

# 聚合物非醚 PPQ 三阶非线性光学系数的激发态增强\*

颜 军\*\* 吴建耀 朱鹤元 张晓天 胡谊梅 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** 用皮秒时间分辨的双波耦合方法研究了有机高聚物非醚 PPQ (polyphenylquinoxalines) 的三阶非线性光学增强。在激发效率未饱和的情况下观察到材料的有效三阶超极化率  $\gamma$  增强两倍。与激发荧光实验相结合, 验证了  $\gamma$  的激发增强与激发态粒子布居数成线性关系; 并用三能级模型解释了实验观测到的激发态增强的时间过程。

**关键词** 聚合物, 非线性光学, 激发态。

## 1 引 言

有机高聚物作为一种极具竞争力的非线性光学(NLO)材料, 因为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了广泛的重视<sup>[1]</sup>。迄今为止, 所有被研究的共轭有机高聚物, 例如聚乙炔<sup>[2]</sup>、聚双乙炔<sup>[3]</sup>、聚噻吩<sup>[4]</sup>、PPV<sup>[5]</sup>等, 它们的三阶非线性光学系数  $\chi^{(3)}$  的大小都是在  $10^{-10}$  至  $10^{-8}$  esu 量级, 这可以满足光学并行处理等应用要求, 但比光学串行处理等应用要求尚低四至五个数量级<sup>[6]</sup>, 所以找寻更大  $\chi^{(3)}$  的材料一直是人们的努力目标。

最近美国的 Garito 等人对有机分子激发态的三阶非线性光学系数的理论计算<sup>[7]</sup>发现, 激发态的三阶超极化率  $\gamma$  可能有数量级的增强, 甚至改变符号; 在实验中发现 SINC (Silicon naphthalocyanine) 激发态的  $\gamma(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$  为负而且在数量上增大了 100 倍<sup>[8]</sup>, DPH (diphenylhexatriene) 激发态的  $\gamma(-\omega, \omega, \omega, -\omega)$  为正而且也增大了两个数量级以上<sup>[9]</sup>。这一发现指出了提高材料  $\chi^{(3)}$  的新方向, 同时也提供了一种研究激发态及其动力学过程的非线性光谱方法。

本文作者已经对非醚 PPQ 的基态的三阶非线性光学系数及其时间响应进行了研究<sup>[10]</sup>, 发现非醚 PPQ 的基态的  $\chi^{(3)} = 3.6 \times 10^{-10}$  esu, 对应的  $\gamma \approx 8.2 \times 10^{-30}$  esu, 响应时间快于 35 ps

\* 国家自然科学基金部分资助课题。

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

收稿日期: 1994 年 7 月 8 日; 收到修改稿日期: 1994 年 10 月 31 日

(测量受所用激光脉冲宽度的限制), 已基本达到光学并行处理等实用要求, 而且该材料的机械稳定性及高温稳定性较好, 对实用器件的制备也十分有利。鉴于以前对激发态增强的工作是对基态  $\gamma$  较小(SINC 及 DPH 的  $\gamma$  均小于  $5 \times 10^{-35}$  esu) 的有机分子进行的, 作者认为对基态  $\gamma$  较大的共轭有机高聚物的激发态增强的工作将更有意义, 本文即报道对非醌 PPQ 激发态的非线性光学增强的实验研究结果。

## 2 实验原理和方法

对于三阶非线性光学效应, 存在激发泵浦时, 考虑各能级  $S_i$  (基态  $S_0$ 、第一激发态  $S_1$  等等) 的贡献, 材料的有效三阶超极化率可表示为:

$$\chi_{ijkl}^{eff}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = \sum_{S_i} \rho_{S_i S_i} \gamma_{ijkl}^{S_i}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3), \quad (1)$$

其中  $\rho_{S_i S_i} = |\overline{\Psi_{S_i}} \langle \Psi_{S_i} |$  是密度矩阵元。 $\gamma^{eff}$  与  $\chi^{(3)}$  的关系为:

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = f_L N \gamma_{ijkl}^{eff}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3) \quad (2)$$

式中  $f_L = [(n_0^2 + 2)/3]^4$  是局域场修正因子,  $N$  是分子数密度。

Zhou 等人对反式 OT(trans-octatetraene) 的  $\gamma^{S_2}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$  进行了计算<sup>[7]</sup>, 发现第二激发态  $S_2$  的  $|\gamma^{S_2}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)|$  在大多数波段比基态  $S_0$  的大二个数量级以上, 第一激发态  $S_1$  的  $|\gamma^{S_1}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)|$  在大多数波段比  $S_0$  态的大, 但比  $S_2$  态的小, 以此为例说明激发态的增强主要来自三方面: 激发态上的能隙变小, 出现了许多大的跃迁偶极矩的贡献以及这些大的跃迁偶极矩的贡献在求和时, 互相抵消的项不多(基态的  $\gamma$  主要来自两项的贡献而且这两项接近相互抵消)。文献[7]进一步指出, 激发态  $\gamma$  增强机制对二阶、三阶过程和其它材料也适用。在实验中发现材料 SINC 和 DPH 激发态的  $\gamma$  都增大了两个数量级以上。Chen 等人利用  $S_0$ 、 $S_1$ 、 $S_2$  三能级模型解释了 DPH 激发态  $\gamma$  增强的时间过程<sup>[11]</sup>: 初始时刻 DPH 分子从  $S_0$  被 355 nm 的光激发至  $S_2$  态( $S_0$  态至  $S_1$  态对单光子跃迁禁戒), 然后在皮秒量级时间内受激分子从  $S_2$  态弛豫至  $S_1$  态, 对应于  $\gamma^{eff}$  衰减的快过程; 受激分子退激到  $S_0$  态的时间在纳秒量级, 对应于  $\gamma^{eff}$  衰减的慢过程。

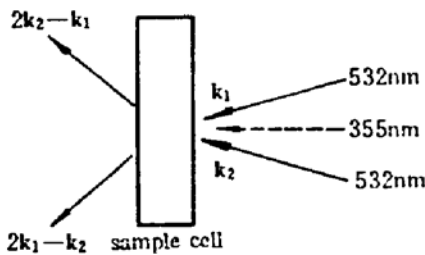


Fig. 1 Schematic Diagram of 355 nm pumped two-wave coupling method

本文采用激发光双波耦合方法研究激发态的  $\chi^{(3)}$  特性, 光路配置如图 1 所示。以小角度入射的两路 532 nm 的激光构成双波耦合方法, 这是一种简并四波混频(DFWM)<sup>[12]</sup>: 两束频率都为  $\omega$ , 波矢分别为  $k_1$ 、 $k_2$  的入射光作用在样品的某一区域上, 在  $2k_1 - k_2$  和  $2k_2 - k_1$  方向将各出现一路频率也是  $\omega$  的信号光, 它的光强与  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$  的平方成正比。如果挡住 355 nm 激光, 样品处于基态, 探测到的是基态的  $\chi^{(3)}$  特性; 如果让 355 nm 激光入射到样品池中, 探测到的信号就包含了激发态的  $\chi^{(3)}$  的贡献。

锁模 Nd:YAG 激光器输出的 1.06  $\mu\text{m}$  单脉冲能量约 2 mJ, 经 KD\*P 倍频晶体、KD\*P 和频晶体后得到 532 nm(单脉冲能量约 0.5 mJ)、355 nm(单脉冲能量约 0.2 mJ) 的激光输出, 将 532 nm 的激光(脉冲宽度 30~40 ps)一分为二, 两路光以 2.3° 的夹角入射至样品池中。355 nm 的激发光在  $k_1$  光和  $k_2$  光的当中入射, 这三束光作用在样品池的同一区域, 在 355 nm 和一路 532 nm 的光路中都有延迟线, 可以调节各自脉冲的到达时间。在  $2k_1 - k_2$  方向加上 532 nm 的干涉滤光片和一些光阑以消除杂散光, 信号光由光电二极

管接收、BOXCAR 和 PC-286 计算机处理。对  $\gamma'''$  各张量元的测量可以通过在两束 532 nm 探测光光路中的旋光片和在信号光光路中的检偏器进行选择。

调节延迟线使三束光在样品中时间上和空间上均重迭, 在有、无激发光时分别测量简并四波混频信号的大小, 由于所有条件都相同, 可以认为有、无激发时信号光强的平方根之比即为有、无激发时(1)式中的  $\gamma'''$  之比。调节延迟线使 355 nm 的激发光脉冲超前、落后于 532 nm 的光脉冲到达样品池, 可以探测  $\gamma'''$  随时间的变化过程。

实验中选用的 PPQ/氯仿溶液的浓度约为 0.6 mg/ml, 这时 355 nm 激发光的能量基本被溶液吸收, 532 nm 处的吸收可忽略不计, 在这个浓度, 氯仿的  $\chi^{(3)}$  仍比溶质 PPQ 的小近一个数量级, 而且氯仿在 355 nm 处吸收很小因而它的  $\chi^{(3)}$  不可能被激发增强, 在测量中可不考虑氯仿的贡献。

### 3 实验结果与讨论

调节 355 nm 激发光与 532 nm 探测光同时到达样品池时, 测得有激发光时  $\gamma_{xxxx}$  是基态的  $\gamma_{xxxx}$  的 2.2 倍、 $\gamma_{yyyy}$  是基态的  $\gamma_{yyyy}$  的 2.0 倍, 两者基本相等说明激发增强主要来自于电子运动的贡献, 而不是热效应的贡献(强的热效应将使  $\gamma_{xxxx} \gg \gamma_{yyyy}$ )。

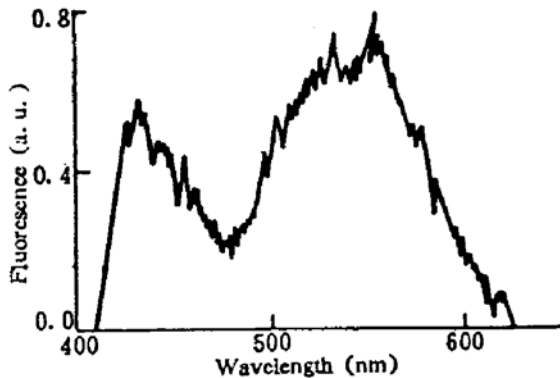


Fig. 2 Fluorescence spectrum of non-ether PPQ/chloroform solution pumped by 355 nm laser

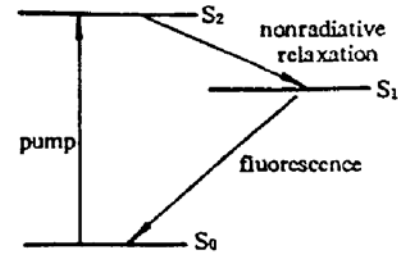


Fig. 3 Schematic illustration of three level model of non-ether PPQ

图 2 是 355 nm 激发的非醚 PPQ/氯仿溶液的荧光谱, 在 435 nm 附近的峰是由比色皿玻璃引起的, 非醚 PPQ 的荧光峰约位于 550 nm, 在 355 nm 附近没有荧光, 由此推测 355 nm 激发样品至某一激发态(标记为  $S_2$  态)后, 该态上的粒子将主要弛豫至能量较低的另一激发态(标记为  $S_1$  态)并由  $S_1$  态以发射荧光的方式退激到  $S_0$  基态, 这个过程也可以用类似于文献[12]中给出的三能级模型来描述, 能级如图3所示。

上述推测和另外两个实验结果也是一致的:

改变 355 nm 激发光与 532 nm 探测光之间的时间延迟, 测得非醚 PPQ/氯仿溶液的  $\gamma_{xxxx}$  随延迟时间的变化如图 4 所示, 其中 x 轴代表 532 nm 探测光相对于 355 nm 激发光的延迟时间。当 532 nm 早于 355 nm 到达样品池时, 样品还未被激发, 信号光反映的是基态的  $\gamma_{xxxx}$  值; 当 532 nm 和 355 nm 的光脉冲在时间上开始重叠时, 样品开始被激发, 这时信号光开始增强, 图 4 中信号光的快速上升过程说

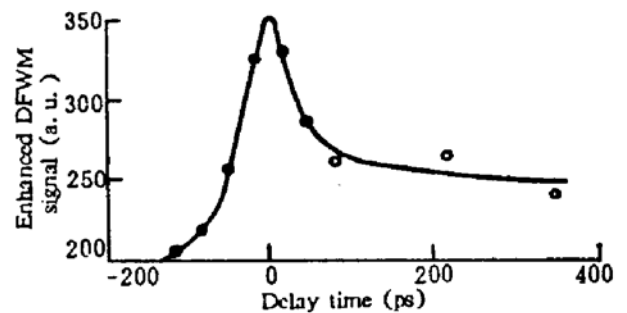


Fig. 4 Time evolution of the excited-state enhancement of the third-order NLO process of non-ether PPQ/chloroform solution

明激发时间相对激光脉宽是瞬时的；当 532 nm 和 355 nm 的光脉冲在时间上恰好重叠时，激发态上的粒子数达到极大值，这时信号光最强；当 532 nm 光脉冲以某一时间间隔  $\tau$  迟于 355 nm 光脉冲到达样品池时，激发态上的粒子数在时间  $\tau$  内有所消激发，由此造成信号光开始减弱，若  $\tau$  很大时信号光将回到样品基态时的值。在图 4 中看到信号光的衰减由一个快过程和一个 ns 量级的慢过程组成，这个快过程即为上述  $S_2$  至  $S_1$  态的弛豫，这可以通过内转换等机制完成因而时间较快，而慢过程则反映了  $S_1$  至  $S_0$  态的退激过程，这是以发射荧光的形式实现的，而且时间上一般是在 ns 量级。

调节延迟线使 532 nm 光脉冲相对 355 nm 光脉冲延迟 230 ps 到达样品池，这时对  $\gamma^{eff}$  有贡献的主要是  $S_1$  和  $S_0$  态，由(1)式可得

$$\gamma^{eff} = \eta\gamma_1 + (1 - \eta)\gamma_0 = (\gamma_1 - \gamma_0)\eta + \gamma_0 \quad (3)$$

其中  $\eta$  为  $S_1$  态上的粒子数与总粒子数之比， $\gamma_1$  和  $\gamma_0$  分别是  $S_1$  和  $S_0$  态的三阶超极化率。在 355 nm 的光路中加入可变衰减器以改变激发光的光强，可以测出激发增强的简并四波混频信号与激发光强的关系；另外，在 355 nm 激发荧光的实验中同样地也可测量 550 nm 处荧光光强(正比于  $S_1$  态的粒子布居数)与激发光强的关系；结合上述二者可得出激发增强的简并四波混频信号与 550 nm 处激发荧光光强的关系如图 5 所示，图中已对激发增强的简并四波混频信号取了平方根，对数据进行最小二乘法直线拟合，得到直线的相关系数为 0.99，从而验证了材料三阶非线性光学系

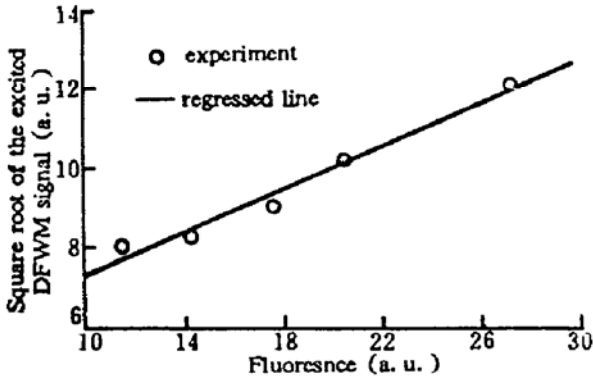


Fig. 5 Excited-state enhanced  $\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$  of non-ether PPQ as a function of the population of the excited state. The X axis represents the square root of the enhanced DFWM signal, and the Y axis is the intensity of the 355 nm pumped fluorescence

数的增强确实是由激发态的粒子布居引起的。

探测到的是  $\gamma^{eff}$  的增强，由(3)式可见，激发态的  $\gamma$  比基态的增强了多少因  $\eta$  未知而无法确定，而且由图 5 可知，本实验条件下激发效应还未饱和，可以相信增大激发光强将得到更大的  $\gamma^{eff}$  值。在引言中介绍的对  $\gamma$  的两个数量级的激发增强的结果都是在基态  $\gamma$  很小时得到的，在本实验中，由于非醚 PPQ 基态的  $\chi^{(3)}$  较大，在此基础上的增强更有意义。

## 4 结 论

用 355 nm 激光激发非醚 PPQ 材料，在激发未饱和的情况下用双波耦合方法发现它们激发态的三阶非线性光学系数增强了一倍，鉴于样品基态的  $\chi^{(3)}$  已经较大，这一增强对找寻大  $\chi^{(3)}$  的材料有一定意义。这是首次在有机高聚物中观察到激发态的非线性光学增强效应。

通过  $\chi^{(3)}$  的激发增强实验和 355 nm 激发荧光的实验研究了材料内部的能量转化过程，发现在 355 nm 激发的情况下，材料被激发至某一激发态  $S_2$  后，该态上的粒子将主要弛豫至能量较低的另一激发态  $S_1$ ，这个过程时间较快(快于所用激光脉宽)；然后  $S_1$  态上的粒子以发射荧光的方式弛豫到  $S_0$  基态，这个过程时间较慢(纳秒量级)。改变激发光强，验证了激发态的三阶光学非线性效应的增强与激发态粒子布居数成线性关系。

作者对罗龙根同志、应质峰同志在实验中的帮助表示谢意。

## 参 考 文 献

- [1] D. S. Chemla, J. Zyss, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals* (Academic Press, London, 1987)
- [2] W.-S. Fann, S. Benson, J. M. J. Madey *et al.*, Spectrum of  $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$  in Polyacetylene: An Application of the Free-Electron Laser in Nonlinear Optical Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 1989, **62**(13): 1492~1495
- [3] 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
- [4] 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
- [5] J. Swiatkiewicz, P. N. Prasad, F. E. Karasz *et al.*, Anisotropy of the linear and third-order nonlinear optical properties of a stretch-oriented polymer film of poly-[2, 5-dimethoxy paraphenylenevinylene]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **56**(10): 892~894
- [6] G. T. Boyd, Applications requirements for nonlinear-optical devices and the status of organic materials. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1989, **6**(4): 685~692
- [7] Q. L. Zhou, J. R. Heflin, K. Y. Wong *et al.*, Enhanced nonresonant nonlinear optical processes from populated electronic excited states. *Phys. Rev. A*, 1991, **43**(3): 1673~1676
- [8] J. R. Heflin, D. C. Rodenbrger, R. F. Shi *et al.*, Experimental observation of enhanced nonresonant optical response from optically pumped electronic excited states. *Phys. Rev. A*, 1992, **45**(7): 4233~4236
- [9] D. C. Rodenbrger, J. R. Heflin, A. F. Garito, Excited-state enhancement of optical nonlinearities in linear conjugated molecules. *Nature*, 1992, **359**: 309~311
- [10] 颜 军, 吴建耀, 朱鹤元等, 非醚 PPQ 的三阶非线性光学性质及其时间响应. *光学学报*, 1995, **15**(6): 658~661
- [11] W. D. Chen, D. C. Rodenbrger, R. F. Shi *et al.*, Dynamics of excited state's nonlinear optical processes in conjugated linear chains, QELS Conference 1993, *Technical Digest Series* Washington, DC, Optical Society of America, 1993, **12**: 203~204
- [12] T. Kobayashi, A. Terasaki, T. Hattori *et al.*, The Application of incoherent light for the study of femtosecond-picosecond relaxation in condensed phase. *Appl. Phys. B*, 1988, **47**(1): 107~125

## Excited-State Enhancement of the Third-Order Nonlinear Optical Susceptibility of Non-Ether PPQ

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

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

Sun Meng

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

(Received 8 July 1994; revised 31 October 1994)

**Abstract** Picosecond time-resolved two-wave coupling method is used to investigate the excited-state enhancement of the third-order nonlinear optical process of a organic polymer — non-ether PPQ (polyphenylquinoxalines). The enhancement factor of the material's effective third-order hyperpolarizability  $\gamma$  is observed to be 2 under the non-saturable exciting condition, and excited fluorescence of non-ether PPQ was also examined. We verified that the excited-state enhancement of  $\gamma$  is proportional to the population of the excited state, and explained the time process of the enhancement using three-level model.

**Key words** polymer, nonlinear optics, excited-state