

文章编号: 1001-3806(2004)04-0410-04

对 PPV 衍生物非线性折射率的测量

李霞^{1,2}, 侯 洵^{1,2}, 姚保利², 杨文正², 易文辉³

(1. 河南大学 物理与信息光电学院, 开封 475001; 2. 中国科学院 西安光学精密机械研究所 瞬态光学技术国家重点实验室, 西安 710068; 3. 西安交通大学 电信学院, 西安 710049)

摘要: 利用 532nm 的连续激光对烷氧基非对称聚对苯撑乙烯衍生物的氯仿溶液进行诱导衍射实验, 通过观察衍射环的个数可以估算出材料的克尔常数及非线性折射率。实验发现, 当入射激光功率达到阈值 0.77mW 而小于 3.36mW 时, 通过在接收屏处观察光克尔效应对激光横截面上的空间自相位调制而产生的衍射环个数, 可以估算出样品溶液的克尔常数 γ 的大小近似为 $5.55 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{W}$ 及非线性折射率 n_2 的大小为 $9.21 \times 10^{-4} \text{ esu}$ 。当入射激光功率继续增大时, 由于热效应对激光横截面上的空间自相位调制产生的衍射环逐步淹没光克尔效应引起的衍射环, 接收屏上的衍射图案将发生显著的变化。

关键词: 烷氧基非对称聚对苯撑乙烯衍生物; 空间自相位调制; 光克尔效应; 三阶非线性; 热效应

中图分类号: O437

文献标识码: A

Measurement of nonlinear refractive index in PPV derivative/chloroform solution

LI Xia^{1,2}, HOU Xun^{1,2}, YAO Bao-li², YANG Wenzheng², YI Wenhui³

(1. College of Physics and Information Optic-electronics, Henan University, Kaifeng 475001, China; 2. State Key Laboratory of Transient Optics and Technology, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, the Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710068, China; 3. School of Electronic and Information Engineer, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The experiment of the laser-induced diffraction in poly-phenylene vinylene (PPV) derivative/chloroform solution is made by using the 532nm continuous laser. According to the number of the diffraction rings, the Kerr constant and nonlinear refractive index of the material can be estimated. It is found that, when input power reaches the threshold 0.77mW but less than 3.36mW, it is mainly Kerr effect that causes the diffraction rings owing to spatial self-phase modulation while the Gaussian beam passing through the nonlinear medium. Therefore, the Kerr constant γ of PPV/chloroform solution (absorption coefficient 4.76 cm^{-1} at 532nm) is about $5.55 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{W}$ and the nonlinear refractive index n_2 is probably $9.21 \times 10^{-4} \text{ esu}$. But as input power is increased, diffraction rings caused by thermo-optic effect submerge diffraction rings caused by Kerr effect.

Key words: poly-phenylene vinylene (PPV) derivative; spatial self-phase modulation; Kerr effect; third-order nonlinearity; thermo-optic effect

引 言

激光与非线性光学介质相互作用可产生许多光学现象, 其中光诱导折射率变化是影响光束传播特性(如自聚焦, 自散焦, 自陷等)的重要非线性现象, 这种现象主要来源于材料的三阶非线性。介质的非线性折射率或克尔常数的大小是反映材料三阶非线性强弱的重要参数。测量材料的非线性折射率, 对

于探索材料内部的非线性光学效应, 增强材料的非线性特性以及开发其在光子学等信息科学领域的应用具有重要的意义。

文中所用样品聚对苯撑乙烯 [poly (p-phenylene vinylene), PPV] 衍生物, 是一种典型的线性共轭高分子发光聚合物^[1]。该聚合物含有易离域化的 π 共轭电子结构, 具有非线性系数大、响应速度快、化学和热稳定性良好等优点; 其原料价格低, 易于大量制取。这些优异的特性使得该聚合物材料在高速光开关、光存储、光计算和光通讯等领域具有潜在的应用价值。对 PPV 类聚合物的光学非线性的研究近

作者简介: 李霞 (1978-), 女, 硕士研究生, 主要从事导电高分子聚合物非线性光学方面的研究。

E-mail: lixia1028@sohu.com

收稿日期: 2003-08-25; 收到修改稿日期: 2003-11-10

年来引起了人们的广泛的兴趣。

测量材料非线性折射率的方法有多种,像简并四波混频^[2,3]、三次谐波法^[4]、非线性相干法^[5]、纵向Z扫描法^[6]等,但是这些方法实验装置复杂或技术难度大,在实验测量中显得不够简便,而本文中用一种更简单的测量方法^[7],通过观察激光诱导PPV衍生物/氯仿溶液产生的衍射环个数,估算出介质的光克尔常数,进而得出非线性折射率的大小。

1 实验部分

1.1 实验材料及内容

实验所需样品PPV衍生物/氯仿溶液由西安交通大学提供。溶液的质量浓度为2g/L。样品在可见光范围的吸收光谱测量是采用日本岛津公司生产的3101PC型紫外-可见-近红外分光光度计,光谱响应范围为190nm~1200nm。如图1所示,以有机溶剂氯仿及玻璃样品池的吸收为基准,样品稀释大约10倍后,测得样品PPV衍生物在532nm处的光密度为0.1904,相应的吸收系数为4.76cm⁻¹。

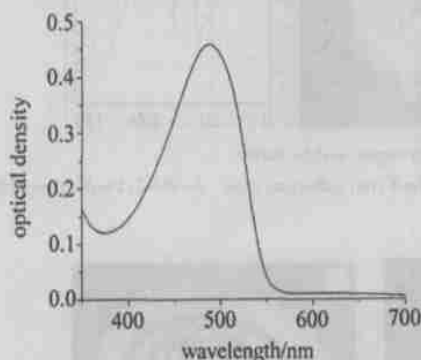


Fig. 1 Optical absorption spectrum of poly-phenylene vinylene derivative in chloroform

实验装置如图2所示。激光光源为上海冠威光电有限公司生产的DPGL-2200型半导体泵浦固体

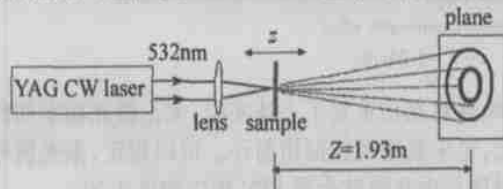


Fig. 2 Experimental setup for laser-induced diffraction

绿光激光器,连续输出波长为532nm,输出为基模高斯光束(TEM₀₀),束腰半径为0.5mm,光束发散角为1mrad。532nm的激光经过一个焦距为50mm的透镜会聚到样品上,焦点处的激光束腰半径约为25μm,在样品后Z=1.93m处的接受屏上观察衍射光场分布。

1.2 实验理论

假设TEM₀₀模高斯光束沿z轴方向传播,束腰在样品入射面上,r表示光束横截面内任一点到轴心的距离。样品中任一点(z,r)处的光场振幅可表示为^[8]:

$$E(z, r) = E(0, 0) e^{-\alpha(z-z_1)/2} [w_0/w(z)] \times \exp[-r^2/w_0^2(z)] \quad (1)$$

式中,E(0,0)为束腰中心的电场强度,w₀为束腰半径,α为样品的线性吸收系数,w(z)为z截面处的光腰半径,即:

$$w^2(z) = w_0^2 (1 + z^2/z_0^2) \quad (2)$$

式中,z₀=πw₀²/λ为高斯光束的共焦参数。

由于光克尔效应,光场引起介质折射率的变化为:

$$\Delta n = n_2 |E|^2 = \gamma I \quad (3)$$

式中,n₂为非线性折射率,γ为光克尔常数,它们之间的换算关系为:

$$n_2(\text{esu}) = \frac{cn_0}{80\pi} \gamma(\text{m}^2/\text{W}) \quad (4)$$

式中,n₀为介质的线性折射率,c为真空的光速。

将(1)式代入(3)式,并考虑到光束中心处的光强有如下关系式(P为激光功率):

$$I(0, 0) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c n_0 E^2(0, 0) = \frac{2P}{\pi w_0^2} \quad (5)$$

可得样品的光诱导附加折射率分布为:

$$\Delta n(z, r) = \frac{2\gamma P}{\pi} \frac{e^{-\alpha(z-z_1)/2}}{w^2(z)} \exp\left[-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right] \quad (6)$$

当高斯光束通过厚度为d的介质时,在出射面处产生的横向附加相移分布可表示为:

$$\Delta\Phi(z_1, r) = \frac{2\pi}{\lambda} \int_{z_1}^{z_1+d} \Delta n(z, r) dz \quad (7)$$

将(6)式代入(7)式,得到的函数不可积。但若d≪z₀,即样品为薄样品时(该实验满足此条件),因而w(z)≈w(z₁),z₁为样品入射面距透镜焦点的距离。上式积分可简化为:

$$\Delta\Phi(z_1, r) \approx \frac{4\gamma}{\lambda} \frac{P}{w^2(z_1)} \frac{1 - e^{-\alpha d}}{\alpha} \exp\left[-\frac{2r^2}{w^2(z_1)}\right] = \Delta\Phi_0(z_1) \exp\left[-\frac{2r^2}{w^2(z_1)}\right] \quad (8)$$

由上式可知,当高斯光束通过非线性介质时,出射面的附加非线性相移近似为高斯分布。由高斯函数的性质知,对于曲线ΔΦ(r)上的任一点r₁,总存在另一点r₂,它们具有相同的斜率。因为ΔΦ/dr=k

所以,来自 r_1 和 r_2 的辐射场具有相同的横向波矢 $k_{\perp}$,它们在远场处将产生干涉。

设 m 为整数,当 $\Delta\Phi(r_1)-\Delta\Phi(r_2)=2m\pi$ 时,可产生亮环;当 $\Delta\Phi(r_1)-\Delta\Phi(r_2)=(2m+1)\pi$ 时,可产生暗环。产生的最大的亮环的数目为^[9]:

$$N \approx \Delta\Phi_0/2\pi \tag{9}$$

联立(8)式,(9)式,可以估算出非线性介质的光克尔常数的大小:

$$\gamma = \frac{\pi\lambda_{00}^2(z)}{2P} \frac{\alpha}{1-e^{-\alpha L}} N \tag{10}$$

由(4)式可进一步得出非线性介质的非线性折射率为:

$$n_2 = \frac{cn_0\lambda_{00}^2(z)}{160P} \frac{\alpha}{1-e^{-\alpha L}} N \tag{11}$$

2 实验结果与讨论

图 3、图 4 为用数码相机记录下的激光诱导 PPV/氯仿溶液的衍射图案。为便于分析衍射环级数,其中图 3 用灰度曲线积分的方法得到其衍射环的灰度分布,从中可以很容易得到自衍射级数。

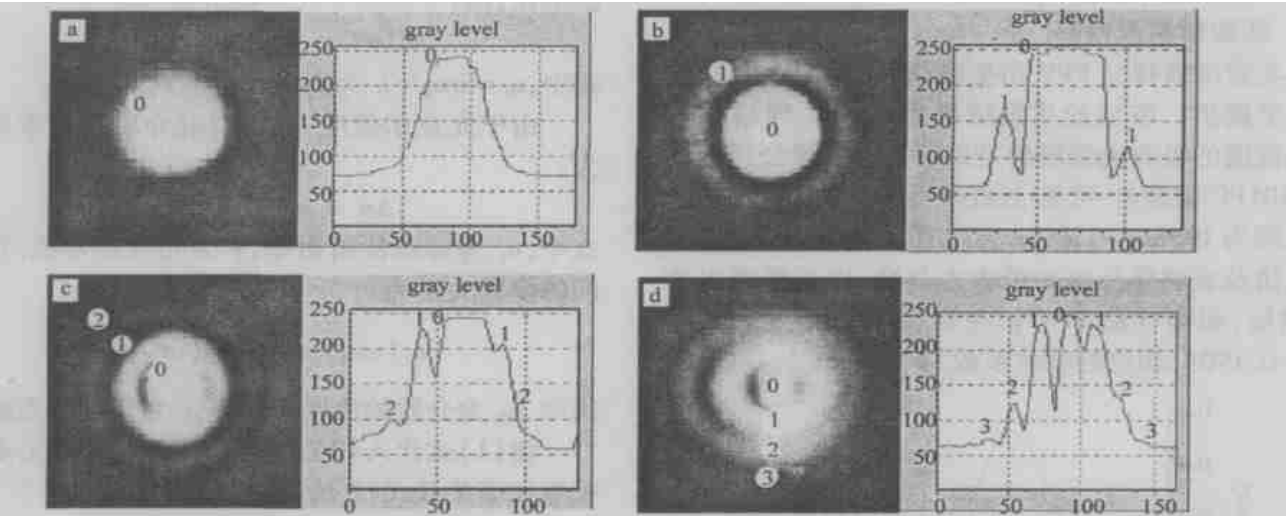


Fig.3 Diffraction rings by Kerr effect and their grey-degree analytic curves
a- $P<0.77\text{mW}$, no diffraction ring b- $P\approx 1.28\text{mW}$, one diffraction ring c- $P\approx 1.77\text{mW}$, two diffraction rings d- $P\approx 2.19\text{mW}$, three diffraction rings



Fig.4 Diffraction rings induced by dominant thermo-optic effect
a- $P\approx 3.36\text{mW}$ b- $P\approx 6.02\text{mW}$ c- $P\approx 9.34\text{mW}$

实验发现,只有当入射到样品上的激光功率达到一定的阈值($P\approx 0.77\text{mW}$)之后,出射光场在远场接收屏上开始出现衍射现象。在入射激光功率比较低的情况下,热效应的作用基本可忽略,故上述实验现象可以认为是由介质的光克尔效应对激光束横截面上的空间自相位调制引起的。当激光功率增加到 1.28mW 时,在中心亮斑的外围出现第一个明显的衍射环(如图 3b 所示)。随着入射激光功率的逐渐增大,衍射环的个数也随之增多(如图 3c 及图 3d 所示)。为了排除有机溶剂氯仿具有这种效应的可能

性,单独对氯仿重复了上述实验,无论激光功率如何变化,也未观察到任何衍射环。可以肯定,激光诱导衍射环是由非线性介质 PPV 衍生物产生的。参考实验理论分析中的(10)式和(11)式,就可以根据实验测得的亮环的数目 N 来估算介质的光克尔常数 γ 及非线性折射率 n_2 。计算所需参数见表 1。
在该实验中,当激光功率为 2.19mW 时,可观察到 3 个亮环(见图 3d),由此估算出 PPV/氯仿溶液的光克尔常数 γ 的大小近似为 $5.55\times 10^{-10}\text{m}^2/\text{W}$, 非线性

Table 1 Parameters for numeric calculation of transverse nonlinear phase shift of Gaussian beam

$\epsilon/$ ($\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$)	$c/$ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	n_0	λ/m	w_0/m
8.85×10^{-12}	3×10^8	1.39	5.32×10^{-7}	2.5×10^{-5}
z_0/m	z_1/m	d/m	α/m^{-1}	P/W
3.69×10^{-3}	0	2×10^{-3}	476	2.19×10^{-3}

性折射率的大小 n_2 近似为 9.21×10^{-4} esu。

若继续增大入射激光功率到 3.36mW 时,衍射图案开始发生明显变化(如图 4 所示)。

这可能由于进一步增大激光功率,介质的光吸收增大,由此产生了显著的热效应不可以再忽略。而热效应会导致介质横向分布的温度的上升,从而引起横向折射率分布发生变化,因而形成自相位调制^[10],从而形成自衍射。当激光功率达到 3.36mW 时,PPV 衍生物的光吸收产生明显的热效应,使光克尔效应产生的衍射环开始变得模糊(见图 4a)。继续增大入射激光功率,就可以观察到热效应和光克尔效同时存在所产生的衍射图案,如图 4b 所示,在接收屏上可以看到两种机制产生的衍射环,但人的视觉感知两种衍射环好像是分布在两个平面。为方便理解,用竖直平面和水平平面表示。在竖直平面上,可以观察到由光克尔效应引起的中心为亮斑的衍射环;在水平平面内,可以观察到由热效应产生的中心为暗斑的衍射环。当继续增大激光功率、热效应占据主导地位时,由热效应引起的衍射环会逐步淹没光克尔效应产生的衍射环,此时可以忽略光克尔效应。热效应对介质非线性折射率大小的贡献与激光功率、折射率的温度梯度、介质的热传导系数、吸收系数等诸多因素有关^[11,12],但在本实验中,激光功率的增大是热效应变得显著的主要因素。

3 结 论

通过上述理论分析和实验结果知,当激光功率较小($0.77\text{mW} < P < 3.36\text{mW}$)时,存在较强的光克

尔效应,由理论分析可估算出介质的光克尔常数 γ 的大小近似为 $5.55 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{W}$ 及非线性折射率 n_2 的大小近似为 9.21×10^{-4} esu。表明该聚合物具有较大的三阶非线性光学效应,是一种有着良好应用前景的聚合物非线性光学材料。但当激光功率较大($3.36\text{mW} < P < 128\text{mW}$,样品溶液在激光功率约为 128mW 时会发生汽化)时,热效应逐渐取代了光克尔效应的主导地位。因此,在开发、利用该非线性材料的光克尔效应时,应保证较低的入射激光功率。由热效应引起的介质的非线性折射率测量与计算具有一定的研究价值,作者将在下一步研究工作中展开。

参 考 文 献

[1] 郑 敏,白凤莲,朱道本.聚(对苯撑乙烯)发光材料[J].感光科学与光化学,1997,15(4):357~362.

[2] 黄艳萍,王丽英,陈树德 *et al.* 偶氮苯衍生物三阶非线性的四波混频研究[J].光学学报,1998,18(10):1290~1294.

[3] 黄艳萍,王深仪,孙真荣 *et al.* 细菌视紫红质三阶非线性的四波混频[J].科学通报,2000,45(10):1029~1032.

[4] 贾振红,李 勋,周 骏.用 THG 法测量液体三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ [J].量子电子学报,1997,14(3):248~253.

[5] TORRES R Q,THAKUR M. Measurement of the nonlinear refractive index of polydiacetylene using Michelson interferometry and z -scan[J].J A P,1999,85(1):401~403.

[6] MANSOOR S B,ALI A S,TAI W H *et al.* Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam[J].IEEE J Q E,1990,26(4):760~769.

[7] 任立勇. π 共轭聚合物非线性光学特性的实验和理论研究[D].西安:西北大学,2000.26~31.

[8] CHONG H K,YEUNG L L,SEONG G K. Analysis of asymmetric z -scan measurement for large optical nonlinearities in an amorphous As_2S_3 thin film[J].J O S A,1999,B16(4):600~604.

[9] DURBIN S D,ARAKLIAN S M,SHEN Y R. Laser-induced diffraction rings from a nematic-liquid-crystal film[J].Opt Lett,1981,6(9):411~413.

[10] 顾玉宗,梁志坚,干福喜.酞菁掺杂有机改良性溶胶-凝胶材料的自衍射及限幅特性[J].光学学报,2001,21(9):1053~1054.

[11] TIAN J G,ZHANG Ch P,ZHANG G Y *et al.* Position dispersion and optical limiting resulting from thermally induced nonlinearities in Chinese tea liquid[J].Appl Opt,1993,32(33):6628~6631.

[12] KOVSH D I,YANG S,HAGAN D J *et al.* Nonlinear optical beam propagation for optical limiting[J].Appl Opt,1999,38(24):5168~5180.

请向邮局订阅 2005 年度《激光技术》

国内统一刊号:CN51-1125/TN,邮发代号:62-74