

偶氮苯衍生物三阶非线性的四波混频研究*

黄燕萍 王深义 孙真荣 丁良恩 王祖赓

国家教委华东师范大学量子光学开放实验室, 华东师范大学物理系, 上海 200062
中国科学院上海光学精密机械研究所、华东师范大学量子光学联合开放实验室

摘 要 用皮秒 Nd:YAG 激光器的倍频光(532 nm), 对具有离域 π -共轭电子云结构的偶氮苯类样品材料作简并四波混频实验, 测得三阶非线性电极化率 $\chi^{(3)}$ 和它们的时间响应分别为 10^{-9} esu 和 20 ps, 并对影响 $\chi^{(3)}$ 的瞬时光栅作用和 $\chi^{(3)}$ 的响应时间作了讨论。

关键词 偶氮苯衍生物, 三阶非线性, 四波混频, 离域 π -共轭有机分子, 响应时间。

1 引 言

在诸多的非线性效应及其应用, 寻找和确定具有大的三阶非线性电极化率、快的时间响应的非线性材料是受到广泛关注的重要问题。

用具有离域 π -共轭电子结构的高分子材料, 如聚双乙炔和聚乙炔制作光学波导时, 它们的最大三阶非线性电极化率 $\chi^{(3)}$ 在 $10^{-10} \sim 10^{-9}$ esu 数量级。但较高的结晶度使光散射较大, 导致光透明度降低。更由于它们不溶解于大多数溶剂, 使修饰处理比较困难。这些缺点妨碍了它们在光波导中的应用。要研制出既具有很好的三阶非线性光学性能, 又具有高透明度和良好可修饰性的材料, 在材料的设计中应该满足以下两个条件: 1) 具有较大的 $\chi^{(3)}$ 和较短的 π -共轭键; 2) 能掺杂到透明度良好的玻璃类有机材料中, 使之具有较好的均匀性和较高的密度。

日本的 Takashi Kurihara 报道了一种新材料对苯二亚甲基-双-(4-N, N-二乙氨基苯胺) 和 2, 5-二氯-对苯二亚甲基-双-(4-N, N-二乙氨基苯胺)^[1], 其特点是在较短的 π -共轭链两端有对称的电子给体, 材料的 $\chi^{(3)}$ 为 10^{-10} esu。这种材料满足上述的第一个条件。然而由于材料结构上的原因很难满足上述的第二个条件^[2]。作者研制了四种具有电子给体和受体的偶氮苯衍生物材料, 它们在化学上和热稳定性上都能与主体聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA 作很好的结合, 使光传播时损失较小。本文用输出波长为 532 nm 的 Nd:YAG 皮秒激光器的倍频光作前向简并四波混频实验, 测量了这些材料的三阶非线性电极化率 $\chi^{(3)}$ 和它们的时间响应, 并对影响 $\chi^{(3)}$ 的瞬时光栅的作用和 $\chi^{(3)}$ 的响应时间作较深入的讨论。

* 国家教委专项基金资助课题。

收稿日期: 1997-07-10; 收到修改稿日期: 1997-11-05

2 实 验

前向简并四波混频的实验装置如图 1(a) 所示。光源为 Nd:YAG 激光器的倍频光(532 nm), 激光脉冲宽度为 35 ps, 重复频率为 10 Hz, 单脉冲能量约为 1.3 mJ。激光经两个小孔准直后, 被两块半透半反镜 B_1 和 B_2 分成光强比近似为 1:1:1 的三束光 k_1 、 k_2 、 k_3 , 其强度约为输出激光的 0.1 倍。经由焦距为 12.5 cm 的透镜聚焦后入射到样品上。这三束光及所产生的混频光的方向如图 1(b) 所示。 k_1 、 k_2 、 k_3 相对于透镜光轴的夹角约为 2° , 在 k_4 方向上接收到共轭光信号。该信号光经光阑消除杂散光后, 由光二极管接收, 并送入 Boxcar 和计算机进行处理。在 k_1 和 k_2 光路中各设有延迟线 G_1 和 G_2 。

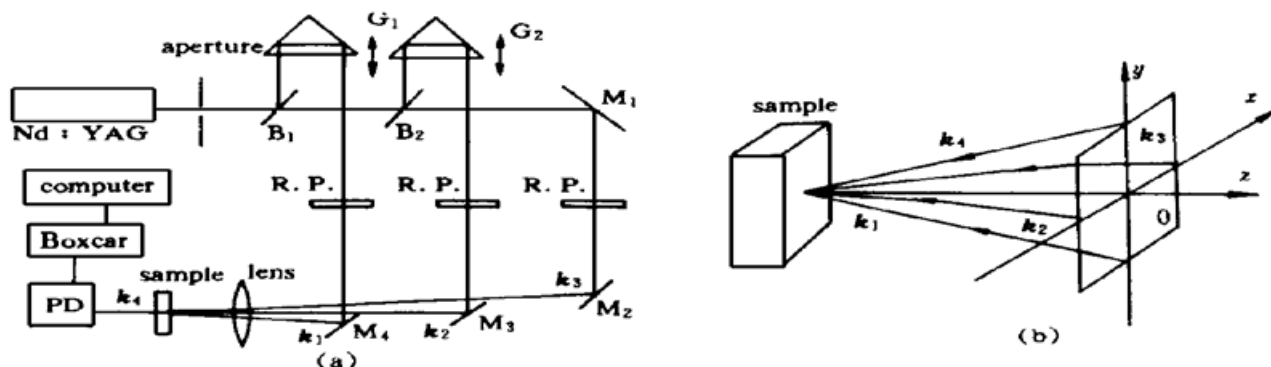
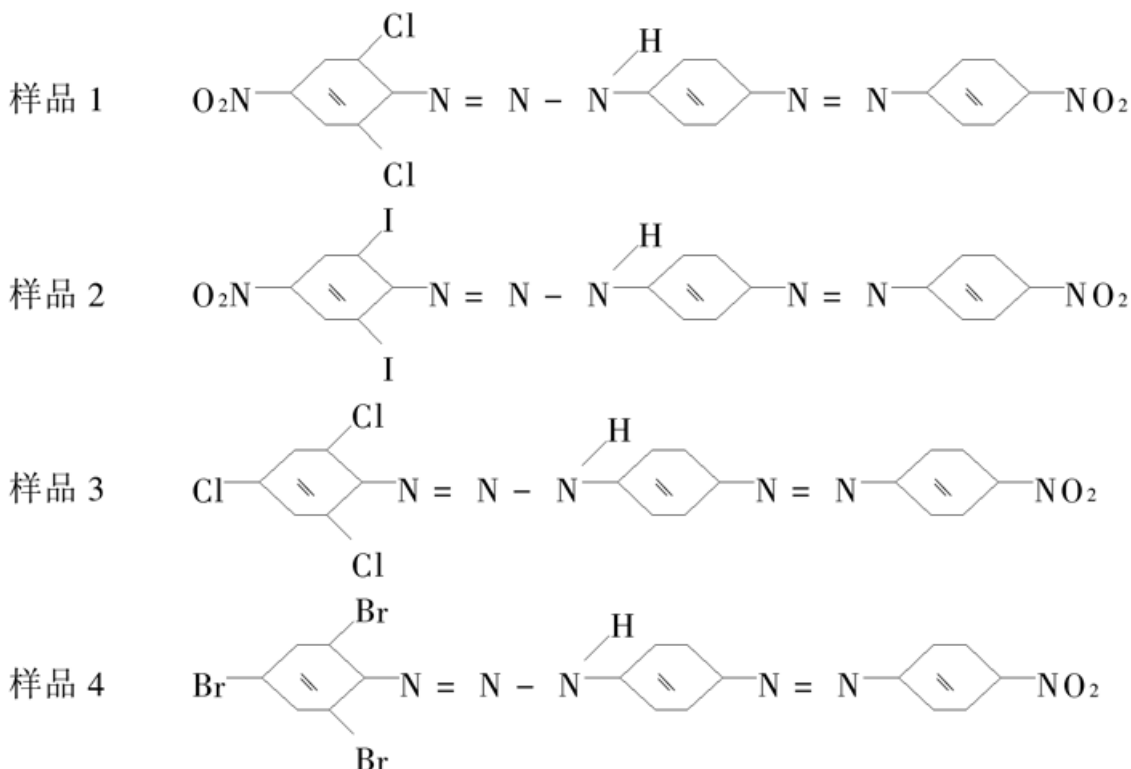


Fig. 1 (a) Experimental arrangement of the degenerate four-wave mixing (DFWM), (b) Schematics of the forward geometry for the DFWM

用常规的化学合成方法制备的偶氮苯衍生物样品, 它们的分子结构为:



用硅胶、环己烷和三氯甲烷对其提纯后, 红外光谱显示了它们结构的特征谱。由 DV-7 型光谱仪(美国 Deckman 公司生产)测得它们的线性吸收光谱曲线如图 2 所示。用三氯甲烷将它们配制成浓度为 0.73×10^{-3} mol/l 的溶液, 测得对波长 532 nm 的线性吸收系数分别为 0.79 cm^{-1} 、 1.11 cm^{-1} 、 0.65 cm^{-1} 和 0.82 cm^{-1} 。

样品池是厚度为 2 mm 的玻璃比色皿。调节光路, 使 k_1 、 k_2 和 k_3 入射光脉冲同时到达样

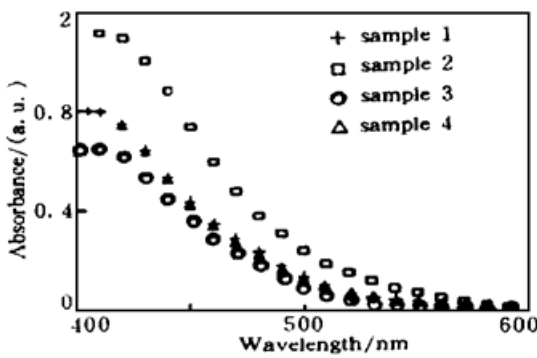


Fig. 2 Absorption spectra of the four samples

品池，记录所产生的共轭光信号光强 I_4 。在同样的实验条件下，测得参考样品 CS_2 所产生的共轭光信号光强 I_{4r} ，则由下列公式可求得样品的 $\chi^{(3)}$ 值：

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

式中 α 为样品的线性吸收系数， n 为折射率， L 为样品池厚度。上式各物理量中的下标 r 代表 CS_2 。由三路入射光的偏振配置，以及对信号光的检偏，可测出 $\chi^{(3)}$ 的各张量元。参考样品 CS_2 折射率 n_r 为 1.61，在光

波波长为 532 nm 处的 $\chi_r^{(3)}$ 的各张量元分别为 $\chi_{xxxx}^{(3)} = 6.8 \times 10^{-13} \text{ esu}$ ， $\chi_{yyxy}^{(3)} = 0.76 \times 10^{-13} \text{ esu}^{[3]}$ 。

保持 k_2 和 k_3 同时到达样品池，通过一个与测量系统同步的步进马达，驱动 k_1 光路的延迟线，以调节 k_1 脉冲的到达时间，从而得到信号光 I_4 对延迟时间的关系曲线，由此可求得 $\chi^{(3)}$ 的时间响应特性。

3 结果和讨论

四个样品的四波混频共轭信号随时间的变化曲线如图 3 所示。图上的横坐标是 k_1 探测光的延迟时间，纵坐标是简并四波混频的信号强度，非实线点为实验测量值，实线为高斯型函

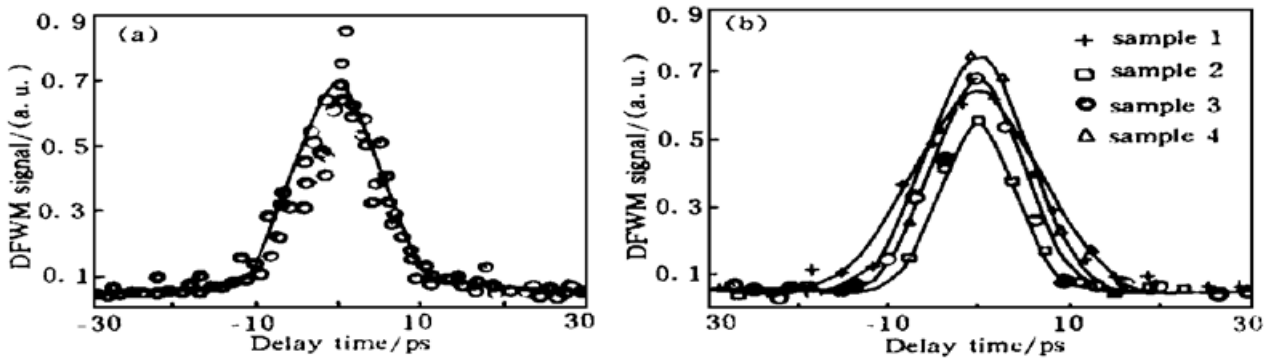


Fig. 3 (a) The time resolved forward wave DFWM signal in sample 3, (b) Gauss fit results of the four samples

数的理论拟合值。采用计算公式(1)，得到纯有机分子样品材料的 $\chi_{xxxx}^{(3)}$ 值，并由以下关系式^[4]

$$n_2 = 12\pi\chi_{xxxx}^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)/n_0 \quad (2)$$

算出所研究样品材料的非线性折射率 n_2 (式中 n_0 为材料的线性折射率)。测量结果列于表 1 中。

Table 1.

	$\chi^{(3)} / \text{esu}$	n_2 / esu	response time/ps
sample 1	2.17×10^{-9}	5.84×10^{-8}	20
sample 2	1.52×10^{-9}	4.09×10^{-8}	12
sample 3	2.22×10^{-9}	5.99×10^{-8}	14
sample 4	1.85×10^{-9}	4.98×10^{-8}	16

1) 从测量结果可知，四个样品响应时间在 ps 量级， $\chi^{(3)}$ 为 10^{-9} esu ，数值上略有差别。这四个样品的 π -共轭链数 N 相同，骨架一样，都是有电子给体和受体的不对称结构。结构中取

代基不同, 对材料的三阶光学非线性性能产生影响。实验表明, 样品 3 与样品 4 作比较, 样品 3 的 $\chi^{(3)}$ 值更大; 而样品 1 与样品 2 作比较, 样品 1 的 $\chi^{(3)}$ 值更大。因此配带氯原子取代基的样品的 $\chi^{(3)}$ 值比较大。另外, 以 $W = n_2 I_0 / \alpha^{[5]}$ 计算得品质因子 W 值为 30 (其中 I_0 为产生 n_2 的临界光强, α 为 532 nm 处的吸收系数)。若以品质因子 W 衡量, 该材料已达到应用的要求。可能是一种在光波导或光子器件方面有应用价值的三阶非线性材料。

2) 本实验所用激光波长位于样品材料的吸收边带上, 但热效应对 $\chi^{(3)}$ 的影响仍不容忽视, 因为介质被光场加热后产生折射率变化, 光场在介质中形成空间调制的光强分布, 使介质折射率同样被调制。光场撤除后, 折射率的调制会以热扩散形式振荡和衰减。本实验中, k_1 、 k_2 和 k_3 三束光有相同的光频 ω , 其中任意二束 k_i 和 k_j 都可能建立瞬时位相光栅, 而衍射第三束入射光 k_s 。衍射光波的光矢为 $k_s \pm (k_i - k_j)$ 。考察本实验的光路几何结构, 设 k 矢量在 x 轴和 y 轴上的分量相等为 β , 在 z 轴上的分量为 k_z , 则三个入射光 k 矢量的三个分量分别 $k_1 = \{0, \beta, k_z\}$, $k_2 = \{\beta, 0, k_z\}$, $k_3 = \{-\beta, 0, k_z\}$, 信号光 k 矢量的三个分量 $k_4 = \{0, -\beta, k_z\}$ 。从矢量的加减运算得知衍射对信号光有贡献的是 k_2 被 k_1 和 k_3 形成的光栅衍射, 以及 k_3 被 k_1 和 k_2 形成的光栅衍射。对于热致声波, 交叉激光脉冲在介质中生成周期性的温度调制, 进而产生热扩散激发了沿光栅衍射方向传播的超声波, 声波波长等于干涉条纹间隔, $d = \lambda / [2n_0 \sin(\theta/2)]$, 振荡周期 $T = d/V$, 其中 λ 是入射光波长, θ 是两束入射光的夹角, V 为溶液中的声速^[6]。对于三氯甲烷, $V = 1001.3$ m/s, 可估算出 T 约为 184 ps。对 k_2 作延迟调节, 测得样品 3 溶解于三氯甲烷溶剂后溶液的简并四波混频信号随延迟时间的变化关系如图 4 所示。图中振荡波形是由热效应所引起, 振荡周期 T 约为 178 ps, 与估算的结果符合得很好。可见热效应的峰的建立需要 $T/2$ 时间, 约 90 ps。而激光脉宽约 35 ps。这就在时间域上把电子运动的贡献与热效应的贡献区分开来, 也就消除了热效应对 $\chi^{(3)}$ 的增值。

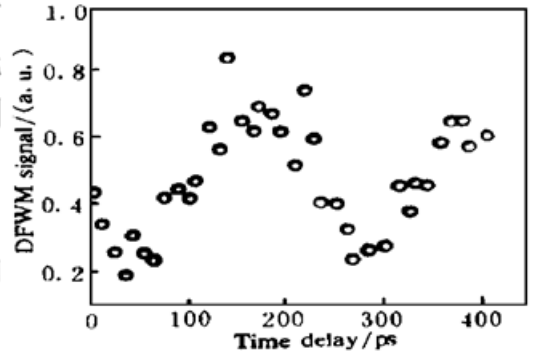


Fig. 4 Normalized power in the fourth beam in sample 3 resulted from the induced transient grating as a function of relative time delay between one of the incident pulses and the other two

3) 对有机分子材料来说, 非线性光学性能与它的时间响应是一对矛盾。当光波长远离材料的共振区时, 非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 较小, 但响应时间较快; 而当光波长接近共振吸收区时, $\chi^{(3)}$ 有明显数量级的增加, 但时间响应却明显变慢。本文测量结果表明, 作者研制的样品既有较高的 $\chi^{(3)}$ 值, 又有快速的皮秒响应时间, 而实验所用光波位于样品的吸收边带, 这应该是克尔(Kerr)效应的结果^[6]。从实验图 3(a) 可以看出, 延迟 k_1 光时, 只存在零光程处的一个信号包络, 采用高斯曲线公式获得了极好的拟合, 其半宽度为 14 ps, 小于实验所用的激光的脉冲宽度(约 35 ps), 符合克尔效应产生的相位共振光的特点^[6]。有机分子中克尔效应产生的超快过程主要来自分子中电荷的畸变已为理论和实验证明^[7], 而分子取向的重新分布的时间过程在 10 ps 量级。

参 考 文 献

- [1] Yuhei Mori, Takashi Kurihara, Toshikuni Kaino *et al.*, Molecular orbital and third-harmonic generation for symmetrically substituted benzylidene aniline. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, **31**(3) : 896~ 900
- [2] Michiyuki Amano, Toshikuni Kaino, Shiro Matsumoto, Third-order nonlinear optical properties of azo dye attached polymers. *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **170**(6) : 515~ 517
- [3] Daniel J. McGraw, A. E. Siegman, G. M. Wallraff *et al.*, Resolution of the nuclear and electronic contributions to the optical nonlinearity in polysilane. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **54**(18) : 1713~ 1715
- [4] A. J. Palmer, Nonlinear optics in radiatively cooled. *Opt. Commun.*, 1979, **30**(1) : 104~ 106
- [5] G. I. Stegeman, George I. Stegeman, Roger H. Stolen, Waveguides and fibers for nonlinear optics. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1989, **6**(4) : 652~ 662
- [6] C. Maloney, H. Byrne, W. M. Dennis *et al.*, Picosecond optical phase conjugation using conjugated organic molecules. *Chem. Phys.*, 1988, **121**(1) : 21~ 39
- [7] A. J. Heeger, D. Moses, M. Sinclair, Photogeneration of nonlinear excitations in semiconducting polymers: fast response nonlinear optical phenomena. *Synthetic Metals*, 1987, **17**(2) : 343~ 354

Study on Third-Order Nonlinearity of Azobenzene Derivatives by Four-Wave Mixing

Huang Yanping Wang Shenyi Sun Zhenrong
Ding Liangen Wang Zugeng

(Laboratory for Quantum Optics of East China Normal University, Physics Department,
East China Normal University, Shanghai 200062

Joint Laboratory for Quantum Optics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,
The Chinese Academy of Science and East China Normal University)

(Received 10 July 1997; revised 5 November 1997)

Abstract The 3rd-order nonlinear susceptibility $\chi^{(3)}$ and response time of the azobenzene π -conjugated derivatives are measured with the four-wave mixing technique and picosecond frequency-doubled Nd:YAG laser (532 nm). The measured $\chi^{(3)}$ and response time are 10^{-9} esu and 20 ps, respectively. The mechanism of transient grating effect and response time are discussed.

Key words azobenzene, third-order nonlinearity, four-wave mixing, delocalized π -conjugated organic molecules, response time.