

文章编号: 1001-3806(2008)02-0174-03

亚甲基蓝掺杂聚乙烯醇四波混频的实验研究

赵 刚, 董春*, 林 静, 朗海涛
(北京化工大学 物理系, 北京 100029)

摘要: 为了研究在低功率连续 He-Ne 激光条件下亚甲基蓝掺杂聚乙烯醇薄膜简并四波混频的基本特性, 采用简并四波混频技术研究了亚甲基蓝掺杂聚乙烯醇的相位共轭光与入射角度、前抽运光和后抽运光的变化关系, 以及透射光栅和反射光栅对相位共轭光的影响。在实验中得到了最大的相位共轭反射率为 0.27%。所得的结果对研究染料固化在固体基质中的非线性研究是有帮助的。

关键词: 非线性光学; 简并四波混频; 亚甲基蓝掺杂聚乙烯醇薄膜; 相位共轭
中图分类号: O437.0484.1 **文献标识码:** A

Experimental study of four-wave mixing of methylene blue dye-doped polyvinyl alcohol

ZHAO Gang, DONG Ying-chun, LIN Jing, LANG Hai-tao

(Department of Physics, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract In order to study property of polyvinyl alcohol films doped with methylene blue under low power continuous wave laser radiation generated by He-Ne laser, degenerate four-wave mixing (DFWM) was used to study relations of phase conjugate (PC) signal along with incidence time, forward pump beams and backward pump beam. The PC signal influence from induced holographic transmission and reflection gratings were studied. We observed a maximum PC reflectivity of 0.27% in these dye-doped polyvinyl alcohol films. The result of research is helpful in nonlinear effect study in dye-doped solid.

Key words nonlinear optics; degenerate four-wave mixing; methylene blue dye-doped polyvinyl alcohol films; phase conjugation

引 言

随着非线性光学的发展, 光学相位共轭因为其广阔的应用前景受到普遍关注^[1-2]。由于简并四波混频容易实现相位匹配, 对介质的对称性没有严格的要求, 在共振吸收的情况下信号增强, 并且可以修正相位匹配, 所以在各种非线性光学相位共轭过程中, 尤其以四波混频相位共轭最受重视。四波混频与全息术相类似, 在四波混频过程中涉及 4 个光波在非线性介质中相互作用, 3 束入射光波中的两束是相对传播的抽运光波, 另一束为入射的探测光波。通过光束与非线性介质的耦合作用产生第 4 束光波即探测光波的共轭光波^[3]。

有机染料固化在固体基质中通过简并四波混频产生相位共轭以其优越性更受到人们的注意^[4]。在液体中由于染料分子的运动, 在分子光栅中观察到模糊效应, 但是染料在固体基质中可以忽略这种效应。有

机染料在可见光范围内有很强的吸收, 所以很适合非线性光学研究。有机染料分子吸收光子后, 在三重态下有着很长的寿命, 所以在低光功率下就能产生相位共轭光。因此, 有机染料掺杂固体基质对非线性光学的研究和应用是一种非常有价值的材料, 已经应用于图像处理、光学逻辑处理、高分辨率干涉计量以及作为震动分析的方法, 将来可能应用于光学信息存储, 可见光可调谐固体染料激光器^[5]。

作者利用简并四波混频技术研究了亚甲基蓝染料掺杂聚乙烯醇的相位共轭光与入射角度、前抽运光和后抽运光的变化关系。研究了透射光栅和反射光栅对相位共轭光的影响。在亚甲基蓝掺杂聚乙烯醇薄膜简并四波混频实验中得到最大的相位共轭反射率为 0.27%。

1 亚甲基蓝掺杂聚乙烯醇薄膜的制备

在实验中采用分析纯的亚甲基蓝染料, 它属于杂环类的噻嗪染料^[6]。这是一类在噻嗪结构染料中的氧原子被硫原子所取代得到的含噻唑结构的染料, 是由 N,N-二甲基对苯胺为原料合成而得。亚甲基蓝的分子式为 $C_{16}H_{18}CN_3S \cdot 3H_2O$, 化学结构式如图 1 所示。

作者简介: 赵 刚 (1979-), 男, 硕士研究生, 主要从事非线性四波混频的研究。

* 通讯联系人。E-mail: dingy@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2007-01-23 收到修改稿日期: 2007-03-19

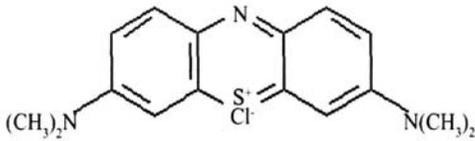


Fig 1 Chemical structure of methylene blue

在恒温 80℃条件下,采用超大功率磁力搅拌器搅拌配制 10%的聚乙烯醇水溶液。然后取一定质量的亚甲基蓝与去离子水配制成 5mg/mL的亚甲基蓝水溶液。取 0.1mL的亚甲基蓝水溶液和 5mL聚乙烯醇的水溶液混合,超声搅拌均匀,配制成 0.1mg/mL的溶液。将此溶液滴在水平放置的玻璃片上,在室温下,24h后水分自然蒸发晾干,这样就可以获得亚甲基蓝掺杂聚乙烯醇薄膜,薄膜厚度约为 40μm。

采用紫外-可见吸收光谱分析仪测试了亚甲基蓝掺杂聚乙烯醇薄膜的紫外-可见吸收光谱,结果见图 2。

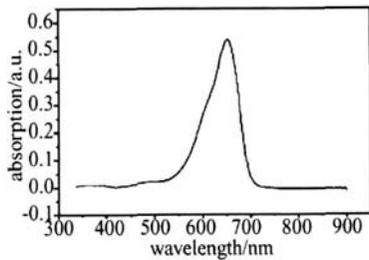


Fig 2 UV-visible absorption spectra

由图 2可知,亚甲基蓝掺杂聚乙烯醇薄膜的吸收峰值在 632nm,对 633nm 的激光有较强的吸收作用。因此在简并四波混频实验中使用 He-Ne 激光器作为光源,在探测光与抽运光的作用下,亚甲基蓝染料将发生共振吸收。

2 实验系统

实验中采用标准后向简并四波混频系统,如图 3

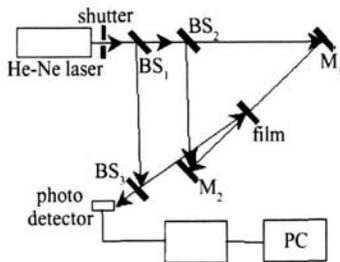


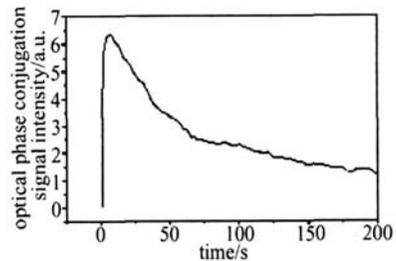
Fig 3 Scheme of experimental setup

所示。He-Ne 激光器输出的波长为 633nm 的光束作为亚甲基蓝掺杂聚乙烯醇薄膜产生相位共轭光的光源。由激光器发出的光束首先经分束器 BS₁ 分为两束,一束光经分束器 BS₃ 反射后作为探测光照射在非线性质上,另一束光经过分束器 BS₂ 分为两束,两束光分别经全反镜 M₁ 和 M₂ 反射后以相反的传播方向对称照射到非线性介质上。分别称为前抽运光 E₁ 和后抽运

光 E₂。由于四波混频要满足相位匹配条件,相位共轭光是在探测光相反的方向,相位共轭光通过分束器 BS₃ 透射在探测器上。为提高测量相位共轭光的准确度,作者使用了锁相放大器。3束入射光的光程近似相等,使薄膜在激光的相干光程内。入射光线没有聚焦,在样品处的光斑直径为 2.5mm,两束抽运光功率几乎相同,探测光功率约为抽运光功率的 10%~20%,探测光与抽运光的夹角在 4°~15°内变化,所有入射光的偏振方向保持一致。

3 实验结果的分析与讨论

实验中研究了不同参量对相位共轭光的影响。如图 4所示,研究了亚甲基蓝掺杂聚乙烯醇薄膜的相位



共轭光随入射光束照射时间的变化关系。从图中可以看出,当入射光的照射时间为 4s 左右时,相位共轭光达到最大值,然后开始减弱。这是由于染料分子在激发波长处的光致还原退色所致。

在亚甲基蓝掺杂聚乙烯醇薄膜中产生相位共轭光可分为两个过程^[7]。第 1 个过程是饱和吸收,第 2 个过程是亚甲基蓝的光致还原。亚甲基蓝吸收光子后,跃迁到第 1 激发单重态 (S₀ - S₁),然后通过无辐射跃迁到三重态 (S₁ - T₁)。由于三重态能级的寿命较长,使得大量的分子在三重态上堆积,处在三重态上的分子就不能从基态吸收光子,从而导致了饱和吸收,见图 5。在第 2 个过程中,处在三重态上的染料分子被光致还原成无色的形态。无色形态的染料吸收谱远不同于原来样品的吸收谱,其吸收峰在 250nm~270nm^[8]。

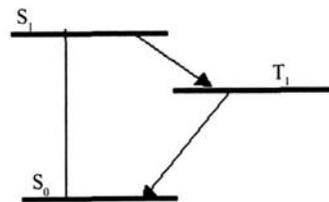


Fig 5 Schematic level diagram of the dye molecule

这种光致还原是可逆的。因此,这种无色的染料形态在存在氧气的环境下是可以再氧化,即染料分子又恢复到光激发以前的状态。对于弱激光照射过的退色后的样品在空气中放置 1d 到 2d 左右即可恢复原

状,而对于强激光照射过的退色样品,可能染料分子完全地分解了,从而导致退色不能恢复。

实验中研究了不同探测光束与前抽运光束的夹角对四波混频相位共轭反射率的影响。如图 6 所示。从

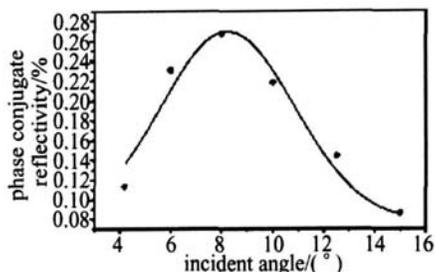


Fig 6 Experimental curve for phase conjugate reflectivity versus different angle between the probe and forward pump beams

中可以看出,在探测光束与前抽运光束的夹角为 8° 时,亚甲基蓝掺杂聚乙烯醇薄膜的相位共轭反射率最大。随着信号光束与前抽运光束的夹角的增大,相位共轭光会消失^[9]。这是因为随着夹角的增大,一方面信号光和抽运光的相互作用区域减小,只有部分的光束功率入射在相互作用区,导致相位共轭反射率下降。另一方面,随着夹角的增大,共轭探测光由线偏振光变成椭圆偏振光,从而导致其功率密度降低^[10],也会引起相位共轭反射率降低。

如图 7 和图 8 所示,说明了不同强度的后抽运光

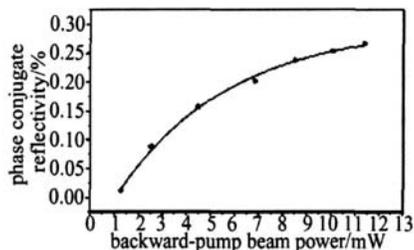


Fig 7 Experimental curve for phase conjugate reflectivity versus different backward pump beam power

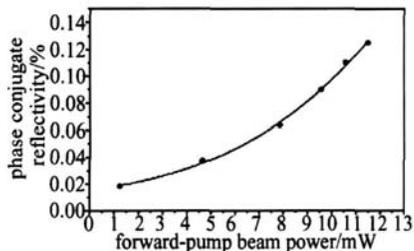


Fig 8 Experimental curve for phase conjugate reflectivity versus different forward pump beam power

和前抽运光对相位共轭反射率的影响。在图 7 的实验中,前抽运光和探测光的功率以及探测光和前抽运光的夹角不变,从图中可以看出,随着后抽运光的功率的增加,相位共轭反射率不断的增大,所以要获得高的相位共轭反射率,提高后抽运光的功率非常重要。

在图 8 的实验中,后抽运光和探测光的光强以及

探测光和前抽运光的夹角不变。从图中可以看出,随着前抽运光的增强,相位共轭反射率增大。

在简并四波混频过程中,透射光栅和反射光栅在染料薄膜中形成。前抽运光 E_2 和探测光 E_3 在染料薄膜中相互干涉形成透射光栅,然后由后抽运光读出;反射光栅是由后抽运光 E_1 和探测光 E_3 相互干涉形成的,然后由前抽运光读出。

实验研究了在亚甲基蓝掺杂聚乙烯醇薄膜产生的相位共轭光的衰减阶段两个光栅对相位共轭光的影响。在四波混频的过程中连续的遮挡和无遮挡前抽运光和后抽运光,同时测量相位共轭光,如图 9 所示。图

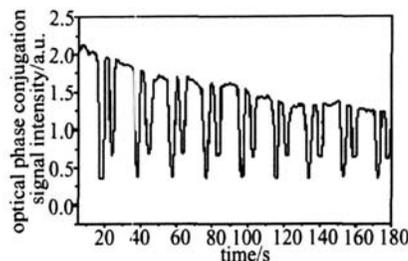


Fig 9 Experimental curve for phase conjugate beam versus transmission grating and reflection grating

中的第 1 次被遮挡的是前抽运光。这时,只有透射光栅对相位共轭光有贡献,第 2 次被遮住的是后抽运光,对应的相位共轭光是由反射光栅贡献的。通过图中曲线可以看出,挡住任意一束抽运光,相位共轭光不是立即消失,后抽运光在透射光栅上衍射产生的相位共轭光要比前抽运光在反射光栅上产生的相位共轭光要强。

4 结 论

实验研究了亚甲基蓝掺杂聚乙烯醇薄膜在低功率 He-Ne 连续激光下的简并四波混频特性,得到了最大相位共轭反射率为 0.27%。入射光的照射时间为 4s 左右时,相位共轭光达到最大值。在探测光束与前抽运光束的夹角为 8° 时相位共轭反射率最大。相位共轭反射率随前、后抽运光光强度的增强而增强,后抽运光在透射光栅上衍射产生的相位共轭光要比前抽运光在反射光栅上产生的相位共轭光要强。这种亚甲基蓝掺杂聚乙烯醇薄膜适合在低功率激光条件下的实时两次曝光干涉计量。

参 考 文 献

- [1] HE G S. Optical phase conjugation principles techniques and applications [J]. Progress in Quantum Electronics, 2002, 26(3): 131-191.
- [2] YANG J H E W M, DING Y Ch *et al*. Development of Brillouin enhanced four wave mixing [J]. Laser Technology, 2002, 26(5): 394-397 (in Chinese).
- [3] SHANG Q H. Optical phase conjugation and four wave mixing [J]. Optical & Optoelectronic Technology, 2003, 1(3): 9-11 (in Chinese).

FGECSL 的激光波长相对于光纤光栅的布喇格波长总存在一定的偏离。但考虑了空气间隙的长度后, 可通过调节空气间隙长度, 使其激光波长精确定位于光栅的布喇格波长处。

FGECSL 的激光波长围绕光栅的布喇格波长做波动, 波动的幅度与 FG 外腔的长度有关。图 3 中给出

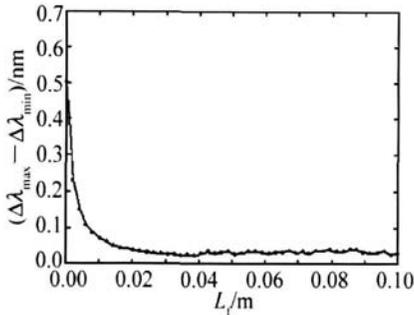


Fig 3 Variation of the maximum degree of the deviation between the lasing wavelength of the FGECSL and the Bragg wavelength of the FG with the fiber length L_f for the air gap length changed within $0 \sim 10\lambda_B$

了空气间隙长度在 $0 \sim 10\lambda_B$ 变化时, 激光波长围绕 FG 布喇格波长波动的最大幅度 ($= \Delta\lambda_{\max} - \Delta\lambda_{\min}$) 随着外腔长度的变化关系。从图中可以清楚地看出随着外腔长度的增加, 空气间隙长度在 $0 \sim 10\lambda_B$ 之间变化所引起的 $\Delta\lambda$ 变化的最大幅度将逐渐变小。这是由 LD 光纤光栅外腔、空气间隙和 FG 三者位相共同作用的结果。在外腔较长时, 各纵模模式间距较小, FG 反射带宽内存在多个纵模, 最靠近布喇格反射波长的纵模对应的波长即为 FGECSL 的激光波长, 并且此时空气间隙长度和外腔长度相比较小, 因此, 当空气间隙长度在 $0 \sim 10\lambda_B$ 范围内变化时, 对相位条件的影响较小, 故变化的幅度较小; 对于较短的外腔, 各纵模的模式间距较大, 且空气间隙的长度的变化对相位条件的影响较大, 故跳跃的幅度较大。因此, 对于分析超短外腔而言, 必须考虑空气间隙的影响。

3 结论

研究了空气间隙长度对 FGECSL 激光波长的影

响。结果表明: 随着空气间隙长度的增加, FGECSL 的激光波长将围绕光栅的布喇格波长做波动, 波动的幅度与光纤光栅外腔的长度有关; 通过仔细调节空气间隙长度可使 FGECSL 的激光波长精确定位于 FG 的布喇格波长处。所得到的结果对 FGECSL 器件的封装设计具有一定的参考价值。

参 考 文 献

- [1] TMOFEEV F N, BAYVEL P, M KHA LOV V, *et al*. 2.5 Gbit/s directly modulated fibre grating laser for WDM networks [J]. *Electron Lett* 1997, 33(16): 1406-1407.
- [2] DOGRU N, OZYAZICIM S, SAYIN M. Small signal intensity modulation of external cavity lasers with fiber Bragg gratings [J]. *Opt & Quant Electron*, 2005, 37: 391-405.
- [3] SATO T, YAMAMOTO F, TSUJIKI K, *et al*. An uncooled external cavity diode laser for coarse-WDM access network systems [J]. *IEEE Photonics Technology Letters* 2002, 14(7): 1001-1003.
- [4] LAY T S, YANG H M, LEE C W, *et al*. Fiber grating laser: a performance study on coupling efficiency of fiber micro lenses and the Bragg reflectivity [J]. *Opt Commun* 2004, 233: 89-96.
- [5] LAY T S, CHEN M H, YANG H M, *et al*. 1.55 μm non-anti-reflection-coated fiber grating laser for single longitudinal mode operation [J]. *Opt & Quant Electron* 2002, 34: 687-696.
- [6] XIA G Q, WU Zh M, ZHOU H Q. Influence of external cavity length on lasing wavelength variation of fiber grating semiconductor laser with ambient temperature [J]. *Optik*, 2003, 114(6): 247-250.
- [7] WU Zh M, XIA G Q. Oscillation wavelength of fiber Bragg grating semiconductor lasers [J]. *Optik* 2002, 113(8): 348-350.
- [8] KANJAMALA A P, LEVIA F J. A multistate external cavity laser diode [J]. *A P L*, 1998, 72(18): 2214-2216.
- [9] ZHOU H Q, XIA G Q, FAN Y X, *et al*. Output characteristics of weak-coupling fiber grating external cavity semiconductor laser [J]. *Optoelectronics Review*, 2005, 13(1): 27-30.
- [10] WANG L L, REN J H, ZHAO T G, *et al*. Theoretical and experimental study on a fiber grating external cavity semiconductor laser [J]. *Laser Technology*, 2005, 29(4): 361-363 (in Chinese).
- [11] DENG T, XIA G Q, WU Zh M. Influence of the optical feedback on the large signal modulation characteristics of the external cavity semiconductor laser [J]. *Journal of Materials Science Materials in Electron*, 2006, 17(4): 301-305.
- [12] XU Q Y, CHEN Sh W. Improved model analysis of fiber bragg grating external cavity semiconductor lasers [J]. *Chinese Journal of Lasers* 2005, 32(2): 156-160 (in Chinese).
- [13] in methylene blue films [J]. *Appl Opt* 1992, 31(7): 4905-4906.
- [14] SOLANO C, LESSARD R A. Methylene blue sensitized gelatin as photosensitive medium for conventional anamorphic holography [J]. *Appl Opt* 1987, 26(10): 1989-1997.
- [15] KENONEN T, RIHOLA P, HUTTU K, *et al*. Dye films for optical demonstrations in the undergraduate laboratory [J]. *Optical Materials* 1998, 11(1): 79-86.
- [16] SREEDHAR P R, SROH IR S. Low power phase conjugation in phenosafranin dye films [J]. *Opt Commun* 1993, 97: 83-87.

(上接第 176 页)

- [4] GEETHAKRISHNAN T, PALANISAMY P K. Degenerate four-wave mixing experiments in Methyl green dye doped gelatin film [J]. *Optik*, 2006, 117(6): 282-286.
- [5] SHARMA K K, RAO K D. Tutorial review nonlinear optical interactions in dyedoped solids [J]. *Optical and Quant Electron*, 1994, 26(2): 1-23.
- [6] QIAN G. Chemistry of dye [M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Publishing House, 1988: 178-185 (in Chinese).
- [7] REGHUNATH A T, SUBRAMANIAN C K. Optical phase conjugation