

# 噁英铨类高聚物薄膜非线性折射率的测量及其时间分辨研究

庄大奎 王文耀 邱佩华 刘 华

(中国科学院上海光学精密机械研究所激光物理室, 上海 201800)

舒 菊 坪

(中国科学院上海光学精密机械研究所激光材料室, 上海 201800)

## 提 要

本文报道有机杂环化合物噁英铨掺杂高聚物 PMMA 薄膜的光学特征, 在 600~1000 nm 波长范围内, 透射率为 80~90%, 材料折射率  $n=1.554$ , 利用反向传播简并四波混频法测得该薄膜的非线性光学系数  $\chi^{(3)}$  为  $10^{-10}$  e.s.u., 并观测到后向泵浦束被延迟情况下, 前向泵浦光束与探测光束形成光栅瞬态弛豫时间分辨曲线, 它的弛豫时间为 30 ps.

关键词: 三阶非线性系数  $\chi^{(3)}$ , 噁英铨类薄膜。

对于非线性光学材料而言, 以前多半集中于无机材料, 半导体材料等, 60 年代末期开始有有机化合物的报道。近 5 年来, 有机高分子体系非线性光学性质研究的报道与日俱增。其中, 有机薄膜, LB 膜已成为研究的热点。已见报道的有, 有机共轭染料, 共轭高聚物等, 它们具有大的非共振非线性光学系数, 低直流介电常数, 高速非线性反应、宽能带结构以及低吸收等特征。因此, 可用来设计光波微波段的行波器件, 并可降低驱动电压和能量, 加快逻辑阵列等, 因而有利于光计算中的应用。然而, 高分子膜存在光学质量, 尤其是吸收与散射损失远高于期望值, 化学稳定性较差以及光学损伤阈值不高等问题。尽管如此, 由于有机材料具有高  $\chi^{(3)}$  值等优点, 仍不失为一种新型有前途的材料而被深入研究之中。

本文报道一种利用简并四波混频法研究噁英铨类掺杂高聚物薄膜的非线性光学性质, 其非线性光学系数  $\chi^{(3)}$  达  $10^{-10}$  e.s.u. 量级。

## 1. 样品制备

本实验采用由本文作者之一合成的材料为噁英铨\*其分子结构式如图 1 所示, 其中, R 代表 H 或烷基, R' 代表烷基或芳基。其制备方式为: 噁英铨固体 17 mg 高聚物(聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA) 400 mg, 加入 1, 1, 2-三氯乙烷, 用超声波在常温制成噁英铨掺杂高聚物溶液, 用手工在抛光玻璃基片上成膜, 于 80°C 脱净溶剂, 取下膜片, 选择色度均匀, 膜厚在 100~150  $\mu\text{m}$  的薄膜为试样待测。其光学透过率性能如图 2 所示, 该曲线系采用 Perkin-Elmer 公司产品 Lambd-9 型分光光度计测试所得。在 573 nm 附近有一个明显窄吸收峰, 从 600~2000 nm 波长范围内吸收较小, 它的透过率在 80%~90% 范围。该试样采用阿贝折射率仪测得其线性折射率  $n=1.554$ , 高聚物 PMMA 基底的折射率  $n=1.493$ 。

收稿日期: 1991 年 12 月 26 日

\* 另文报道。

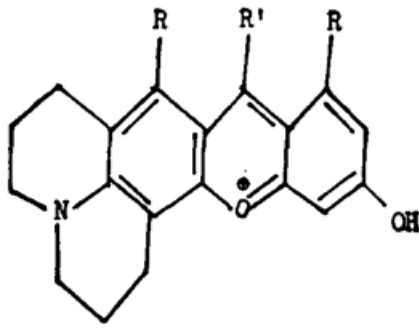


Fig. 1 Structure of pyrylium

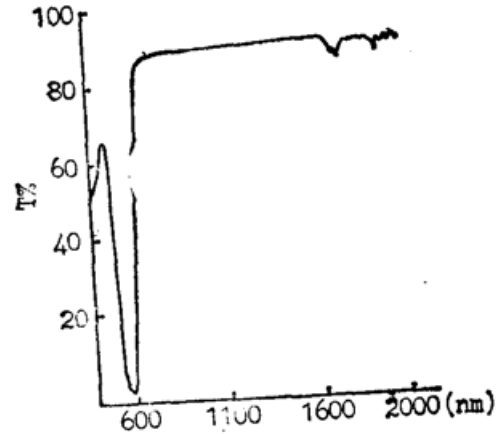


Fig. 2 The transmission spectra for pyrylium doped high molecular polymer

## 2. 实验方案及结果讨论

三阶非线性系数  $\chi^{(3)}$  值的测试及其时间分辨研究系采用了反向传播简并四波混频技术 (DFWM) 如图 3 所示。一台碰撞锁模 YAG 倍频激光器作为泵浦和探测光源。它的基波波长为  $1.06 \mu\text{m}$ , 倍频波长为  $0.532 \mu\text{m}$ , 脉宽 8 ps, 脉冲能量 8 mJ, 脉出横模被限制为  $\text{TEM}_{00}$  模式, 并被空间滤波后进入四波混频实验系统。分束器  $\text{BS}_2$  ( $R=20\%$ ),  $\text{BS}_3$  ( $R=T=50\%$ ) 分别取出探测光束 ( $P$ ), 产生前向泵浦光束 ( $F$ ) 和后向泵浦光束 ( $B$ ) 脉冲信号, 调节这三个脉冲光束, 使其在样品上形成空间与时间同步, 在后向泵浦光束中插入了光学延迟线  $\text{DL}_2$ , 其目的是为了研究探测光束和前向泵浦泵形成“光栅”后的瞬态弛豫过程, 束分裂器  $\text{BS}_4$  用于检测共轭反射波的信号。  $\text{BS}_1$  产生监视信号用于校正光源的起伏。在平面波简化近似下对于近共振吸收介质, 解耦合波方程可得共轭反射率比为

$$R = \left| \frac{2\Gamma \sin(Kl/2)}{K \cos(Kl/2) + \alpha \sin(Kl/2)} \right|^2, \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} \Gamma = -\frac{3\omega}{4nc} \chi_{xxxx}^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega) E_1(l') E_2(0) \exp(-\alpha l'/2), \\ v' = l/(k_j \cdot z), \quad K = 2|\Gamma|\alpha, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

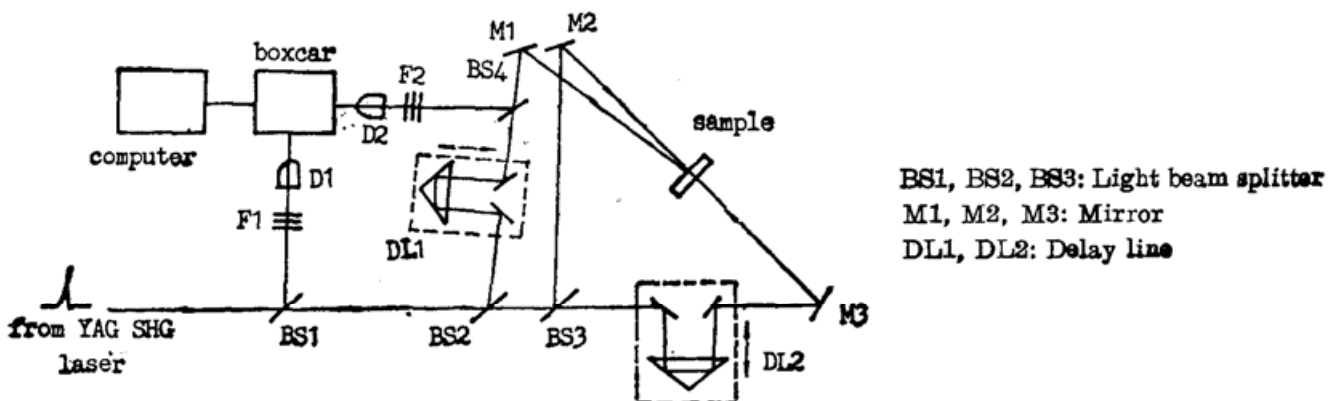


Fig. 3 The counterpropagating DFWM experimental apparatus

式中  $\Gamma$  为耦合常数,  $n$  为复折射率,  $\alpha$  为介质对频率为  $\omega$  的光波场的强度吸收系数。  $k_i$  为电

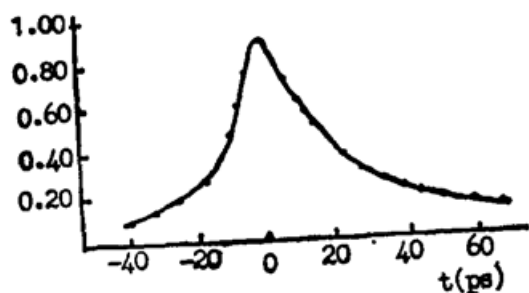


Fig. 4 Degenerate four-wave mixing (DFWM) signal as a function of delay time for a pyrylium doped high molecular polymer

场传播方向的单位矢量。  $E_1(t)$ ,  $E_2(0)$  分别为前向后向泵浦光场振幅。通过测量介质共轭反射信号。标定入射光束  $P$ 、 $F$ 、 $B$  的强度即可计得被测介质的非线性系数  $\chi^{(3)}$  值。实验数据的采集和处理由取样积分器 (Boxcar) 和微机系统进行。实验结果表明, PMMA 薄膜无共轭反射信号, 噻英鎓掺杂高聚物有明显的四波混频信号, 它的三阶非线性系数为  $\chi^{(3)} = 3.4 \times 10^{-10}$  e.s.u. 并且观察到后向泵浦束被延迟情况下, 前向泵浦光束与探测光束形成光栅瞬态弛豫时间分辨曲线, 如图 4 所示, 其弛豫时间约为 30 ps。

噻英鎓类属于有机含氮、氧杂环化合物, 其能级结构比较复杂, 但其氮原子上有一对弧对电子, 为  $Sp^3$  杂化电子轨道, 它与不饱和共轭环上的  $\pi$  电子体系发生有效重叠, 构成  $P-\pi$  电子共轭、延长了共轭桥链, 使得偶极矩增长, 有机体系的非线性光学特性正是起源于这种  $\pi$  电子体系的极化, 这正是它具有较高三阶非线性系数的主要原因。对于具有不同功能取代基的噻英鎓类化合物的三阶非线性性质的研究也正在进行中。

#### 参 考 文 献

- [1] K. P. B. Moosad; *Opt. Eng.*, 1990, 29, No. 1, 47.
- [2] R. K. Jain, R. C. Lind; *J. Opt. Soc. Am.*, 1983, 73, No. 5, 642.
- [3] R. L. Abrams, R. C. Lind; *Optics Letters.*, 1978, 2, No. 4, 94.

### A study of measurement of nonlinear refractive index and time resolution for pyrylium-doped polymer films

ZHUANG DAKUI, WANG WENYAO, QIU PEIHUA, LIU HUA AND SHU JUPENG\*

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics Academia Sinica Shanghai 201800 China)

(Received 26 December 1991)

#### Abstract

In this letter we report the nonlinear property of pyrylium-doped superpolymer studied by degenerate four-wave mixing (DFWM). The nonlinear susceptibility  $\chi^{(3)}$  of pyrylium-doped polymer is  $3 \times 10^{-10}$  e.s.u.. The time resolution curve formed by the decay of phase conjugate reflection as a function of the delay of the backward pump pulse in the counterpropagating DFWM scheme was observed, and the relaxation time is 30 ps. The electronic and orientational mechanisms are discussed.

**Key words:** nonlinear susceptibility  $\chi^{(3)}$ ; pyrylium-doped polymer films.

\* Department of Laser Materials.