

有机高聚物 PPQ 薄膜的反常群速色散*

刘建华 朱鹤元 赵应桥 胡谊梅 孙迭篪 李富铭

(复旦大学物理系三束材料改性国家重点实验室, 上海 200433)

摘 要 通过对 PPQ 薄膜的吸收光谱的计算分析, 由 Kramers-Kronig 关系得出 PPQ 膜在 550 nm~ 700 nm 左右波段存在负群速色散区, 并且色散量相对较小, $|\beta_2| < 1.2 \text{ ps}^2/\text{m}$ 。这使得对飞秒激光脉冲在 PPQ 平面光波导中传输的描述可以忽略色散项。根据这一简化, 仅考虑自相位调制 (SPM) 效应, 由飞秒对撞锁模激光脉冲的光谱展宽所计算出 PPQ 的非线性折射率系数 n_2 , 与报道的结果吻合得很好。

关键词 群速色散, 有机共轭高聚物, 超快现象。

1 引 言

共轭有机高聚物由于其共轭大 π 键电子的离域性而使其具有超快(亚皮秒)的光学响应及大的光学非线性系数^[1], 因而在高速光信号传输和光信息处理方面, 可望有重要的应用潜力^[2]。

三阶极化率系数 $\chi^{(3)}$ 及其响应时间是人们研究作为光逻辑元件材料所关心的两个重要的参数。文献[3]采用简并四波混频法研究了有机共轭聚合物 PPQ (polyphenylquinoxalines)^[4] 在氯仿溶液中的 $\chi^{(3)}$, 计算出纯 PPQ 的 $\chi^{(3)} = 3.6 \times 10^{-10} \text{ esu}$ ($7 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{W}$), 并且发现了 $\chi^{(3)}$ 的激发态增强效应以及快于 35 ps 的响应时间^[5]。

描述飞秒激光脉冲传输特性的非线性薛定谔 (Schoringer) 方程中^[6], 群速色散(及其高阶函数)也是不可缺少的参量, 因而材料的色散对描述激光脉冲传输行为也是十分重要的。

通常用待定参数的 Sellmeier 色散方程^[7], 确定材料色散曲线, 但 PPQ 铸膜表面的形变给测量带来一定困难。而 Kramers-Kronig 关系将材料的折射率 n 与其吸收系数联系在一起^[8], 使之有可能通过对材料的吸收光谱的分析, 找到其折射率的色散关系, 从而获得材料的群速色散参数 β_2 。

2 实 验

实验样品是用 1%~ 5% 的 PPQ 四氯乙烷溶液铸入水平校正的模具内, 置于 40°C~ 50°C 的烘箱中, 待溶剂挥发后, 再在 80°C 的温度下烘 4 h~ 5 h, 冷却揭下。

* 国家自然科学基金资助课题。

收稿日期: 1997-04-01; 收到修改稿日期: 1997-09-16

膜厚的测量: 用 $2.5\times$ 的显微物镜的读数显微镜, 读取 PPQ 膜的横切端面, 经多次平均测得约 $40\ \mu\text{m}$ 。

吸收光谱测量在 Perkin Elma Lambda-9 分光光度计上进行, 测量结果如图 1 所示。

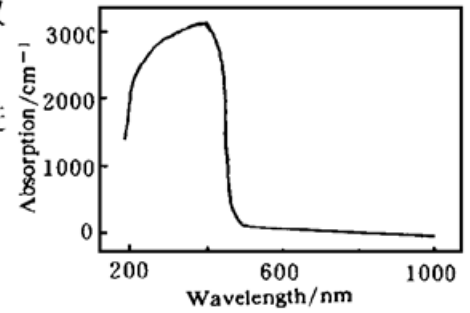


Fig. 1 Absorption spectrum of PPQ cast film with a thickness of $40\ \mu\text{m}$

3 分 析

从图 1 的吸收光谱可见, 吸收主要集中在短波部分, 大于 $550\ \text{nm}$ 以后, 吸收已很弱。从图上得出的 $532\ \text{nm}$ 处的吸收系数约 $40\ \text{cm}^{-1}$, 与参考文献[3]从溶液样品中计算得出的 $37.1\ \text{cm}^{-1}$ 的值相近。

根据 Kramers-Kronig 关系^[8], 材料折射率 n 与吸收系数之间具有如下关系:

$$n = 1 + \frac{c}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\alpha(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (1)$$

式中 c 为光速, α 为吸收系数(cm^{-1}), ω' 为积分圆频率, ω 为共振圆频率。令

$$n = n_s + n_v + n_{ir} \quad (2)$$

式中:

$$n_s = 1 + \frac{c}{\pi} \int_{200\ \text{nm}}^0 \frac{\alpha(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad n_v = \frac{c}{\pi} \int_{1000\ \text{nm}}^{200\ \text{nm}} \frac{\alpha(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad n_{ir} = \frac{c}{\pi} \int_{\infty}^{1000\ \text{nm}} \frac{\alpha(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3)$$

分别表示短波吸收、紫外到近红外波段吸收、及红外波段吸收对折射率的贡献。

从吸收谱上可以看出, n_{ir} 的贡献很小, 一般 < 0.01 ^[9], 而 n_s 是主要的。但一般无法直接从吸收光谱上测量到。Cimrova 认为对于许多共轭聚合物, n_s 可取 1.35 ^[10]。从其梯形聚苯撑 (LPPP) 的吸收谱上看, 其峰值吸收系数达 $3.5 \times 10^5\ \text{cm}^{-1}$, 而本文测得的 PPQ 的峰值吸收系数为 $3.1 \times 10^3\ \text{cm}^{-1}$, 相比约小两个数量级。PPQ 在紫外到可见波段相应波长 ω 上积分的 n_v 约在 $0.01 \sim 0.043$ 之间, 因此对 PPQ 取 $n_s = 1.65$ ^[3], 从而得出图 2 的 $n-\lambda$ 关系曲线。按多项式拟合(λ 的量纲取 nm), 为:

$$n \approx 5.05 - 0.02\lambda + 5.0 \times 10^{-5}\lambda^2 - 5.29 \times 10^{-8}\lambda^3 + 2.05 \times 10^{-11}\lambda^4 \quad (4)$$

根据群速色散函数的定义^[6]:

$$\beta_2 = \frac{\lambda^3}{2\pi c^2} \frac{d^2 n}{d\lambda^2} \quad (5)$$

结合(4)式、(5)式, 在(420~ 850) nm 区间内作出 $\beta_2-\lambda$ 关系曲线, 如图 3 所示。从图中可见, 在大约(550~ 700) nm 的波长范围内, $\beta_2 < 0$, 并且 $|\beta_2| < 1.2\ \text{ps}^2/\text{m}$ 。这一结果预示 PPQ 在该光谱区域内将有利于孤子波的传输^[6]。进一步考查中心波长为 $610\ \text{nm}$ 的对撞锁模飞秒激光脉冲在 PPQ 中的传输, 由色散长度 L_D 与非线性长度 L_{NL} 的定义^[6], 有:

$$L_D/L_{NL} = \gamma_0 P_0 T_0^2 / |\beta_2| \quad (6)$$

$$\gamma_0 = n_2 \omega / c A_{\text{eff}} \quad (7)$$

对撞锁模飞秒激光脉冲, $\lambda = 610\ \text{nm}$, 取脉宽 $T_0 = 100\ \text{fs}$, 若 PPQ 中激光脉冲峰功率 $P_0 = 150\ \text{W}$, 有效光斑面积 $A_{\text{eff}} = 50\ \mu\text{m}^2$, 并由 $n_2 = 7 \times 10^{-16}\ \text{m}^2/\text{W}$ ^[3], 图 3 中 $\lambda = 610\ \text{nm}$ 处的

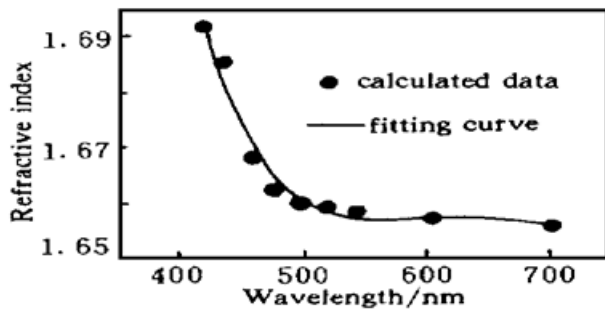


Fig. 2 (a) Variation of refractive index n of PPQ cast film (solid squares), and (b) A polynomial regression function plot versus wavelength in the visible band (solid line)

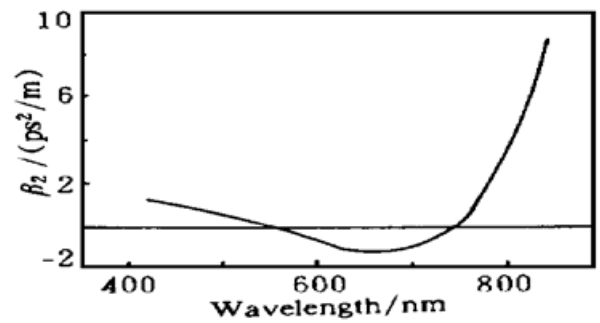


Fig. 3 Function plot of the group velocity dispersion parameter (β_2) versus wavelength in the visible and NIR band

$\beta_2 = -0.69 \text{ ps}^2/\text{mm}$, 代入(6)式、(7)式, 得出 $L_D/L_{NL} \approx 318.4 \gg 1$ 。

可见, 对描述对撞锁模飞秒激光脉冲在 PPQ 膜中的传输特性的非线性薛定谔方程, 忽略色散项是合理的, 从而其传输方程可表述为:

$$\frac{\partial U}{\partial z} = \frac{i}{L_{NL}} \exp(-\alpha z) |U|^2 U \quad (8)$$

式中 U 为归一化振幅, α 为损耗, z 为传输距离。

这一简化, 将使传输方程(8)存在解析解^[4]。由于非线性效应的作用, 飞秒激光脉冲在 PPQ 中传输距离 z , 所产生的附加最大相移 ϕ_{\max} 与材料的非线性折射率系数 n_2 、材料的损耗 α 、及脉冲峰值功率密度等因素有关^[6]。

$$\phi_{\max} = \gamma_0 P_{0z \text{ eff}} \quad (9)$$

式中 $z_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha z)]/\alpha$ 表示有效传输距离, γ_0 由(7)式定义。

在高斯函数近似下, 飞秒激光脉冲在传输过程中由于自相位调制效应导致的脉冲光谱展宽与最大相移之间的关系^[6]:

$$\frac{(\Delta\omega)_{\text{rms}}}{(\Delta\omega)_0} = \left[1 + \frac{4}{3\sqrt{3}} \phi_{\max} \right]^{1/2} \quad (10)$$

本文用棱镜耦合方法, 发现在 PPQ 平面波导中经过约 5 mm 的传输距离, 飞秒激光脉冲光谱展宽了一倍^[11]。由上述分析, 本文仅考虑自相位调制效应而忽略色散, 方程(8)便可以描述平面波导中飞秒激光脉冲的传输行为, 由吸收谱可知, 在 610 nm PPQ 的吸收系数约 10 cm^{-1} , 对峰值功率为 1500 W 的激光脉冲考虑 10% 的耦合效率, 由(9)、(10)两式计算出 $n_2 = 4.2 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{W}$, 与用四波混频法得到的结果吻合得较好。

这一结果表明, 上述对非线性薛定谔方程的简化是合理的, 从而说明在这一波长, PPQ 的群速色散较小。

结 论 根据上述实验及分析, 预期有机高聚物 PPQ 膜在约(550~700) nm 波段存在负群速色散, 并且色散量也相对较小 ($|\beta_2| < 1.2 \text{ ps}^2/\text{m}$), 从而可以对非线性薛定谔方程进行合理简化, 即忽略激光脉冲传输过程中的色散项。这种简化, 在描述飞秒对撞锁模激光脉冲在 PPQ 平面光波导中的传输行为时得到了较理想的结果。

由于这种负群速色散的存在, 将有利于光学孤子的形成和传播。这对于 PPQ 材料的应用

有重要的意义。考虑到材料吸收的影响,最佳波段应处于 650 nm 到 700 nm 左右。

参 考 文 献

- [1] R. Kersting, U. Lemmer, R. F. Mahrt *et al.*, Femtosecond energy relaxation in π -conjugated polymers. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **70**(24) : 3820~ 3823
- [2] W. Graupner, G. Leising, G. Lanzani *et al.*, Femtosecond relaxation of photoexcitations in a poly (para-phenylene)-type ladder polymer. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**(5) : 847~ 850
- [3] Jun Yan, Jianyao Wu, Heyuan Ahu *et al.*, Third-order nonlinear optical property of a heterocyclic ladder polymer. *Opt. Commun.*, 1995, **116**(4/6) : 425~ 427
- [4] P. M. Hergenrother, Polyphenylquinoxalines high performance thermoplastics. *Polymer Engineering and Science*, 1976, **16**(5) : 303~ 307
- [5] Jun Yan, Jianyao Wu, Heyuan Zhu *et al.*, Excited-state enhancement of the third-order nonlinear optical susceptibility of nonether polyphenylquinoxaline. *Opt. Lett.*, 1995, **20**(3) : 255~ 257
- [6] G. P. Agrawal, *Nonlinear Fiber Optics*, New York: Academic Press Inc., 1989
- [7] F. T. Arecchi, E. O. Schulz, *Laser Handbook*, Amsterdam, North-holland, 1972, **1** : 942
- [8] M. Sheik-Bahae, D. C. Hutchings, D. J. Hagan *et al.*, Dispersion of bound electronic nonlinear refraction in solids. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1991, **QE-27**(6) : 1296~ 1309
- [9] T. -M. Lee, S. M. Neher, D. Neher *et al.*, Side-Chain dilution effects on the optical properties of poly[3-alkylthiophene]s. *Opt. Mater.*, 1992, **1** : 65~ 70
- [10] V. Cimrova, U. Scherf, D. Neher, Microcavity devices based on a ladder-type poly(p-phenylene) emitting blue, green, and red light. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(5) : 608~ 610
- [11] 赵应桥, 朱鹤元, 刘建华等, PPQ 共轭有机聚合物平面光波导的非线性传输特性的实验研究. 光学学报, 1998, **18**(5) : 579~ 582

Anomalous Group-Velocity Dispersion of PPQ Organic Conjugated Polymeric Cast Film

Liu Jianhua Zhu Heyuan Zhao Yingqiao Hu Yimei
Sun Diechi Li Fuming

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

(Received 1 April 1997; revised 16 September 1997)

Abstract Integration calculations for the absorption spectrum of PPQ polymeric cast film, by means of the Kramers-Kronig relation, were performed for a serial number of wavelengths. An existence of an region of anomalous group-velocity dispersion (GVD) span near (550~ 700) nm band was evidently indicated. The dispersion parameter β_2 is relatively small, $|\beta_2| < 1.2 \text{ ps}^2/\text{m}$, so that a dispersion neglected nonlinear Schrodinger equation was used to described the propagating behavior of femtosecond colliding pulse mode-locking (CPM) laser pulses in planar optical waveguide of PPQ film, and consequently, the obtained nonlinear refractive index coefficient n_2 was in a good agreement with the reported value.

Key words group velocity dispersion, organic conjugated polymer, ultrafast phenomena.