

富勒烯分子 LB 膜三次非线性光学性质研究

章献民 叶险峰 陈抗生

(浙江大学信息与电子工程学系, 浙江, 杭州, 310008)

郑殷东 吴剑钟 梁红

(杭州大学中心实验室, 杭州, 310028)

摘要 在 C_{60} 花生酸复合 LB 膜中实现了立体简并四波混频和多重前向光学相位共轭输出, 观察到了共轭光输出的累积效应, 采用相对测量法测得 C_{60} LB 膜的 $\chi^{(3)}$ 为 $(1.8 \pm 0.4) \times 10^{-8} \text{esu}$, 分析了前向共轭光强与信号光、泵浦光强的关系, 最后讨论了非线性效应产生的原因.

关键词 C_{60} , LB 膜, 光学相位共轭, 四波混频.

引言

具有离域 π -电子共轭结构的有机分子体系具有很大的非线性光学效应^[1], 采用 Langmuir-Blodgett (LB) 技术可将这类有机分子组装成具有精确厚度和确定分子取向的非线性光学膜^[2]. 有关研究表明, 由于 LB 膜中单分子层之间非线性有机分子的高密度、超有序排列, 使整体宏观非线性效应得到很大程度的增强^[3]. 富氏烯分子笼形结构的内外表面分布着丰富的共轭 π 电子云, 随着其可测试量合成和分离的成功, 有关此分子簇非线性光学性质的研究日趋活跃, 有关报道较多, 但 C_{60} 分子 LB 超薄膜的光学非线性研究还未见报道. 我们尝试将 C_{60} 分子制成超薄的 Langmuir-Blodgett 膜, 利用立体简并四波混频 (3D DFWM) 实验^[4] 研究其三次非线性光学性质, 并首次观察到共轭光输出的累积效应. 本文报道有关实验结果, 并给出相应的理论分析.

1 LB 膜的制备

由于 C_{60} 是呈球形的憎水分子, 虽然可以在空气-水界面上形成稳定的 Langmuir 膜, 但很难转移到基片上形成较好质量的多层光学膜. 而将 C_{60} 和花生酸混合, 利用花生酸良好的成膜性能, 则可制得高质量的 C_{60} 花生酸复合 LB 多层膜.

花生酸 (arachidic acid, AA) 是有一个亲水端和一个疏水端的长链化合物, 为典型的

•浙江省自然科学基金资助项目

本文 1994 年 3 月 21 日收到, 修改稿 1994 年 6 月 15 日收

LB 膜成膜材料, 它不具有非线性光学活性. 将 C_{60} 和花生酸以摩尔比为 1 : 4.2 混合, 溶解到苯溶液中, 制成浓度为 1.1g/L 的 C_{60} 和花生酸苯溶液作成膜液. LB 膜的制备在全自动 LB 槽上进行, 亚相液为高纯水. 从膜压随膜面积的变化曲线 ($\pi-A$ 曲线) 可估算出在分子膜由液相向固相的转换点, 对应的分子面积约 0.20nm^2 , 这和纯花生酸 LB 膜中花生酸对应的分子面积一致. 用椭圆偏振仪测得 20 层 LB 膜平均每层厚度 3.6nm, 这比单层花生酸膜厚度大 1.0nm, 近似于一个 C_{60} 分子的直径. 因此可以认为在 LB 膜中 C_{60} 分子是叠加在花生酸的疏水长链上. 用透射电镜可观察到采用垂直法制备的 Y 型 C_{60} -AA 复合 LB 膜具有较好的均匀性. 实验用样品为 50 层, 厚度约 180nm.

2 实验和结果

图 1 为 3D DFWM 实验示意图, 所用的激光器为 Quanta-Ray DCR-3ND; YAG 脉冲激光, 波长 532 nm, 脉宽 8ns, 脉冲频率可在

0~10Hz 间任意调节, 输出光束 (直径约 10mm) 垂直入射到一开有 3 个小孔的挡板上, 小孔的直径约 1mm, 分别位于 X, -X, -Y 轴上, 离开光束中心的距离均为 2.2mm, 形成的 3 束平行光经焦距为 220mm 的透镜聚集到样品膜上 (聚集光斑直径约为 0.2mm). 3 束光波中 E_1 、 E_2 为泵浦波, E_3 为信号波. 在膜后面的观察屏上, 出现一空间周期分布的光斑阵列, 图 2(a) 和

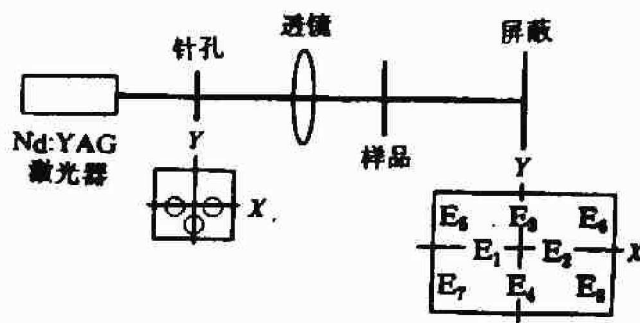


图 1 实验光路
Fig. 1 Experimental setup

(b) 分别是样品为 50 层 C_{60} -AA LB 膜和 C_{60} 苯溶液时在观察屏处拍摄的照片. 可以证明: E_4 、 E_5 、 E_6 分别为 E_3 、 E_2 、 E_1 的前向相位共轭波, 其中只有 E_4 满足相位匹配条件, E_5 和 E_6 都存在一个相位失配量, 而观察到的其它输出光 E_7 、 E_8 ... 则是五次非线性项的贡献^[4]. 用纯 AA LB 膜和 AA 的氯仿溶液来做这个实验, 则看不到任何新的输出, 由此可看出这是

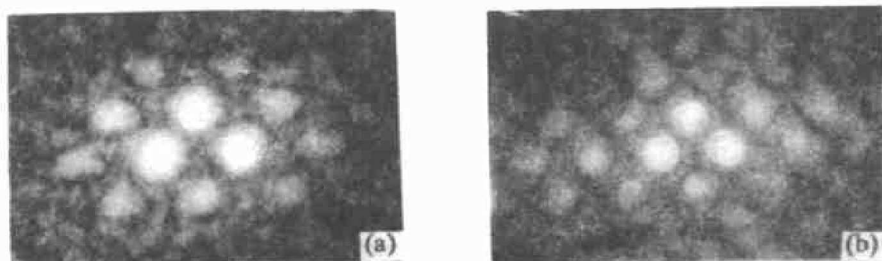


图 2 由观察屏拍摄的照片

(a) 50 层 C_{60} -AA LB 膜, (b) 浓度为 $5 \times 10^{-4}\text{M}$ 的 C_{60} 苯溶液

Fig. 2 Photos taken from the screen for the sample

(a) C_{60} -AA LB film of 50 layers,

(b) $5 \times 10^{-4}\text{M}$ solution of C_{60} in benzene in a 5mm sample cuvette

C₆₀分子的非线性引起的现象.

图 3 为 E_4 随入射光总能量 $I_0 (= I_1 + I_2 + I_3)$ 变化的实验曲线, E_4 的输出随 I_0 增加而增大, 而当 $I_0 > 3.5 \mu\text{J}/\text{pulse}$ 时, E_4 的输出趋于饱和. 如果能量再连续增大 (I_0 约大于 $5 \mu\text{J}/\text{pulse}$), 会出现膜损伤现象.

实验发现在一定的输入脉冲强度下, 前向共轭波 E_4 的输出随脉冲次数的增多而增大, 最后达到稳定值. 图 4 为不同入射光强度下 I_4 随脉冲数增加而增加的变化曲线. 这里所用的脉冲为 1Hz, 以减少热效应. 在 C₆₀ 苯溶液中没有观察到这种累积现象, 这说明这种 LB 膜具有光存储效应, 有关实验结果和分析, 我们将另文报道.

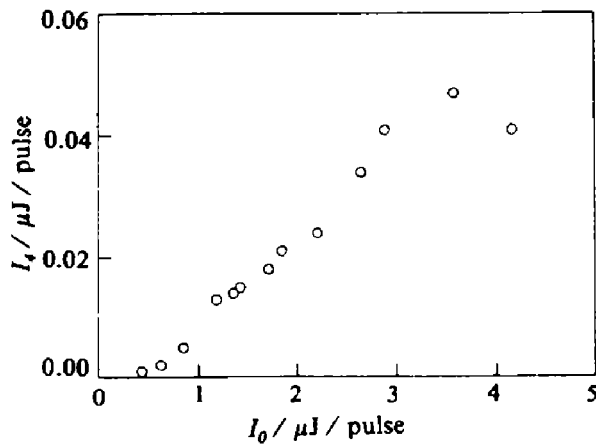


图 3 共轭光强随总入射光强的变化曲线
($I_1 \approx I_2 \approx I_3$)

Fig. 3 Dependence of the phase conjugate wave's intensity versus the total incident intensity ($I_1 \approx I_2 \approx I_3$)

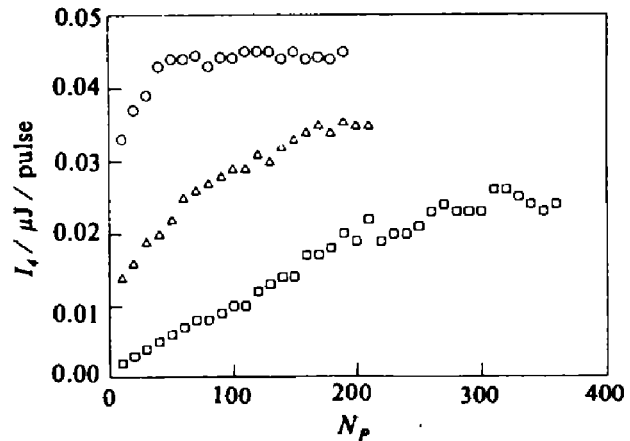


图 4 E_4 光强随脉冲数增加的变化曲线
□ 为 $I_0 = 1.8 \mu\text{J}/\text{pulse}$, Δ 为 $I_0 = 2.6 \mu\text{J}/\text{pulse}$,
○ 为 $I_0 = 3.0 \mu\text{J}/\text{pulse}$

Fig. 4 Experiment curves of output of E_4 versus number of incident pulses

3D DFWM 实验中, 假定 3 个人射场平行平面单色波, 偏振均在 X 方向, 它们的场强分布可表示为

$$E_{1,2}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} E_{1,2}(z) \exp\{-i[\omega t - (k_z z \pm k_x x)]\} + c. c., \quad (1)$$

$$E_3(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} E_3(z) \exp\{-i[\omega t - (k_z z + k_y y)]\} + c. c., \quad (2)$$

式中 $E_i(z)$ ($i=1, 2, 3$) 是各个输入场的复振幅; ω 是输入场的频率; k_x, k_y, k_z 为各坐标轴的波矢分量, 这里假设 $k_x = k_y = \beta$, 实验中它是一个小量, 即 $\beta/k_y \ll 1$; $c. c.$ 表示前一项的复共轭; 式(1)的正负号分别对应于场 E_2 和 E_1 .

假定所研究的样品具有三次极化率分量 $\chi^{(3)}(\omega) = \chi_{1111}^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega)$, 由此在样品中应感到三次非线性极化强度, 其中频率 ω 的分量为

$$\begin{aligned} P^{(3)}(\omega) = & (3/2)\epsilon_0 \chi^{(3)}(\omega) \{ E_1 E_2 E_3^* \exp[i(k_z z - \beta y)] \\ & + E_1^* E_2 E_3 \exp[i(k_z z + 2\beta x + \beta y)] \\ & + E_1 E_2^* E_3 \exp[i(k_z z - 2\beta x + \beta y)] \}. \end{aligned} \quad (3)$$

式中 ϵ_0 为真空介电常数. 从上式三项中的每一项在 x, y 轴的波矢量分析, 它们分别对应于图 2 中新的输出光斑 E_4, E_5, E_6 , 而它们的复振幅 E_4, E_5, E_6 分别有 $E_4 \propto E_1 E_2 E_3^*$, $E_5 \propto E_1 E_2 E_3^*$, $E_6 \propto E_1^* E_2 E_3$. 由此可以认为 E_4, E_5, E_6 分别为 E_3, E_2, E_1 的前向相位共轭波 (FPCW) 输出. 其中只有 E_4 满足相位匹配条件, 而 E_5, E_6 都存在一个相位失配量 $\Delta\varphi$, 可以证明

$$\Delta\varphi = \frac{2\beta^2 d}{k_z}, \quad (4)$$

式中 d 为样品的厚度. 对于薄膜样品 (尤其是 LB 膜), 这个相位失配量很小, 因此 E_5 和 E_6 是可以观察到的.

如果再考虑 E_4 参与相互作用, 例如 E_4 与 E_1, E_2 相互作用又会产生 3 项, 它们分别为 $E_1 E_2 E_4^*$, $E_1^* E_2 E_4$ 和 $E_1 E_2^* E_4$, 其中第一项是对 E_3 场的贡献, 而第二、三项分别为 E_7 和 E_8 的输出, 因此它们的复振幅 E_7, E_8 分别有

$$\left. \begin{aligned} E_7 &\propto E_1 E_2^* E_4 \propto E_1^2 |E_2|^2 E_3^*, \\ E_8 &\propto E_1^* E_2 E_4 \propto |E_1|^2 E_2^2 E_3^*. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

由此可见 E_7, E_8 对应于 5 个场的相互作用, 是五次非线性产生的贡献, 所以它们所需的入射光强度要比产生 E_4, E_5, E_6 所需的要高一些, 同时 E_7, E_8 和 E_5, E_6 一样也存在着由式 (4) 表示的相位失配量. 如果再考虑 E_4 和 E_1, E_3 或 E_2, E_3 的相互作用, 还可以产生另外的输出, 实验中也观察到这种现象.

如果考虑类 Kerr 介质, 即不考虑饱和效应, 认为非线性极化率和入射光强度无关, 并忽略 E_5 和 E_6 的相位失配 (入射角很小), 则 E_4 场的强度为^[5]

$$I_4 = \left(\frac{A\chi^{(3)}}{n_0^2} \right)^2 \left[\frac{1 - \exp(ad)}{a \exp(ad/2)} \right]^2 I_1 I_2 I_3. \quad (6)$$

式中, a 是样品的吸收系数, n_0 为样品折射率, I_1, I_2, I_3 是三入射光强, A 是与脉冲持续时间和形状有关的常量.

采用在同一实验条件下的相对测量法, 样品的共轭光强与标准样品 (CS_2) 的共轭光强作比较. 由式 (6), 有

$$\chi_1^{(3)} = \left(\frac{n_{01}}{n_{02}} \right)^2 \frac{a_1 \exp(a_1 d_1 / 2)}{a_2 \exp(a_2 d_2 / 2)} \cdot \frac{1 - \exp(-a_2 d_2)}{1 - \exp(-a_1 d_1)} \left(\frac{I_{41}}{I_{42}} \right)^{\frac{1}{2}} \chi_2^{(3)}. \quad (7)$$

式中下标 1, 2 分别表示待测样品和 CS_2 对应的物理量. 对 CS_2 , $n_0 = 1.63$, $a = 0.22/\text{cm}$, $\chi^{(3)} = 1.54 \times 10^{-13} \text{esu}$ ^[6], 取 C_{60} 的折射率 $n_0 = 2.0$ ^[7], 计算可得 C_{60} -AA LB 膜的 $\chi^{(3)} = (1.8 \pm 0.4) \times 10^{-8} \text{esu}$, 接近已报道的固态 C_{60} 的 $\chi^{(3)}$ 值^[8], 这也说明 C_{60} -AA LB 膜的光学非线性主要来自于 C_{60} 分子.

3 讨论

C_{60} -AA 复合 LB 膜较强的光学非线性可能是由多种原因引起的. C_{60} 分子具有封闭的

笼形结构,在这些笼形结构的内外表面分布着丰富的共轭 π 电子云,大 π 电子云的畸变引起较强的非线性光学效应,这是 C_{60} LB 膜光学非线性的主要因素.此外由于 C_{60} 分子在紫外(约 264nm)处有较强的吸收,其光学非线性能通过双光子作用得到增强.由于 LB 膜极薄,我们在红外波段(1.06 μ m)难以观察到有效的共轭光输出(在膜出现损伤前).而 532nm 落在 C_{60} 分子的吸收区,使用 ns 脉冲,热效应也有部分贡献.由热效应引起的非线性效应可用下式估算^[9]:

$$\chi^{(3)} = \frac{dn}{dT} \frac{4n^2 c \epsilon_0 a \tau (1-\eta)}{3\rho C_p} \quad (8)$$

式中 dn/dT 是折射率对温度的导数, τ 是激光脉冲宽度, η 是荧光量子产率, ρ 是密度, C_p 是介质的比热, a 为吸收系数.R. Vijaya 估算出在纳秒级脉冲、532nm 波长下,由于 C_{60} 分子吸收引起的热效应对 $\chi^{(3)}$ 的贡献大约在 10^{-10} esu 量级^[8].因此对于上述立体简并四波混频实验,虽然在 532nm 波长 C_{60} 分子有较强的吸收,但电子效应还是占主要地位^[8],它是 C_{60} -AA LB 膜光学非线性的主要来源.

有关 C_{60} 反饱和吸收性质已有较多的报道^[10,11],但都是在溶液或较厚的膜中实现的.而在超薄的 LB 膜中,由于单位面积所占的分子数大大少于溶液或厚膜,在强光作用下,易出现三重态吸收饱和,即呈现饱和吸收现象.因此在 3D DFWM 实验中(如图 3 所示),随着入射光能量的增加,共轭光输出趋于饱和,即非线性极化率和光强有关,可表示为

$$\chi^{(3)} = \frac{\chi_{\text{NOL}}}{I_0 + I_s} \quad (9)$$

式中 χ_{NOL} 为常数, I_0 为总入射光强, $I_s = h\nu/\sigma\tau$ 是非线性介质的饱和吸收强度, $h\nu$ 为光子能量, σ 是吸收截面, τ 为分子在激发态的寿命.从吸收体的简并四波混频理论^[12],可推出 3D DFWM 下 E_4 场输出光强为

$$I_4 = \frac{A(\chi_{\text{NOL}}d)^2 I_0^3}{(I_0 + I_s)^4} \quad (10)$$

式(10)中 A 是与三束入射光强比值、脉冲持续时间有关的量.对不同的 I_s 可得到不同的理论曲线.当入射光强达到 $3I_s$ 时, E_4 输出达最大值.式(10)描述的关系和图 3 所示的实验结果相符,对照图 3 可估算出 C_{60} -AA LB 膜的饱和吸收强度 I_s 约 1.88MW/cm².因为吸收介质的 $\chi^{(3)}$ 不是一个常数,式(7)所计算的 C_{60} -AA LB 膜的 $\chi^{(3)}$ 为 E_4 未达到最大输出前的平均值.

参考文献

- 1 Nalwa H S. *Advanced Materials*, 1993, **5**(5):341~358
- 2 Petty M C. *Thin Solid Films*, 1992, **210/211**(1/2):417~426
- 3 Khanarian G. *Thin Solid Films*, 1987, **152**:265~274
- 4 Du Weichong, Zhang Xianmin, Chen Kangsheng, et al. *Opt. Commun.*, 1991, **86**(5):428~430
- 5 Yang L, Dorsinville R, Wang Q Z, et al. *J. Opt. Soc. Am.*, 1989, **B6**(4):753~756
- 6 Sheik-bahae M, Said A A, Wei T, et al. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1990, **26**(4):760~769
- 7 Rosker M J, Marcy H O, Chang T Y, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **196**(5):427~432
- 8 Vijaya R, Murti Y V G S, Sundararajan G, et al. *Opt. Comm.*, 1992, **94**(5):353~356
- 9 Maloney C, Byrne H, Deunis W M, et al. *Chem. Phys.*, 1988, **121**:21~39

- 10 Sun Y, Gong Q, Yang S, *et al.* *Opt. Comm.*, 1993, **102**: 205~207
- 11 龚旗煌, 孙宇星, 杨少辰, 等. *光学学报*, 1993, **13**(8): 776~768
- 12 Abrams R L, Lind R C. *Opt. Lett.*, 1978, **2**(4): 94~96

THIRD-ORDER NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF FULLERENE LB FILMS*

Zhang Xianmin Ye Xianfeng Chen Kangsheng

(*Department of Information and Electronics Engineering, Zhejiang University,
Hangzhou, Zhejiang 310008, China*)

Zheng Yindong Wu Jianzhong Liang Hong

(*Central Laboratory, Hangzhou University, Hangzhou, Zhejiang 310028, China*)

Abstract Multiple forward phase conjugate waves and their accumulation effects by means of three-dimensional degenerate four-wave mixing in C₆₀ arachidic acid (C₆₀-AA) complex Langmuir-Blodgett films were observed. The third-order hyperpolarizabilities were measured to be $(1.8 \pm 0.4) \times 10^{-8}$ esu for the LB films. The dependence of intensity of the optical conjugate wave upon the incident intensity has been deduced. The fitting result of the saturated absorption intensity was 1.88MW/cm².

Key words C₆₀, LB film, optical phase conjugation, four-wave mixing.

*The project supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang province of China