

# 推拉型有机化合物的非线性特性研究\*

魏振乾 费浩生 鲍信先 杨启光  
(吉林大学物理系, 吉林, 长春, 130023)

沈玉全 傅兴发 邱 玲  
(中国科学院感光化学研究所, 北京, 100101)

**摘要** 合成一种新的推拉型偶氮化合物并将掺入 PMMA 中制成光学薄膜器件. 用 Z 扫描技术测量了该材料的非线性折射率, 用 DFWM 装置研究了该材料在可见光长波区光存储特性, 获得了良好的实时和短时存储信息, 存储功率密度小于  $0.1 \text{ W/cm}^2$ . 分析了这种非共振吸收区光存储机理.

**关键词** 偶氮化合物, 非线性折射率, 存储特性.

## 引言

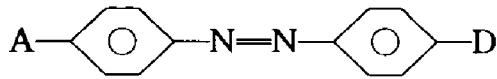
有机非线性光学材料由于其特有的优点, 具有广泛的应用前景. 近年来, 由于光计算、光信息处理、存储与显示等新兴科技领域的需求, 可重复使用的低功率实时快速光存储器件已成为当前研究的重要课题<sup>[1~3]</sup>. 近几年研究结果表明, 最有希望的将是无颗粒有机聚合物类材料器件<sup>[4~6]</sup>. 在十分广泛的有机非线性光学存储器件中, 人们十分重视应用偶氮类染料及其掺杂制备的薄膜和液晶<sup>[7,8]</sup>. 本文介绍了一种新型推拉偶氮化合物 PMMA 薄膜的非线性光学特性和存储特性研究结果.

## 1 薄膜样品的制备和光谱特性

我们新合成的推拉型偶氮化合物分子结构式如图 1 右角所示, 其吸收光谱如图 1 所示. 所谓推拉型偶氮化合物是一类在偶氮分子长轴方向两端同时有推电子和拉电子取代基的偶氮苯分子, 与其他类型的偶氮苯分子体系比较, 这类体系在电场作用下的电子(电荷)转移倾向明显得多并有较低 $(\pi-\pi^*)$ 电子激发态能量, 此类材料具有良好的非线性特性, 且易于制成掺杂类薄膜. 我们采用的掺杂基质是经过纯化处理的聚甲基丙烯酸甲脂(PMMA), 将配制的一定浓度的推拉偶氮材料共溶掺杂于 PMMA 中, 经一定的固化处理形成所要求的膜

\* 自然科学基金和 863 基金资助项目  
本文 1994 年 9 月 5 日收到, 修改稿 1995 年 4 月 18 日收到

片样品<sup>[9]</sup>. 此推拉型偶氮化合物材料结构可表示为



掺入 PMMA 简称为 AD-PMMA 材料.

分析图 1 光谱可知, AD-PMMA 材料对通常的 Ar<sup>+</sup> 激光各波长均有相当的吸收, 而对可见光长波段如 He-Ne 激光的 632.8nm 则处于非共振吸收区, 基本上没有吸收, 我们研究的正是这一波段内的非线性光学行为.

## 2 非线性折射率测量的原理、装置和实验结果

我们采用“Z”扫描技术测量 AD-PMMA 材料膜片的非线性折射率, “Z”扫描技术是近几年发展的一种可有效测量非线性折射率  $n_2$  的大小并判定其符号的实验方法. 图 2 示为我们所用的“Z”扫描装置. He-Ne 激光器发出一高斯光束, 经凸透镜聚焦后传播到远场, 通过屏上小孔投射到光电倍增管上. 被测量的 AD-PMMA 膜片放在透镜后, 由焦点前向焦点后方向扫描移动, 在距焦点的不同位置, 由于 AD-PMMA 非线性作用, 引起光束发散或会聚. 通过测量透过率与膜片样品移动位置 Z 的关系曲线, 经过运算可求得非线性折射率. 图 3 示出我们测得的“Z”扫描曲线.

分析图 3 曲线, 结合实验结果可作如下分析: 在远离焦点的负方向向焦点作正向移动, 开始因远离焦点, 光强较弱, 故非线性折射可以忽略, 线性折射率保持一定; 样品向焦点靠近, 光强增加导致样品产生“自透镜”效应. 从 AD-PMMA 材料样品的“Z”扫描曲线可以看出, 由负方向向焦点逼近时, 透过率增加, 这表明 AD-PMMA 材料是具有负非折射率的样品, 显示自散焦. 这种效应导致平抑透镜的会聚, 使远场小孔处的光束变窄, 对光束起准直作用, 所以小孔透射率增大. 可见这种作用相当于一个凹透镜(负透镜), 因此当 AD-PMMA 移过焦点时, 自散焦将增大光束的发散, 导致投射到光孔上的光束变宽, 造成通过小孔的透射减小, 从而在观测曲线上出现谷值. 在焦点处, 远场透射率与线性值一样, 所以透射率与样品位置曲线是图 3 所示的峰谷形状, 由先峰后谷我们判定材料为负非线性折射材料. 通过归一化的透射率曲线, 我们可以从如下理论考虑求出非线性折射率  $n_2$ <sup>[10~11]</sup>.

限于三阶非线性情况, 光场中介质的折射率为

$$n = n_0 + \frac{n_2}{2} |E|^2 = n_2 + \gamma I, \quad (1)$$

非线性折射率  $n_2$  与相关量  $\gamma$  的变换关系为

$$n_2 = \frac{cn_0}{40\pi} \gamma. \quad (2)$$

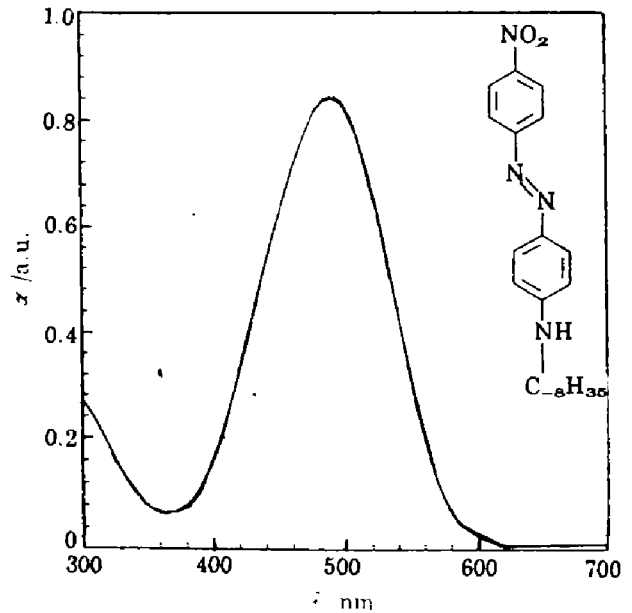


图 1 推拉型偶氮化合物的吸收光谱, 右上角为该分子结构式

Fig. 1 Absorption spectrum of push-pull azobenzene compound, its molecular structure is shown at the right corner

当样品厚度比较薄、在样品内由于衍射和非线性折射引起的光束半径变化可忽略不计时,可作为薄样品近似. 在此近似下, He-Ne 激光器产生的 TEM<sub>00</sub> 模高斯光束经透镜变换会聚通过样品, 由于非线性折射率的改变而使波面相位变化为

$$\Delta\Phi(Z, r, t) = \Delta\Phi_0(Z, t) \exp\left[-\frac{2\gamma^2}{\omega^2(Z)}\right], \quad (3)$$

$$\Delta\Phi_0(Z, t) = \frac{\Delta\Phi_{0(z)}}{1 + Z^2/Z_0^2}, \quad (4)$$

$$\Delta\Phi_0(t) = K \cdot \Delta n_0(t) \cdot L_{eff}. \quad (5)$$

$\Delta\Phi_0(t)$  为波面在轴上焦点处 ( $z=0$ ) 的位相变化,  $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$ ,  $\alpha$  为线性吸收系数,  $\Delta n_0(t) = \gamma(t)I_0(t)$ ,  $I_0(t)$  为焦点处光强.

从 He-Ne 激光器发出的高斯光束经透镜会聚后通过样品, 经非线性作用后, 在样品出射平面处的复光场则与  $\Delta\Phi(Z, r, t)$  有关, 进而可求得在远场小孔屏上的场分布  $E_a(r, t)$ . 通过光屏小孔的透过率对小孔半径积分可求出

$$P_r[\Delta\Phi_0(t)] = C\epsilon_0 n_0 \pi \int_0^{r_s} |E_a(r, t)|^2 r dr. \quad (6)$$

进而计算归一化 Z 扫描透过率

$$T(Z) = \int_{-\infty}^{\infty} P_r[\Delta\Phi_0(t)] dt / S \cdot \int_{-\infty}^{\infty} P_i(t) dt. \quad (7)$$

其中  $r_s$  为光屏小孔半径,  $P_i(t) = \pi\omega_0^2 I_0(t)/2$ ,  $S = 1 - \exp(-2r_s^2/\omega_0^2)$ ,  $\omega_0$  为屏上光斑半径. 从公式可以看出, 归一化透过率与  $\Delta\Phi_0$  有关, 进而  $S$  与  $r_s$  有关. 理论分析表明: 透过率曲线的峰谷差值是非线性的一种定量反应. 对  $S$  比较小或  $S \approx 0$  时, 有峰谷差值

$$\Delta T_{P-V} \approx 0.406 |\Delta\Phi_0|. \quad (8)$$

对一定大小的孔, 求出  $S$  后可用下式计算:

$$\Delta T_{P-V} \approx 0.406(1-S)^{0.25} |\Delta\Phi_0|. \quad (9)$$

从图 1 吸收光谱可知, AD-PMMA 材料对 632.8nm 光基本上不吸收, 所以可以直接用小孔测量画图后计算  $n_2$ . Z 扫描方法也可以测量有非线性吸收的样品, 但需要作一个不带光孔的远场透过率测量图, 并与小孔测量所得图联合处理, 才能得到真正的非线性折射率. 按我们实验曲线图 3, 所得图形比较对称, 这说明所用样品不存在明显的饱和吸收、双光子吸收等非线性吸收, 这对后面分析存储机理有一定的辅证作用.

根据前面的理论分析, 结合高斯光经透镜的变换公式, 按我们的实验参数  $\omega_0 = 1\text{mm}$ 、透镜  $f = 12.5\text{cm}$ 、距激光器 60cm、样品 AD-PMMA 厚 1mm、 $n_0 = 1.7$ , 经衰减后使用初始光强为 0.14mW、 $\omega_s \approx 2\text{mm}$ 、 $\gamma_s = 3\text{mm}$ , 测得实验归一化曲线为图 3. 从此图可求出  $\Delta T_{P-V}$ , 用以上各参数计算出  $n_2 = 8.1 \times 10^{-3} \text{esu}$ , 再利用关系式  $\chi^{(3)} = (n_0/3\pi)n_2$  求出  $\chi^{(3)} = 1.5 \times 10^{-3} \text{esu}$ .

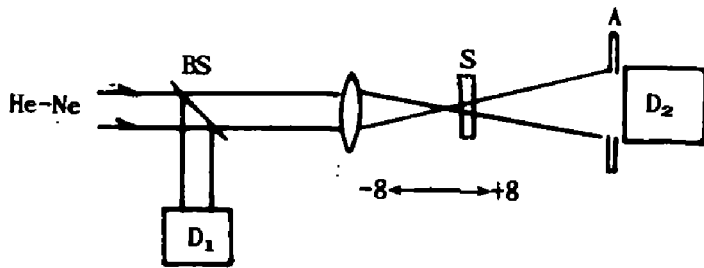


图 2 Z-扫描实验装置

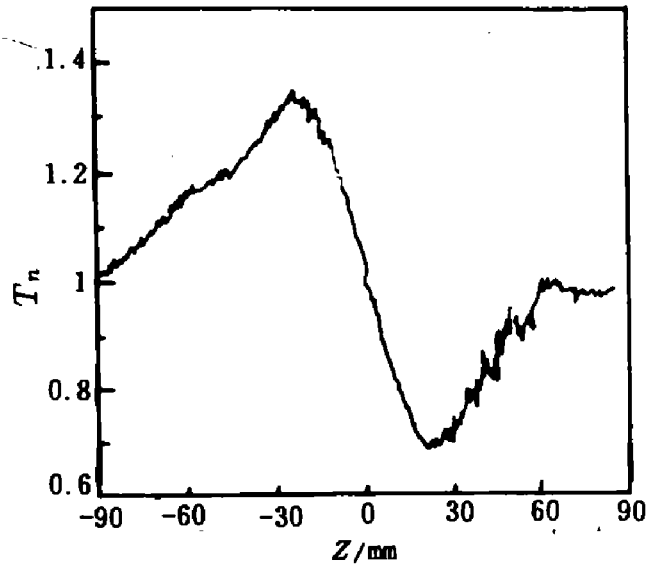
Fig. 2 Experiment set-up of Z-scan  $\times 10^{-3}$ esu

图 3 Z-扫描实验结果曲线

Fig. 3 Experiment result of Z-scan

### 3 存储特性研究实验装置和原理

我们对 AD-PMMA 材料存储特性作了几方面的工作,就时间状态来说,我们研究了实时存储、短时存储和长时存储;就存储对象来说,我们研究了光点存储和图像存储.图 4 为图像存储的实验装置图,光点存储装置与此类似,只要撤去准直光路及图像板,并把照相机换成 PMT、锁相放大器及计算机信息处理系统即可.

图 4 用 He-Ne 激光器作信号源,故从相位共轭角度看,属于 DFWM 系统.在满足动量守恒和相位匹配条件下,可获得产生的信息光波  $E_4$ ,其三阶非线性电极化强度为  $P_4^{(3)}(\omega)$ .理论已证明  $P_4^{(3)}$  辐射的  $E_4$  光波传播方向与探测波  $E_0$  相反,而波相则与该探测波互为相位共轭.当 3 光束中任一个为零时,则信号光波  $E_4$  都将为零.  $E_4$  信号光波是否在 3 束入射光共存的状态下产生,这是对信号光是否由波混频效应产生的一个重要判据.从理论分析可知,上述 AD-PMMA 装置提供了产生实时信号的可能性,但是否可具体实现,则取决于实用存储器件是否具有非线性功能.

AD-PMMA 膜片器件不仅可以实时存储,而且可以短时和长时存储.对存储几秒,几分钟的短时存储和几天,几月的长时存储则不仅可用 DRWM 光路写入,而且也可以用一般的全息存储光路写入,实验只要挡住图 4 光路 1 即为全息存储.

### 4 存储实验结果和 AD-PMMA 非共振区存储机制分析

为获得良好的存储效果,从材料制备参数到实验条件控制参数都要通过实验选择.具体实验中,对 DFWM 光路光束的强度分配比加以控制并选择合适的角度,才能获得好的存储效果.实验表明光强比  $1:2:3=1:1:1$  为最好.

通过存储实验研究我们证实了 AD-PMMA 样品除了可实现在共振吸收区的 514.5nm

等存储外,还可实现非共振吸收的红光实时存储.以光点存储为例,打开DFWM光路,PMT可立即接受到信号.图5为功率8mW时存储信号随时间的关系.用示波观测响应时间在百微秒量级,其起始信号较小,但随写入时间增长,存储输出信号强度逐渐加大,最后趋于平稳.所需时间与存储光强有关.

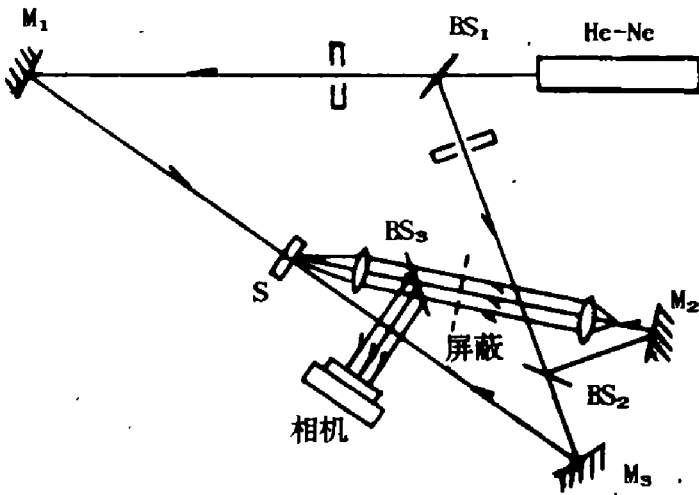


图4 图像存储实验装置图  
Fig. 4 Experiment set-up of image storage

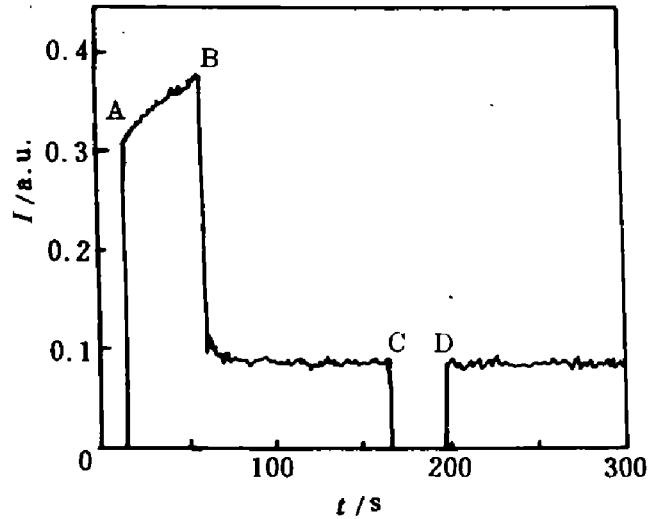


图5 AD-PMMA 薄膜在不同存储状况下的存储信号强度曲线  
Fig. 5 Evolution of the storage signal intensity of AD-PMMA film under different conditions

图5中,在C点我们关掉读光束2,此时则无信号输出;在B点关掉写光束1和3,则输出明显下降.由此可见实时的AB段信号是由DFWM信号和长时的全息存储信号共同构成的.能短时存储的信息主要是长时全息信息,这种信息将逐渐减小但能存储很长时间,可达几天甚至更长,取决于室温等条件.应该指出,由于样品能存储红光,因而红光读取也是一个缓慢的擦除过程.

AD-PMMA 的存储状况也可用图象存储记录,即可用文字、图象、模板或幻灯片进行存储拍照,可以用DFWM光路摄下实时存储照片,也可在关掉写光束后拍摄长(短)时,存储照片,图6为关闭书写光束20s后拍下的存储照片.



图6 短时(20s后)图像存储照片  
Fig. 6 Photograph of short-time (after 20s) image storage

实验表明 AD-PMMA 材料的灵敏性很高,其最小可存储功率密度为  $0.1\text{W}/\text{cm}^2$ . 其DFWM光路反应了该材料非线性光学特性好,  $\chi^{(3)}$  值大,经测定可达  $4 \times 10^{-4}\text{esu}^{[13]}$ . 用同一AD-PMMA片反复写入和擦除,经上千次工作,实验效果仍然良好,存储性能基本没有变化.对存储信息既可用光擦除,也可对膜片加热,则擦除更快.

对AD-PMMA膜片的存储机理,我们认为AD-PMMA膜片中起关键作用的AD是偶氮化合物.偶氮化合物存在着顺式和反式两种稳定状态,顺反状态的光致异构可以进行光存储<sup>[14]</sup>,由于AD-PMMA样品对He-Ne激光632.8nm基本上无吸收,且从Z扫描结果来看,

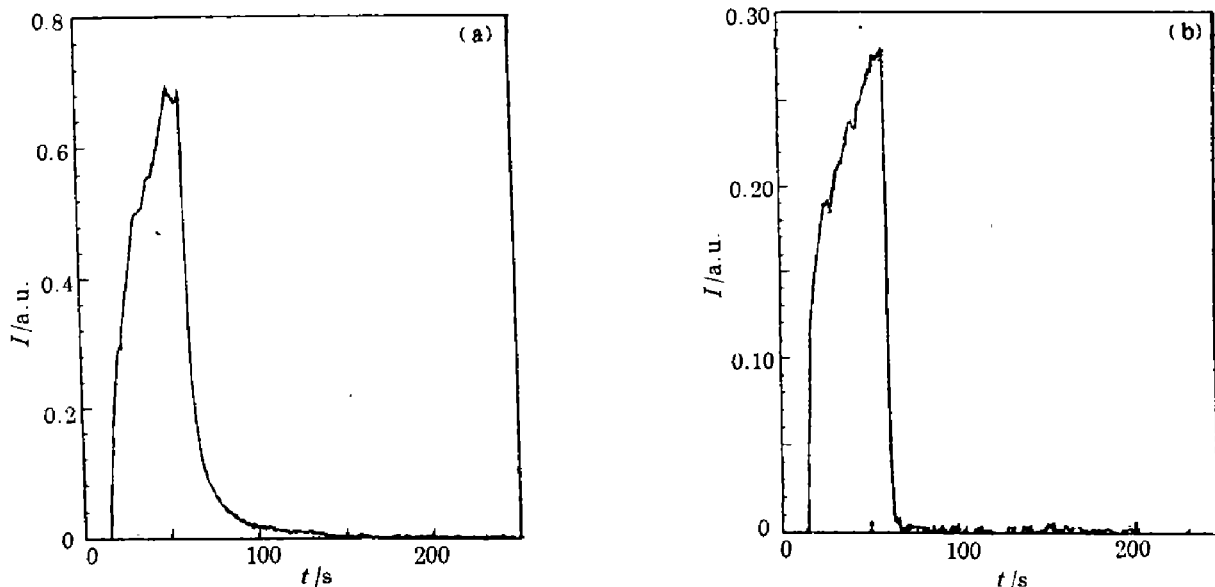


图 7 不同偏振光存储信号的衰变曲线, (a) 平行偏振光存储, (b) 圆偏振光存储

Fig. 7 Decay of the signal intensity of different polarized light storage,

(a) the storage light is parallelly polarized light, (b) the storage light is circularly polarized light

也没有明显的双光子和饱和吸收等, 故这种机制似乎不完全适用. 我们认为 AD-PMMA 的存储机制主要来源于光致电极化造成的光致取向, 其根据有以下三点. (1) 我们进行不同偏振情况下的光存储和光擦除实验, 如图 7(a) 和 (b) 所示, 图 7(a) 为 He-Ne 激光器输出光直接存储记录, He-Ne 激光有布鲁斯特窗口, 所以输出为 P 光, 经检测输出信号光亦为线偏振光. 由于光偏振取向与唯一的样品分子取向比较统一, 擦除过程即取向重新混乱的过程化的时间就比较长. 图 7(b) 为圆偏振光存储, 输出光也是圆偏振的, 此时分子取向不唯一, 擦除时间短. 比较两图即可看出这一点. (2) 我们注意到: 为擦除得更快, 我们采用了加热退存储的办法, 结果发现, 加热后立即开始存储实验, 则存储信号极不稳定, 上下波动严重. 这直接反应了分子内部取向尚未达到平衡. 一段时间以后, 分子达到热平衡, 其取向相对稳定, 再做实验则信号相对起伏就很小. (3) 我们采用光克尔实验装置检查样品的光致双折射, 即将样品放在两正交偏振器之间, 当无外激发光照射时, 其系统透过率为零; 当采用偏振激发光照射样品时, 样品内分子取向发生重新排列, 导致光致双折射, 此时系统有一定的透过率, 透过率的变化情况与激发光的偏振状态有关.

最后应该指出, 样品的存储原因主要是光致取向, 光致取向能在一定程度上导致顺反异构, 但因不是以光吸收能级转移的方式实现, 所以长时顺反异构存储相对分子数少, 故 AD-PMMA 长时存储远不如以光致顺反异构存储为主的 AZO 掺杂的 MO-PVA 和 EO-PVA 的存储时间长、信号强.

## 参考文献

- 1 Rochon P, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(1):4
- 2 Setsuo Kobayashi, *et al.* *Japanese J. of Appl. phys.*, 1991, **30**1:B114~116
- 3 Hoffman R C, *et al.* *Appl. Opt.*, 1989, **28**(7):1417~1421
- 4 Tomov I V *et al.* *J. Opt. Soc. Am. B*, 1991, **8**(7):1477~1485
- 5 Parthenopulos D A, *et al.* *J. Appl. Phys.* 1990, **68**(11):5814~5818
- 6 Jean J A Couture. *Appl. Opti.*, 1991, **30**(20):2858~2866
- 7 Alan G S Chen, *et al.* *Opti. Lett.*, 1992, **17**:1231~1233
- 8 Alan G S Chen, *et al.* *Opti, Lett.*, 1992, **17**(6):441~443
- 9 沈玉全,等. *光学学报*, 1992, **12**:218~222
- 10 Sheikbahae M, *et al.* *Opt. Lett.*, 1989, **14**(17):955~962
- 11 Mansoor S B, *et al.* *IEEE, J. of Quan. Eliec.*, 1990, **26**(4):760~776
- 12 Hossin A A, *et al.* *Opt. Comm.* 1993, 95
- 13 Yang Lina, *et al.* *Opt. Lett.*, 1992, **17**(5):323~325
- 14 Jean J A, *et al.* *App. Opt.*, 1988, **27**:3368~3372

## STUDY OF NONLINEAR OPTICAL CHARACTERS OF PUSH-PULL AZOBENZENE COMPOUNDS\*

Wei Zhenqian Fei Haosheng Bao Xinxian Yang Qiguang

(*Department of physics, Jilin University, Changchun 130023, China*)

Shen Yuquan Fu Xinfu Qiu Ling

(*Institute of photochemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China*)

**Abstract** The new push-pull azobenzene compound was synthesized and doped into PMMA films. The nonlinear refractive index of this AD-PMMA film material was measured by the Z-scan technique. The optical storage character was expressed by using the DFWM setup. The excellent real-time and short storage of image information was obtained when He-Ne laser was used as the light source. The minimum writing power was less than  $0.1 \text{ W/cm}^2$  and the nonresonant storage mechanism was analyzed.

**Key words** azobenzene compound, nonlinear refractive index, storage character.

\*The Project supported by the National Natural Science Foundation and 863 project Foundation of China