射率为

87%的样品,其限幅幅值和限幅阈值显著增大。实用上对限幅器件要求在保持尽可能低的限幅幅值和限幅阈值的前提下器件应当有尽可能高的线性透射率。因而线性透射率为56%的样品比较理想。此时限幅幅值和限幅阈值分别为 $E_c = 110 \text{ mJ/cm}^2$, $E_{th} = 150 \text{ mJ/cm}^2$ 。图5为PDATS 氯仿溶液与 C_{60} 甲苯溶液在保持相同线性透射率(56%)的情况下二者的限幅曲线。可以看出二者性能大致相当。

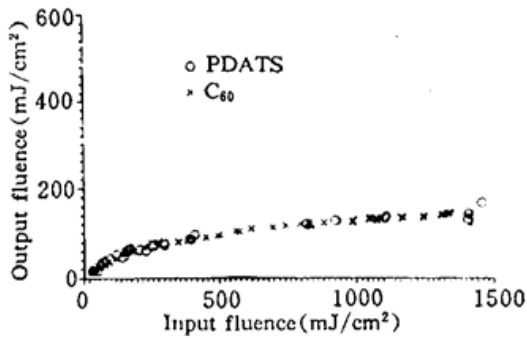


Fig. 5 Curve of output fluence versus input fluence in PDATS and C_{60} solution (ns)

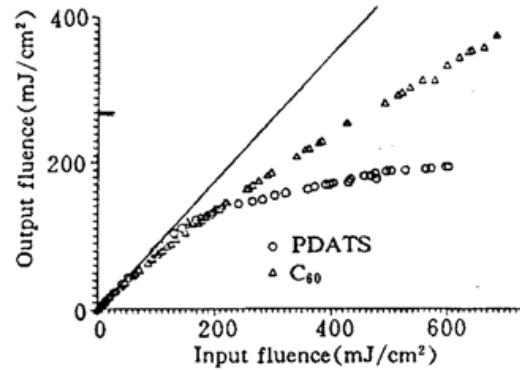


Fig. 6 Curve of output fluence versus input fluence (ps)

图6为具有相同线性透射率(87%)的PDATS和 C_{60} 溶液对ps脉冲的光限幅特性曲线。可以看出PDATS对ps脉冲具有良好的限幅效果。最突出的优点是在高线性透射率下具有较低的限幅幅值和限幅阈值,分别为 $E_c = 180 \text{ mJ/cm}^2$, $E_{th} = 150 \text{ mJ/cm}^2$ 。而在此线性透射率下, C_{60} 甲苯溶液已基本不具备限幅性能。

值得说明的是,图5和图6中 C_{60} 限幅效应的不同应主要归因于二者浓度的不同,前者线性透射率为56%,而后者为87%。实际上, C_{60} 甲苯溶液对ns和ps脉冲尽管限幅机理不尽相同(前者主要是三线态的反饱和吸收,而后者主要是单线激发态的反饱和吸收),但二者的限幅行为却十分相似^[8]。

PDATS在图4和图6中限幅行为的显著差异意味着在不同脉宽下限幅机理的不同,对这些机理的深入研究尚需进一步确定不同脉宽下PDATS各单线态及三线态的能级结构、吸收截面和布居数。这一工作正在进行之中。

总之,PDATS氯仿溶液对ns脉冲具有与 C_{60} 相似的良好光限幅性能。对ps脉冲,其限幅性能优于 C_{60} 溶液。最突出的优点是在保持较高的线性透射率下(87%)仍具有较低的限幅幅值和限幅阈值,是一种很有前途的激光防护材料。

参 考 文 献

- 1 J. P. Gordon, R. C. C. Leit, R. S. Moore *et al.*. Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples. *J. Appl. Phys.*, 1965, 36: 3
- 2 J. E. Geusic, S. Singh, D. W. Tipping *et al.*. Three photon stepwise optical limiting in silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 1969, 19: 1126
- 3 T. F. Bogges, S. C. Moss, I. W. Boyd *et al.*. Nonlinear-optical energy regulation by nonlinear refraction and absorption in silicon. *Opt. Lett.*, 1984, 9(7): 291
- 4 A. C. Wolker, A. K. Kar, Wei Ji *et al.*. All-optical limiting of CO_2 laser pulses using cascaded optical bistable elements. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, 48(11): 683
- 5 龚旗煌, 孙宇星, 杨少辰等. C_{60} 高聚物复合固体材料的反饱和吸收过程研究. *光学学报*, 1993, 13(8): 766
- 6 A. Kost, L. Tutt, M. B. Klein *et al.*. Optical limiting with C_{60} in PMMA. *Opt. Lett.*, 1993, 18(5): 334

- 7 朱培旺, 余从焯, 刘敬镛等. 聚嘧啶环取代二炔非线性光学材料. 高技术通讯, 1993, 3(12): 12
- 8 D. G. McLean, R. L. Sutherland, M. C. Brant *et al.*. Nonlinear absorption study of a C_{60} -toluene solution. *Opt. Lett.*, 1993, 18(11): 858

Polydiacetylene——A New Kind of Optical Limiting Material

Zhu Peiwang Yu Congxuan Liu Jingyong

(College of Chemical Engineering & Material Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Song Yinglin Li Chunfei

(Department of Applied Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract Optical limiting of 5-(2-methylthio-4-methyl-5-pyrimidinyl)-2,4-pentadiyne-1-ol tosylate (PDATS) with 8ns and 21ps laser pulses at 532nm wavelength was reported. By employing this material with linear transmittance of 87%, low clamped output ($E_c = 180 \text{ mJ/cm}^2$) and low threshold ($E_{th} = 150 \text{ mJ/cm}^2$) were obtained with ps pulse.

Key words PDATS, optical limiting

金蒸气激光器在磷酸盐激光玻璃质量检验中的应用

检验激光玻璃中微米和亚微米大小铂夹杂物是研制核聚变高功率激光系统使用的优质激光玻璃所必须的工作。比较了玻璃、氩离子、铜蒸气、金蒸气激光的光吸收系数后,发现钽玻璃的最佳检测窗口是 627.8 nm 波长金蒸气激光,和相邻近的 He-Ne 激光(632.8 nm),由于 He-Ne 激光功率较弱,在检验大尺寸玻璃样品时灵敏度较低,特别是 $<1\sim 2 \mu\text{m}$ 的夹杂物散射光很弱,当粒子在样品深处时更难于发现,采用瓦级的金蒸气激光则能够获得满意的结果。

检测用金蒸气激光束光斑直径为 28 nm,当激光功率低于 1 W 时,检测灵敏度较低,过高的入射光强度则由于玻璃体的散射作用,不仅会使对比度降低影响观察,同时太强的散射光还会对操作人员造成眼疲劳。实验表明,金蒸气激光器获得正确可靠检验结果的最佳使用功率为 1~2 W。对六面抛光的样品,激光束经束孔为 $\phi 3 \text{ mm}$ 后从 x 方向入射进入样品,散射光可以从 y 及 z 轴方向进行观察,由旋转升降平台改变样品的位置进行逐层扫描。实测表明,应用金蒸气激光可对体积 > 10 立升、长度达 80 cm 左右的大尺寸激光玻璃中 $0.1\sim 10 \mu\text{m}$ 的夹杂物进行检验,比国外现在采用的高功率 Nd:YAG 自动激光破坏系统将夹杂物粒子轰击破坏后,再用 50 mW He-Ne 激光观察破坏区散射的方法要简单、快捷、方便得多。

(韩绍琴 卓敦水 金庭蓁 汤星里)

中国科学院上海光机所, 上海 201800 1996 年 4 月 5 日收稿)