

# 聚合物 Poly(2,5-thienylene Vinylene) 中 超快光学克尔效应的实验研究

崔一平 罗宗南 钟 娟 杨正名

韦 钰

(东南大学电子工程系, 南京 210096) (东南大学生物医学工程系, 南京 210096)

Chi-Chang J. Wung Paras N. Prasad

(Photonics Research Laboratory, Department of Chemistry, State University of New York at Buffalo  
Buffalo, NY 14214, USA)

**摘要** 实验研究了聚合物 Poly (2,5-thienylene vinylene) 薄膜的超快共振光学克尔效应。获得了  $3 \times 10^{-11}$  esu 的光学克尔极化率。一个双激发子弛豫机制被用来解释克尔信号动力学特性对入射光强度的依赖性。

**关键词** 共振光学克尔效应, 聚合物。

## 1 引言

作为一个典型的三阶光学非线性现象, 光学克尔效应的研究是一个非常热门的专题<sup>[1]</sup>。因为它为超快光学开关提供了一个有效的途径。以前这方面的研究工作主要集中在对非共振液体分子的光克尔效应的研究, 而有关共振光学克尔效应的研究报道很少<sup>[2~3]</sup>。本文报道了聚合物 Poly (2,5-thienylene vinylene) (PTV) 薄膜的超快共振光学克尔效应的实验研究结果。

## 2 实验装置及结果

实验中所用的激光系统为一台氩离子泵浦的碰撞锁模激光系统<sup>[4]</sup>, 并带有一个由铜蒸气激光器泵浦的光放大器。该系统能输出 8 kHz 的超短脉冲激光序列, 其单脉冲宽度为 60 fs, 激光波长为 620 nm。

用于研究超快光学克尔效应的实验装置如图 1 所示。入射激光束被分成两束光, 一束强光被一个斩波器调制后作为泵浦光束, 而弱光束被用来作为探测束。探测束的强度约为泵浦束强度的 0.047 倍, 且它通过一个步进马达延迟线来改变其相对于泵浦束的延迟时间, 以便研究光学克尔信号的动力学特性。实验中探测光束的偏振光方向与泵浦光束的偏振方向成 45° 夹角。光学克尔信号被光电倍增管接受转换成电信号后送入锁相放大器放大, 最后被计算机采集。

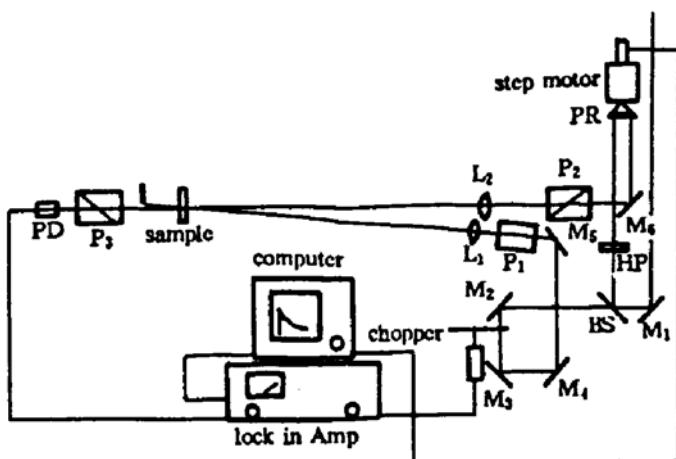


Fig. 1 Experimental arrangement used for Kerr gate

本文用 Tokito 等人所报道的方法<sup>[5]</sup>合成聚合物 PTV, 该分子结构如图 2 所示。用甩胶法 (Spin coating) 将 PTV 薄膜制备在石英基片上, 其膜厚为  $1.5 \mu\text{m}$ 。图 3 是该薄膜的吸收光谱, 其可见区的主吸收带对应于  $\pi\pi^*$  跃迁。由图可见, 在所用的激光波长  $620 \text{ nm}$  处有吸收, 其光学密度约为 0.33。

为了研究 PTV 薄膜中共振光学克尔效应的动力学过程, 通过改变探测脉冲相对于泵浦脉冲的延时来观察克尔信号随延迟时间的变化规律。测得典型的曲线示如图 4。图中曲线 a 对应的泵浦束强度为  $1.7 \text{ GW/cm}^2$ , 曲线 b 所对应的泵浦束强度  $0.16 \text{ GW/cm}^2$ 。实验用  $\text{CCl}_4$  作为参考样品测量并计算得到该 PTV 薄膜样品的克尔极化率  $\chi_{\text{K}}^{(3)}$  为  $3 \times 10^{-11} \text{ esu}$

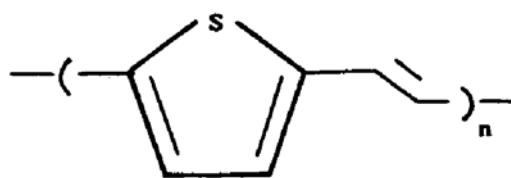


Fig. 2 The structure of PTV

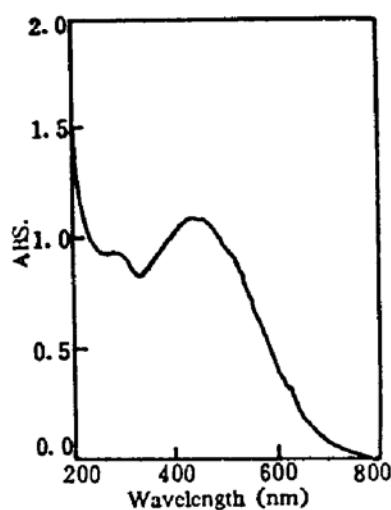


Fig. 3 Absorption spectrum of the PTV film

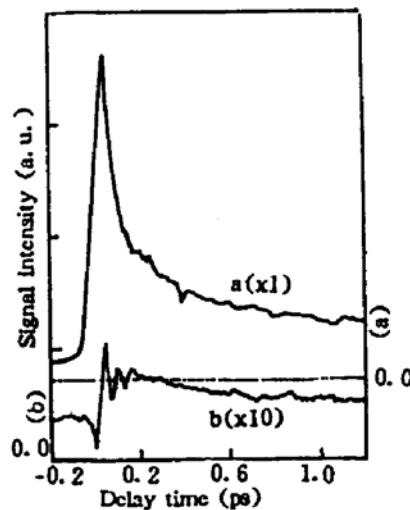


Fig. 4 The time resolved kerr signal for the PTV film

### 3 讨 论

由图 4 可以看出, 在探测束相对于泵浦的零延时附近有一个克尔信号峰。这个峰主要是来自四波参量过程的贡献, 同时也有泵浦束与探测束干涉产生的粒子数光栅的贡献。这些贡献只有在探测脉冲与泵浦脉冲有部分重叠时才不为零。当泵浦与探测脉冲不重叠时仍可以观察到一个慢衰变的信号。实验结果表明这个慢衰变信号的衰变束率随入射光强的增加而增

加。一般而言，在固体介质中分子转动对光学克尔信号的贡献可以忽略不计。然而在共振固态介质中，强的泵浦脉冲将使激发态粒子数分布产生各向异性，这种各向异性激发态粒子数分布将对探测束产生双折射效应和各向异性饱和吸收效应。这两种效应将对克尔信号产生贡献。显然，这个贡献的动力学特性将直接与激发态粒子数衰变规律相关。如果仅考虑单激发子衰变过程，上能级寿命一般在毫微秒或亚毫秒量级。在观察的延时范围内，单分子衰变造成的克尔信号的衰减可以忽略。然而在固态介质中，由于高的粒子数密度，加之泵浦光很强，激发态粒子数密度也很高。在这种情况下，激发子与激发子相互作用产生的双激发子衰变就会起到重要的作用。而双激发子衰变速率正比于激发态粒子的平方。这就使得克尔信号的衰变时间随入射光强的变化而变化。

如果近似假设入射光脉冲为 $\delta$ 脉冲，详细的理论分析表明，对于泵浦与探测脉冲不重叠区域，其光学克尔信号强度 $I_k$ 延迟时间 $\tau$ 满足下述变化规律<sup>[6]</sup>：

$$I_k(\tau) = \frac{AI_{10}I_{20}^2}{[(1 + k_2N_{zmax}\tau\exp(-a_0l)]^2}$$

式中 $I_{10}$ 和 $I_{20}$ 分别为介质入射端面处探测光束和泵浦光束的峰值强度。 $a_0$ 为介质在波长为620 nm处的吸收系数， $l$ 为样品的厚度， $N_{zmax}$ 为激发子密度的最大值， $k_2$ 为双粒子衰变率常数，而 $A$ 由下式表示：

$$A = \frac{\pi^2\sigma^2}{a_0^2n^4\lambda^2} e^{-a_0l} (1 - e^{-a_0l}) [(\chi_e^{(1)} - \chi_{g'}^{(1)})^2 + (\chi_{g'}^{(1)})^2]$$

其中 $\sigma$ 为介质分子的吸收截面， $\lambda$ 为激光波长， $n$ 为介质折射率， $\chi_e^{(1)}$ 假设为所有分子处于激发态时介质的线性光学极化率，而 $\chi_{g'}^{(1)}$ 和 $\chi_g^{(1)}$ 分别为分子处于基态时介质的线性光学极化率的实部和虚部。利用上述理论可以求得在实验条件下 $k_2N_{zmax}$ 的值由 $1.22 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 变化到 $4.76 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 。

在入射光强较弱的情况下，在克尔信号峰附近还观察到随延迟时间的振荡。一种可能的解释是克尔信号光与介质对泵浦光束产生的散射光的干涉，而当入射激光强度增加时，散射光强度随之线性增加，而克尔信号光以三次方规律增长，所以克尔光将比散射光强，从而使得在强入射光下观察不到干涉效应。

**结 论** 本文用超快激光系统实验观察了 Poly (2,5-thienylene vinylene) 固态薄膜中的共振光学克尔效应。实验结果表明，PTV 薄膜具有很强的光学克尔效应，而其克尔信号光的慢衰减变分量主要来自各向异性饱和吸收及其引起的双折射效应。其动力学特性由双粒子衰减过程所支配，所以衰减常数依赖于入射光光强。

## 参 考 文 献

- [1] L. Yang, Q. Z. Wang, P. P. Ho et al., Ultrafast time response of optical nonlinearity in polysilane polymers. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **53**(14): 1245~1247
- [2] P. P. Ho, N. L. Yang, T. Jimbom et al., Ultrafast resonant optical Kerr effect in 4-butoxycarbonylmethylurethane polydiacetylene. *J. Opt. Soc. Am.*, 1987, **B4**(6): 1025~1029
- [3] F. W. Deeg, J. J. Stankus, S. R. Greenfield et al., Anisotropic reorientational relaxation of biphenyl: Transient grating optical Kerr effect measurements. *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**(12): 6893~6902
- [4] Y. Pang, M. Samoc, P. N. Prasad, J. Chem., Third-order nonlinearity and two-photon-induced molecular dynamics: femtosecond time resolved transient absorption, Kerr gate, and degenerate four-wave mixing studies in poly (p-phenylene vinylene)/sol-gel silica film. *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**(8): 5282~5290
- [5] S. Tokito, H. Murota et al., Polyarylenevinylene films prepared from precursor polymers soluble in organic

solvents. *Polymer*., 1990, 31(6) : 1137~1141

- [6] Y. P. Cui, Z. N. Luo, Y. Zhong et al., Study on dynamic behaviors of resonant optical Kerr effect in poly(2,5-thienylene vinylene) film. *Opt. Commun.*, 113(6) : 513~518

## Experimental Study on Ultrafast Optical Kerr Effect in Poly (2,5-Thienylene Vinylene)

Cui Yiping      Luo Zongnan      Zhong Yuan      Yang Zhengming

(Department of Electronic Engineering, Southeast University, Nanjing 210018)

Yu Wei

(Department of Biology and Biomedical Engineering, Sutheasr University, Nanjing 210018)

Chi-Chang J. Wung      Paras N. Prasad

(Photonics Research Laboratory, Department of Chemistry,  
State University of New York at Buffalo, Buffalo, New York 14214, USA)

(Received 22 June 1994; revised 7 November 1994)

**Abstract** The ultrafast resonant optical Kerr effect has been experimentally studied in Poly (2,5-Thienylene Vinylene) film. A optical Kerr susceptibility  $\chi_k^{(3)}$  of  $3 \times 10^{-11}$  esu was obtained. A bimolecular decay is used to explain the dependence of dynamics of the Kerr signal on the incident light intensity.

**Key words** resonant optical Kerr effect, polymer.