

文章编号 : 0258-7025(2001)04-0333-04

聚吡咯甲烯溶液的激光诱导衍射效应^{*}

任立勇¹ 姚保利² 侯 洵² 易文辉³ 汪敏强³

¹ 西北大学物理系 西安 710069
² 中国科学院西安光机所瞬态光学技术国家重点实验室 西安 710068
³ 西安交通大学精细功能电子材料与器件国家专业实验室 西安 710049

摘要 利用合成的一种新型 π 共轭聚合物——聚吡咯甲烯为非线性介质,进行激光感应衍射实验,测量材料的非线性折射率。实验发现,当 526 nm 的基模高斯光束通过该聚合物的 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶液时,在远场处产生了多个同心衍射圆环。该现象可以用高斯光束通过介质时产生的空间自相位调制解释。经过理论分析和数值计算,发现样品对光束横截面上产生的非线性相移非常近似于高斯分布。通过对非线性相移的高斯曲线拟合及衍射环个数的测量,可以估算出聚吡咯甲烯/NMP 溶液的非线性折射率 $n_2 \sim -1.85 \times 10^{-3}$ esu。

关键词 聚吡咯甲烯,空间自相位调制,光克尔效应,非线性折射率,三阶非线性现象

中图分类号:O 437 文献标识码:A

Laser-induced Diffraction Effect from Polypyrrylarylenemethine Solution

REN Li-yong¹ YAO Bao-li² HOU Xun² YI Wen-hui³ WANG Min-qiang³

¹ Department of Physics, Northwest University, Xi'an 710069

² State Key Laboratory of Transient Optics and Technology, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710068

³ State Laboratory of Fine Functional Electronic Materials and Devices, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049

Abstract A new type of π -conjugated polymer—Polypyrrylarylenemethine is designed and synthesized, which shows large nonlinear optical characteristics. It is discovered in experiment that as the 526 nm TEM₀₀ laser beam passing through the Polypyrrylarylenemethine/N-Methyl-2-pyrrolidone(NMP) solution, numbers of concentric diffraction rings arise in far field. This phenomenon can be explained by the spatial self-phase modulation of the Gaussian beam passing through the nonlinear medium. With theoretical analysis and numeric calculation, it is found that the transverse nonlinear phase shift caused by the sample can be very well fitted by a Gaussian function. The nonlinear refractive index n_2 can be estimated according to the number of the diffraction rings. The n_2 of Polypyrrylarylenemethine/NMP solution is about -1.85×10^{-3} esu.

Key words Polypyrrylarylenemethine, spatial self-phase modulation, optical Kerr effect, nonlinear refractive index, third-order nonlinear optical effect

1 引 言

强激光与物质相互作用产生了许多新的非线性光学现象,其中三阶非线性效应由于普遍存在于各种光学介质中,它包含的物理现象较二阶非线性光学现象丰富得多,因而仍是目前非常活跃的研究领

域之一。许多非线性光学效应(如自聚焦、自散焦、自陷等)都与光场作用下介质折射率的变化有关,光克尔效应是其中最典型的一种。介质非线性折射率或克尔常数的大小是反映材料三阶非线性强弱的一个重要参数。测量材料的三阶电极化率、非线性折射率等参数十分重要,对于探索材料内部新的非线性光学效应,增强材料的非线性特性以及开发其在光子学等信息科学领域的应用具有重要的意义。

有多种方法可以直接或间接地测量材料的三阶

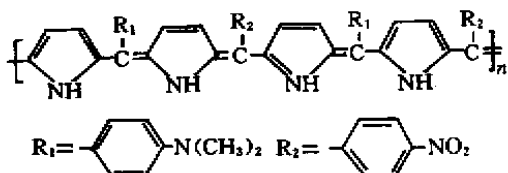
^{*} 瞬态光学技术国家重点实验室基金资助课题。

电极化率或非线性折射率,如纵向扫描法^[1],简并四波混频法^[2,3],非线性干涉法^[4],三次谐波法^[5]等。本文通过实验观察激光穿过聚吡咯甲烯溶液的衍射效应,提出了一种估测介质非线性折射率的简便方法。激光诱导衍射效应在向列液晶薄膜^[6]及细菌视紫红质/PVA薄膜^[7]等非线性介质中也曾观察到。它是通过介质对激光束的空间自相位调制而产生的。经过理论分析和数值计算,测出衍射环的数目便可估算出介质的非线性折射率。

实验样品聚吡咯甲烯是我们设计合成的一种新型 π 共轭聚合物,它是通过在吡咯环 β 位上和甲烯碳原子上引入供电集团和吸电集团,来改善分子的 π 电子离域程度和极化程度,从而提高材料的三阶非线性系数。采用我们的实验方法,估测出它在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶液中的非线性折射率 $n_2 \sim -1.85 \times 10^{-3}$ esu,表明该类聚合物具有较大的三阶非线性光学效应。

2 材料的制备及激光诱导衍射实验方法

将吡咯重新蒸馏,在烧杯中依次加入二氯甲烷、吡咯和对二甲氨基苯甲醛,吡咯单体浓度为0.4 mol/L,对二甲氨基苯甲醛单体浓度为0.2 mol/L,充分搅拌,滴加浓盐酸,控制反应体系酸度为1 mol/L。体系迅速发生淡黄色到紫红色的颜色变化,反应轻微放热。反应进行5 min后,再将事先配制好的对硝基苯甲醛的二氯甲烷溶液(0.2 mol/L)加入反应体系,反应变得十分剧烈,大量放热,约10 min后趋于缓和,充分搅拌12 h,静置过夜。杯中出现大量棕色坚韧状沉淀,过滤并用去离子水和丙酮洗涤至滤液无色,置于70℃真空烘箱中干燥。样品分子式如下:



取少量聚吡咯甲烯粉末,溶解于N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)有机溶剂中,充分搅拌后,取适量溶液置于2 mm厚的玻璃比色皿中。图1是在日本Shimadzu MPC-3100型分光光度计上测量的样品在可见光到近红外区的吸收光谱图。图中已扣除了有机溶剂NMP及玻璃比色皿的吸收,二者在400~

1100 nm波长范围内的透过率基本保持在90%不变。样品在526 nm处的光密度为0.168,相应的吸收系数为 1.9 cm^{-1} 。

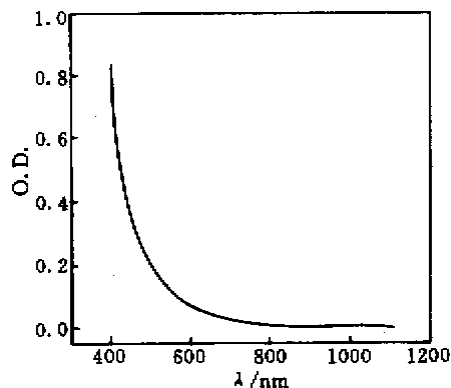


图1 聚吡咯甲烯在N-甲基-2-吡咯烷酮溶剂中的吸收光谱
Fig.1 Optical absorption spectrum of polypyrrolylene in N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) solvent

实验装置如图2所示。光源为美国Quantronix公司生产的Nd:YLF激光器,输出为波长 $1.053 \mu\text{m}$ 的 TEM_{00} 模高斯光束,束腰半径0.4 mm,光束发散角 $2 \mu\text{rad}$ 。该激光器可工作在连续、锁模、调Q等几种不同的工作状态。为了提高倍频转换效率,将激光器设置在锁模调Q状态,锁模重复频率76 MHz,调Q重复频率10 kHz,输出为准连续光。基频光经KTP倍频晶体倍频后,用 $1.053 \mu\text{m}$ 45° 角全反镀膜镜($R = 99.9\%$)分束。526 nm的倍频光经过一个焦距150 mm的透镜会聚到样品池中,焦点处的激光束腰半径约 $50 \mu\text{m}$ 。在样品池后3 m处的接收屏上观察出射光场的分布。

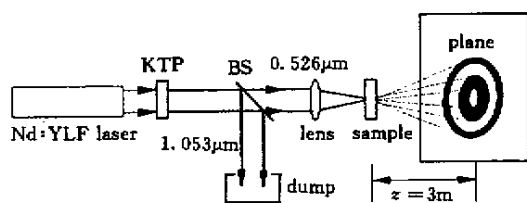


图2 激光诱导衍射实验装置图

Fig.2 Experimental setup for laser-induced diffraction

3 结果与讨论

实验发现,只有当入射到样品上的激光功率达到一定阈值后,才能观察到同心衍射圆环,衍射环的数目随激光功率的增大而增加,但当激光功率增大到一定值后,由于样品的热散焦作用越来越严重,从

而将衍射环逐渐淹没。热效应对介质非线性折射率大小的贡献与介质的热传导系数、吸收系数、折射率的温度梯度、激光功率等因素有关^[8,9]。在入射光功率不高和介质吸收不大的情况下,热效应的作用基本可以忽略。图 3 给出了四个不同入射激光功率下观察到的衍射图案照片。图 3(a) 相应于产生第一个衍射环的阈值功率(~ 2 mW);图 3(d) 是热散焦效应开始显著时的功率(~ 15 mW)。为了排除有机溶剂 NMP 具有这种效应的可能性,我们单独对 NMP 重复了上述实验,即使当激光功率达到 20 mW,也未观察到任何衍射环。因此可以肯定,激光诱导衍射环是由聚吡咯甲烯产生的。

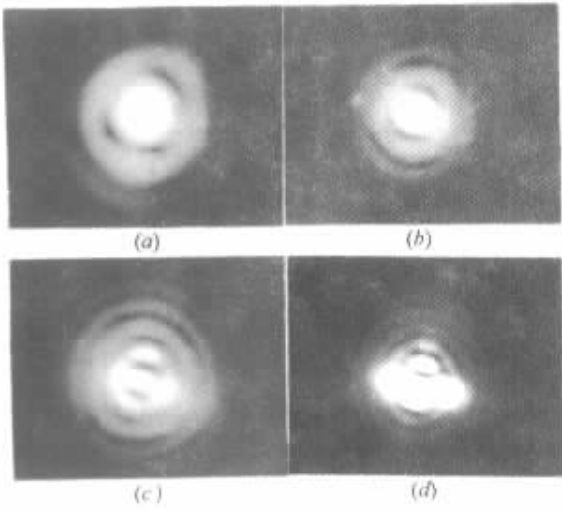


图 3 不同激光功率下的衍射图案

(a) 1 个衍射环($P \sim 2.0$ mW);(b) 2 个衍射环($P \sim 5$ mW);
(c) 4 个衍射环($P \sim 10$ mW);(d) 出现热散焦效应($P \sim 15$ mW)

Fig.3 Diffraction patterns under different laser powers

(a) One-diffraction ring($P \sim 2.0$ mW);(b) Two-diffraction rings($P \sim 5$ mW);(c) Four-diffraction rings($P \sim 10$ mW);(d) Thermal defocusing effect appears($P \sim 15$ mW)

对激光通过非线性介质会产生衍射环,我们认为这是光克尔效应对激光束横截面上的空间自相位调制引起的,具体解释如下:

假设 TEM₀₀ 模高斯光束沿 z 轴方向传播,束腰在样品入射面上, ρ 表示光束横截面内任一点到轴心的距离。样品中任一点(ρ, z) 处的光场振幅可表示为^[10]

$$E(\rho, z) = E(0, 0) \exp(-\alpha z/2) \frac{w_0}{u(z)} \exp\left[-\frac{\rho^2}{w^2(z)}\right] \quad (1)$$

式中 $E(0, 0)$ 为束腰中心的电场强度, w_0 为束腰半径, α 为样品的线性吸收系数, $u(z)$ 为 z 截面处的光

腰半径,由下式给出

$$u(z) = w_0 \left(1 + z^2/z_0^2\right)^{1/2} \quad (2)$$

其中 $z_0 = \pi w_0^2/\lambda$, 为高斯光束的共焦参数。

根据光克尔效应,光场引起介质折射率的变化为

$$\Delta n = n_2 |E|^2 = \gamma I \quad (3)$$

式中 n_2 为非线性折射率, γ 为克尔常数,它们之间的换算关系为^[11]

$$n_2 (\text{esu}) = \frac{cn_0}{80\pi} \gamma (\text{m}^2/\text{W}) \quad (4)$$

其中 n_0 为介质的线性折射率, c 为真空中的光速。

将(1)式代入(3)式,并考虑到束腰中心处的光强有如下关系式(P 为激光功率)

$$I(0, 0) = \frac{1}{2} \epsilon_0 c n_0 E^2(0, 0) = \frac{2P}{\pi w_0^2} \quad (5)$$

可得样品中的光诱导附加折射率分布为

$$\Delta n(\rho, z) = \frac{4n_2 P}{\pi w_0^2 \epsilon_0 c n_0} \cdot \frac{\exp(-\alpha z)}{1 + z^2/z_0^2} \cdot \exp\left[-\frac{2\rho^2}{w_0^2 \left(1 + z^2/z_0^2\right)}\right] \quad (6)$$

因而,当高斯光束通过厚度为 d 的介质时,在出射面处产生的横向附加相移可表示为

$$\Delta \Psi(\rho) = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^d \Delta n(\rho, z) dz \quad (7)$$

将(6)式代入(7)式,得到一个不可积函数。为了解 $\Delta \Psi$ 的分布,我们采用辛浦生内插求积公式作数值积分,计算中所用的参数列于表 1,计算结果绘于图 4。从图中看到,它非常近似于高斯分布。为此用(8)式的高斯函数去拟合这些计算点,拟

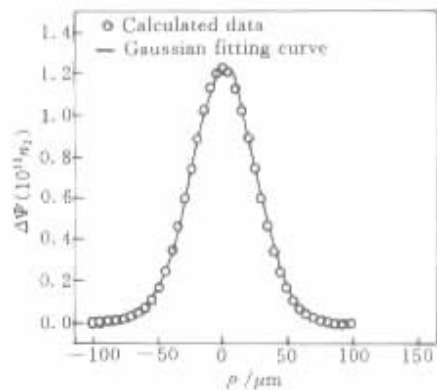


图 4 高斯光束通过介质时出射面处的横向非线性相移分布

图中圆圈为计算点,实线为高斯拟合曲线

Fig.4 Profile of transverse nonlinear phase shift of

Gaussian beam at the exit surface of the sample

Open circles are the calculated data,

the solid line is the Gaussian fitting curve

合曲线也绘于图 4 中。拟合参数为 $\Delta\Psi_0 = 1.2\lambda \times 10^{13} n_2$, $a = 50 \mu\text{m}$, 它很好地拟合了计算点。这说明高斯光束通过介质时, 出射面上的附加相移近似为高斯分布

$$\Delta\Psi(\rho) = \Delta\Psi_0 \cdot \exp(-2\rho^2/a^2) \quad (8)$$

根据高斯函数的性质, 对于曲线 $\Delta\Psi(\rho)$ 上的任意一点 ρ_1 , 总存在另外一点 ρ_2 , 它们具有相同的斜率。因为 $d\Delta\Psi/d\rho = k_{\perp}$, 所以, 来自 ρ_1 和 ρ_2 的辐射场具有相同的横向波矢(k_{\perp}), 它们在远场处将产生干涉。当 $\Delta\Psi(\rho_1) - \Delta\Psi(\rho_2) = m\pi$ 时(m 为整数), 便可产生亮环(m 为偶数时)或暗环(m 为奇数时), 产

生的最大亮环数目

$$N \approx \frac{\Delta\Psi_0}{2\pi} \quad (9)$$

因此, 当实验测出亮环数目时, 便可计算出非线性折射率 n_2 (m^2/V^2)。本实验中, 当激光功率为 10 mW 时, 观察到了 4 个亮环(图 3(c)), 由此估算出聚吡咯甲烯/NMP 溶液的非线性折射率

$n_2 \sim -2.06 \times 10^{-12} (\text{m}^2/\text{V}^2) = -1.85 \times 10^{-3} \text{esu}$
由公式(4)可换算出其克尔常数 $\gamma \sim -9.06 \times 10^{-6} (\text{cm}^2/\text{W})$ 。负号表示该材料对入射光产生自散焦效应。

表 1 数值求解高斯光束横向附加相移分布所用的参数

Table 1 Parameters for numeric calculation of transverse nonlinear phase shift of Gaussian beam

$\epsilon_0/\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$	$c/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	n_0	λ/nm	$w_0/\mu\text{m}$	z_0/mm	d/mm	α/cm^{-1}	P/mW
8.85×10^{-12}	3×10^8	1.5	526	50	15	2	1.9	10

4 结 论

由以上实验和理论分析可以看出, 当强激光通过非线性介质时, 由于存在较强的光克尔效应, 会对光束的横截面产生空间自相位调制, 表现为在远场因相长和相消干涉而出现的明暗环。由公式(6)~(9)可以看出, 产生衍射环的数目与入射激光功率成正比, 要产生第一个衍射环, 需满足 $\Delta\Psi_0 > 2\pi$, 因而存在一个阈值功率。利用这种方法可以简便地估测样品的非线性折射率。

参 考 文 献

- S. B. Mansoor, A. S. Ali, T. H. Wei *et al.*. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1990, **26**(4): 760 ~ 769
- A. Martucci, J. Fick, J. Schell *et al.*. Microstructural and nonlinear optical properties of silica-titania sol-gel film doped with PbS quantum dots. *J. Appl. Phys.*, 1999, **86**(1): 79 ~ 87
- Huang Yanping, Wang Shenyi, Sun Zhenrong *et al.*. Study on third-order nonlinearity of azobenzene derivatives by four-wave mixing. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1998, **18**(10):

1290 ~ 1294 (in Chinese)

- R. Quintero-Torres, M. Thakur. Measurement of the nonlinear refractive index of polydiacetylene using Michelson interferometry and z-scan. *J. Appl. Phys.*, 1999, **85**(1): 401 ~ 403
- F. Kajzar, J. Messier. Cubic effects in polydiacetylene solution and thin films. In *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, eds. D. S. Chemla, J. Zyss, Vol. 2, Orlando: Academic Press, 1987. 51 ~ 53
- Y. R. Shen, S. J. Gu. *The principles of nonlinear optics*. Beijing: Science Press, 1987. 354 ~ 355 (in Chinese)
- O. Werner, B. Fischer, A. Lewis. Strong self-defocusing effect and four-wave mixing in bacteriorhodopsin films. *Opt. Lett.*, 1992, **17**(4): 241 ~ 243
- J. G. Tian, C. Zhang, G. Zhang *et al.*. Position dispersion and optical limiting resulting from thermally induced nonlinearities in Chinese tea liquid. *Appl. Opt.*, 1993, **32**(33): 6628 ~ 6632
- D. I. Kovsh, S. Yang, D. J. Hagan *et al.*. Nonlinear optical beam propagation for optical limiting. *Appl. Opt.*, 1999, **38**(24): 5168 ~ 5180
- H. K. Chong, L. L. Yeung, G. K. Seong. Analysis of asymmetric Z-scan measurement for large optical nonlinearities in an amorphous As_2S_3 thin film. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1999, **16**(4): 600 ~ 604