

用 Z-扫描技术研究手性介质非线性 圆双折射*

李俊庆 辛 丽 刘树田 李淳飞
(哈尔滨工业大学应用物理系 哈尔滨 150001)

高连勋 郑立新
(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

提要 用 Z-扫描技术研究了各向同性手性介质(聚酯酰亚胺吡啶溶液)对于左、右圆偏振光的非线性圆双折射,得到在低光强下非线性旋光角的变化规律,验证了非线性圆双折射与非线性旋光的关系。

关键词 手性介质,非线性旋光,Z-扫描技术,非线性圆双折射

1 引 言

由手性体及与其成镜像的异构体构成的手性介质最显著的特点是可以改变电磁波的偏振态,电磁波在手性介质中的散射、折射、反射、吸收等行为均与在非手性介质中有较大的差别。不同偏振态的光可以对介质的手性进行调制、放大、解调甚至改变手性方向从而实现光开关。手性非线性光学材料原理上可以实现分子水平上的超高密度的可逆光存储而可能被应用非线性光子信息处理方面^[1]。合成手性材料,研究其非线性光学性质,用非线性光学方法对手性材料进行表征已逐渐成为热门课题。目前学术界对手性材料非线性机理的研究刚刚开始。由于手性介质的特殊性,磁偶极矩及电四极矩都对非线性有贡献。近几年来研究报道也主要集中在二阶非线性上,很少涉及三阶非线性。自 T. Petrali-Mallow 等首先发现二次谐波产生的效率依赖于介质的手性及入射光的偏振态^[2]以来, J. J. Maki 等在螺旋单电子分子模型的基础上发展了一种高灵敏的互补的探测介质手性的“二阶旋光”方法^[3]。本文作者基于该模型也研究了手性分子的三阶非线性极化^[4],对存在三阶非线性的手性介质的非线性旋光机理进行了深入研究,描述了线偏光的非线性传输特性^[5,6]。本文对手性介质的非线性旋光性进行了实验研究,用 Z-扫描技术测量了各向同性手性介质(聚酯酰亚胺吡啶溶液)对于左、右圆偏振光的非线性圆双折射,验证了介质的非线性旋光与非线性圆双折射的关系。

2 非线性旋光与非线性圆双折射

手性介质基本物理特性之一是其旋光性。若不考虑吸收,在强光作用下,手性介质的旋光

* 哈尔滨工业大学校基金资助项目。

收稿日期: 1998-12-28; 收到修改稿日期: 1999-02-10

角会随光强变化, 呈现非线性旋光, 旋光角 φ 是光强 I 的函数, 或在光斑不随时间变化情况下是光功率 P 的函数

$$\varphi = \varphi_0 + \varphi(I) \quad (1a)$$

$$\varphi = \varphi_0 + \varphi(P) \quad (1b)$$

其中 φ_0 为与光强无关的正常旋光角, $\varphi(I)$ 或 $\varphi(P)$ 为与光强有关的非线性旋光项。定义 $d\varphi/dI$ (或 $d\varphi/dP$) 为旋光非线性系数。在低光强范围内, 透明介质的折射率 n 与光强 I 关系为

$$n = n_0 + \gamma I \quad (2)$$

这里 n_0 为与强度无关线性折射率项; γ 为介质的非线性折射系数(有时用 n_2 来表示), 它一般为常数, 与介质的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 有关。值得一提的是, 即使有热机制存在, 上述关系在较低光强条件下仍成立^[7]。在各向同性手性介质中, 对左、右圆偏振光有如下关系^[8]

$$n_R = n_{R0} + \gamma_R I \quad (3a)$$

$$n_L = n_{L0} + \gamma_L I \quad (3b)$$

其中 γ_L 和 γ_R 分别代表介质对两种圆偏光的非线性折射系数。由于手性介质微观特点, 两种光的作用方式不同, 除了 n_{R0} 和 n_{L0} 不同外, 非线性折射系数 γ_L 和 γ_R 也不会相同, 即表现为非线性圆双折射。经过简单的推算得到

$$\rho = \rho_0 + \pi(\gamma_R - \gamma_L)I/\lambda \quad (4)$$

其中 ρ_0 为自然旋光率, $\rho_0 = \pi(n_{R0} - n_{L0})/\lambda$ 。旋光率的光强变化率为

$$d\rho/dI = \pi(\gamma_R - \gamma_L)/\lambda \quad (5)$$

可见旋光率随光强的变化能力与介质非线性折射系数的差异直接相关, 通过测量旋光的非线性变化, 可以直接研究非线性圆双折射。

3 实 验

聚酯酰亚胺是在聚酰亚胺分子长链上接入手性基团合成的一种新型手性高分子材料, 具有很好的可塑性和热稳定性, 其分子结构式如图 1 所示, 将该种材料溶于分析纯吡啶溶剂中, 制成透明溶液, 其摩尔浓度为 (6.25 ± 0.10) mg/ml, 装入内壁距分别为 (2.000 ± 0.002) cm 和 (0.200 ± 0.002) cm 的薄石英样品池中备用。采用两种实验方法对样品进行测试。

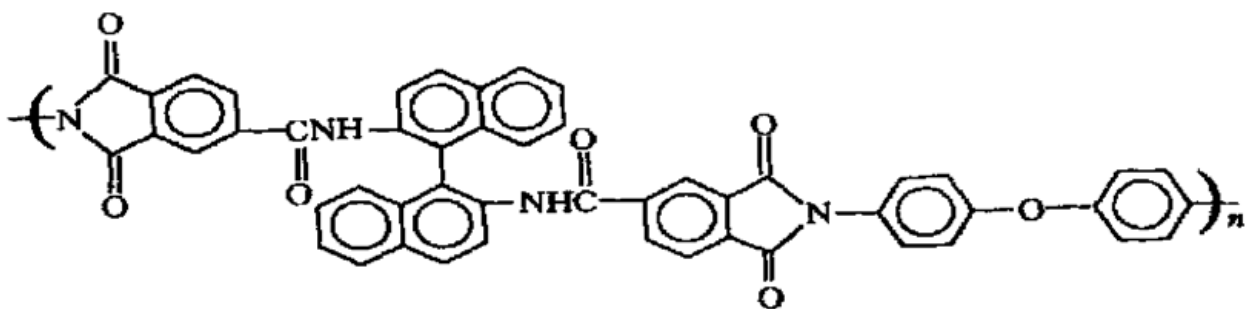


图 1 聚酯酰亚胺的分子结构式

Fig. 1 Molecular configuration of poly-ester imide

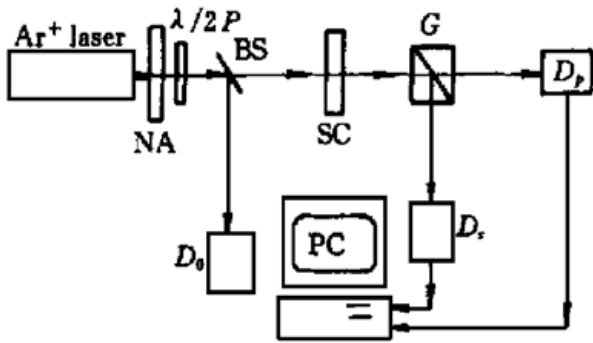


图 2 非线性旋光测量装置

NA: 中性衰减器; $\lambda/2 P$: $\lambda/2$ 波片; BS: 分束器; SC: 样品池; G: Gran 棱镜; PC: 计算机; D_0, D_s, D_p : 分别为监视总功率及测量 s - 偏振束和 p - 偏振束的功率探测计

Fig. 2 Experimental setup for measurement of nonlinear optical rotation

NA: neutral attenuator; $\lambda/2 P$: $\lambda/2$ plate; BS: beam splitter; SC: sample cell; G: Gran prism; PC: personal computer; D_0, D_s, D_p : power detectors for monitoring the power, measuring the s - polarized beam and p - polarized beam, respectively

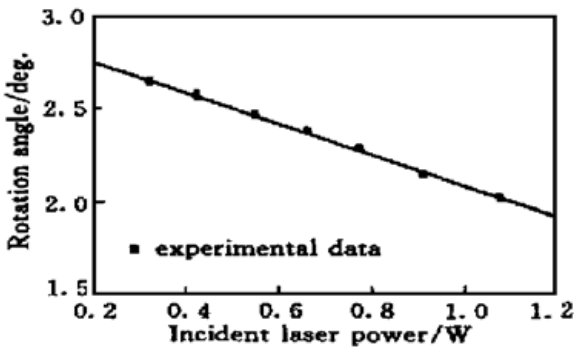


图 3 入射光功率与旋光角的关系曲线

Fig. 3 Relationship between the rotation angle and incident laser power

3.1 非线性旋光实验

首先采用测量偏振方位角的方法研究旋光角随光强的变化。使用起偏分束 Gran 棱镜, 偏振光分解为平行和垂直正交的 p 分量和 s 分量以确定方位角, 它能比常规测量角度的起偏-检偏转盘方法至少提高精度两个数量级以上。实验装置如图 2 所示, 所用光源为 Newport 公司生产的偏振度高达 1000: 1 的稳频单模 Ar^+ 激光器, 波长为 524.5 nm, 其最大稳定输出为 30 W; 起偏分束 Gran 棱镜的消光比为 10000: 1; 总光功率由功率计 D_0 监测, 而 p, s 分量由参数高度对称功率计 D_p, D_s 测量, 结果由计算机处理。图 3 描述了旋光角 φ 与光功率 P 的关系, 可见光功率在 1 W 以下, 旋光角随光强增加线性下降, 由曲线拟合结果得到非线性旋光系数 $d\varphi/dP = -0.0826^\circ/W$ 。考虑到光斑面积 $S \approx 0.095 \text{ cm}^2$, 样品厚 $L = (2.000 \pm 0.002) \text{ cm}$, 很容易得到 $d\varphi/dI = -6.85 \times 10^{-4} \text{ cm/W}$ 。

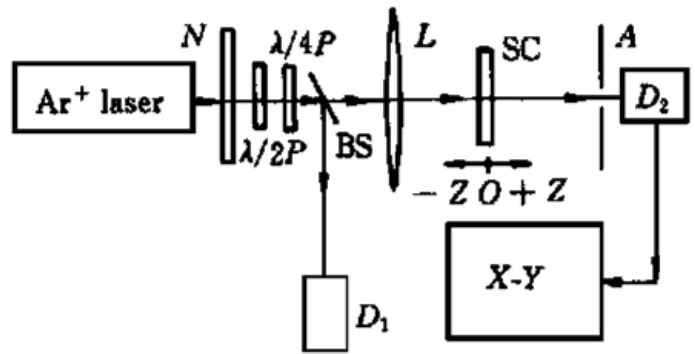


图 4 Z 扫描实验装置

$\lambda/2 P$: $\lambda/2$ 波片; $\lambda/4 P$: $\lambda/4$ 波片; BS: 分束器; L: 透镜; SC: 样品池; D_1, D_2 : 功率探测计; A: 标准光阑; X-Y: X-Y 记录仪

Fig. 4 Experimental setup for the Z scan

$\lambda/2 P$: $\lambda/2$ plate; $\lambda/4 P$: $\lambda/4$ plate; BS: beam splitter; L: lens; SC: sample cell; D_1, D_2 : power detectors; A: standard aperture; X-Y: X-Y recorder

3.2 介质非线性折射系数的测量

Z-扫描方法是较通用的测量介质光学非线性的方法, 具有灵敏度高、易于调节等优点^[9]。将薄样品置于会聚的高斯光光路中沿光轴 Z 移动(焦点 $z = 0$), 由于样品非线性透镜作用, 远场处小孔后可探测到随样品位置 z 变化的有“峰谷”的透过率曲线, 见图 4。峰谷位置差 $\Delta z_{p-v} = 1.7Z_0$, $Z_0 = kw^2/2$ 为激光光斑衍射长度。可以利用纯折射情况的归一化透过率峰谷差 ΔT_{p-v} 得到介质非线性系数 γ

$$\gamma = \frac{\Delta T_{p-v} \lambda}{0.812 \pi I_0 L_{\text{eff}} (1 - S)^{0.25}} \quad (\text{对连续光}) \quad (6)$$

其中介质有效长度 $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha L)]/\alpha$, α 为线性吸收系数; 小孔的线性透过率 $S = 1 - \exp[-2(r_a/w_a)^2]$, r_a 及 w_a 分别代表远场处小孔和光斑的尺寸。一般有孔 Z-扫描结果包括吸收和折射两部分。去掉小孔扫描可以测得非线性吸收结果, 将其从有孔的结果中除掉, 才能得到纯折射情况的 Z-扫描透过率曲线。

实验中经过波片的变换, 线偏振光变成左圆及右圆偏振光, 对每种光在相同条件下分别进行测量。样品和探测器与 X-Y 记录仪连动, 以便容易地找到焦点和峰谷位置, 提高重复率及测量精度。图 5 显示出对应纯折射的实验结果, 对左圆及右圆偏振光分别得到归一化透过率峰谷差 $\Delta T_{L,p-v} = 0.59 \pm 0.02$, $\Delta T_{R,p-v} = 0.69 \pm 0.02$ 。实验中因介质的线性吸收很小, 有效介质长度可用薄样品厚度代替, 同时利用 $S = 0.25$ 及焦点处的光强 $I_0 = 929 \text{ W/cm}^2$, 分别得到对应两种圆偏振光的光学非线性系数 $\chi_R = -(7.79 \pm 0.23) \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{W}$, $\chi_L = -(6.66 \pm 0.23) \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{W}$ 。

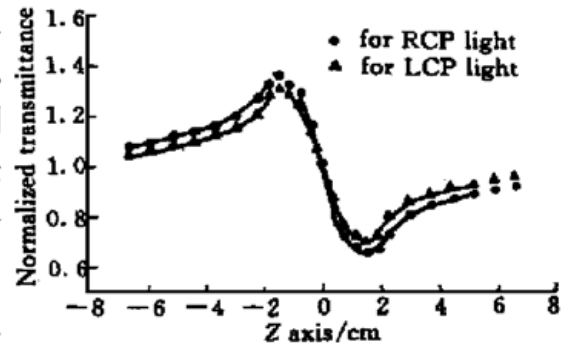


图 5 左旋和右旋偏光 Z-扫描实验归一化透过率曲线

Fig. 5 Z-scan normalized transmittance for the RCP and LCP light

4 结果分析和讨论

由 Z-扫描实验数据得到非线性圆双折射参数为: $\chi_R - \chi_L = -(1.13 \pm 0.33) \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{W}$, 相应的 $\pi(\chi_R - \chi_L)/\lambda = -(6.96 \pm 2.03) \times 10^{-4} \text{ cm/W}$; 而非线性旋光的结果 $d\rho/dI = -6.85 \times 10^{-4} \text{ cm/W}$, 可见在误差范围内两者相符, 这说明关系式 $d\rho/dI = \pi(\chi_R - \chi_L)/\lambda$ 成立。由于测量介质旋光角的方法比 Z-扫描方法简单, 易于实现, 因此可以此法作为一种测量手性介质非线性新方法。用此法研究手性介质的非线性圆双折射, 能够直接得到介质在左圆及右圆偏振光下的行为差异, 这为评价手性材料的光学非线性提供了方便的实验手段。

参 考 文 献

- 1 I. C. Khoo, F. Simoni, C. Umeton. *Novel Optical Materials and Applications*. New York: John Wiley & Sons. Inc., 1997. 295~ 323
- 2 T. Petrali-Mallow, T. M. Wong, J. D. Byers *et al.*. Circular dichroism spectroscopy at interfaces: a surface second-harmonic generation study. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**(7): 1383~ 1388
- 3 J. J. Maki, T. Verbiest, M. Kauranen *et al.*. Comparison of linearly and circularly polarized probes of second-order optical activity from chiral surfaces. *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**(2): 767~ 772
- 4 Li Junqing, Xin Li, Zhang Xueru *et al.*. Third-order nonlinear polarizability of a chiral molecule based on the model of one-electron along a helix. *Acta Photonica Sinica* (光子学报), 1998, **27**(10): 901~ 905 (in Chinese)
- 5 Li Junqing, Li Chunfei, Xin Li *et al.*. Macroscopic theory of nonlinear optical activity in an isotropic nonconductive chiral medium. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 1999, **48**(6): 1052~ 1059 (in Chinese)
- 6 Li Junqing, Li Chunfei, Xin Li *et al.*. On self-induced nonlinear optical rotation in a nonconductive chiral medium. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2000, **20**(6): 762~ 768 (in Chinese)
- 7 Lu Hong, Xu Jiandong, Li Chunfei *et al.*. Kerr-like properties of thermal nonlinear effect. *J. Harbin Instit. of Tech.* (哈尔滨工业大学学报), 1998, **30**(2): 1~ 3 (in Chinese)
- 8 H. Ashitaka, Y. Yokoh, R. Shimizu *et al.*. Chiral optical nonlinearity of helicenes. *Nonlinear Optics*, 1993, **4**: 281~ 297
- 9 M. Sheik-Bahae, A. A. Said, E. W. Van Stryland. High sensitivity single beam n_2 measurements. *Opt. Lett.*,

1989, 14(17): 955~ 957

Measurement of the Nonlinear Circular Birefringence of a Chiral Medium with the Z-scan Technique

Li Junqing Xin Li Liu Shutian Li Chunfei

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

Gao Lianxun Zheng Lixin

(Changchun Institute of Applied Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract By using the Z-scan method, the nonlinear circular birefringence of an isotropic chiral medium (the pyridine solution of the polyesterimide) for the left-handed and right-handed circularly polarized light is investigated. The law for the nonlinear optical rotation angle under the low light power is obtained. The relationship between the nonlinear circular birefringence and nonlinear optical rotation is verified.

Key words chiral media, nonlinear optical rotation, Z-scan technique, nonlinear circular birefringence

LD 抽运 $\text{Nd}^{3+} : \text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ 晶体实现 $1.06 \mu\text{m}$ 脉冲激光输出

我们生长出了大尺寸的 $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ 钒酸钙晶体并且探索以极化的条件,同时对于 LD 抽运 $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ 激光进行了探索,实现了脉冲激光输出。

实验中采用 SDL3450 型 10 W 阵列二极管激光器脉冲方式工作,激光经光纤传导耦合到晶体上,晶体采用厚度为 2 mm 的 c 向切片,在光的入射面镀双色膜,对 $1.06 \mu\text{m}$ 反射率为 99.8% 以上,对 808 nm 透过率为 95%,晶体的另一侧镀单色膜,对 $1.06 \mu\text{m}$ 的透过率大于 99.5% 以减少腔内反射损耗,晶体非通光面用铝箔包紧后放入通水降温铜环中,出射的光传播到 $R = 80 \text{ mm}$, $T < 0.5\%$ 的凹面镜上。凹面镜和晶体双色膜之间形成一光学谐振腔形成振荡并获得激光输出。在占空比为 1/20 条件下,获得脉冲激光输出。测得阈值为 79.5 mW,由于晶体以及镀膜等因素,目前效率很低,有待进一步提高。

赵志伟¹ 姜彦岛² 何京良³ 张恒利⁴ 许祖彦⁵¹ 中国科学院上海光机所 上海 201800² 中国科学院物理研究所 北京 100080³ 山东师范大学物理系 济南 250014⁴ 中国科学院力学研究所高温气体动力学开放实验 北京 100080⁵ 中国科学院光物理开放实验室 北京 100080

收稿日期: 2000-06-13; 收到修改稿日期: 2000-06-21