

# 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚薄膜的 非线性光学特性研究\*

杨希华 孙真荣 丁良恩 秦莉娟 王祖赓

(华东师范大学物理系, 华东师范大学量子光学开放研究实验室, 上海 200062)

**摘 要** 运用 Z 扫描方法研究了 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚薄膜的非线性光学特性。用皮秒脉冲激光测得在 532 nm 处、光强较低时  $\chi_r^{(3)} = 1.29 \times 10^{-9}$  esu,  $\beta = 42$  cm/GW; 同时研究了不同光脉冲能量时的非线性吸收特性, 发现其非线性吸收随着光强的增大由反饱和和吸收转为饱和吸收。

**关键词** 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚薄膜, 三阶非线性极化率, 非线性吸收。

## 1 引 言

在光通讯、光信息处理及光计算机的研究领域中均需要一些非线性光学器件, 如光调制器、光双稳开关等, 构成这些器件的非线性光学材料应具有较大的非线性折射率和较快的响应速度。具有  $\pi$  共轭体系的有机材料由于其三阶非线性极化率实部  $\chi_r^{(3)}$  大、响应速度快、选择范围广、易加工、光化学稳定性好等特点而受到人们的关注<sup>[1-3]</sup>。由于有机分子能级结构复杂, 其非线性吸收变化也较明显, 人们对有机材料的饱和吸收、反饱和吸收及其相互转化进行了一系列的研究<sup>[4-6]</sup>。具有饱和吸收特性的材料可用于激光的锁模; 具有反饱和吸收特性的材料可用于光限幅器。通常研究非线性吸收的方法为测量样品的输入、输出脉冲能量密度  $F_{in}$ 、 $F_{out}$ , 从而得到其透过率  $T = F_{out}/F_{in}$  随  $F_{in}$  的变化关系。这种方法需要对一系列不同强度的激光脉冲进行测量, 而用 Z 扫描方法可简单、直观地显示样品非线性吸收特性。本文运用 Z 扫描方法研究了 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚薄膜的非线性光学特性, 测得在光强较低时具有较大的三阶非线性极化率实部  $\chi_r^{(3)}$ ; 且非线性吸收随着光强的增大由反饱和吸收转化为饱和吸收。这表明该材料可望用于研制非线性光学器件。

## 2 实验及其原理

### 2.1 薄膜制备

1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(由上海试剂厂生产)的分子式如图 1 所示, 经提纯后将其溶于有机玻璃(PMMA)甲苯溶液中[1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚在 PMMA 中的质量分数为 0.10], 旋转

\* 国家教委专项基金资助课题。

收稿日期: 1998-05-31; 收到修改稿日期: 1998-08-03

涂布制成均匀薄膜。用椭偏仪测得薄膜厚度约  $1.6 \mu\text{m}$ ，线性折射率  $n_0 = 1.56$ 。用 UV-VIS758M 型分光光度计测得的线性吸收光谱如图 2 所示，最大吸收峰在  $465 \text{ nm}$  处。

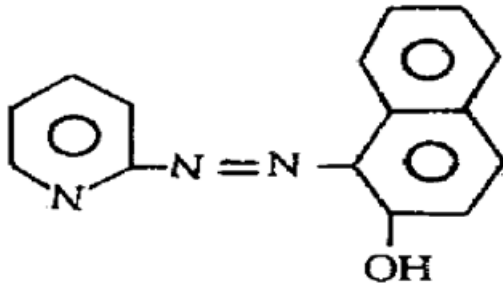


Fig. 1 The molecular structure of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol

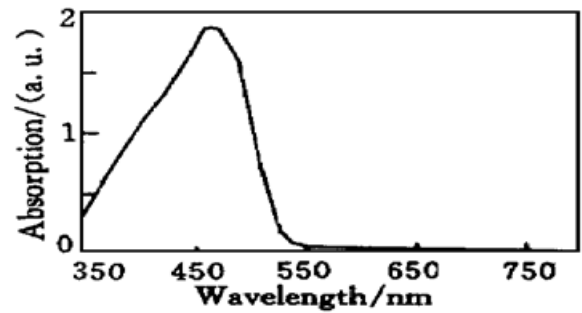


Fig. 2 The linear absorption spectrum of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol

## 2.2 Z 扫描测量

Z 扫描实验装置如图 3 所示。光源为近高斯型皮秒脉冲激光(波长为  $1064 \text{ nm}$ ，倍频波长

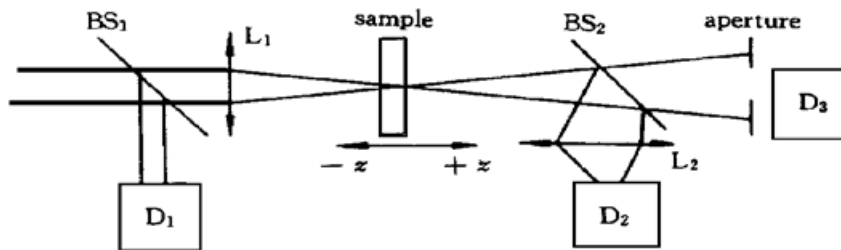


Fig. 3 Experimental apparatus for Z-scan technique. BS<sub>1</sub>, BS<sub>2</sub>: beam splitters; D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, D<sub>3</sub>: detectors; L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>: lens

为  $532 \text{ nm}$ ，脉宽为  $35 \text{ ps}$ ，重复频率  $10 \text{ Hz}$ ），经透镜后的束腰半径约为  $13 \mu\text{m}$ ，小孔光阑的直径为  $1 \text{ mm}$ ，D<sub>1</sub>、D<sub>2</sub>、D<sub>3</sub> 为探测器，D<sub>1</sub> 用来监测激光能量，D<sub>2</sub> 用来测量入射光不通过光阑的透射能量(开孔测量)，D<sub>3</sub> 用来测量入射光通过光阑的透射能量(闭孔测量)。

样品在透镜 L<sub>1</sub> 的焦点前后移动，定义  $D_2/D_1$  和  $D_3/D_1$  为透过率  $T(z)$ ，并归一化(远离焦点处取  $T = 1$ )，作  $T(z)-z$  的相关曲线，即为 Z 扫描曲线。对于闭孔测量，高斯光束经透镜会聚在具有非线性光学特性样品上，光强的变化引起了样品折射率的变化，样品表现出类似薄透镜的特性。如样品非线性折射率  $n_2$  为负，其归一化透射率曲线呈现先峰后谷；如样品非线性折射率  $n_2$  为正，则先谷后峰。对于开孔测量，由于不同的  $z$  点处，光强不同，若存在非线性吸收，则 D<sub>2</sub> 所接受的能量将随  $z$  位置的改变而变化，可用来研究其非线性吸收特性。

## 3 结果与讨论

### 3.1 低脉冲能量时三阶非线性特性

当激光脉冲能量为  $0.5 \mu\text{J}$ 、 $z$  轴焦点处峰值光强约为  $2.68 \text{ GW/cm}^2$  条件下，用 Z 扫描方法分别测得开孔和闭孔的归一化透过率随位置  $z$  的变化曲线如图 4(a) 和 4(b) 所示(其中  $z_0 = \pi w_0^2/\lambda$ ， $w_0$  为束腰半径， $\lambda$  为激光波长)。从图 4(b) 可以看出样品具有较强的非线性吸收。由于非线性吸收的影响，图 4(a) 闭孔测量曲线峰谷形状极不对称，峰的高度被压低而谷的深度被加深。为了确定三阶非线性极化率实部  $\chi_R^{(3)}$ ，可以将闭孔曲线除以开孔曲线，得到如图 4(c) 所示的新的 Z 扫描曲线。曲线呈现先峰后谷，说明样品具有负的非线性折射率  $n_2$ 。

根据文献[7, 8]，利用下列公式(1~ 3)，可由图 4(c) 峰谷差  $\Delta T_{p-v}$  求解  $\chi_R^{(3)}$ ：

$$\chi_R^{(3)} = \frac{cn_0^2}{160\pi^2} \gamma \quad (1)$$

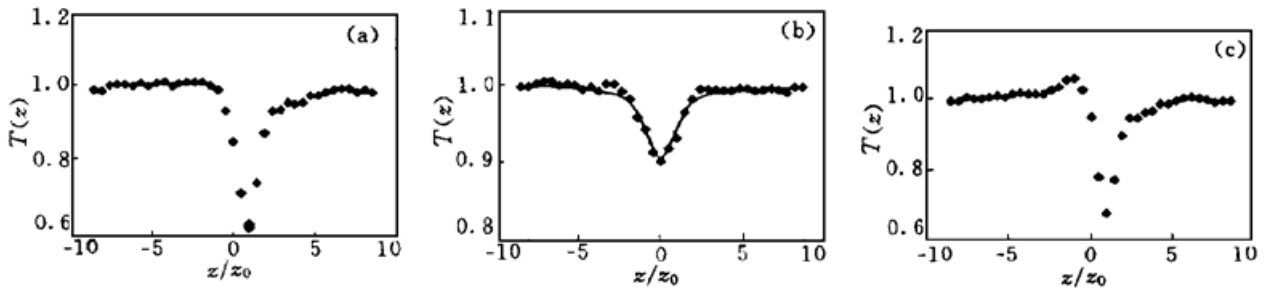


Fig. 4 Normalized Z-scan transmittance versus  $z/z_0$ . (a) closed-aperture, (b) open-aperture, and (c) divided Z-scan data. The solid line in (b) is theoretical fit for the experimental data

$$\gamma = \Delta n / I_0 \quad (2)$$

$$\Delta n = n - n_0 = \frac{\sqrt{2} \lambda}{2\pi L_{\text{eff}}} \frac{\Delta T_{p-v}}{0.406(1-S)^{1/4}} \quad (3)$$

式中  $c$  为真空中光速(m/s),  $n_0$  为线性折射率,  $\Delta n$  为折射率的变化,  $\gamma$  为非线性极化率系数 ( $\text{m}^2/\text{W}$ ),  $L_{\text{eff}}$  为有效长度(m),  $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)] / \alpha_0$ ,  $\alpha_0$  为样品的线性吸收系数,  $L$  为薄膜厚度,  $S$  为小孔线性透过率,  $\lambda$  为激光波长,  $I_0$  为焦点处的峰值光强。利用最小二乘法拟合图 4(c) 数据得  $\Delta T_{p-v} = 0.38$ , 代入公式(1~3), 可求得  $\chi_r^{(3)} = 1.29 \times 10^{-9} \text{ esu}$ 。用前向简并四波混频测得  $\chi_r^{(3)} = 1.12 \times 10^{-9} \text{ esu}$ , 两者测量结果基本吻合。

从开孔测量结果可以看出样品在光强较低时具有反饱和吸收特性, 对于非线性吸收系数  $\beta$ , 可用公式(4)<sup>[7]</sup>拟合图 4(b) 的实验数据求解:

$$T(z/z_0) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q(z/z_0)]^m}{(m+1)^{3/2}} \quad (4)$$

式中  $q(z/z_0) = \beta I_0 L_{\text{eff}} / (1 + z^2/z_0^2)$ 。从而得到在光强较低时非线性吸收系数  $\beta = 42 \text{ cm/GW}$ 。

由上述结果可以看出: 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚薄膜具有较大的三阶非线性极化率。从分子结构来看, 整个分子都有共轭  $\pi$  键的存在,  $\pi$  电子离域较大; 同时由于近共振吸收, 对三阶非线性极化率具有增强作用。据文献[9], 求得近共振增强因子仅为 1.7, 可见这种共振增强效应是较小的, 因此样品的非线性主要来源于  $\pi$  电子的离域性。

### 3.2 不同脉冲能量时非线性吸收特性

Z 扫描中不同的  $z$  点处, 其光强不同, 非线性吸收也随之而改变, 因而用 Z 扫描可以直观地显示样品非线性吸收随光强的变化关系。当激光频率与分子吸收共振时, 易发生饱和吸收; 而远离共振时, 易发生反饱和吸收。由线性吸收谱可以看出: 样品最大吸收峰在 465 nm 处, 而在入射光波长 532 nm 处吸收较弱, 易形成反饱和吸收。

图 5(a)、(b)、(c)、(d) 为样品在不同光脉冲能量下测得的非线性吸收曲线图。由图可以

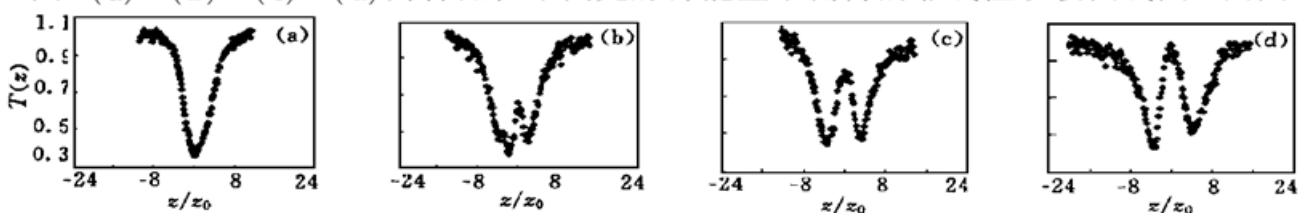
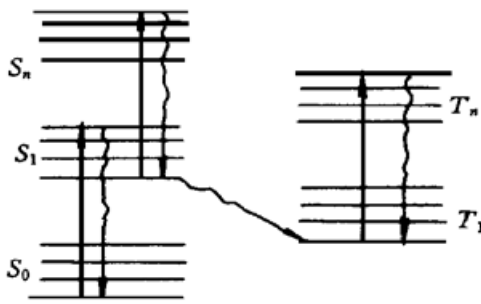


Fig. 5 Experimental data of normalized nonlinear absorption versus  $z/z_0$  with different pulse energies: (a) 2  $\mu\text{J}$ , (b) 12  $\mu\text{J}$ , (c) 20  $\mu\text{J}$ , (d) 30  $\mu\text{J}$

看出: 当光脉冲能量较小时, 非线性吸收只表现为反饱和吸收, 吸收图中只有一个吸收谷; 当光脉冲能量约  $12 \mu\text{J}$  时, 出现了第一激发态的饱和吸收, 即由反饱和吸收转为饱和吸收, 表现为图中原先一个吸收谷变成两个吸收谷; 随着光脉冲能量逐渐增大, 饱和效应继续增强, 透过率进一步增大, 表现为中间尖峰进一步升高; 当光脉冲能量为  $30 \mu\text{J}$ , 焦点处峰值光强约  $160 \text{Gw}/\text{cm}^2$  时, 中间透过率已接近于 1。同时我们并未发现样品有斑点出现, 这表明该样品的热稳定性和光化学稳定性都很好。

对于饱和吸收可用二能级或三能级系统来解释, 而反饱和吸收须要用多能级图模型来描述:



如图 6 所示, 有机分子一般存在单态 ( $S$ ) 和三重态 ( $T$ ) 两个能级系统,  $S_1$ 、 $S_n$  为第一和更高单激发态,  $T_1$ 、 $T_n$  为第一和更高三重激发态。每一个电子能级包括很多振子能级。分子在激光作用下由基态跃迁到非平衡的激发单态, 继而快速无辐射弛豫到平衡态, 然后或以辐射跃迁形式回到基态, 或以无辐射形式通过系际跃迁至三重态  $T_1$ , 在强激发状态下, 向更高的  $S_n$ 、 $T_n$  态跃迁。若第一激发态的吸收截面  $\sigma_{S_1}$  或  $\sigma_{T_1}$  大于基态的吸收截面  $\sigma_{S_0}$ , 则可观察到反饱和吸收。当激光强度进一步增大时, 由于一般更高的激发态  $S_n$ 、 $T_n$  的吸收截面和寿命都很小, 第一激发单态或三重态布居的粒子将发生饱和吸收, 此时激发态的吸收将随着激光强度的增大而减小, 即由反饱和吸收转化为饱和吸收。

Fig. 6 The energy-level diagram showing optical excitation (upward-pointing arrows) and relaxation (wiggly lines)

本实验中所用的激光脉冲宽度为  $35 \text{ps}$ , 小于样品的系际跃迁时间(几百皮秒~ 几纳秒), 其非线性吸收主要是由单态的吸收引起<sup>[4, 5]</sup>。同时从不同脉冲能量时的开孔测量结果来看, 该样品非线性吸收是属于单光子激发态的吸收, 而非双光子吸收。因为对于双光子吸收, 所抵达的高阶能级, 其寿命很短, 粒子的布居可以忽略, 因而随着光强的增大, 开孔曲线只应出现反饱和吸收, 而不会出现由反饱和吸收转化为饱和吸收。

本实验中所用的激光脉冲宽度为  $35 \text{ps}$ , 小于样品的系际跃迁时间(几百皮秒~ 几纳秒), 其非线性吸收主要是由单态的吸收引起<sup>[4, 5]</sup>。同时从不同脉冲能量时的开孔测量结果来看, 该样品非线性吸收是属于单光子激发态的吸收, 而非双光子吸收。因为对于双光子吸收, 所抵达的高阶能级, 其寿命很短, 粒子的布居可以忽略, 因而随着光强的增大, 开孔曲线只应出现反饱和吸收, 而不会出现由反饱和吸收转化为饱和吸收。

**结 论** 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚薄膜随着光强的增大其非线性吸收由反饱和吸收转为饱和吸收, 并具有较强的非线性折射率和较高的抗损伤阈值, 因此在非线性光学器件设计中, 是一种值得进行进一步研究的光功能材料。

感谢中国科学院上海技术物理研究所何力教授和巫艳老师在椭偏测量方面的帮助。

### 参 考 文 献

- [1] Yang L, Dorsinville R, Wang Q Z *et al.*. Third-order optical nonlinearities in polycondensed thiophene-based polymers and polysilane polymers. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1989, **6**(4): 753~ 756
- [2] Gotoh T, Kondoh T, Egawa K. Exceptionally large third-order optical nonlinearity of the organic charge-transfer complex. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1989, **6**(4): 703~ 706
- [3] Sahraoui B, Sylla M, Bourdin J P *et al.*. Third-order nonlinear optical properties of ethylenic tetrathiafulvalene derivatives. *J. Mod. Opt.*, 1995, **42**(10): 2095~ 2107
- [4] Li C, Zhang L, Yang M *et al.*. Dynamic and steady-state behaviors of reverse saturable absorption in metallophthalocyanine. *Phys. Rev. (A)*, 1994, **49**(2): 1149~ 1157

- [5] Si J, Yang M, Wang Y *et al.*. Nonlinear excited state absorption in cadmium texaphyrin solution. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**(23) : 3083~ 3085
- [6] Hughes S, Spruce G, Wherrett B S *et al.*. The saturation limit to picosecond induced absorption in dyes. *Opt. Commun.*, 1993, **100**(1~ 4) : 113~ 117
- [7] Sheik-Bahae M, Said A A, Wei T H *et al.*. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1990, **QE-26**(4) : 760~ 769
- [8] Butcher P N, Cotter D. *The Elements of Nonlinear Optics*. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1990. 306~ 308
- [9] Auston D H, Gustafson T K, Kaplan A E *et al.*. Limits on nonlinear optical interactions. *Appl. Opt.*, 1987, **26**(2) : 231~ 234

## Nonlinear Optical Properties of 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol Thin Film

Yang Xihua Sun Zhenrong Ding Liang'en Qin Lijuan Wang Zugeng  
(*Department of Physics, East China Normal University, Laboratory for Quantum Optics,  
East China Normal University, Shanghai 200062*)

(Received 31 May 1998; revised 3 August 1998)

**Abstract** The nonlinear optical properties of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol film were studied by using Z-scan technique with ps pulse laser at 532 nm. Under the condition of the lower input pulse energy, the resonance third-order nonlinear susceptibility  $\chi_r^{(3)}$  and nonlinear absorption coefficient  $\beta$  were measured to be  $1.29 \times 10^{-9}$  esu and 42 cm/GW, respectively. The nonlinear absorption responding to the pulse energy was studied and it was found that the reverse saturable absorption turns into the saturable absorption with the increasement of pulse energy.

**Key words** 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol thin film, third-order nonlinear susceptibility, nonlinear absorption.