

ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КУБИЧЕСКОЙ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

© 2004 г. А. В. Афанасьев*; А. И. Корытин*; Л. Г. Клапшина**; В. Э. Дуглас***

* Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород

** Институт металлоорганической химии РАН, Нижний Новгород

*** Университет Монтпелье II, Монтпелье, Франция

E-mail: ava@ufp.appl.sci-nnov.ru

С помощью новых высокочувствительных методов определения кубической оптической восприимчивости в фемтосекундном диапазоне длительностей лазерных импульсов выявлено наличие больших значений коэффициентов кубической нелинейности электронного типа в новых металлоорганических полимерах. Проведено сопоставление методов измерений, основанных на двухволновом смещении лазерных импульсов в образце, по чувствительности, простоте экспериментальной реализации.

Коды OCIS: 160.4330.

Поступила в редакцию 01.03.2004.

Введение

На протяжении нескольких последних лет усилия многих исследователей в области нелинейной оптики направлены на поиск материалов с большими коэффициентами кубической оптической нелинейности. Особый интерес представляют вещества с малыми временами установления нелинейности в силу возможности их применения в устройствах оптической связи, обработки и хранения информации, схемах генерации коротких импульсов. Наиболее перспективными среди них являются органические соединения, позволяющие за счет варьирования структуры соединений получать необходимые оптические свойства, осуществлять поиск наиболее перспективных соединений. Для определения кубической оптической восприимчивости традиционно используются получившие широкое распространение в нано- и пикосекундном диапазонах длительностей импульсов методы вырожденного четырехволнового взаимодействия и z-сканирования [1]. Однако при этом удастся лишь косвенно доказать наличие быстрой электронной компоненты оптической нелинейности (характерные времена установления которой составляют единицы фемтосекунд), выделив ее среди других механизмов нелинейности, имеющих также малые времена установления по сравнению с длительностями тестирующих импульсов.

Исследуемые материалы

Бис-аренхромсодержащий полиакрилонитрил (CrPAN) был получен в результате реакции поли-

цианацилирования смеси бис-ареновых комплексов хрома $(Et_nC_6H_{6-n})_2Cr$, где $n = 0, 1, 2$ или 3 в присутствии сильных акцепторов электронов, таких как кислород, тетрацианэтилен, тетрацианхинодиметан, фуллерены и т. д.

В процессе формирования пленки CrPAN из раствора ацетонитрила происходит окисление металлокомплекса до гидроксида бис(арен)хрома(III), который является сильным основанием. Под действием этого основания при комнатной температуре имеет место анионная циклизация полиакрилонитрила с образованием $C=N$ -сопряженных лестничных структур полинафтиридинового типа. На рис. 1а приведена структура гидролизованного Cr(III)PAN, полученная по методу компьютерного моделирования.

Исследование пленки гидролизованного Cr(III)PAN показало наличие наноструктур вытянутой формы с длиной, не превышающей 50 нм, и толщиной не более 10 нм. Таким образом, можно констатировать явление ассоциации полимерных молекул с образованием Cr-содержащих супрамолекулярных структур типа "нанопроволок". По-видимому, это происходит за счет взаимодействия π -электронных систем сопряжения отдельных циклолинейных полинафтиридиновых цепей, ковалентно связанных с металлокомплексом. Такого рода взаимодействие, приводящее к увеличению подвижного (диффузного) слоя электронов, должно усиливать "быструю" оптическую нелинейность электронного типа.

Для улучшения оптических и механических свойств образцов Cr(III)PAN была использована полимерная матрица на основе полиэтилцианаакрилата с

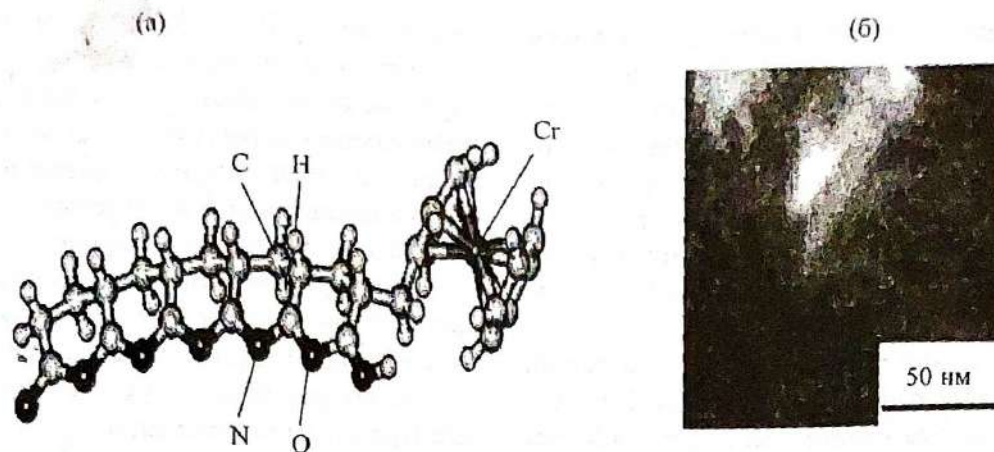


Рис. 1. Предполагаемое строение гидролизованного Cr(I)PAN, содержащего C = N-сопряженные полинафтиридиновые структуры (а). Микрофотография пленки Cr(I)PAN (б).

добавками малонитрила в качестве пластификатора (3 масс.%). Содержание CrPAN в матрице менялось от 30 до 50 масс.%.

Теоретическое обоснование методов, основанных на двухволновом смешении

В работе рассмотрены методы определения коэффициентов быстрой электронной оптической нелинейности с временным разрешением в несколько десятков фемтосекунд. Высокая чувствительность этих методов позволяет при сравнительно небольшой интенсивности, составляющей сотни мегаватт на квадратный сантиметр, определять величины нелинейных показателей преломления до 10^{-14} см²/Вт, не прибегая к сложной технике понижения уровня шумов. Основу их составляет двухволновое смешение лазерных импульсов в образце с последующим исследованием одного из них по изменениям в спектре или в автокорреляционной функции прошедшего сигнала. В качестве теоретического анализа двухволнового смешения решена система уравнений, описывающая прохождение двух импульсов с временной задержкой друг относительно друга в приближении сильной волны накачки и слабой сигнальной волны [2]:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial I_{pu}}{\partial z} + \frac{1}{u} \frac{\partial I_{pu}}{\partial t} &= -(\alpha + \beta I_{pu}) I_{pu}, \\ \frac{\partial \phi_{pu}}{\partial z} + \frac{1}{u} \frac{\partial \phi_{pu}}{\partial t} &= k \gamma I_{pu}, \\ \frac{\partial I_p}{\partial z} + \frac{1}{u} \frac{\partial I_p}{\partial t} &= -(\alpha + 2\beta I_{pu}) I_p, \\ \frac{\partial \phi_p}{\partial z} + \frac{1}{u} \frac{\partial \phi_p}{\partial t} &= 2k \gamma I_{pu}. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где α – коэффициент линейного поглощения, β – коэффициент двухфотонного поглощения (пропорционален $\text{Im}\chi^{(3)}$), $\gamma = 4\pi n_2/cn$ – коэффициент, пропор-

циональный нелинейному показателю преломления n_2 и кубической оптической восприимчивости (n_2 , см²/Вт $\approx (1/50) \text{Re}\chi^{(3)}$, ед. СГСЭ). Данная система уравнений описывает такие эффекты, как фазовая самомодуляция волны большой интенсивности, фазовая кроссмодуляция волны меньшей интенсивности, линейное и двухфотонное поглощение в среде. При этом не учитывался эффект фазовой самомодуляции меньшего по интенсивности импульса и его влияние на фазу другого импульса. Пренебрегалось для упрощения вычислений и дисперсией групповой скорости в нелинейной среде и распределением интенсивности в поперечном направлении. Самофокусировка лазерных пучков не учитывалась в силу, во-первых, малого нелинейного набега фаз, а во-вторых, из-за специфического положения исследуемого образца в точке, соответствующей компенсации нелинейной линзы. Нелинейный набег фазы $\Delta\Phi = k\gamma I_{pu}L$, $q = \beta I_{pu}L$ считался существенно меньшим 0,1.

В предположении гауссовой формы импульса $E = E_0 \exp(-t^2/t_0^2)$ система (1) интегрируется в элементарных функциях.

Аналогичные экспериментальные исследования проведены группой исследователей с использованием сходного Ti:Sa-лазера, генерирующего 100 фс импульсы с энергией 3 нДж [3]. Метод двухволнового смешения со спектральным разрешением основан на изменениях спектральной компоненты пробного импульса после прохождения среды в присутствии интенсивной волны накачки. Теоретическая зависимость относительного изменения спектральной компоненты тестирующего импульса

$$\frac{\Delta T}{T}(\tau, \delta\omega) = \frac{2}{\sqrt{3}} \exp(\delta\omega^2 t_0^2/6) \exp(-2\tau^2/3t_0^2) \times \times (2\Delta\Phi \sin(2\tau\delta\omega) - q \cos(2\delta\omega\tau/3)), \quad (2)$$

где t_0 – длительность импульса, τ – задержка между пробным и интенсивным импульсами. Особенности

тью соотношения (2) является наличие растущей в зависимости от частотной отстройки $\delta\omega$ экспоненты, что и обуславливает высокую чувствительность данного метода. Однако нарастание относительного уровня шумов препятствует неограниченному росту чувствительности метода. При соотношении сигнал/шум, равном 150, наименьший регистрируемый нелинейный набег фазы $\Delta\Phi$ составляет 0,0004.

Для окончательного выбора метода измерений, обладающего наибольшей чувствительностью, было рассмотрено влияние кубической оптической восприимчивости образца на автокорреляционную функцию (АКФ) прошедшего через образец сигнала в присутствии второго задержанного лазерного импульса. АКФ поля тестирующего импульса (в предположении малого двухфотонного поглощения)

$$FE(\tau, t_k) = E_0^2 t_0 \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(2 \cos(\omega t_k) \exp\left(-t_k^2 / 2t_0^2\right) + \right. \\ \left. + 2\Delta\Phi \sin(\omega t_k) \left(\exp\left(2t_k^2 / t_0^2\right) - 1 \right) \times \right. \\ \left. \times \exp\left(-t_k^2 / 2t_0^2 - 2\tau t_k / t_0^2\right) \right), \quad (3)$$

где t_k – время задержки в автокорреляторе. Данная зависимость не обладает растущими членами в отличие от подобной зависимости в предыдущем методе. Наибольшие изменения в АКФ получены в точках, соответствующих корням АКФ в отсутствие не-

линейности ($\Delta\Phi = 0$). Кроме того, строго определяются и точки экстремумов по другим параметрам. При том же соотношении сигнал/шум, равном 150, наименьший регистрируемый нелинейный набег фазы $\Delta\Phi = 0,003$, что примерно на порядок уступает вышеописанной чувствительности метода, основанного на спектральном анализе.

На основе сопоставления по чувствительности методов измерения оптической нелинейности, основанных на спектральном и автокорреляционном анализе, выбран метод двухволнового смешения со спектральным разрешением.

Оптическая схема измерений

Экспериментальная оптическая схема представлена на рис. 2. Фемтосекундный генератор "Tsunami" (компании "Spectra-Physics"), накачиваемый лазером "Millennia V", выдает последовательность импульсов длительностью 35–40 фс с энергией 3–4 нДж в импульсе, частота следования сигналов 80 МГц. Исходный пучок с вертикальной поляризацией попадает в перископ, меняющий поляризацию для уменьшения потерь за счет брестерского падения на грани призм в компенсаторе. Компенсатор дисперсии, регулируемый с помощью микрометра транслятора TS1 одной из призм, создает такую частотную модуляцию импульса, что при прохождении через элементы схемы в место положения исследуемого образца импульс снова обретает наименьшую

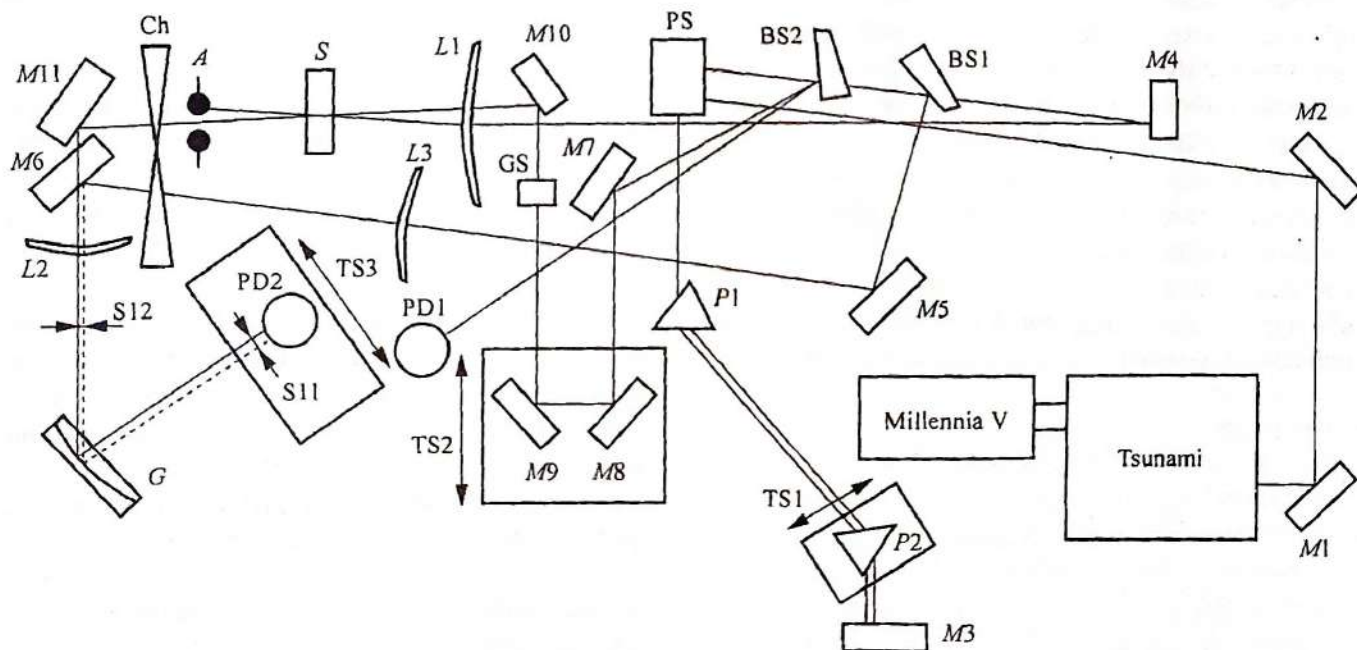


Рис. 2. Оптическая схема установки для определения действительной и мнимой частей кубической нелинейно-оптической восприимчивости. М – зеркала, Р – призмы, PS – перископ, TS – трансляционные столики с контролем положения, BS – делители пучка (пропускание $T = 90\%$), PD – фотодиоды, L – линзы, S – исследуемый образец, А – диафрагма, Ch – двухканальный стробоскопический прерыватель, SI – щель, G – дифракционная решетка с кривизной. Millennia V – лазер накачки для фемтосекундного генератора "Tsunami". "Tsunami" генерирует импульсы длительностью 35 фс со средней энергией в импульсе 1–3 нДж. Частота следования импульсов 80 МГц. Центральная длина волны 795–800 нм.

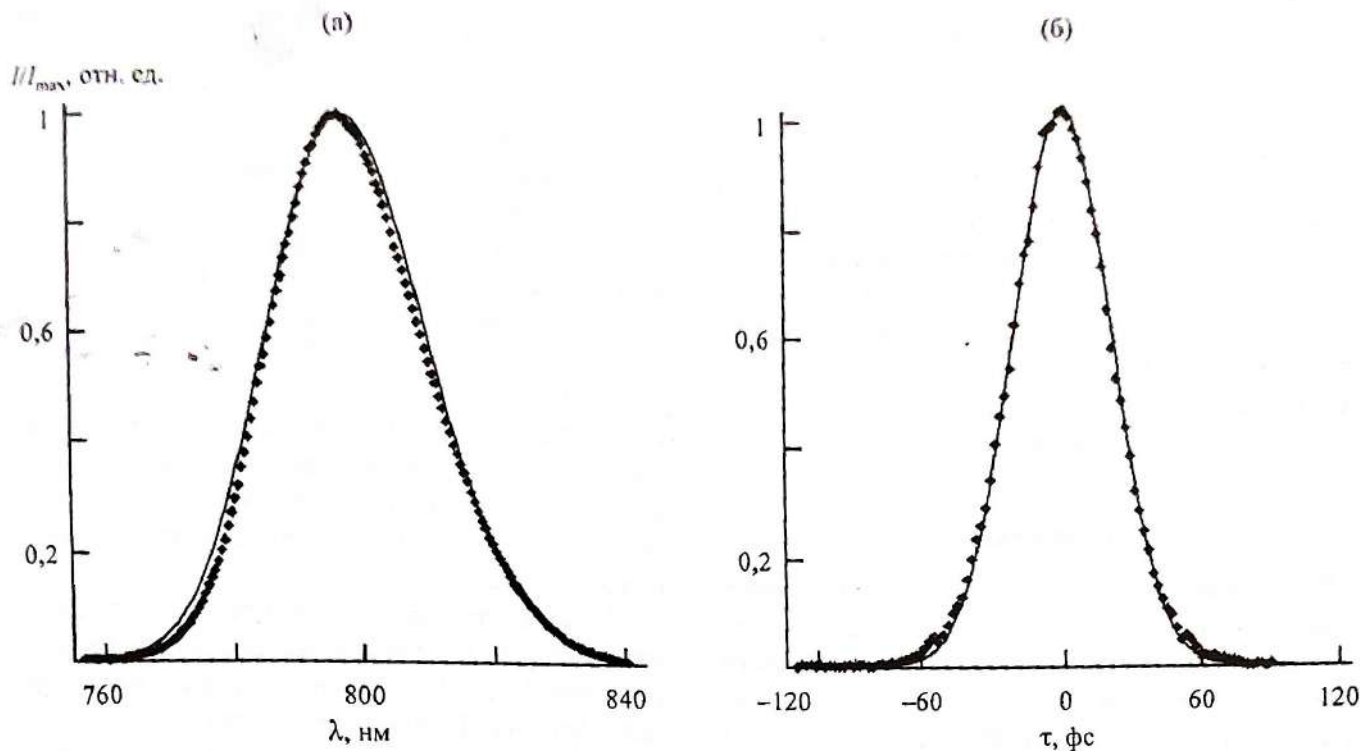


Рис. 3. Исходный спектр сигнала с гауссовой аппроксимацией (спектральная ширина 24–28 нм по уровню 0,5 от максимума) (а). Автокорреляционная функция исходного импульса с гауссовой аппроксимацией (длительность импульса 35–40 фс) (б).

длительность 35–40 фс. Посредством двух делителей пучка BS1 и BS2 формируются интенсивный пучок накачки и пробный пучок малой интенсивности для смещения в образце, а также пучки, используемые для контроля полной мощности в пучках посредством фотодиода PD1 и спектральной компоненты исходного импульса посредством спектрометра, построенного по схеме Роулэнда. Задержка пробного импульса относительно импульса накачки создается за счет прецизионного транслятора TS2. Интенсивный и пробный пучки фокусируются в образце S с помощью линзы $L1$ с фокусным расстоянием 14 см, формируя тем самым перетяжку с диаметром около 100 мкм и характерной длиной 0,5 см. Образец представляет собой тонкую (50–100 мкм) полимерную пленку. Дополнительно измеряются исходные спектры сигнала (рис. 3а) и с помощью кристалла иодата лития снимается автокорреляционная функция исходных импульсов (рис. 3б) для проверки приближения гауссовой формы импульсов. Из-за нестабильности спектра генерируемых импульсов используется прерыватель, поочередно подающий в спектрометр опорный и исследуемый пучки.

Результаты измерений

Характерный вид кривой, получаемой в эксперименте, представлен на рис. 4. При спектральной ширине импульсов 24–28 нм измерения проводились на спектральной отстройке от максимума спектра, составляющей 18–40 нм. Несмотря на оптими-

стические прогнозы теоретических оценок, в ходе эксперимента выяснилось существенное влияние сильного линейного поглощения в образцах и рассеяния, происхождение которого, возможно, связано с наличием в исследуемых образцах фоторефрактивной или иной гигантской инерционной нелиней-

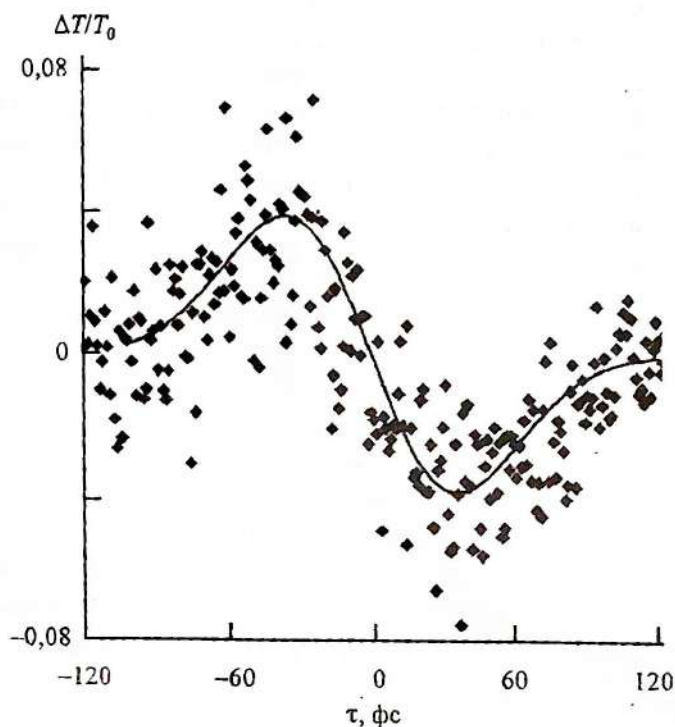


Рис. 4. Экспериментальные данные для относительного изменения спектральной компоненты и соответствующая теоретическая зависимость от задержки между пробным импульсом и накачкой.

ности. Поэтому некоторые образцы были непригодны к исследованию с использованием данного метода. Величина нелинейного показателя преломления составила $n_2 = -3 \times 10^{-14} \text{ см}^2/\text{Вт}$ ($\chi^{(3)} = -1,5 \times 10^{-12}$ ед. СГСЭ) для исследуемого полимера CrPAN, для композиции CrPAN с добавкой фуллерена нелинейный показатель преломления увеличился до значения $n_2 = -10^{-13} \text{ см}^2/\text{Вт}$ ($\chi^{(3)} = -5 \times 10^{-12}$ ед. СГСЭ). Представленные измерения подтвердили наличие значительной кубической оптической восприимчивости быстрого электронного типа в исследуемых соединениях.

Выводы

Рассмотрен перспективный метод двухволнового смещения со спектральным разрешением для определения кубической оптической восприимчивости материалов. Предложен и проанализирован теоретически метод определения кубической оптической восприимчивости на основе автокорреляционных измерений. Определена теоретически чувствительность представленных методов измерения. Выбран один из методов для экспериментальной реализации. Создана и модернизирована экспериментальная установка для определения кубической оптической восприимчивости. Определен нелинейный показатель преломления в исследуемом полимере CrPAN: $n_2 = -3 \times 10^{-14} \text{ см}^2/\text{Вт}$ ($\chi^{(3)} = -1,5 \times 10^{-12}$ ед. СГСЭ) и композиции CrPAN с добавкой фуллерена $n_2 = -10^{-13} \text{ см}^2/\text{Вт}$ ($\chi^{(3)} = -5 \times 10^{-12}$ ед. СГСЭ).

Преимущества нового метода являются следующие особенности: он позволяет за счет временного разрешения определять времена установления нелинейностей в фемтосекундном диапазоне длительностей, разделять вклады различных механизмов нелинейности, обладает высокой чувствительностью по сравнению с традиционными методика-

ми измерения кубической оптической восприимчивости (z-сканирование, четырехволновое смешение). Метод чувствителен к изменению параметров импульса (при известной нелинейности среды возможно определение параметров импульса). Следует отметить, что метод сравнительно прост в реализации, а установка удобна в настройке и крайне компактна (габариты не превосходят 50×60 см).

К недостаткам нового метода можно отнести то, что он требует высокой стабильности спектра генерируемых импульсов и точного сведения осей пучков в образце. Кроме того, к систематическим ошибкам приводит то, что в представленном теоретическом описании не учитываются распределение интенсивности по поперечному сечению и асимметрия набега фазы.

Дальнейшие исследования предполагают систематическое выявление связи строения полимеров и величины быстрой оптической нелинейности третьего порядка. Выявленные полимеры станут возможной основой для оптических переключателей на основе интерферометров, например таких, как нелинейный резонатор Фабри–Перо.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антипов О.Л., Афанасьев А.В., Домрачев Г.А., Дуглас В.Э., Зиновьев А.П., Клапшина Л.Г., Семенов В.В. Измерения кубической нелинейно-оптической восприимчивости пленок и растворов новых металлоорганических полимеров // Квант. электрон. 2001. Т. 31. № 5. С. 432–436.
2. Spencer P.S., Shore K.A. Pump-probe propagation in a passive Kerr nonlinear optical medium // JOSA. B. 1995. V. 12. P. 67–69.
3. Kang I., Krauss T., Wise F. Sensitive measurement of nonlinear refraction and two-photon absorption by spectrally resolved two-beam coupling // Opt. Lett. 1997. V. 15. № 14. P. 1077–1079.