

利用单光束测量掺有叶绿素- α 的有机聚合材料的非线性折射率

杨少辰 钱秋明 立 群 邱佩华 王之江
(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

提 要

本文研究了利用单光束纵向扫描法测量介质的光学非线性折射率 n_2 中, 介质的线性吸收对测量结果的影响, 指出样品的吸收使得纵向扫描方法的测量范围减小, 测量精度降低, 在实验上, 利用纵向扫描法测量了一种掺有叶绿素- α 的有机聚合材料的非线性折射率, 获得的 n_2 为 3.4×10^{-9} esu, 对实验结果的分析表明, 材料的非线性折射来源于有机材料的共振 π 电子效应。

关键词: 光学非线性, 非线性折射率的测量, 高斯光束的传播。

一、引 言

测量非线性极化率的方法有干涉法^[1], 简并四波混频, 近简并三波混频, 椭圆偏旋转法^[2]及光束畸变测量^[3]等, 最后一种方法较前几种而言, 实验安排简单但对光束的质量要求较高。最近, Mansoor^[4]等人提出了一种基于光畸变测量原理的纵向扫描测量材料的非线性折射率的方法。这种方法不仅具有较高的灵敏度, 且对材料也有较大的适应范围, 但它对实验样品、条件(激发光强等), 以及材料的非线性吸收有一定限制要求。

本文研究了介质的线性吸收在光强纵向扫描法(Z-SCAN)测量样品的非线性折射率中的作用, 讨论了在实际测量过程中对样品和实验条件的要求。报道了利用该法测量一种掺有叶绿素- α (非活体叶绿素^[5])的有机聚合材料的非线性折射率的实验结果。研究了其非线性产生机制, 讨论了吸收的影响和热效应的作用。

二、测量原理

非线性折射率 n_2 是来自于三阶极化率 $\chi^{(3)}$ 的一种最简单的性质, 定义为^[6]:

$$n = (n_0 + i\alpha_0/2k) + (n_2 + i\alpha_2/2k)\langle E^2 \rangle, \quad (1)$$

式中 n_0 为线性折射率, E 为外加的光场, α_0 , α_2 分别为线性和非线性吸收系数。 k 为波数 $2\pi/\lambda$ 。对于各向同性或立方单轴晶体材料, n_2 与 $\chi^{(3)}$ 的关系为^[7]:

$$n_2 = [12\pi/n_0] \text{Re}(\chi^{(3)}), \quad (2)$$

非线性折射率来源于^[7](a)纯粹电子过程; (b)振动过程; (c)电致伸缩过程和(d)热过程, 各种过程的时间响应是很不相同的, 其中以电子过程和振动过程最快, 分别在 10^{-15} s 和 10^{-13} s。

的时间范围内,电致伸缩的时间响应在 10^{-8} s 左右、热过程的响应时间则长得多,在 10^{-6} s ~ 10^{-1} s 这样宽的时间范围内,依材料的热性质而定。对于 ≤ 10 ns 的光脉冲,一般来说只有 (a) 和 (b) 两种过程起作用。基模的高斯光束写成:

$$E(z, r, t) = E_0(t) [\omega_0/\omega(z)] \exp\{-[r^2/\omega^2(z)] - [ikr^2/2R(z)]\} \\ \times \exp[-\phi(z, t)] \\ \omega^2(z) = \omega_0^2 [1 + z^2/z_0^2], R(z) = z [1 + z_0^2/z^2],$$

式中 ω_0 为光腰尺寸, z_0 为光束衍射长度。 r 为横向坐标, $\phi(z, t)$ 为相移。在薄样品近似下,光束的强度分布包络在样品中不发生畸变而仅产生相移,于是在缓变近似下有:

$$d\Delta\phi/dz' = \Delta n(I)k, dI/dz' = -\alpha(I)I \quad (4)$$

$\Delta\phi$ 为光束通过样品产生的相移, z' 为样品内纵向坐标。 $\Delta n = n(I) - n_0$, $\alpha(I)$ 为与光强度有关的非线性吸收。解 (4) 和 (5) 构成的方程组,得到光通过样品后的相移为 $\Delta\phi(z, r, t)$:

$$\left. \begin{aligned} \Delta\phi(z, r, t) &= \Delta\phi_0(z, t) \exp(-2r^2/\omega^2(z)), \\ \Delta\phi_0(z, t) &= \Delta\phi_0(t) / [1 + z^2/z_0^2], \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

式中 $\Delta\phi_0(z, t)$ 为轴上相移。 $\Delta\phi_0(t)$ 是焦点处轴上相移。

在线性吸收的情况下, (4) 式中的 $\alpha(I) = \alpha_0$, 为线性吸收系数。此时有

$$\left. \begin{aligned} \Delta\phi_0(t) &= k\Delta n_0(t)L_{\text{eff}}, \\ L_{\text{eff}} &= (1 - \exp(-\alpha_0 L)) / \alpha_0 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

式中为 L_{eff} 样品有效厚度。在样品出射面的光场为:

$$E_s(z, r, t) = E(z, r, t) \exp[i\Delta\phi(z, r, t) - \alpha_0 L]. \quad (7)$$

对于含有非线性相移 $\Delta\phi$ 的指数项展开, 并利用高斯光束传播定律得到在接收面处的光场分布为:

$$E_s(r, t) = E(z, r=0, t) \exp(-\alpha_0 L/2) \sum [i\Delta\phi_0(z, t)]^m / m! \\ [\omega_{m0}/\omega_m] \exp[-r^2/\omega_m^2 - i(z + kr^2/2R_m - \theta_m)], \quad (8) \\ \left. \begin{aligned} \omega_{m0}^2 &= \omega^2(z) / (2m+1), \\ \omega_m^2 &= \omega_{m0}^2 [g^2 + d^2/d_m^2], g = 1 + d/R(z), d_m = k\omega_{m0}^2/2, \\ R_m &= d [1 - g/(g^2 + d^2/d_m^2)], \\ \theta_m &= \tan^{-1}[d/gd_m]. (m=0, 1, 2, \dots) \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

式中 d 为样品到接收面的距离。于是,样品的透过率为:

$$\left. \begin{aligned} T(z) &= \int P_T(\Delta\phi_0(t)) dt / S \int P_i(t) dt, \\ P_T(\Delta\phi_0(t)) dt &= c\epsilon_0 n_0 \pi \int E_s(r, t)^2 r dr, \\ S &= 1 - \exp(-2r_a^2/\omega_a^2), \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

式中角标 a 表示在接收面处的参量, r_a 为接收孔径, ω_a 为接收面处的光斑直径。

利用数值计算的方法研究在不同线性吸收 α_0 时, 样品透过率表达式 (10) 随纵向扫描 (不同的 Z 位置) 的变化情况。图 1 所示的是在线性吸收分别为 $\alpha_0 = 0.1, 1.0, 10^3$ 及 10^4 cm^{-1} 时, 纵向 (Z) 扫描过程得到的透过率曲线。显然, 随着线性吸收的增大, 透过率峰 (T_P) 和谷 (T_V) 逐渐被削蚀, $\Delta T = T_P - T_V$ 减小。这表明: 线性吸收降低了纵向 (Z) 扫描探测的灵

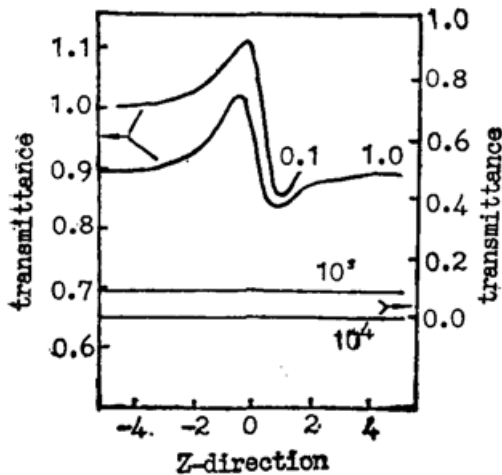


Fig. 1 The effect of linear absorption on the profile of intensity on receiving plane. a_0 of the theoretical curves in the figure are: (a) 0.1cm^{-1} , (b) 1.0cm^{-1} , (c) 10^3cm^{-1} , (d) 10^4cm^{-1}

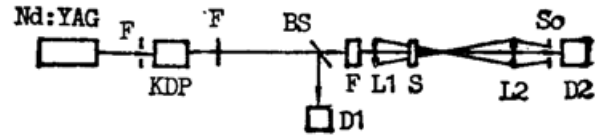


Fig. 2. Experimental apparatus of Z-scan for measuring the nonlinear refractive index. S : sample, f : pre-focusing lens, D_1 and D_2 are detectors, F : filters and attenuators, S_0 : Pinhole

敏度, 如要得到较大的透过率改变, 则必须要求较强的入射光强。但被吸收的能量的增加使得在连续(或准连续)及长脉冲光的激发下, 热效应成为样品的非线性主要来源^[10]。

三、实验结果及讨论

图 2 给出了利用纵向(Z)扫描测量材料的非线性折射率的原理光路。高斯光束经过预聚焦透镜 L_1 后入射到样品上, 透过样品 S 的光束被透镜 L_2 会聚, 通过光阑 H 后被探测器 D_T 接收。探测器 D_T 用来标定入射光的功率。在实验的安排上, 要使得 L_1 和 L_2 构成准直系统。样品 S 由 L_1 的焦点内向焦点及焦点外扫描过程中, 记录下样品在不同位置 z 处的透过率 $T(z)$, 由此得到透过峰 T_P 和谷 T_V 的差为^[8]:

$$\Delta T \approx 0.406(1-S)^{0.25} \Delta\phi_0, \quad (\Delta\phi_0 < \pi) \quad (11)$$

$$\Delta\phi_0 = kn_2 I_0 L_{\text{eff}},$$

$$n_2 = \Delta T / 0.406(1-S)^{0.25} k I_0 L_{\text{eff}}. \quad (12)$$

图 3. 给出的是对掺有叶绿素- α 的有机聚合膜的 Z 扫描测量结果。图中的 \square 是实验测得点, 实曲线是理论计算的结果。实验中所使用的样品厚度为 1.0mm , 其中叶绿素- α 和基衬材料的重量比小于 10^{-5} 。

实验中使用的激发光源是 Nd:YAG 调 Q 激光器, 其输出的 $1.06\mu\text{m}$ 激光经 KDP 晶体倍频后得到波长为 532.0nm 倍频光, 脉宽为 10ns , 脉冲重复频率为 $1\text{次}/4\text{秒}$ (避免连续脉冲间的热积累)。经空间滤波后入射到样品上的脉冲能量为 $0.8\mu\text{J}$ 。透镜 L_1 后光腰处光斑为 $\sim 20\mu\text{m}$ 。光阑 H 的透过率 S 为 0.003 。由此得到样品的非线性折射率为 $n_2 \approx 3.4 \times 10^{-9}\text{esu}$ 。

实验中使用的样品的线性透过谱表示在图 4 中。叶绿素- α 在可见光区域的吸收来源于其中心大卟琳环上 π 电子跃迁。可以看到最大的吸收发生在 660nm 处, 对应于 π 电子的 $1^1 A_{1g} \rightarrow 1^1 E_g$ 跃迁过程。与叶绿素- α 的乙醚溶液的吸收谱比较^[8], 位于 540nm 处

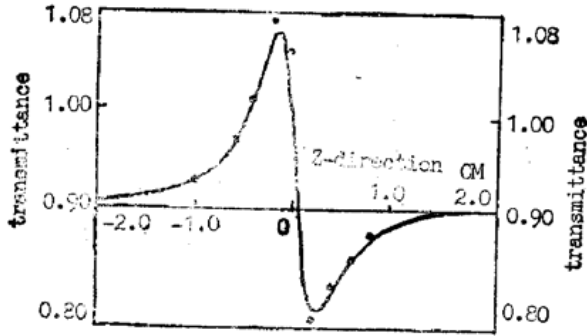


Fig. 3 Experimental curve: The measurement of nonlinear refractive index of a polymer material doped with chlorophyll. The solid curve is theoretical result, and \square are the experimental data. The parameters used in theory are the same to experimental conditions.

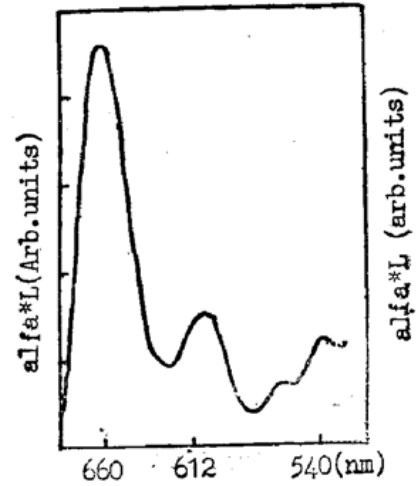


Fig. 4 The transmissive spectrum of the sample used in the experiment. The maximum absorption of chlorophyll- α located at 660 nm is caused by transition of π -electrons: $1^1A_{1g} \rightarrow 1^1E_g$. The enhancement of absorption around 532 nm might come from the interaction of guest and host molecule

的吸收有所增强, 这表明分子受到居位环境电场的影响, 即可能来源于叶绿素- α 和基衬材料的相互作用的结果^[5]。有机分子的位于可见波段的最大吸收来源于 π 电子的跃迁, 并且受溶剂(或基衬)分子的极性影响很大在本文报道的实验中, 样品的非线性折射率主要来源于 π 电子效应。下面的分析将表明这一点。

在实验所使用的固态聚合样品情况下, 无需考虑分子在光场下的取向的效应。首先考虑热效应的作用。由于掺杂剂和基底的重量比率很小, 因此可直接使用基底材料的折射率-温度系数: $dn/dT_t \approx 8.53 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ 。于是有:

$$dn/dT_t = (dn/dT_t)_P + (dn/d\rho)_{T_t} d\rho/dT_t \quad (13)$$

式中 $d\rho/dT_t$ 为样品的体膨胀系数, ρ 为样品的密度, ΔT_t 为样品吸收能量后的温度变化, (13)式中的第一项来源于分子(或电子)的极化率对温度的依赖(对有机材料来讲), 其紫外吸收带随温度的增加移向可见区, 因此 $(dn/dT_t)_P > 0$ 。第二项体膨胀系数 $(d\rho/dT_t) < 0$, 总为负。在本文的实验中, 使用 10 ns 光脉冲下不考虑第二项。对于高斯光束, 热扩散时间为:

$$\tau_T = \partial C_p \omega_0^2 / 4\kappa, \quad (14)$$

式中 C_p 为样品的比热容系数, $C_p = 1.53 \text{ J/g}^\circ\text{C}$, κ 为热传导系数 $\kappa = 1.74 \times 10^{-3} \text{ J/cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$, $\rho = 1.2 \text{ g/cm}^3$ 。这个热扩散时间在 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ s}$, 远大于实验中的光脉冲宽度, 因此仅考虑介质的局部加热。样品吸收热量后的温度改变为

$$\Delta T_t = (\alpha/\rho) C_p \int I(t) dt = (C_p \alpha/\rho) W, \quad (15)$$

W 为入射到样品上的能量。实验用的样品在 532.0 nm 处吸收为 28 cm^{-1} , 由(15)式 $\Delta T_t \ll 10^{-1}$ 度, 得到的非线性折射率变化为 $\Delta n \ll 10^{-3}$ 。比较由(12)式得到的 $n_2 I_0$ ($\sim 10^{-4}$) 可以得到结论: 样品的非线性折射率 n_2 不能仅由热效应获得。另外, 热效应的最小响应时间由声子横过光束截面的时间确定, 为 $\omega_0/v_s \geq 20 \text{ ns}$, 由此肯定 π 电子效应是非线性的主要来源。

参 考 文 献

- [1] R. Y. Shen; «*The Principle of Nonlinear Optics*» (John Wiley & Sons, Inc., 1984, N. Y.) A. Trentise; «ed. by H. Rabin and C. L. Tang Vol. I, *Nonlinear Optics*, Part A», (Academic Press, N. Y., 1975), 209~278.
- [2] H. J. Zhang, J. H. Dai *et al.*; *Opt. Lett.*, 1989, **1**, No. 13 (Jul), 695~696.
- [3] M. J. Weber, D. Milam *et al.*; *Opt. Engng*, 1987, **17**, No. 4 (Apr), 112~114.
- [4] S. R. Friberg, P. W. Smith; *IEEE J. Quant. Electron.*, 1987, **QE-23**, No. 7 (Jul), 2447.
- [5] R. K. Jain, M. B. Klein; «*Optical Phase Conjugation*», ed. by R. A. Fisher» (Academic Press., 1983, N. Y.), 307~403.
- [6] B. Adair, L. L. Chang *et al.*; *J. O. S. A. (B)*, 1988, **4**, No. 6 (Jun), 875~881.
- [7] A. Owyong; *IEEE J. Quant. Electron.*, 1978, **QE-8**, No. 11 (Nov), 1034~1039.
- [8] W. E. Williams, M. J. Soileau *et al.*; *Opt. Commun.*, 1984, **110**, No. 2

Nonlinear refractive index measurement of a polymer material doped with chlorophyll- α using single laser beam

YANG SHAOJIES QIAN QIUMING AND HU QIONG GUOPEIQUA AND WANG ZHUSHANG

(*Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 200830*)

(Received February 1991; revised 9 May 1991)

Abstract

The sensitive single-beam technique for measuring the nonlinear refractive index has been studied for the cases that materials have varied linear absorption coefficient. It is found that the increment of linear absorption will smear the solution of this technique and lead the sensibility lower. The experimental results of the nonlinear refractive index measurement of a kind of polymer material doped with chlorophyll- α are also reported. The is $n_2 \approx 3.4 \times 10^{-9}$ esu. Analysis shows that nonlinear refraction is caused by π -electrons effects.

Key words: optical nonlinear, measurement of nonlinear refractive index, propagation of Gaussian beam.