

有机聚合物的非线性光学*

叶佩弦 司金海

(中国科学院物理研究所 北京 100080)

摘要 有机聚合物是一类非常重要的非线性光学材料,这是因为它在光通信和高密度光存储等高新技术领域中有良好的应用前景.有机聚合物的非线性光学性质是过去 20 年来理论和实验的重要研究课题.文章在简要介绍非线性光学之后,着重论述了有机聚合物光学非线性性的来源和这些材料中二阶、三阶非线性光学效应及非线性光吸收的特点.最后,简要介绍了作者在有机聚合物非线性光学研究中几个近期结果,如:全光极化、三阶光学非线性性的激发态增强、有机聚合物薄膜光波导的光学双稳等.

关键词 非线性光学,有机聚合物

NONLINEAR OPTICS OF ORGANIC POLYMERS

YE Pei-Xian SI Jin-Hai

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Organic polymers are a very important kind of nonlinear optical material because of their good prospects for application in high technologies such as optical communications and high density optical storages. The nonlinear optical properties of organic polymers have been the subject of extensive theoretical and experimental studies during the past two decades. After a short introduction to nonlinear optics, we discuss in particular the origin of optical nonlinearities, the features of second- and third-order nonlinear optical effects, and nonlinear absorption in organic polymers. We also present briefly our recent research results on all-optical poling, the excited-state enhancement of third-order optical nonlinearities, and the optical bistabilities in organic polymeric thin film waveguides.

Key words nonlinear optics, organic polymer

1 非线性光学简介

非线性光学从 1961 年发现激光倍频以来已有近 40 年的历史了.正是激光的优异特性、激光与物质相互作用的特点导致了非线性光学的诞生.非线性光学的研究内容可概括为两个方面:一方面是非线性光学现象与效应的发现,理解它们的机理和规律性,发展非线性光学新技术和新材料.这方面的工作内容极为丰富,例如:光学倍频、光学和频与差频、受激拉曼散射与布里渊散射、自聚焦、光学参量振荡、饱和与反饱和吸收、多光子吸收、四波混频、光学双稳态效应等.另一方面是非线性光学效应与技术应用到各有关领域,例如:倍频技术在激光核聚变研究中的应用、光学相位共轭技术在改善激光光束质量中的应用、自适应光学技术、集成光学、光学信息存储与实时全息显示技术、光学孤子通信技术等.

在线性光学范畴,入射光作用于介质引起的光

学效应(如反射、折射、散射、双折射等)与入射光强成正比.这时,不同频率的入射光经与介质作用相互间不发生能量转换.非线性光学研究的现象是:当入射光与介质作用后产生的光学效应与入射光强不成正比,例如与入射光强的平方或三次方成比例.此时,不同频率的入射光经与介质作用后可以产生能量的转换.

光作用于介质产生的各种光学效应都来源于介质在光场中的极化.通常认为极化是线性的,即极化强度 P 与光波电场 E 的一次方成比例,即 $P = \chi E$.它是各种线性光学效应的来源.其中比例系数 χ 为介质的极化率.事实上,极化强度 P 并不与光波电场 E 成正比,尤其当光强较大时更是如此,这时称介质产生了非线性极化,极化强度 P 与光波电场 E 之间的关系可表示为

* 国家自然科学基金资助项目

1999 - 11 - 29 收到初稿,2000 - 01 - 20 修回

$$P = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots,$$

其中 $P^{(1)} = \chi^{(1)} E$ 为线性极化强度, $P^{(2)} = \chi^{(2)} E^2$ 和 $P^{(3)} = \chi^{(3)} E^3$ 分别为二阶和三阶非线性极化强度. $\chi^{(1)}$ 为线性极化率; $\chi^{(2)}$ 和 $\chi^{(3)}$ 分别为二阶和三阶非线性极化率. 各种非线性光学效应分别来自上述这些非线性极化项. 非线性极化率的大小反映了介质对光场非线性响应的强弱. 根据对称性要求, 在极化强度表达式中, 电场的偶次项在具有中心对称的介质中必须为零. 与奇次项相关的非线性效应如三阶非线性效应在所有介质中都存在.

非线性极化是光波场与介质相互作用结果的宏观体现. 产生这个宏观结果的微观作用机理随着介质的不同以及其他因素的不同可以是多种多样的. 下面就几种主要的物理机制略述如下^[1]: (1) 电子的贡献. 光场的作用可以引起原子、分子及固体等介质中电子云分布的畸变; (2) 分子的振动和转动, 包括晶格的振动; (3) 分子的重新取向和重新分布. 分子在光场的作用下感生的电偶矩之间的相互作用, 会引起分子在空间的重新分布. 分子的重新取向或重新分布会改变介质的折射率; (4) 电致伸缩. 电场作用于介质, 使作用区介质的密度发生变化, 这种现象称为电致伸缩; (5) 温度效应. 当介质对光场存在吸收时, 吸收后的能量可通过无辐射跃迁转变成热. 温度的变化会引起介质密度的改变, 从而导致折射率的改变.

2 有机聚合物光学非线性的特点和分类

2.1 有机聚合物光学非线性的特点

非线性光学在光学存储和光学逻辑运算等光信息处理方面显示的诱人的应用前景, 使得寻找新型材料成为非线性光学这一领域研究的主要课题之一. 由于有机聚合物材料具有大的光学非线性响应, 所以引起了人们的极大重视, 有关研究已逐渐成为当今非线性光学材料及应用研究中极为重要的组成部分. 与无机材料相比, 有机材料不仅具有种类多、易于合成的特点, 而且更重要的是通过化学合成手段可以轻易地改变分子的成分及结构, 获得更大的非线性光学响应. 此外, 有机材料易于制备成膜, 有很好的化学、力学性质和热稳定性.

有机材料的光学非线性也有许多来源, 其中价带电子在外光场作用下发生的电子云畸变是其主要的非线性机理. 含有离域 π 电子的有机材料具有大的二阶和三阶非线性极化率. 在这类材料中, 离

域 π 电子属于分子中不同原子共有, 原子核对其作用较弱, 可以在分子链上移动. 在光场作用下, π 电子云很容易在共轭链或共轭面上移动产生畸变, 从而获得大的非线性光学响应^[2].

2.2 有机聚合物光学非线性的主要类型

2.2.1 二阶非线性光学材料

一般来说, 分子的 π 电子体系是聚合链的两端分别接上施主和受主取代基形成的电荷转移体^[2]. 偶氮苯和聚乙炔都是典型的二阶非线性光学有机材料. 大量的研究表明, 取代基的给电子或受电子能力对分子的一阶超极化率 β 值有很大的影响 (β 值决定由该分子组成的聚合物的宏观二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}$ 的大小); 并且施主和受主取代基之间的共轭链长度也对 β 值有很大的影响.

在电偶极矩近似下, 只有那些不具有反演中心的材料有二阶非线性光学性质. 为了使有机材料具有二阶非线性光学性质, 通常需要通过一定手段破坏材料的中心对称性, 如有机晶体、极化聚合物膜和 L-B 膜.

二阶导波非线性光学器件使得有机二阶非线性光学材料最有希望获得广泛应用. 它们包括导波光器件, 如光调制和光开关、导波倍频器件. 选择导波形式是因为一方面满足集成光学的要求, 另一方面是在波导中光束尺寸可以很小, 传播长度可以很长, 从而保证低功率激光入射的情况下有高的功率密度和长的作用区^[2].

2.2.2 三阶非线性光学材料

三阶非线性光学材料主要用于全光信息处理、高速光开关等方面. 这就要求材料不仅有大的三阶非线性光学系数, 而且还应具有极高的响应速度.

具有共轭链的聚合物一直受到人们的广泛注意, 它被看成是典型的准一维有机半导体, 具有特殊的光学特性. 实验表明, 它有大的非共振三阶非线性极化率和超快的非线性光学响应时间. 这些特性可以随着其主链和侧链的变化而改变. 在这些聚合物中最典型的是聚乙炔、聚二炔等等^[3].

二芳基茂铁、酞菁和卟啉等金属有机化合物是二维 π 电子共轭体系^[4]. 由于过渡金属的参与, 有可能有更大的二阶和三阶非线性系数. 一般认为, 这类化合物的光学非线性来源于共轭非局域 π 电子. 但是, 实际上在光激发下, 这类化合物中的光子过程是很复杂的, 如伴随自由激子、孤子、极化子的多种物理过程都对三阶光学非线性有贡献. C_{60} 等足球烯及其衍生物是典型的三维 π 电子共轭体系, 它也具有

较大和快的非线性光学响应。

另一类具有光致顺反异构特性的有机和高分子液晶分子在光存储中的应用引起人们的极大重视。偶氮苯是这种材料的典型例子。这种材料的特点是在低功率激光作用下进行光存储,且易于写入和擦除^[5]。

2.2.3 非线性光学吸收材料

有机材料主要有两种非线性吸收:饱和吸收和反饱和吸收。激光出现之后,饱和吸收主要被应用于压缩激光脉宽。近年来,人们对反饱和吸收进行了更多的研究,特别是它在激光限幅中的应用^[6,7]。所谓反饱和吸收是指样品的吸收系数随入射光强增加而增加的吸收现象。给定一有机材料,当激光波长满足激发态吸收截面大于基态吸收截面时,就有可能出现反饱和吸收现象。典型的反饱和吸收材料有足球烯及其衍生物、酞菁和卟啉等金属有机化合物。

3 有机聚合物非线性光学的几个近期研究成果

有机聚合物非线性光学的研究内容非常丰富,在此仅就我们的一些近期研究结果作简要介绍。

3.1 有机聚合物薄膜的全光极化

为使有机聚合物显示出宏观二阶非线性,聚合物体系中必须含有按某种方向取向的生色团而使整个体系不再有对称中心,这可以通过外加强电场来实现。全光极化是一种新的极化方法^[8],它感生出一个空间周期的二阶极化率 $\chi^{(2)}$ 可以使二次谐波相位匹配条件得以自动满足。另外,它不需要电极,并且允许人们对聚合物薄膜中的生色团分子的取向进行微区修饰。

全光极化的物理过程可概括为偶氮分子的取向烧孔和异构取向^[9]。具体地说,在频率为 ω 的基频光和它的倍频光 2ω 的同时作用下,偶氮分子通过单光子和双光子的相干吸收形成分子的有极激发(取向烧孔)。这个过程伴随着偶氮分子的 trans-cis-trans 异构循环形成了分子的有极取向,并由此产生了一个非零的二阶极化率 $\chi^{(2)}$ 。图1形象地描述了这种光致二次谐波的产生过程。

我们在有机聚合物薄膜全光极化的研究主要集中在以下三个方面:采用偶氮聚酰胺侧链键接和偶氮聚胺脂交联两种分子体系并施以温度辅助全光极化,大大提高了光诱导 $\chi^{(2)}$ 的稳定性^[10,11];建立了全光极化的动力学方程,从理论上解释了我们

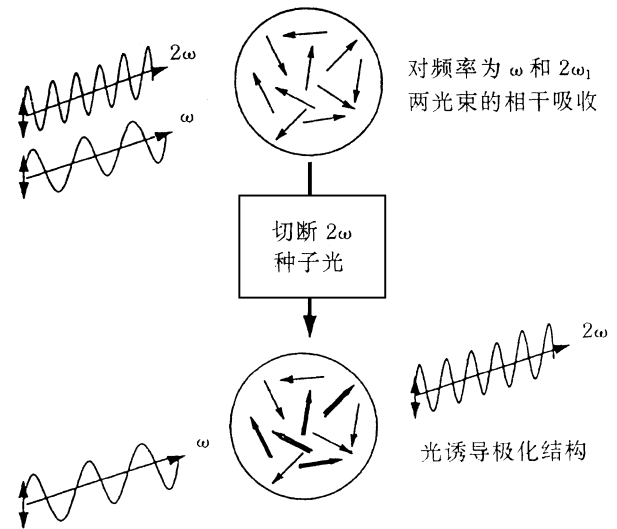


图1 有机分子的光诱导非中心对称示意图

实验中有关全光极化温度特性的一些实验结果^[12];提出并演示了利用全光极化的光存储方法^[13]。

图2是偶氮聚胺脂交联样品分别在室温(20℃)、60℃和85℃三个温度下极化后升温至85℃的过程中二阶非线性系数 d_{33} 的变化情况。从图2可以看出,随着极化温度的升高,样品的光致 d_{33} 的稳定成分越来越大。尤其是样品在85℃下全光极化的情形,它的稳定成分大大高于其他两种情况,且在45分钟以内,我们没有观察到明显的二阶信号的衰减。

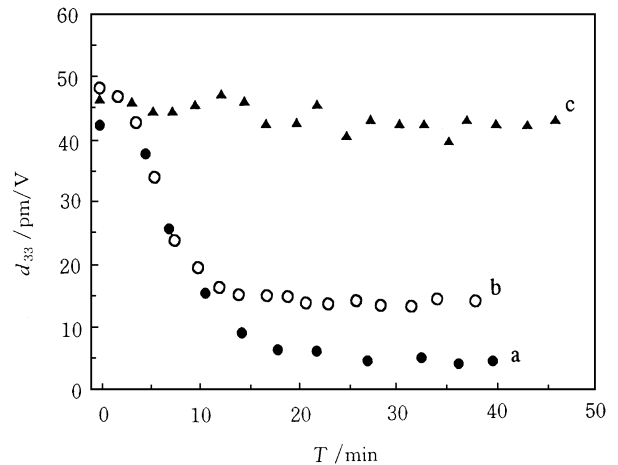


图2 在不同温度下全光极化的偶氮聚胺脂交联样品在85℃的二阶非线性系数 d_{33} 的弛豫

[a, b, c 分别对应于在室温(20℃)、60℃和85℃时极化的样品]

3.2 有机聚合物的光学非线性的激发态增强

有机非线性光学材料的非线性量值已接近串联全光处理器件的要求,但距离能发挥全光器件特点的并行全光处理器件所要求的非线性量值还小4—5个数量级。因此,人们一方面在寻找新的非线性光学材料,另一方面在探索诸如激发诱导等物理方法,

物理

使得现有材料的光学非线性得以提高.在一束泵浦光作用下,一些共轭有机材料的三阶光学非线性通过激发态布居可以被大大的增强^[14].可以想象,当有机分子处于激发态时,它的电子云体系比基态松散,即离域性更大,更容易被光场极化而发生畸变,因此处于激发态的分子将可能具有比基态更大的三阶光学非线性响应.

我们研究了许多有机聚合物材料^[15,16]和超分子材料^[17]的三阶光学非线性的激发态增强行为.在此仅介绍一种四方平面金属络合物(2,2'-bipyridine)Pt(1,2-dicyano-1,2-ethylene-dithiolate)的实验结果.实验采用带有一束355nm泵浦光的前向简并四波混频方法.光源是锁模Nd:YAG激光器,输出激光的脉冲宽度为30ps,波长为1064nm的基频光作为简并四波混频泵浦光和探测光.

改变355nm泵浦光强度测量信号光强,可以获得样品的 $\chi^{(3)}$ 随泵浦强度的变化如图3所示.在较低泵浦强度时,激发态 $\chi^{(3)}$ 随泵浦强度的变化呈线性关系,在高光强下趋于饱和.在饱和泵浦情况下,样品的三阶非线性被增强2个量级.

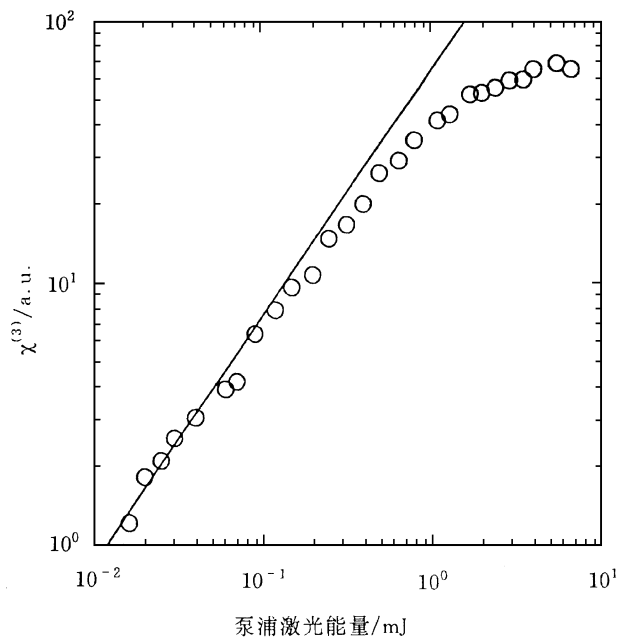


图3 样品的 $\chi^{(3)}$ 对355nm泵浦光强度的依赖关系

3.3 有机聚合物薄膜光波导的光学双稳

光学双稳由于其其在光计算、高速信息处理以及光通信等领域的潜在应用,已越来越引起人们的重视.由于波导结构在集成光学中的重要地位,以及导波在其长距离传播过程中易获得高的功率密度,因此波导型光学双稳可望在超快全光器件方面获得应用.我们曾制备了聚合物掺杂偶氮光波导^[18]和聚合

物掺杂氧钒酞菁光波导^[19].前者具有阈值低,后者具有响应快的特点.这里我们仅介绍后者.

波导的衬底为熔融石英,其折射率为1.435,薄膜材料为掺杂氧钒酞菁化合物的聚合物.薄膜由主客体两部分组成,主体是一种容易成膜、光学透明的聚苯乙烯,客体为氧钒酞菁化合物,它是一种快响应的非线性光学材料,两者按适当的比例,并加入适当的氯仿溶剂,混合形成均匀的液体,采用旋涂法将这种混合液体均匀地涂在衬底上.薄膜的厚度及折射率分别为3 μ m和1.583.

波导耦合采用棱镜耦合法,两个棱镜(折射率为1.712)分别用于输入和输出耦合.光源是Nd:YAG被动锁模激光器,输出的1064nm激光经一倍频晶体产生532nm激光,激光脉冲宽度为60ps.由条纹相机记录输入和输出激光脉冲波形的变化.图4示出了有机薄膜光波导的光学双稳实验装置.

图5给出了实验测定的一个典型的光学双稳特性曲线.双稳的上升和下降时间分别小于10ps和20ps.

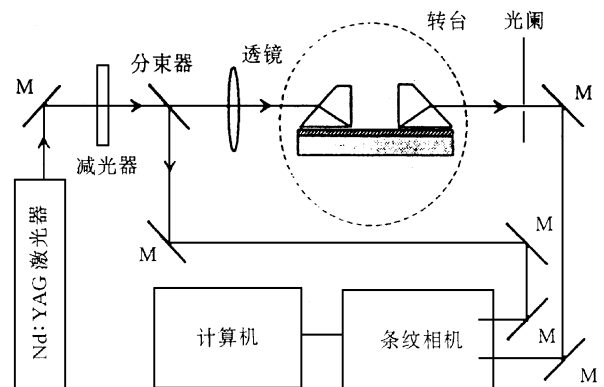


图4 有机薄膜光波导的光学双稳实验装置

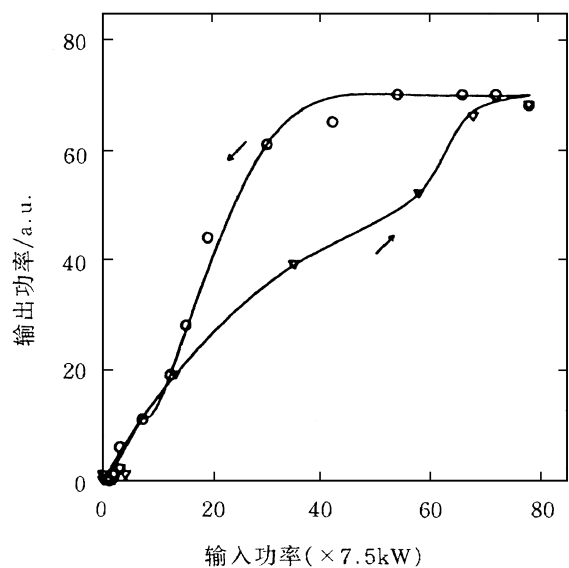


图5 有机薄膜光波导的波导的输入-输出特性曲线

参 考 文 献

- [1] 叶佩弦.非线性光学.北京:中国科学技术出版社,1999.1—21[YE Pei Xian. Nonlinear Optics. Beijing: Chinese Publishing House of Sciences and Technologies, 1999, 1—21 (in Chinese)]
- [2] Bloembergen N, Journal of nonlinear optical physics and materials, 1996, 5:1
- [3] Kobayashi T *et al.* J. Opt. Soc. Am., 1990, B 7:1558
- [4] Ghosai S *et al.* J. Phys. Chem., 1990, 94:2847
- [5] Chen A G *et al.* Opt. Lett., 1992, 17:441
- [6] Blau W *et al.* Opt. Comm., 1985, 56:25
- [7] Tutt L W *et al.* Nature, 1992, 356:19
- [8] Charra F *et al.* phys. Rev. Lett., 1992, 68:2440
- [9] Charra F *et al.* Opt. Lett., 1993, 18:941
- [10] Si J *et al.* Opt. Comm., 1997, 142:71
- [11] Xu G *et al.* J. Appl. Phys., 1999, 85:681
- [12] Xu G *et al.* Opt. Lett., (in press) .
- [13] Xu G *et al.* Appl. Phys., 1999, B 68:693
- [14] Rodenberger D C *et al.* Nature, 1992, 359:309
- [15] Si J *et al.* Opt. Comm., 1996, 132:311
- [16] Zhao J *et al.* J. Non. Opt. Phys. Mat., 1997, 6:109
- [17] Si J *et al.* Appl. Phys. Lett., 1996, 69:1832
- [18] Wang H *et al.* Appl. Opt., 1995, 34:6892
- [19] Si J *et al.* Opt. Lett., 1996, 21:357

21 世纪物理学和生物学交叉的热点 ——生物电磁学*

张新晨 张沪生 王可 张少平 杨宣东

(武汉大学物理与电子信息学院 武汉 430072)

摘 要 介绍了神经科学、经络的研究、脉冲梯度磁场治疗癌症和方法论。用电镜观测脉冲梯度磁场抑制鼠 S-180 肉瘤生长和加强免疫细胞溶癌作用。文章作者观测到磁场能影响癌细胞的代谢;磁场能降低癌细胞的恶性程度,抑制其高速和异形生长;磁场能抑制癌细胞的分裂和 DNA 倍性;磁场能提高细胞免疫功能,加强淋巴细胞、浆细胞反应。

关键词 物理学,生物学,交叉,生物电磁学

A FOCUS OF PHYSICS AND BIOLOGY IN THE 21st CENTURY ——BIOELECTROMAGNETICS

ZHANG Xin-Chen ZHANG Hu-Sheng WANG Ke ZHANG Shao-Ping YANG Xuan-Dong

(College of Physics and Electronic Information, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract An introduction to neural science, main and collateral channels, the treatment of cancer by a pulsed gradient magnetic field and methodology are introduced. Observation with an electron microscope showed that a pulsed gradient magnetic field inhibited the growth of S-180 sarcoma in mice and enhanced the ability of the immune cells to dissolve cancer cells. It was observed that the magnetic field affected the cancer cell's metabolism, lowered its malignancy, and restrained its rapid and heteromorphic growth. The DNA content of nuclei decreased which indicates that a magnetic field can block DNA replication and mitosis of cancer cells. The magnetic field enhanced the cellular immune ability and the reaction of lymphocytes and plasma.

Key words physics, biology, intersection, bioelectromagnetics

21 世纪是生物学的世纪,生命科学和交叉学科将得到蓬勃发展。21 世纪物理学与生命科学交叉的热点——生物电磁学的发展势在必然,并将有所突破。

1 神经科学

神经科学(脑科学)是揭示神经系统如何指导行

为的科学。它是一门有内在凝聚力的独立的研究领域,它又是由一个器官系统而不是根据研究方法或研究层次定义的多学科渗透与交叉的庞大学科^[1]。

大脑被公认为是最复杂的生物物质结构。人脑

* 国家自然科学基金资助项目

1999-12-16 收到初稿,2000-03-02 修回