

大型仪器功能开发(198~ 202)

纳秒激光闪光光解装置功能扩展*

有机非线性材料二阶非线性系数测定

王维钦 叶建平* * 尚瑞琪
(中国科学院感光化学所 光化学开放实验室 北京 100101)

摘 要 纳秒级激光闪光光解装置可用于有机光化学、光物理过程,瞬态发光和吸收的动力学过程的研究,在不改变原装置整体布局和结构的基础上,建立了有机非线性光学材料的二阶非线性系数测定方法,并为国家 863 专家委员会承担过仲裁测定。

关键词 闪光光解 非线性材料 动力学过程

分类号 O657.33

1 引 言

非线性光学材料科学在蓬勃兴起的光电子科学和光电子工业中占有十分重要的地位,有着广阔的应用前景。其中,有机非线性光学材料(ONOM)的应用前景具有无机半导体材料无法比拟的优点,容易制成薄膜,适合在波导型器件的结构中作用,在国际上已引起了广泛注意,是当前高技术领域竞相研究的热门课题。在国内也列入国家 863 计划,并在各科研机关,高等院校广泛开展了研究。但是国内尚无提供可靠定量测量的光学测试系统。本实验室对现有的纳秒级激光闪光光解装置经设计和开发,在不改变原有装置整体布局和结构的前提下建立了有机非线性光学材料的二阶非线性系数的测定方法。

2 现有仪器的技术特点和硬件软件分析

纳秒级激光闪光光解装置具备了对有机非线性材料二阶非线性系数测定所需要的主要设备条件:如使有机非线性材料产生 532 nm 倍频光的 1 064 nm 激光光源的 YAG 激光器(美国)、单色仪(法国)、控制器 MCI- ④(美国)、分频及延迟发生器(日本)、数字脉冲延迟发生器 DG535(美国)、主要的光学部件、探测器以及经技术改造后的 PC 计算机系统(包括打印机和绘图仪等)。改造 PC 机系统时更换了原来的 MULTI- 16 ④非兼容机;增加了一些新的控制设备,实现了计算机对整机的自动程序控制;重新编制了光学多道分析仪 OMA 的控制、数据采集和数据分析处理系统软件,使整个仪器的稳定性,控制精度和设备性能有了很大提高,整机运行速度提高四倍,分辨率由原来的 10ns 提高到 1ns。这为进一步开发利用原有设备的功能打下了良好的基础。为利用这套设备建立有机非线性材料二阶非线性系数

* 中国科学院大型仪器功能开发项目。
* * 通讯联系人。
收稿日期: 1998- 06- 01; 收到修改稿日期: 1998- 11- 03。

测定方法创造了有利条件。

3 装置的改装

二阶非线性系数 d_{33} 的大小和它们的时间稳定性是极性聚合物最重要的性质, 目前文献上大多采用两种方法来测定或估计极性聚合物的 d_{33} 值: 一种是基于 Jerphagnon 和 Kurtz^[1] 在 1970 年发表的工作, 一般称为 Maker 条纹法; 另一种方法是把 d_{ij} 看成是分子极化率包括局部场因子在内的分子整体热力学平均的方法^[2]。本工作采用的是比较直接的 Maker 条纹法。

要在纳秒级激光闪光光解装置上建立有机非线性材料二阶非线性系数的 Maker 条纹测定方法, 必须考虑并解决以下问题。

为保证原闪光光解装置所有测试项目的正常使用, 新建方法必须在不改变原装置各仪器设备的总体布局和性能的前提下能达到即装即卸, 且使用方便。

原装置已有用 OMA 技术测定时间分辨发光光谱和吸收光谱方法, 此外还需要建立通过示波器分点作谱测定时间分辨发光光谱和吸收光谱方法, 以及动力学衰减过程测定方法, 因此, 要解决一机多用下的仪器状态跟踪问题及设备程序自动控制软件 and 数据处理软件的多功能化问题。

4 方法的建立

4.1 二阶非线性系数的数学模型^[3]

根据 Jerphagnon 和 Kurtz 的分析, 二次谐波功率 $P_{2\omega}$ 可以定成:

$$P'_{2\omega} = \frac{512\pi^2}{cw^2} d^2 \left[\frac{1}{n_{2\omega}^2} - \frac{1}{n_{2\omega}^2} \right]^2 P_{\omega}^2 t_{\omega}'^4 T'_{2\omega} R(\theta) P(\theta)^2 \beta(\theta) \sin^2(\varphi) \quad (1)$$

其中 c 为光速, w 为高斯光速的光斑半径, d 为所要测定的非线性系数, n_{ω} 和 $n_{2\omega}$ 分别为在基频光和二次谐波波长下材料的折射率, P_{ω} 为基频光的功率, t_{ω}' 和 $T'_{2\omega}$ 为透射因子, $R(\theta)$ 和 $\beta(\theta)$ 分别为多重全反射因子和光斑大小的校正因子, $\sin^2 \varphi$ 是一项决定二次谐波条纹极大与极小的角位因子。

当采用 P 偏振光入射和垂直入射石英样品为参考时, 可推得如下 d_{33} 系数计算式:

$$d_{33} = 1.50 \times 10^{-8} \propto \frac{\chi^2(N^2 - \sin^2 \theta)}{L^2(t_{\omega}')^4 T'_{2\omega} R(\theta) \beta(\theta)} \quad (2)$$

4.2 工作原理

仪器设备框图如图 1 所示。由激发光源 YAG 激光器产生波长为 1064 nm 的基频光作激发光源, 经过由偏振片、滤色片和中性滤光片组成的光学部件后, 激发自动旋转工作台上的有机非线性材料, 产生的倍频光经过棱镜谐波分离器, 再通过光学部件滤光、滤色和聚光之后, 由光电倍增管接收, 光电倍增管的信号由 100 MHz 的数字存储示波器采集。

5 实验结果与讨论

用该方法曾为感光所, 北京航空大学, 清华大学测定样品。以含有二氰基乙烯基的偶氮化合物链接的甲基丙烯酸脂类共聚物(CEM – MMA) 和分散红– 1(DR– 1)/ 聚甲基丙烯酸甲脂(PMMA) 为例, 其测定结果如表 1、表 2 所示。

表 1 聚合物薄膜中的 d_{33} 测定值

Table1 d_{33} value determined for polymerized thin film

Sam ple	α value in equation (2)	Beam angle $\theta(^{\circ})$	Transmission factor t_{ω}^4	$d_{33}(\text{esu})$
DR– 1/ PMMA	0. 62	69. 7 $^{\circ}$	$7. 67 \times 10^{-2}$	$8. 31 \times 10^{-9}$
CEM– MMA	0. 166	83. 6 $^{\circ}$	$3. 32 \times 10^{-3}$	$1. 86 \times 10^{-8}$

表 2 在 100℃下加速人工老化处理过程中 d_{33} 和 θ 值的变化

Table 2 d_{33} and θ values for man– accderated aging process at 100℃

Sample Polarized time(h)	CEM – MMA		DR– 1/ PMMA	
	$\theta(^{\circ})$	d_{33}	$\theta(^{\circ})$	d_{33}
0	83. 6	$1. 85 \times 10^{-8}$	69. 6	$8. 31 \times 10^{-9}$
24	83. 0	$2. 33 \times 10^{-9}$		
48	83. 0	$3. 86 \times 10^{-9}$	58. 7	$3. 69 \times 10^{-10}$

结果表明, 在激光闪光光解装置上建立二阶非线性系数测定方法是切实可行的, 同时实现了一机多用, 即装即卸, 使用方便的预期目标。

参 考 文 献

[1] Jerphaghon J, Kurtz S K. A detailed comparision of theory and experiment for isotropic and uniaxial crystals. Appl. Phys. 1970, 41(4): 1667.

[2] Willand C S, Williams D J. Nonlinear optical propeties materials. Ber. Bunsenqes. Phys. Chem. 1987, 91: 1304~ 1310.

[3] 沈玉全. 极化聚合物薄膜中二阶非线性系数的测定和稳定性研究. 光学学报. 1994, 14(1): 1.

Function Transformation of Nanosecond Laser Flash Photolysis Apparatus

**The determining method of the second order non- lineal coefficient
for non- lineal organic materials**

Wang Weiqin Ye Jianping Shang Ruiqi

(Institute of Photographic Chemistry,
the Chinese Academy of Sciences Beijing 100101)

Abstract Laser flash photolysis apparatus at nanosecond scale can be applied to study the dynamical process for organic photochemistry, proteolysis, transient emission and absorption of light. On the basis of not changing the arrangement and setup, the determining method of the second order non- lineal coefficient has been established for non- lineal organic materials through design and transformation, its arbitration measurement was carried out for the state 863 specialist committee.

Key words laser flash photolysis non- lineal materials dynamical process

Classifying number 0657.33

ESR 谱仪低温杜瓦瓶研制成功*

(中国科学院地球化学研究所 资源环境测试分析中心 贵阳 550002)

电子自旋共振(ESR)波谱仪在矿物、地质、地球化学研究领域得到了广泛的应用。合理地解释了矿物色心、成矿成岩等现象以及地质年代测定等问题。但是在矿物学研究中,大多数顺磁离子的弛豫时间较短,在常温下 ESR 无法检测,为了扩大谱仪的应用范围,我所在中国科学院大型仪器功能开发项目的资助下,经项目组精心选材、合理设计、精巧制作,低温杜瓦瓶已研制成功。项目组采用研制的杜瓦瓶,在液氮温度下,清晰地观察到了孔雀石中 Cu^{2+} 和天然刚玉中 Ti^{3+} 的 ESR 超精细结构谱线。

不久前,在中国科学院计划财务局主持下,该项目通过了专家小组的验收。验收组认为,该杜瓦瓶设计合理、性能可靠、操作方便,应用效果满意。可在同类仪器上推广应用,为矿物学、地质、地球化学进行深层次的研究拓宽了应用前景。

(报道人:唐荣炳)