

用 Z 扫描方法测量掺 C₆₀有机改良介质的非线性折射率*

夏海平 武四新 余保龙 朱从善 干福熹
(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 用 Z 扫描方法和波长 1.064 μm、脉宽 150 ps 的锁模激光测定了 C₆₀/NH₂-(CH₂)₃-Si(OC₂H₅)₃(简称 C₆₀/KH550) 溶胶和凝胶的三阶光学非线性系数。理论拟合曲线计算得出, 溶胶复合材料的非线性折射率 $n_2 = 5.6 \times 10^{-12}$ esu, 经两天凝结之后的凝胶复合材料的 $n_2 = 6.2 \times 10^{-12}$ esu。在相同的激光强度下溶胶和凝胶的不同透过率归因于溶胶液体对激光的非线性散射。

关键词 Z 扫描, C₆₀, 溶胶, 凝胶。

1 引 言

以 C₆₀ 为代表的富勒烯物质的光学非线性已引起广泛的研究和兴趣^[1, 2], 如双光子吸收效应^[3, 4]、光限制效应^[5, 6]、自聚焦与自散焦等各种效应。富勒烯可蒸镀成薄膜, 也可溶解于有机溶剂或掺杂于固体介质中。把富勒烯物质掺杂到固体介质, 是其应用的重要方面。由于富勒烯物质的得失电子性, 能同具有孤对电子的基团产生化学关联。选用合适的先驱体溶剂, 能使富勒烯物质以较大浓度掺入到凝胶介质中。Z 扫描是一种测定材料非线性折射率简单而有效的技术, 已经被广泛地采用^[7, 8]。利用此方法, 可以将非线性吸收和非线性折射区分, 但是它不能区分非线性吸收与非线性散射。本文报道用 Z 扫描方法测量 C₆₀/NH₂-(CH₂)₃-Si(OC₂H₅)₃ 复合物从溶胶到凝胶转变过程的非线性折射率的变化, 并讨论了溶胶的非线性散射特性。

2 实 验

实验所用的 C₆₀ 购于武汉大学, 其纯度大于 99.9%。所用试剂均为化学纯。C₆₀/NH₂-(CH₂)₃-Si(OC₂H₅)₃ 复合物质的合成与文献[9]所报道的方法大致相同。把 C₆₀ 与 NH₂-(CH₂)₃-Si(OC₂H₅)₃ 溶液相混合, 在 30°C 下搅拌三天。反应完全后, 变成血红色的透明液体。取合成的 5 ml C₆₀/NH₂-(CH₂)₃-Si(OC₂H₅)₃ (C₆₀/Si = 1.6×10^{-3} mol, 按反应的量计算) 物质, 在其中加入两滴标准移液管的 0.04N HCl, 混合搅拌 4 h, 溶胶样品放于 2 mm 厚的石英玻璃槽中。大约一天以后, 在室温下, 溶胶已经凝结。经室温下放置两天, 制得实验所用的凝胶样品。其

* 国家自然科学基金资助课题(No. 59472015)。

溶胶和凝胶在 500 nm 到 1200 nm 范围内典型的吸收光谱见图 1。Z 扫描的实验装置如图 2 所示, 实验用的光源为锁模 YAG 激光, 波长 1.06 μm, 脉宽 150 ps, 重复频率 1 Hz。被测样品放置

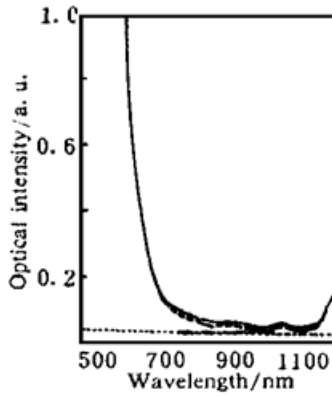


Fig. 1 Uv-visible absorption spectra of C₆₀-KH550 gel (solid line), C₆₀-KH550 sol (broken line), KH550 gel (dashed-dotted line) and fused silica cuvette (dotted line)

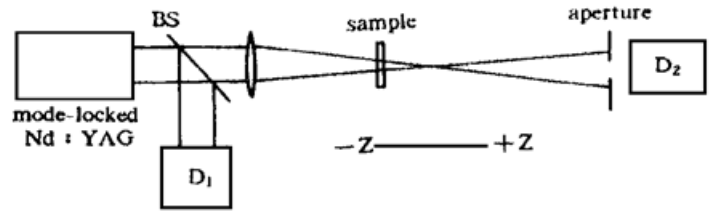


Fig. 2 The Z-scan setup

于用焦距为 20 cm 透镜会聚的高斯光束光轴上, 光腰 $w_0 = 36 \mu\text{m}$ 。其瑞利(Rayleigh)范围 Z_0 为 3.82 mm ($Z_0 = \pi w_0^2 / \lambda$)。样品的厚度小于瑞利长度, 因此样品可当作薄样品处理。用能量计(D₁)测量从 BS 分光束中分得的入射光的能量。本实验的入射光功率基本保持在 8.03 GW/cm²。在远场, 小孔的半径为 2.5 mm。反复的 Z 扫描实验, 在空白的 KH550 凝胶中, 没有发现非线性信号。从 -Z 到 +Z 移动样品, 同时记下开孔(孔径因子 $s = 1$) 和闭孔($s < 1$) 的透射率, 作出归一化的 $T(Z)$ 与 Z 图。其中 s 为孔径因子。图 3 为开孔($s = 1$) 的溶胶和凝胶的归一化透过率曲线。图 4 为 $s = 0.287$ 时归一化的溶胶透过率曲线。图 5 为 $s = 0.087$ 时归一化凝胶透过率曲线。

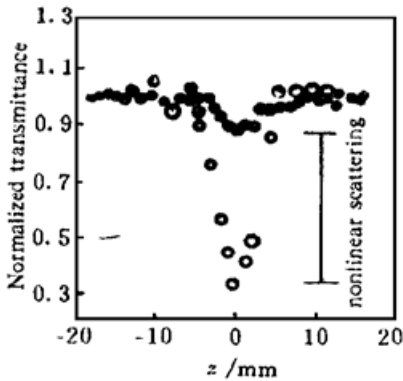


Fig. 3 Normalized transmittance ($s = 1$) for C₆₀-KH550 sol (O) and C₆₀-KH550 gel (●)

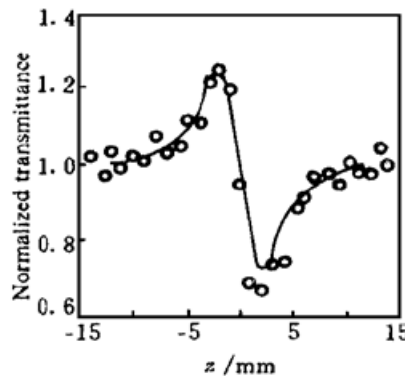


Fig. 4 Normalized transmittance (closed aperture) of C₆₀-KH550 sol at 1.06 μm. The solid line is the fit with $\Delta\varphi = -1.45$, $s = 0.287$

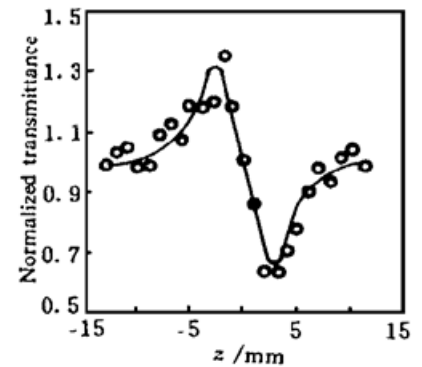


Fig. 5 Normalized transmittance (closed aperture) of C₆₀-KH550 gel at 1.06 μm. The solid line is the fit with $\Delta\varphi = -1.61$, $s = 0.087$

3 结果与讨论

在复合材料 C₆₀/NH₂-(CH₂)₃-Si(OC₂H₅)₃ 中, C₆₀ 已与胺基(NH₂) 形成了化学键^[9], 其中的乙氧基(-OC₂H₅) 能逐步水解和聚合, 形成非晶态网络结构。随着水解和聚合反应的进行,

C₆₀参与了凝胶结构。

从图 1 可见, C₆₀/NH₂-(CH₂)₃-Si(OC₂H₅)₃ 物质加水之后, 经水解和聚合反应生成的溶胶与凝胶在 1.06 μm 波长的吸收很小。在 ps 级的激光脉冲作用下, 其非线性现象基本上可排除热效应的贡献。通过小孔的远场其归一化的 Z 扫描透过率可描述为^[8]:

$$T(Z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P_T[\Delta\Phi(t)] dt}{s \int_{-\infty}^{\infty} P_i(t) dt} \quad (1)$$

式中通过屏上小孔的透射功率 $P_T[\Delta\Phi(t)] = c\epsilon_0 n_0 \pi \int_0^{r_a} |E_a(r, t)|^2 r dr$, 入射光功率 $P_i(t) = \pi w_a^2 I(t)/2$, 孔径因子 $s = 1 - \exp(-2r_a^2/w_a^2)$, w_a 为屏上光斑半径。

不同的相移 ($\Delta\Phi$) 与 Z 扫描的峰-谷透过率 (ΔT_{p-v}) 关系为:

$$\Delta T_{p-v} = 0.406(1-s)^{0.25} |\Delta\Phi| \quad (2)$$

从 $\Delta\Phi$ 的大小, 根据以下(3)、(4) 关系式, 可计算出非线性折射率 χ 和非线性极化率的实部 $\text{Re}\{\chi^{(3)}\}$ 的大小。

$$\chi = \Delta\Phi/2\pi I_0 L_{\text{eff}}, \quad \text{Re}\{\chi^{(3)}\} = 2n_0^2 \epsilon_0 c \chi, \quad n_2 = (cn_0/40\pi) \chi \quad (3)$$

式中 n_0 为材料的线性折射率, ϵ_0 真空介电常数, c 为真空中的光速, L_{eff} 为样品材料的有效长度。从图 4 推算出在溶胶中 $\chi = 1.64 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$, $n_2 = 5.6 \times 10^{-12} \text{ esu}$, $\text{Re}\{\chi^{(3)}\} = 1.53 \times 10^{-11} \text{ esu}$ 。从图 5 得出在凝胶中 $\chi = 1.82 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$, $n_2 = 6.2 \times 10^{-12} \text{ esu}$, $\text{Re}\{\chi^{(3)}\} = 1.7 \times 10^{-11} \text{ esu}$ 。

从上述数据可见, 溶胶复合材料与凝胶复合材料保持了几乎相当接近的 χ 和 $\text{Re}\{\chi^{(3)}\}$ 值。同时在相同入射光强下, 未发现空白样品(不含 C₆₀) 的溶胶和凝胶的非线性折射信号, 因此其非线性折射主要由 C₆₀ 所引起。这说明 C₆₀ 在溶胶和凝胶中受介质影响相似, 即主要受与 C₆₀ 产生化学键合的氨基(-NH₂) 基团的作用。

从图 4、图 5 的 Z 扫描峰-谷曲线图形可知, $\chi^{(3)}$ 为负, 即为自散焦材料。

从图 3(●) 曲线可知, 在焦点处的凝胶透过率为 0.88, 变化了 12%。光通过样品时, 其吸收系数 $\alpha = \alpha_0 + \beta I_0$, 其中 α_0 为复合材料的线性吸收系数, β 为非线性吸收系数。在强激光作用下, 激光的功率密度对材料的吸收起着重要的作用。在本实验中入射光子的能量 $h\omega = 1.17 \text{ eV}$ 。从图 1 所示的吸收光谱图中可看出, 其起始吸收带在 700 nm 左右, 即 $E_g = 1.8 \text{ eV}$ 。产生双光子吸收的基本条件是:

$$E_g < 2h\omega < 2E_g$$

本实验数据显然满足上述条件。因此可以认为, 图 3(●) 中的凝胶透过率变化是由于双光子吸收所形起。实际上富勒烯固体薄膜的双光子吸收已有文献报道和证实^[3, 4]。

比较图 3 中的两曲线, 可看出含 C₆₀ 溶胶和凝胶 ($s = 1$) 的归一化透过率存在较大的差别。在焦点处, 凝胶中的透过率是 88%, 而在溶胶中只有 34% 左右。造成这一较大区别的原因是由于溶胶液体对激光的非线性散射所致。这一现象在测定富勒烯物质的反饱和与光限制效应时已被发现^[5, 6]。

溶胶经二天凝结之后, 形成了空间非晶态网络结构, 但是凝胶介质中的有机溶剂和析出水还没有挥发, 因此在凝胶中还未形成微孔结构。故凝胶介质相当均匀和透明。即使介质存在的小角度散射和自聚焦-自散焦也不影响在 $s = 1$ 时的测量结果。而在还没有形成网络结构

但已部分水解和聚合的溶胶中,存在着较大聚合分子团,对强激光产生较大的散射。

结 论 用波长为 1.06 μm、脉宽为 150 ps 的锁模激光器和 Z 扫描技术测量和研究了 C₆₀/NH₂-(CH₂)₃-Si(OC₂H₅)₃ 复合物从溶胶到凝胶转变过程时的非线性折射率的大小。溶胶中 $\chi = 1.64 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$, $\text{Re}\{\chi^{(3)}\} = 1.53 \times 10^{-11} \text{ esu}$, 在凝胶中 $\chi = 1.82 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$, $\text{Re}\{\chi^{(3)}\} = 1.7 \times 10^{-11} \text{ esu}$ 。复合材料的溶胶与凝胶保持了几乎相同的非线性折射率,而非线性折射率的主要贡献来自 C₆₀的电子极化。这说明在溶胶和凝胶中 C₆₀处于大致相同的环境,即与胺基(NH₂-)相联结的环境。同时,激光在溶胶和凝胶中的不同透过率归因于溶胶中已经部分水解和聚合的大分子团对激光的非线性散射。

参 考 文 献

- [1] W. J. Blau, D. J. Cardim, Nonlinear optical response of C₆₀ and C₇₀ fullerenes. *Mod. Phys. Lett. (B)*, 1992, **6**: 1351~ 1360
- [2] Fryad Z. Henari, Shane Macnamara, Orla Stevenson *et al.*, Low power nonlinear optical response of C₆₀ and C₇₀ fullerene solution. *Adv. Mater.*, 1993, **5**(12): 930~ 934
- [3] J. R. Lindle, R. G. S. Pong, F. J. Bartoilo *et al.*, Nonlinear optical properties of the fullerenes C₆₀ and C₇₀ at 1.064 μm. *Phys. Rev. (B)*, **48**(13): 9447~ 9451
- [4] Z. H. Kafafi, J. R. Lindle, R. G. S. Pong *et al.*, Off-resonant nonlinear optical properties of C₆₀ studied by degenerate four-wave mixing. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **188**(5, 6): 492~ 496
- [5] L. W. Tutt, A. Kost, Optical limiting performance of C₆₀ and C₇₀. *Nature*, 1992, **356**(6366): 225~ 226
- [6] Alan Kost, Lee Tutt, Marvin B. Klain, *et al.*, Optical limiting with C₆₀ in polymethyl methacrylate. *Opt. Lett.*, 1993, **18**(5): 334~ 336
- [7] M. Sheik Bahae, A. A. Said, T. H. Wei *et al.*, Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1990, **QE-26**(4): 760~ 769
- [8] M. Sheik-Bahae, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, High sensitivity single beam n₂ measurement. *Opt. Lett.*, 1989, **14**(17): 955~ 957
- [9] K. M. Kadish, R. S. Ruoff, Recent Advances in the chemistry and physics of fullerenes and related materials. Publ. by *Proc. Symp.*, The Electrochemical Society, USA, 1994, 94~ 24, ISBN 1-56677-062-3

Measurement of the Nonlinearities of C₆₀ Doped Ormosil with Z-Scan Method

Xia Haiping Wu Sixin Yu Baolong Zhu Congshan Gan Fuxi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(Received 12 February 1997; revised 4 April 1997)

Abstract The optical nonlinearities of C₆₀/NH₂-(CH₂)₃-Si(OC₂H₅)₃ sol and gel excited by a Nd:YAG laser with 150 ps pulse duration, 1.06 μm wavelength and 1 Hz repetition were measured using Z-scan technique. Theoretical fits from the data give the value of $n_2 = 5.6 \times 10^{-12} \text{ esu}$ for the sol and $6.2 \times 10^{-12} \text{ esu}$ for the gel. In addition, the more higher laser transmission of the gel at the focus than that of the sol was attributed to the strong nonlinear scattering of the sol.

Key words Z-scan, C₆₀, sol, gel.