

非醚 PPQ 的三阶非线性光学性质 及其时间响应*

颜 军** 吴建耀 朱鹤元 张晓天 孙迭麓 李富铭

(三束材料改性国家重点联合实验室复旦大学分部,
复旦大学物理系, 上海 200433)

孙 猛

(复旦大学高分子科学系, 上海 200433)

摘 要 研究了一种易加工、光吸收小、热稳定性好的材料——非醚聚苯基喹啉啉 (Polyphenylquinoxalines, 缩写 PPQ) 的三阶非线性光学性质, 用皮秒时间分辨简并四波混频方法测得材料的三阶非线性系数 $\chi^{(3)} \sim 3 \times 10^{-10}$ esu 及其时间响应快于 35 ps (受所用激光脉冲宽度的限制)。

关键词 非醚 PPQ, 非线性光学, 时间分辨。

1 引 言

在非线性光学材料中, 有机高分子因具有较高非线性系数、快速响应时间以及材料选择范围大等特点而受到广泛的重视^[1]。从光学信息处理等应用角度衡量, 如果材料的非线性折射率 $n_2 \gg 10^{-14} \sim 10^{-16} \text{ m}^2/\text{W}$ 、吸收系数 $\alpha < 0.1 \sim 1.0 \text{ cm}^{-1}$ 、响应时间在 ps 范围或更快, 那么这种材料就有应用的价值^[2]。共轭 π 键离域性^[3, 4]及电子运动的非简谐性^[5, 6]是高聚物分子的三阶超极化率 γ 较大的主要原因, 电子运动的超快时间特性又使得共轭高聚物三阶非线性光学系数 $\chi^{(3)}$ 的时间响应在 fs 范围。人们已对聚双乙炔^[7]、聚噻吩^[8]等具有较大共轭 π 键结构的材料进行了研究, 发现它们的 $\chi^{(3)}$ 大小为 $10^{-10} \sim 10^{-8}$ esu、响应时间为几百 fs^[9]。但是由于这些材料存在不易加工、光吸收较强等缺点, 近来人们已将注意力转到寻找易加工、吸收较小同时 $\chi^{(3)}$ 较大的材料上^[10]。

PPQ 作为一种高性能的热塑性材料已引起人们的注意, 这类聚合物具有良好的加工性、高温性能(玻璃化转化温度 $T_g = 337 \text{ }^\circ\text{C}$)、化学稳定性以及机械稳定性^[11]。从这些聚合物的分子结构判断它们可能具有较好的三阶非线性性质。以本文实验中采用的样品非醚 PPQ (结构式如图 1 所示) 为例, 它的分子链中各个苯环及喹啉啉环均有 π 键电子, 此外, 如果在单键两旁的苯环、喹啉啉环基本处于同一平面内, 那么在分子链的整个区域都有共轭 π 键存在, 在

* 本课题得到国家自然科学基金部分资助。

** 现在通讯地址: 华东师范大学物理系量子光学实验室, 上海 200062。

收稿日期: 1994 年 4 月 2 日; 收到修改稿日期: 1994 年 5 月 27 日

这些区域中, 电子运动的非简谐效应也比较显著, 因此该材料可能具有较强的三阶非线性效应及快速的时间响应。另外非醚 PPQ 热稳定性好, 对制成器件的性能有利。

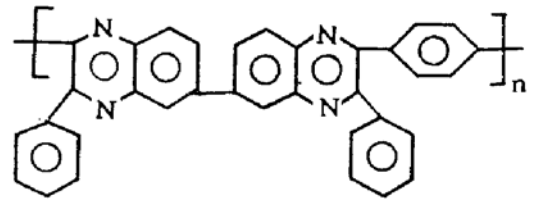


Fig. 1 Molecular structure of non-ether PPQ

2 实验方法和原理

非醚 PPQ/氯仿溶液的吸光谱如图 2 所示, 它的吸收主要在紫外波段(峰位于 395 nm), 由吸光谱估算出纯非醚 PPQ 在大于 700 nm 的长波长范围(例如实用中常见的 0.85 μm 、1.3 μm 波长)处吸收小于 1 cm^{-1} 。非醚 PPQ 样品的平均分子量约为 $1 \times 10^5 \text{ g/mol}$ 。

采用简并四波混频方法测量材料的三阶非线性光学特性, 光路配置如图 3 所示, 光束 1、2、3 为入射光, 在入射光束 3 的反向探测共轭光信号。光束 2、3 间夹角约为 4° , 1、2、3 的光强比近似为 1:1:1。实验中激光光源采用锁模 Nd:YAG 激光器的倍频输出, 波长 532 nm, 脉宽约 35 ps, 重复频率 10 Hz, 单脉冲能量约 0.5 mJ。非醚 PPQ 被溶解在氯仿中, 浓度分别为 10、8、6、4、2 mg/ml, 溶液放置于 5 mm 厚的玻璃比色皿里作为被探测样品。信号光经光电倍增管接收, 由 BOXCAR 和 PC-286 计算进行处理。

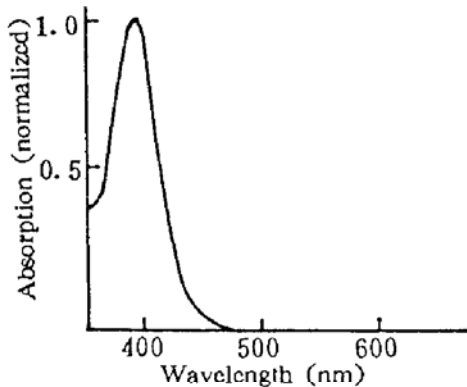


Fig. 2 Optical absorption spectrum of non-ether PPQ/
chloroform solution

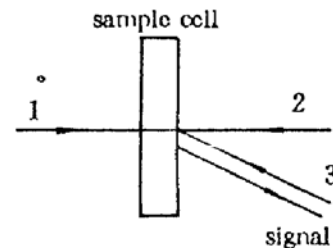


Fig. 3 Configuration of DFWM measurement

调节光路, 使三路入射光脉冲同时到达样品池, 分别测量由样品及参考样品 CS_2 所产生的共轭光信号强度 I_4 、 I_{4r} , 样品的 $\chi^{(3)}$ 值根据文献[12]给出的公式

$$\chi^{(3)} = \left(\frac{I_4}{I_{4r}} \right)^{1/2} \frac{L_r}{L} \left(\frac{n}{n_r} \right)^2 \frac{\alpha L \exp(\alpha L/2)}{1 - \exp(-\alpha L)} \chi_r^{(3)} \quad (1)$$

进行计算, 式中 α 为样品的吸收系数, n 为折射率, L 为样品池的厚度, 下标 r 均代表 CS_2 , 由三路入射光的不同偏振配置以及对信号光的检偏可以测得 $\chi^{(3)}$ 的各个张量元。参考样品 CS_2 的 $\chi_r^{(3)}$ 各张量元分别为: $\chi_{xxxx}^{(3)} = 6.8 \times 10^{-13} \text{ esu}$ 、 $\chi_{yyzz}^{(3)} = 0.76 \times 10^{-13} \text{ esu}$ [13]。

$\chi^{(3)}$ 与三阶超极化率 γ 的关系为:

$$\chi^{(3)} = f^4(N_u \gamma_u + N_v \gamma_v). \quad (2)$$

式中 $f = (n^2 + 2)/3$ 为局域场修正因子, N 为分子数密度, 下标 u 、 v 分别为溶质和溶剂。由 $\chi^{(3)}/f^4 \sim N_u$ 的线性关系可求得 γ_u , 据此由纯非醚 PPQ 的密度、折射率可推算出材料的 $\chi^{(3)}$ 值。

保持光束 1 和 2 同时到达样品池, 通过一条与测量系统同步的步进马达驱动的延时线延迟光束 3 的到达时间, 所探测的信号光强度 I_4 对于延迟时间的曲线关系可得 $\chi^{(3)}$ 的时间响应特性, 由于受使用的激光脉冲宽度的限制, 本实验中 $\chi^{(3)}$ 时间响应测量的分辨率为 35 ps。

3 实验结果和讨论

测得非醚 PPQ/氯仿溶液的 $\chi_{zzzz}^{(3)}/f^4$ 对于浓度的依赖关系如图 4 所示, 对数据进行最小二

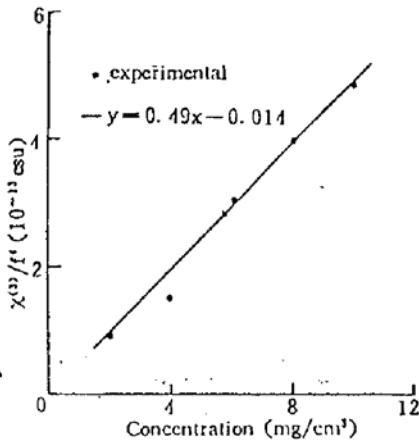


Fig. 4 Concentration-dependent $\chi_{zzzz}^{(3)}/f^4$ of non-ether PPQ/chloroform solutions

乘法直线拟合, 所得斜率换算成 γ 值列于表 1。用纯非醚 PPQ 的密度 ($\rho = 1.2 \text{ g. cm}^3$) 及折射率 ($n = 1.65$) 推算得出的 $\chi^{(3)}$ 值及对应的 n_2 值也列于表 1 内。图 4 中拟合直线的截距小于 0 ($b = -0.014$), 可以由误差分析解释: 由最小二乘法得到这条拟合直线截距的标准偏差 $S_b = 0.018$, 即 $b = -0.014 \pm 0.018$, 因此在误差范围内截距的测量值可能小于 0, 而 S_b 较大的原因则是因为氯仿溶剂对简并四波混频信号的贡献比非醚 PPQ 的小 2 个数量级以上, (在公式(2)中 $N_u/N_v \sim 10^{-5}$ 而 $\gamma_u/\gamma_v \sim 10^7$) 在非醚 PPQ 信号的大“背景”下, 氯仿的 $\chi^{(3)}$ 值(对应于截距)不易测准, 这对非醚 PPQ 的 $\chi^{(3)}$ 值影响不大。

重要的是, 从图 4 中拟合直线斜率的标准偏差 $S_m = 0.11$ 来看斜率的误差还是较小。

Table 1. The tensor elements of third-order NLO susceptibilities of non-ether PPQ

polarize configuration	γ (10^{-30} esu)	$\chi^{(3)}$ (10^{-10} esu)	n_2 ($10^{-16} \text{ m}^2/\text{W}$)
	8.21	3.6	7.0
	2.84	1.3	2.4

上述推算得出纯非醚 PPQ 的 $\chi_{zzzz}^{(3)} = 3.6 \times 10^{-10} \text{ esu}$, 与之对应的 $n_2 = 7.0 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{W}$, 与文献[10]报道的高聚物材料 PU-STAD 相比[在共振区的 $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = 1.5 \times 10^{-10} \text{ esu}$], 处于同一数量级。样品在 532 nm 处的共振效应对 $\chi^{(3)}$ 的增强[14]估计为: 假设样品是两能级体系, 则共振增强因子为 $|\omega_n - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng}|/|\omega_r - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng}|$, ω_{ng} 是吸收峰 $\lambda = 395 \text{ nm}$ 处的圆频率, Γ_{ng} 是它的带宽, 可以用 10^{13} g^{-1} 估算, ω_n 与 ω_r 分别是非共振区与共振区的圆频率, 如果用 $\lambda_n = 700 \text{ nm}$ 、 $\lambda_r = 532 \text{ nm}$ 代入可得到增强因子为 1.7, 也就是说非醚 PPQ 的三阶效应在非共振区仍然较大。

测得非醚 PPQ 的 $\chi_{zzzz}^{(3)}/\chi_{yyyy}^{(3)} = 2.9$, 这说明 $\chi^{(3)}$ 基本没有热效应的贡献(强的热效应将使得上述值比 3 大许多[15]), 而且 $\chi^{(3)}$ 的响应时间应该很快。延迟入射光 3 的到达时间, 测得非醚 PPQ/氯仿溶液的简并四波混频信号随延迟时间的变化如图 5 所示。对数据点进行高斯曲线拟合得出其半高全宽为 46 ps, 由于实验中使用的激光脉宽约为 35 ps, 对应的三阶自相关函数的半高全宽为 43 ps, 在测量误差范围内可以认为图 5 即为所用激光的三阶自相关函数, 这说明非醚 PPQ 的 $\chi^{(3)}$ 响应时间快于 35 ps。值得指出的是, 由于非醚 PPQ 的三阶效应主要来自电子运动的贡献, 那么它的时间响应该在 fs 范畴, 本文只是因激光脉宽的限制而无法分辨。利用 fs 激光进一步探测高聚物非线性超快时间响应的

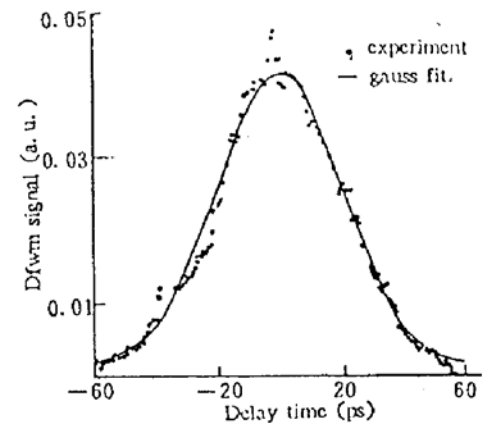


Fig. 5 Time response of the third-order NLO signal of non-ether PPQ/chloroform solution

实验工作现正在进行之中。

参 考 文 献

- [1] D. S. Chemla, J. Zyss, *Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals*. Academic Press, London, 1987
- [2] D. R. Ulrich, Polymers for nonlinear optical applications. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1990, **180** : 3~38
- [3] K. C. Rustagi, J. Ducuing, Third-order optical polarizability of conjugated organic molecules. *Opt. Commun.*, 1974, **10**(3) : 258~261
- [4] J. P. Hermann, J. Ducuing, Third-order polarizabilities of longchain molecules. *J. Appl. Phys.*, 1974, **45**(11) : 5100~5102
- [5] S. C. Mehendale, K. C. Rustagi, Optical nonlinearities in substituted symmetric cyanine dyes. *Opt. Commun.*, 1979, **28**(3) : 359~362
- [6] Samson A. Jenekhe, S. K. Lo, Steven R. Flom, Third-order nonlinear optical properties of a soluble conjugated polythiophene derivative. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **54**(2) : 2524~2526
- [7] G. M. Carter, M. K. Thakur, Y. J. Chen *et al.*, Time and wavelength resolved nonlinear optical spectroscopy of a polydiacetylene in the solid state using picosecond dye laser pulses. *Appl. Phys. Lett.*, 1985, **47**(5) : 457~459
- [8] R. Dorsinville, Lina Yang, R. R. Alfano *et al.*, Nonlinear-optical response in polythiophene films using four-wave mixing techniques. *Opt. Lett.*, 1989, **14**(23) : 1321~1323
- [9] K. S. Wong, S. G. Han, Z. V. Vardeny, Studies of resonant and preresonant femtosecond degenerate four-wave mixing in unoriented conducting polymers. *J. Appl. Phys.*, 1991, **70**(3) : 1896~1898
- [10] Takashi Kurihara, Satoru Tomaru, Yuhei Mori *et al.*, Third-order optical nonlinearities of a processable main chain polymer with symmetrically substituted tris-azo dyes. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**(16) : 1901~1903
- [11] P. M. Hergenrother, Polyphenylquinoxalines — high performance thermoplastics. *Polymer Engineering and Science*, 1976, **6**(5) : 303~308
- [12] Lina Yang, R. Dorsinville, Q. Z. Wang *et al.*, Third-order optical nonlinearity in polycondensed thiophene-based polymers and polysilane polymers. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1989, **6**(4) : 753~756
- [13] Nguyen Phu Xuan, J. L. Ferrier, J. Gazengel *et al.*, Picosecond measurement of the third order susceptibility tensor in liquids. *Opt. Commun.*, 1984, **51**(6) : 433~437
- [14] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons, New York, 1984, Ch. 2
- [15] C. Maloney, H. Byrne, W. M. Dennis *et al.*, Picosecond optical phase conjugation using conjugated organic molecules. *Chem. Phys.*, 1988, **121** : 21~39

The Third-Order Nonlinear Optical Property and Its Time Response of Non-Ether PPQ

Yan Jun Wu Jianyao Zhu Heyuan Zhang Xiaotian
Sun Diechi Li Fuming

(State Key Joint Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams,
Fudan University Branch, Department of Physice, Fudan University, Shanghai 200433)

Sun Meng

(Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 2 April 1994; revised 27 May 1994)

Abstract The third-order nonlinear optical property of a kind of processable, low-absorption and high thermal stable material — non-ether PPQ has been studied, picosecond time-resolved degenerated four wave mixing method was used to measure the material's $\chi^{(3)}$ to be 3×10^{-10} esu, and its time response to be faster than 35 ps (limited by the pulse width of the laser used).

Key words non-ether PPQ, nonlinear optics, time-resolved.