

相位物体 Z-扫描研究金属簇合物

$[Tp * W(\mu_3-S)_3Cu_3Py_3(\mu_3-Br)]PF_6$ /DMF

溶液的瞬态热致非线性折射*

刘进山 杨俊义 宋瑛林† 侯登科

(苏州大学物理科学与技术学院 苏州 215006)

(2008 年 12 月 11 日收到 2009 年 1 月 8 日收到修改稿)

在纳秒时域,采用相位物体(PO)Z-扫描技术研究了一种新型金属簇合物溶液的瞬态热致非线性效应.该方法的优点是很容易区分瞬态热致非线性折射和三阶非线性折射.本文利用 PO Z-扫描和传统 Z-扫描研究了在 8 ns 脉宽、不同能量激光脉冲作用下 $[Tp * W(\mu_3-S)_3Cu_3Py_3(\mu_3-Br)]PF_6$ /DMF 溶液的光学非线性.从声波方程和热传导方程出发,对实验结果进行了理论分析和数值模拟,理论值和实验结果很好的吻合.研究表明,样品溶液的非线性折射主要来源于瞬态热致非线性效应.

关键词:相位物体 Z-扫描,瞬态热致非线性折射,光克尔效应,DMF

PACC: 7820N, 4265, 0260

1. 引 言

近年来,一方面鉴于瞬态热光非线性效应在光限幅中的应用^[1,2],纳秒脉冲激光产生的瞬态热光非线性效应得到了广泛的关注^[3-7];另一方面,由于被测样品在具有某种特定的非线性效应的同时,往往还具有一定的线性或非线性吸收系数,而在高强度激光作用下瞬态热致非线性效应常常不可避免.因此,瞬态热效应对纳秒时域介质光学非线性的测量,尤其对 Z-扫描方法的应用范围具有一定的影响.故测量和研究样品的瞬态热致非线性折射具有重要意义.

Z-扫描是 Sheik-Bahae 等^[8,9]首先提出的一种测量材料非线性光学特性的重要实验手段和方法,该测量技术具有装置简单灵敏度高等优点,可以同时测量介质的非线性折射大小和吸收系数而一直被广泛运用^[10,11].后来,人们在此基础上对 Z-扫描技术进行了大量改进,提出了一系列其他方法:Zhao 等^[12]提出平顶光(top-hat)Z-扫描方法,在此基础上 Yang 等^[13]提出近平顶光 Z-扫描方法;Xia 等^[14]

提出了“日蚀”法 Z-扫描技术;Hughes 等^[15]提出高斯-贝塞尔光束 Z-扫描方法.这些方法都不同程度地提高了 Z-扫描测量技术的精度,但是不能区分瞬态热折射和三阶非线性折射为负时的情况.目前,我们根据 4f 相位相干成像系统^[16,17]采用相位物体(PO)Z-扫描技术分析了瞬态热透镜效应^[18],该方法的优点是很容易区分非线性介质中光克尔效应和瞬态热效应,从而可以判断样品中的非线性产生机制.本文采用 PO Z-扫描方法,在纳秒时域不同能量激光脉冲作用下研究了一种新型金属簇合物 $[Tp * W(\mu_3-S)_3Cu_3Py_3(\mu_3-Br)]PF_6$ 的二甲基甲酰胺(DMF)溶液中瞬态热致非线性折射特性.研究表明,溶液的非线性折射主要来源于瞬态热折射.

2. 实验装置

PO Z-扫描实验装置如图 1(a)所示,基于传统 Z-扫描方法在聚焦透镜 L 的前焦平面上放置一个圆形 PO,从而对入射至系统的部分高斯光束起到一定的相位延迟作用.入射光束经 PO 和透镜 L 后到达样品,通过样品后的光束传播至远场小孔,分束镜 BS 将

* 国家自然科学基金(批准号:10104007)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: ylsong@hit.edu.cn

入射激光束分成两部分,探测器用于探测入射激光的能量浮动和透过远场小孔光束的能量分别为 D_1 和 D_2 .所采用的激光光源为 Continuum 公司生产的调 Q 倍频 Nd :YAG 脉冲激光器,输出波长 532 nm,半高峰

宽 8 ns(FWHM),重复频率 1 Hz,激光束的空间和时间分布近似为高斯分布.样品溶液盛于 2 mm 厚的石英槽中,石英槽放置在焦距为 $f = 400$ mm 的透镜焦点附近的计算机控制平台上沿光路 (Z 轴) 移动.

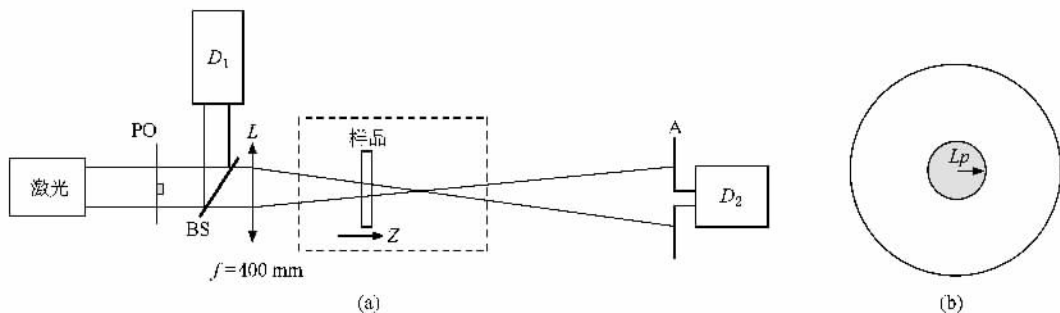


图 1 (a) PO Z-扫描实验装置图 (b) 相位物体示意图

焦点处光斑半径 $\omega_0 = 24 \mu m$,远场小孔距离透镜焦平面 $D = 0.8$ m,小孔半径 $r_a = 1$ mm,其透过率可从 D_2/D_1 的比值获得.实验中的 PO 是通过在玻璃板上镀透明介质薄膜而形成的,它只改变透过光束的相位而不改变振幅,如图 1(b)所示,半径 $L_p = 0.5$ mm,具有统一相位延迟 $\varphi_L = \pi/2$,其透过函数描述为:当 $r < L_p$ 时, $t(r) = \exp(i\varphi_L)$;其他情况下视为 $t(r) = 1$.

3. 理论模型

3.1. PO Z-扫描理论

设初始入射激光是一线偏振高斯光束,束腰半径 ω_e ,其光场分布为

$$E(r, t) = E_0 \exp\left(-\frac{r^2}{\omega_e^2}\right) \exp\left(-\frac{t^2}{2\tau^2}\right), \quad (1)$$

其中 E_0 为轴上焦点处峰值场强, τ 为激光脉冲的 FWHM.通过 PO 后的场强振幅 $E_{01}(r, t) = E(r, t) t(r)$ 基于菲涅耳-基尔霍夫远场圆孔衍射积分,可实现光束在各个光学元件之间的自由空间中传输.公式 (2) 给出了激光束到达透镜前表面的光场,即

$$E_{02} = \frac{2\pi}{i\lambda d} \exp\left(\frac{i\pi r_2^2}{\lambda d}\right) \int_0^{+\infty} E_{01} \times \exp\left(\frac{i\pi r_1^2}{\lambda d}\right) J_0\left(\frac{2\pi r_2 r_1}{\lambda d}\right) r_1 dr_1, \quad (2)$$

其中 r_2 为透镜前表面横向半径分布,传输距离 $d = f$, J_0 为第一类零阶贝塞尔函数.因此,经过三次衍射积

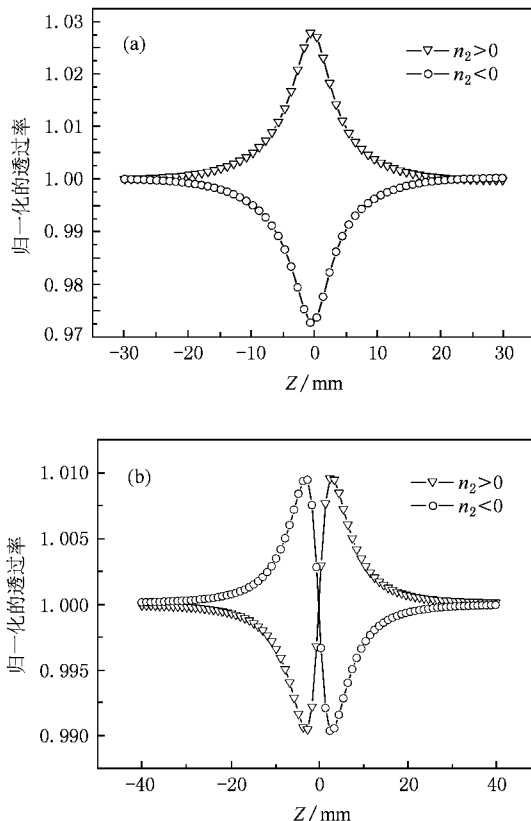


图 2 三阶非线性折射时的 (a) PO Z-扫描理论曲线和 (b) 闭孔 Z-扫描理论曲线

分变换可得到远场小孔平面处光场分布 E_a ,这样,对小孔平面和脉冲持续时间积分就可得到透过小孔的光束能量,对样品在每一位置 Z 处重复上述积分就得到理论上的 PO Z-扫描归一化透过率曲线.

图 2 分别给出了仅考虑三阶非线性折射时的

PO Z-扫描和闭孔 Z-扫描的理论曲线.可以看出二者的曲线形状明显不同,前者呈现出单峰($n_2 > 0$)和单谷($n_2 < 0$)特性,不同于传统 Z-扫描得到的先谷后峰($n_2 > 0$)和先峰后谷($n_2 < 0$)的归一化透过率曲线.

3.2. 瞬态热致非线性效应

在高强度纳秒激光脉冲作用下,液体样品由于介质或多或少地吸收(包括线性和非线性吸收)一定的激光能量而被加热,形成局域温度梯度分布,导致热膨胀并激发声波在样品中的传播,从而造成样品的密度起伏而引起折射率的改变.折射率的改变反过来又影响光波在介质中的传输,可见这一过程中,介质中的声波和光波是相互作用相互影响的,直接决定着折射率的变化和分布.通常把热致非线性效应的建立时间定义为声波从光轴传播至激光束腰半径所需的时间,即 $\tau_{ac} = \omega_0/v_s$,其中 v_s 为样品中的声速,本文的实验中,声波在 DMF 中的传输速率 $v_s = 1.44 \times 10^3$ m/s,束腰半径 $\omega_0 = 24 \mu\text{m}$,因此热致非线性的建立时间大约为 17 ns,把激光脉冲 FWHM $\tau_p = 8$ ns 与之进行比较,即 $\tau_p < \tau_{ac} < \tau_D$ (毫秒量级),我们可以判断出该样品产生的是瞬态热致非线性效应.

考虑薄样品近似^[8,9],即 $L < z_0$,这里 $z_0 = \pi\omega_0^2/\lambda$ 为激光束的衍射长度,样品中的光强和相位变化可由方程(3)和(4)给出:

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I, \quad (3)$$

$$\frac{d\phi}{dz'} = k\Delta n(I), \quad (4)$$

其中 z' 为透入样品的深度, ϕ 为相位改变, α 为吸收系数(包括线性和非线性吸收), Δn 为非线性折射率改变,这里包括克尔效应和热致非线性引起的折射率改变,即

$$\Delta n = n_2 I + \Delta n_{th}, \quad (5)$$

式中 n_2 为三阶非线性折射系数, Δn_{th} 为热致非线性折射率变化, I 为样品中光强分布.

根据流体力学的三个基本方程,可以导出在纳秒激光脉冲作用下液体密度变化的声波方程^[3,4],即

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{v_s^2}{\gamma} \nabla^2\right) \Delta\rho(r, z, t) + \frac{v_s^2 \beta \rho_0}{\gamma} \nabla^2 \Delta T(r, z, t) = 0, \quad (6)$$

式中 $\gamma = C_p/C_v$ 是液体定压比热和定容比热的比值,对于大多数液体, γ 接近于 1, ρ_0 是液体的密度, $\beta = -(1/V)(\partial V/\partial T)_p$ 为热膨胀系数, ΔT 为液体样品吸收激光能量而导致的温度改变,方程(7)给出了带有扩散项的热传导方程^[3,4,19]:

$$\rho_0 C_p \frac{\partial \Delta T(r, z, t)}{\partial t} - \kappa \nabla^2 (\Delta T(r, z, t)) = \alpha I \quad (7)$$

其中 κ 为样品溶液的热导率.通常在纳秒时域,方程(7)中的热扩散项可以忽略,则温度变化即可简化为

$$\Delta T(r, z, t) = \frac{1}{\rho_0 C_p} \int_{-\infty}^t \alpha(r, z, t) I(r, z, t) dt, \quad (8)$$

在液体中,折射率改变和密度起伏之间的关系可用下式描述^[3,4]

$$\Delta n_{th}(r, z, t) = \frac{\gamma_e}{2n_0 \rho_0} \Delta\rho(r, z, t), \quad (9)$$

式中 $\gamma_e = \rho_0 [\alpha(n^2) \partial \rho]_r = (n_0^2 - 1)(n_0^2 + 2)/3$ 为电致伸缩常量,可以从 Lorentz-Lorenz 方程估算得到.因此(9)式代入到(6)式得到最终的光声方程:

$$\frac{\partial^2 \Delta n_{th}(r, z, t)}{\partial t^2} - v_s^2 \nabla^2 (\Delta n_{th}(r, z, t)) = \frac{\gamma_e \beta v_s^2}{2n_0} \nabla^2 (\Delta T(r, z, t)). \quad (10)$$

这里通常 $dn/dT = \gamma_e \beta / 2n_0$ 称为热光系数.

数值求解方程(1)-(10),可以得到光克尔介质样品中瞬态热折射以及三阶非线性折射与瞬态热折射共存时的 PO Z-扫描特性曲线.本文考虑薄样品近似,可以避免求解光束在非线性介质中的传输方程^[7].对于光声方程(10)采用有限差分的方法^[20]可以得到精确数值解.

图3给出了仅考虑瞬态热折射以及光克尔效应与瞬态热效应共存时的数值模拟结果.从图中我们看到,PO Z-扫描得出的瞬态热折射($n_2 = 0$)的理论曲线非常类似于传统 Z-扫描中非线性折射率 n_2 为正时所对应的先谷后峰的特征曲线,但又不完全相同.在峰的右侧同时还出现了一个小谷.因此,根据此曲线形状很容易观察到瞬态热效应的存在.当 n_2 为负时,左侧谷深明显加大,右侧峰值得到抑制,这正是由于存在光克尔效应时二者相互竞争的结果,因为从图2的结果可知仅存在光克尔效应时的 PO Z-扫描曲线是一单谷形状.同样,当 n_2 为正时,左侧谷深得到抑制,右侧的峰值被增强.

同时,我们模拟出在不同能量激光脉冲作用下瞬态热折射的理论曲线变化特性,如图4所示.显

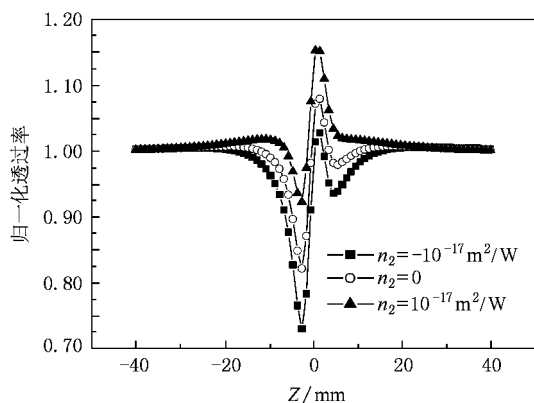


图3 瞬态热效应与光克尔效应共存时的 PO Z-扫描数值模拟曲线

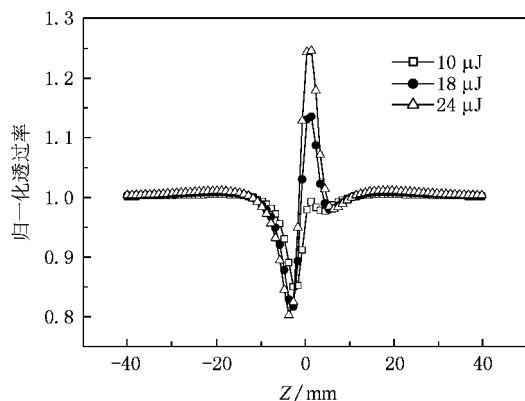


图4 不同脉冲能量下瞬态热折射的数值模拟结果

然, 脉冲能量低时, 峰谷差比较小, 尤其峰值非常小, 表明了热效应较弱而不明显. 随着脉冲能量的增加, 峰谷差不断加大, 峰值有了明显增加, 热效应在不断增强.

4. 样品和实验

实验样品为金属簇合物 $Tp^* W(\mu_3-S)_3 Cu_3 Py_3(\mu_3-Br) [PF_6]$ 的 DMF 溶液, 簇合物分子式结构如图 5 所示. 样品制备过程: 将起始原料 $[Et_4N] [Tp^* WS_3]$ (57 mg, 0.05 mmol) 和 $NH_4 PF_6$ (25 mg, 0.15 mmol) 加入到 5 mL 的吡啶溶剂中, 搅拌 30 min 后大量深色沉淀产生. 过滤此沉淀, 用甲醇、乙醚洗涤后干燥得: 28 mg, 产率: 45%. 元素分析结果如下: $C_{30} H_{37} BBrCu_3 F_6 N_9 PS_3 W$: 理论值: C, 29.29%; H, 3.03%; N, 10.25%. 测量值: C, 29.78%; H, 2.85%; N, 10.96%. 红外光谱、紫外可见光谱及 1H 核磁共振光

谱均证实该化合物具有上述组成和图 5 所示的结构.

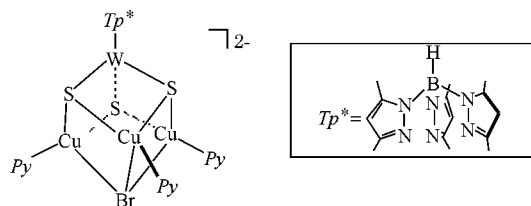


图5 $[Tp^* W(\mu_3-S)_3 Cu_3 Py_3(\mu_3-Br) [PF_6]]$ 的分子式结构

该样品溶液的线性透过率为 66%, 线性吸收系数为 2.08 cm^{-1} , 开孔吸收 Z-扫描实验结果发现该样品几乎不存在非线性吸收, 因此, 只考虑其线性吸收对热效应的贡献. 图 6 首先给出了在脉冲能量为 $22 \mu J$ 时的 PO Z-扫描以及在能量为 $6.43 \mu J$ 和 $14.79 \mu J$ 时激光抽运下的 Z-扫描实验及其拟合结果. 拟合参数: 热光系数 $dn/dt = 4.79 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, 溶剂密度 $\rho_0 = 0.945 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 定压热容 $C_p = 2.02 \times 10^3 \text{ J/kgK}$.

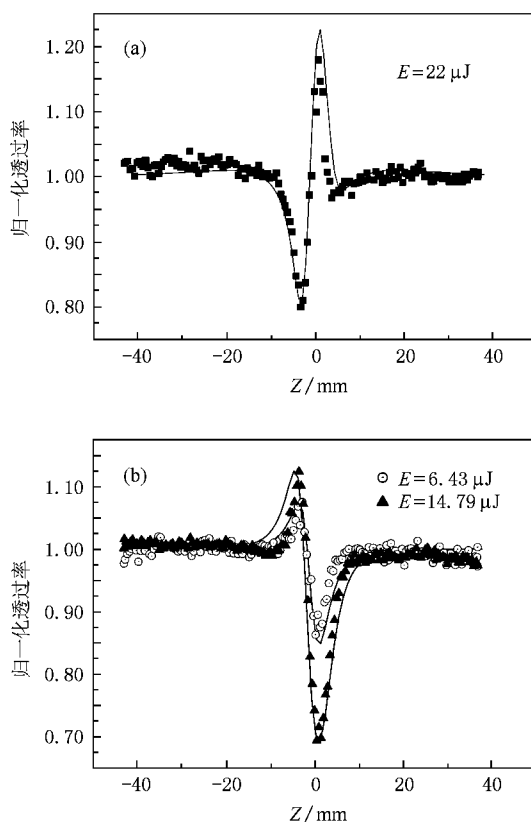


图6 PO Z-扫描以及不同脉冲能量下的闭孔 Z-扫描实验结果及其理论拟合

从图 (a) 的结果可以看出, 在能量为 $22 \mu J$ 时,

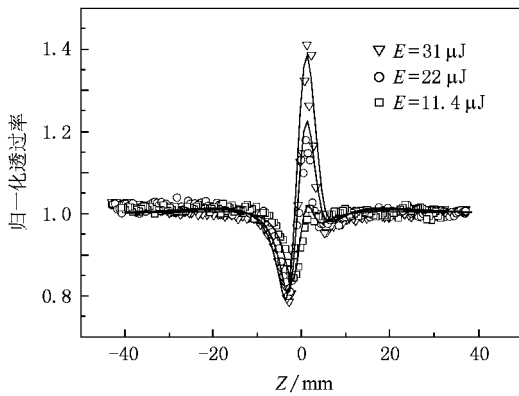


图7 不同脉冲能量下的 PO Z-扫描实验和拟合结果

样品溶液明显存在瞬态热效应. 由于 DMF 本身非线性折射率 n_2 很小, 在纳秒时域, 和瞬态热折射相比可以忽略不考虑, 此时非线性折射主要来源于瞬态热折射的贡献. 根据我们的理论分析对实验数据进行了拟合, 实验结果和理论曲线吻合的非常一致. 同时, 为了进一步证明理论分析的正确性, 在脉冲能量为 $6.43 \mu\text{J}$ 和 $14.79 \mu\text{J}$ 时我们得到了传统 Z-扫描的实验结果, 如图 6(b) 所示. 由于热效应的存在, 样品溶液呈现了明显的自散焦效应. 我们采用同样参数对实验数据进行理论拟合, 同样可以发现瞬态热折

射起主导作用, 忽略了克尔效应的影响, 理论曲线和实验结果非常吻合.

为了观察瞬态热效应的特性, 我们选取了在脉冲能量为 $11.4 \mu\text{J}$, $22 \mu\text{J}$ 和 $31 \mu\text{J}$ 下进行 PO Z-扫描实验, 实验结果如图 7 所示. 从图中可以看出, 随着脉冲能量的增加, 样品溶液吸收了激光能量引起溶液热量增加, 从而使得瞬态热折射不断增强, 图中曲线的峰谷差逐渐加大, 特别是峰值增加的较快, 体现了较强的热效应. 图中的实线为理论拟合曲线, 通过比较发现理论值和实验结果符合非常好.

5. 结 论

本文采用 PO Z-扫描技术作为实验手段, 在纳秒时域研究了一种新型金属簇合物 [$Tp * W(\mu_3-S)_3Cu_3P_3(\mu_3-Br)PF_6$] 的 DMF 溶液中瞬态热致非线性效应. 和传统 Z-扫描相比, 采用 PO Z-扫描很容易观察到样品中瞬态热效应的存在. 在不同能量激光脉冲作用下, 样品溶液显示了不同程度的瞬态热效应. 对实验结果进行了理论分析和数值模拟, 理论值和实验结果符合非常好. 我们得到在纳秒激光脉冲时域, 该样品溶液中仅瞬态热折射起主导作用.

- [1] Justus B L , Kafafi Z H , Huston A L 1993 *Opt. Lett.* **18** 1603
- [2] Justus B L , Campillo A J , Huston A L 1994 *Opt. Lett.* **19** 673
- [3] Brochard P , Grolier-Mazza V , Cabanel R 1997 *J. Opt. Soc. Am. B* **14** 405
- [4] Kovsh D I , Yang S , Hagan D J , van Stryland E W 1999 *Appl. Opt.* **38** 5168
- [5] Zhou W Y , Tian J G , Zang W P , Liu Z B , Zhang C P , Zhang G Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 620 (in Chinese) [周文远、田建国、臧维平、刘智波、张春平、张光寅 2004 物理学报 **53** 620]
- [6] Chen S Q , Liu Z B , Zhou W Y , Tian J G , Zang W P , Song F , Zhang C P 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3577 (in Chinese) [陈树琪、刘智波、周文远、田建国、臧维平、宋峰、张春平 2004 物理学报 **53** 3577]
- [7] Zhou W Y , Tian J G , Zang W P , Zhang C P , Zhang G Y , Wang Z Q 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2623 (in Chinese) [周文远、田建国、臧维平、张春平、张光寅、王肇圻 2002 物理学报 **51** 2623]
- [8] Sheik-Bahae M , Said A A , van Stryland E W 1989 *Opt. Lett.* **14** 955
- [9] Sheik-Bahae M , Said A A , Wei C H , Hagan D J , van Stryland E W 1990 *IEEE J. Quantum Electron.* **26** 760
- [10] Wu W Z , Zheng Z R , Jin Q H , Yan Y X , Liu W L , Zhang J P , Yang Y Q , Su W H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1177 (in Chinese) [吴文智、郑智仁、金钦汉、闫玉禧、刘伟龙、张建平、杨延强、苏文辉 2008 物理学报 **57** 1177]
- [11] Zhu B H , Wang F F , Zhang K , Ma G H , Gu Y Z , Guo L J , Qian S X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6557 (in Chinese) [朱宝华、王芳芳、张琨、马国宏、顾玉宗、郭立俊、钱士雄 2008 物理学报 **57** 6557]
- [12] Zhao W , Palfy-Mulhoray P 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 1613
- [13] Yang X J , Zang W P , Tian J G , Liu Z B , Zhou W Y , Zhang C P , Zhang G Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2735 (in Chinese) [杨新江、臧维平、田建国、刘智波、周文远、张春平、张光寅 2005 物理学报 **54** 2735]
- [14] Xia T , Hagan D J , Sheik-Bahae M , van Stryland E W 1994 *Opt. Lett.* **19** 317
- [15] Hughes S , Burzler J M 1997 *Phys. Rev. A* **56** R1103
- [16] Boudebs G , Cherukulappurath S 2004 *Phys. Rev. A* **69** 053813
- [17] Boudebs G , Cherukulappurath S 2005 *Opt. Commun.* **250** 416
- [18] Yang J Y , Song Y L 2009 *Opt. Lett.* **34** 157
- [19] Kovsh D I , Hagan D J , van Stryland E W 1999 *Opt. Express* **4** 315

Investigation of transient thermally induced nonlinear refraction in metal cluster polymer $[Tp * W(\mu_3 - S)_3 Cu_3 Py_3(\mu_3 - Br)](PF_6)_n$ DMF solution using the phase object Z-scan technique *

Liu Jin-Shan Yang Jun-Yi Song Ying-Lin[†] Hou Deng-Ke

(School of Physical Science and Technology , Soochow University , Suzhou 215006 , China)

(Received 11 December 2008 ; revised manuscript received 8 January 2009)

Abstract

The transient thermally induced nonlinearity of a novel metal cluster polymer solution was investigated by using the phase object (PO) Z-scan technique which can distinguish the transient thermal effect from the third-order nonlinear refraction easily in the nanosecond regime. We studied the optical nonlinearity of the $[Tp * W(\mu_3 - S)_3 Cu_3 Py_3(\mu_3 - Br)](PF_6)_n$ DMF solution using both PO Z-scan and conventional Z-scan techniques with the laser pulse width of 8 ns under different input pulses energy. Results of numerical simulations and solution of simultaneously acoustic wave equation and the diffusion equation of conduction of heat agree well with the experimental results , which shows that the nonlinear refraction of the sample is due to transient thermally induced nonlinear refraction.

Keywords : PO Z-scan , transient thermally induced nonlinear refraction , optical Kerr effect , DMF

PACC : 7820N , 4265 , 0260

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10104007).

[†] Corresponding author. E-mail : ylsong@hit.edu.cn