

聚苯胺/NMP 溶液的激光诱导自衍射

任立勇¹ 姚保利² 徐大纶² 侯洵² 万梅香³

¹(西北大学物理学系, 西安 710069)

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(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

摘 要 实验观察到 526nm 基模高斯光束通过聚苯胺/N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶液时, 在远场处产生了多个同心衍射圆环。该现象可以用高斯光束通过非线性介质时产生的空间自相位调制来解释。理论分析表明, 对于薄样品, 光束横截面上产生的非线性附加相移近似于高斯分布。通过测量衍射环个数, 可以估算出聚苯胺/NMP 溶液(对 526nm 的吸收系数为 0.56cm^{-1})的克尔常数 $\gamma \approx 4.4 \times 10^{-10}\text{m}^2/\text{W}$ 。

关键词 聚苯胺; 空间自相位调制; 光克尔效应; 三阶光学非线性

0 引言

聚苯胺(polyaniline)是一种典型的导电聚合物。由于它具有许多显著的优点, 如原料价格低, 易于大量制取, 易氧化还原及酸碱掺杂, 较高的储存电荷能力, 良好的稳定性以及易溶于 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)和二甲基甲酰胺(DMF)等有机溶剂中, 因而成为目前导电聚合物的研究热点¹。根据聚苯胺的氧化还原性和半导体特性等, 人们已将其应用于二次电池、电致变色器件、光电二极管的制备上²。由于该聚合物具有易极化的 π 电子共轭主链结构, 因而还具有较强的三阶非线性光学特性的极快的光学响应速度(10^{-13}s), 在光信息处理、高速光开关、光计算和光通讯等领域具有潜在应用价值。

有关聚苯胺的非线性光学性质已有一些报道^{3~5}。对于三阶非线性光学效应, 非线性折射率或克尔常数是材料的一个重要参数。常用的测量材料三阶电极化率或非线性折射率的方法, 如简并四波混频法⁶, 纵向扫描法⁷, 非线性干涉法⁸, 三次谐波法⁹等, 大部分都是实验装置比较复杂, 技

术难度大。本文通过实验观察到, 激光通过聚苯胺溶液时发生自衍射现象, 这种激光诱导衍射现象在向列液晶薄膜¹⁰及细菌视紫红质/PVA 薄膜¹¹等非线性介质中也观察到过。它起因于非线性介质对激光束的横向空间自相位调制。经过理论分析和计算, 测出衍射环的数目便可估算出介质的克尔常数或非线性折射率。采用这种实验方法, 估测出本征态聚苯胺/NMP 溶液(对 526nm 的吸收系数为 0.56cm^{-1})的克尔常数 $\gamma \approx 4.4 \times 10^{-10}\text{m}^2/\text{W}$, 表明该聚合物具有较大的三阶非线性光学效应。

1 材料与方法

本征态聚苯胺的合成方法简述如下: 在通有氮气的两口瓶中, 依次加入水、盐酸、苯胺及过硫酸铵, 电磁搅拌 24h, 聚合反应结束后过滤并用盐酸洗涤数次, 然后以氯仿抽提, 得到的产物为掺杂型。该产物经 NH_4OH 洗涤数次, 得到本征态聚苯胺。置于 50°C 真空干燥 48h。样品分子式为

*中国科学院院长基金与瞬态光学技术国家重点实验室基金资助项目

收稿日期: 1999-11-13



取少量聚苯胺粉末,溶解于 NMP 溶剂中,充分搅拌后过滤,取适量滤液置 2mm 厚的玻璃比色皿中. 在日本 Shimadzu MPC-3100 型分光光度计上对样品在可见光到近红外区的吸收光谱进行了测量,图 1 是测量结果. 图中已扣除了有机溶剂 NMP 及玻璃比色皿的吸收,二者在 400nm ~1100nm 波长范围内的透过率基本保持在 90% 不变. 样品在 526nm 处的光密度为 0.0487,相应的吸收系数为 0.56cm^{-1} .

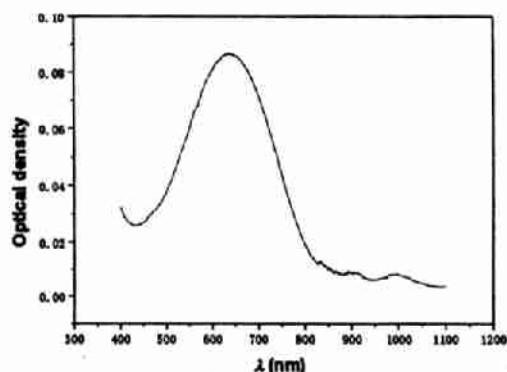


图 1 聚苯胺在 N-甲基-2-吡咯烷酮溶剂中的吸收光谱

Fig. 1 Optical absorption spectrum of polyaniline in N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) solvent

实验光源为美国 Quantronix 公司生产的 Nd : YLF 激光器. 输出为基模高斯光束,波长 $1.053\mu\text{m}$,束腰半径 0.4mm ,光束发散角 2mrad . 该激光器可工作在 CW、锁模、调 Q 等几种不同的工作方式. 为了提高倍频转换效率,我们将激光器设置在锁模调 Q 状态,锁模重复频率 76MHz ,调 Q 重复频率 10KHz ,输出为准连续光. 基频光经 KTP 倍频晶体倍频后,用 $1.053\mu\text{m}$ 45° 角全反镀膜镜 ($R=99.9\%$) 分束. 526nm 的倍频经过一个焦距 150mm 的透镜会聚到样品池中,焦点处的激光束腰半径约 $50\mu\text{m}$. 在样品池后 3m 处接收屏上观察出射光场分布.

2 结果与讨论

实验发现,远场接收屏上光斑大小随着入射到样品上激光功率的增加开始略有变化,当激光功率达到某一阈值之后 (3mW),在中心亮斑的周围开始出现第一个衍射亮环. 激光功率继续增大,能观察到的同心衍射圆环数目随之增加,但当激光功率增大到一定值后 (15mW),由于样品的热散焦作用越来越严重,从而将衍射环逐渐淹没.

图 2(a)为激光通过纯 NMP 溶剂的光斑图案,即使激光功率增大到 20mW ,也未观察到任何衍射环. 图 2(b)为 10mW 时聚苯胺/NMP 溶液的激光诱导衍射图案. 可见,激光诱导衍射环是由聚苯胺产生的.



(a)



(b)

图 2 激光通过不同样品后在远场接收屏上的光斑模式. (a)纯 NMP 溶剂,(b)聚苯胺/NMP 溶液

Fig. 2 Transverse field patterns of laser beam passing through different solutions. (a) for pure NMP solvent, (b) for Polyaniline/NMP solution

我们认为上述实验现象是由非线性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,理论分析如下:

假设基模高斯光束沿 Z 轴方向传播,束腰在样品入射面上, ρ 表示光束横截面内任一点到轴心的距离. 样品中任一点 (ρ, z) 处的光场振幅可表示为¹²

$$E(\rho, z) = E(0, 0) e^{-\alpha z/2} (\omega_0/\omega(z)) \cdot \exp[-\rho^2/\omega^2(z)] \quad (1)$$

式中 $E(0, 0)$ 为束腰中心的电场强度, ω_0 为束腰半径, α 为样品的线性吸收系数, $\omega(z)$ 为 z 截面处的光腰半径,即

$$\omega(z) = \omega_0 \sqrt{1 + z^2/z_0^2} \quad (2)$$

式中 $z_0 = \pi\omega_0^2/\lambda$, 为高斯光束的共焦参数.

根据光克尔效应, 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 n_2 为非线性折射率, γ 为克尔常数, 它们之间的换算关系为¹³

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

式中 n_0 是介质的线性折射率, c 是光速.

将式(1)代入式(3), 并考虑到束腰中心处的光强(P 为激光功率), 则

$$I(0,0) = 2^{-1}\epsilon_0 cn_0 E^2(0,0) = 2P/\pi\omega_0^2 \quad (5)$$

可得样品中的光诱导附加折射率分布为

$$\Delta n(\rho, z) = \frac{2\gamma P}{\pi\omega_0^2} \frac{e^{-\alpha z}}{1+z^2/z_0^2} \cdot \exp\left[-\frac{2\rho^2}{\omega_0^2(1+z^2/z_0^2)}\right] \quad (6)$$

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

$$\Delta\Phi(\rho) = (2\pi/\lambda) \int_0^d \Delta n(\rho, z) dz \quad (7)$$

将式(6)代入式(7), 得到的函数不可积. 但如果 $d \ll Z_0$, 即样品为薄样品时(本实验满足此条件), $(1+z^2/z_0^2) \approx 1$, 对积分的贡献不大, 因而式(7)可简化为

$$\begin{aligned} \Delta\Phi(\rho) &\approx \frac{4\gamma P}{\lambda\omega_0^2} \frac{1-e^{-\alpha d}}{\alpha} \exp\left[-\frac{2\rho^2}{\omega_0^2}\right] \\ &= \Delta\Phi \exp\left[-\frac{2\rho^2}{\omega_0^2}\right] \end{aligned} \quad (8)$$

式(8)说明, 高斯光束通过介质时, 出射面上的附加相移近似为高斯分布. 根据高斯函数的性质, 对于曲线 $\Delta\Phi(\rho)$ 上的任意一点 ρ_1 , 总存在另外一点 ρ_2 , 它们具有相同的斜率, 即 $d\Delta\Phi/d\rho|_{\rho_1} = d\Delta\Phi/d\rho|_{\rho_2}$. 因为 $d\Delta\Phi/d\rho = k_\perp$ 表示辐射场的横向附加波矢, 所以, 来自 ρ_1 和 ρ_2 的辐射场在远场处将产生干涉. 当 $\Delta\Phi(\rho_1) - \Delta\Phi(\rho_2) = 2m\pi$ 时(m 为整数), 便可产生亮环; 当 $\Delta\Phi(\rho_1) - \Delta\Phi(\rho_2) = (2m+1)\pi$ 时, 将产生暗环. 产生的亮环数目近似为

$$N \approx \Delta\Phi_0/2\pi \quad (9)$$

因此, 当实验测出亮环数目时, 便可计算出克尔常数 γ 值. 本实验, 当激光功率 10mW 时, 观察到了 4 个亮环(图 2(b)). 将参量 $\lambda = 5.26 \times 10^{-7}\text{m}$, $\omega_0 = 5 \times 10^{-5}\text{m}$, $d = 2 \times 10^{-3}\text{m}$, $\alpha = 56\text{m}^{-1}$, $P = 0.01\text{W}$ 代入式(8)得到 $\Delta\Phi_0 = 5.76 \times 10^{10}\gamma$. 由此估算出聚苯胺/NMP 溶液的克尔常数 $\gamma \approx 4.4 \times 10^{-10}\text{m}^2/\text{W}$.

由以上实验和理论分析可以看出, 当强激光通过非线性介质时, 由于存在较强的光克尔效应, 会对光束的横截面上产生空间自相位调制, 表现为在远场因相长和相消干涉而出现的明暗环. 由公式(6)~(9)可以看出, 产生衍射环的数目与入射激光功率成正比, 要产生第一个衍射环, 需满足 $\Delta\Phi_0 > 2\pi$, 因而存在一个阈值功率. 利用这种方法可以简便估测样品的克尔常数或非线性折射率

参考文献

- 1 万梅香. 导电高聚物的三阶非线性光学效应. 物理, 1992, 21(5): 267~270
- 2 Gustafsson G, Cao Y, Treacy G M, Klavetter F, Colaneri N, Heeger A J. Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers. Nature, 1992, 357(2): 477~479
- 3 万梅香, 杨静, 米辛, 姜谦, 叶佩弦. 聚苯胺溶液的非线性光学效应的研究. 科学通报, 1993, 38(4): 330~332
- 4 欧阳萌, 龚克成, 莫党, 王惠, 林位株. 聚苯胺/聚氯乙烯和聚苯胺聚甲基丙烯酸甲酯复合物薄膜三阶非线性光学效应. 高分子学报, 1995, 2(3): 246~248
- 5 王惠, 林位株, 赖天树, 莫党. 新型聚苯胺团簇的飞秒非线性吸收. 科学通报, 1996, 41(2): 129~131
- 6 Jain R K, Klein M B. Degenerate four-wave mixing in semiconduction. In R A Fisher ed. Optical Phase Conjugation, N Y Academic Press: 1983: 407~415
- 7 Mansoor S B, Ali A S, Tai W H, David J H, Stryland E W Arn. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. IEEE J Quantum Electronics, 1990, 26(4): 760~769
- 8 Weber M J, Milam D, Smith W L. Nonlinear refractive index of glass and crystals. Opt Eng, 1978, 17(2): 463~469
- 9 Kajzar F, Messier J. Cubic effects in polydiacetylene solution and thin films. In Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, D S Chemla, J Zyss eds. Orlando: Academic Press, 1987, 2: 51~53

- 10 沈元壤著,顾世杰译.非线性光学原理.北京:科学出版社,1987:354~355
- 11 Werner, Fischer B, Lewis A. Strong self-defocusing effect and four-wave mixing in bacteriorhodopsin films. *Opt Lett*, 1992, 17(4): 241~243
- 12 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 Opt Soc Am B*, 1999, 16(4): 600~604
- 13 Mansoor S B, Ali A S, Tai W H, David J H, Stryland E W Arn. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE J Quantum Electronics*, 1990, 26(4): 760~769

LASER INDUCED SELF-DIFFRACTION FROM POLYANILINE/NMP SOLUTION

Ren Liyong¹, Yao baoli², Xu Dalun², Hou Xun², Wan Meixiang³

¹*Department of Physics, Northwest University, Xi'an 710069*

²*State Key Laboratory of Transient Optics and Technology, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710068*

³*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*

Received date: 1999-11-13

Abstract Laser induced concentric diffraction rings are observed in the far field when the 526nm TEM00 laser beam passes through the Polyaniline/N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) solution, which can be explained by the spatial self-phase modulation of the Gaussian beam passing through the nonlinear medium. The theoretical analysis indicates, to thin sample, the transverse nonlinear phase shift distribution is similar to a Gaussian function. According to the number of the diffraction rings, the Kerr constant of the Polyaniline/NMP solution (absorption coefficient 0.56cm^{-1} at 526nm) is evaluated to be $4.4 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{W}$.

Keywords Polyaniline; Spatial self-phase modulation; Optical Kerr effect; Third-order optical nonlinearity



Ren Liyong was born on February 3, 1972, in Shaanxi province, China. He received the B. S. degree in photoelectronics from Physics Department of Northwest University in 1995. Since then, he worked there as an assistant. Now he is pursuing his M. S. degree at Institute of Photonics & Photoelectronic Technology of Northwest University and his current interests include nonlinear optics, transient optics, conducting polymer and nano science.