

# 推拉型偶氮化合物的三阶非线性和 光学双稳效应\*

沈玉全 傅兴发

(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

叶佩弦 俞祖和 张占祥

(中国科学院物理研究所, 北京 100088)

## 提 要

本文报道从推拉型偶氮化合物中测得了非常高的三阶非线性极化率,  $\chi^{(3)} \sim 6 \times 10^{-3} \text{esu}$ 。这对于引起光学双稳现象是至关重要的。利用波长为 488 nm 的氩离子激光为光源, 从这类材料掺杂的玻璃态聚合物薄膜的 Kretschmann 型态中, 进一步观察到了光学双稳现象。与此同时, 联系这类材料的顺反异构化反应历程, 从电子吸收机制或光诱导的折射率变化机制对有关问题进行了讨论。

关键词: 光学双稳现象, 三阶非线性, 偶氮苯化合物。

1976年 Gibbs 等首先用钠蒸气在法布里-珀罗 (Fabry-Perot) 谐振腔中看到了光学双稳现象<sup>[1]</sup>, 1979年他们又报道了 GaAlAs-GaAs-GaAlAs 半导体的光学双稳态<sup>[2]</sup>。这些光学双稳态一般要在低温下观察, 而且由于引起双稳态的三阶非线性很弱, 一般要求照射光强在 MW/cm<sup>2</sup> 或 GW/cm<sup>2</sup> 以上。

自 Gibbs 报道以后, 特别是 80 年代以后, 也有少量关于从有机物中观察到双稳态的报道。例如: 从俘精酸酐衍生物<sup>[3]</sup>, 4-乙氧基-4'-正丁基苯亚甲基苯胺<sup>[4]</sup> 和 4-氰基-4'-(n)-戊基联苯<sup>[5]</sup> 以及硅酞菁<sup>[6]</sup> 等有机材料中观察到的光学双稳现象。但总的说来, 关于有机材料的光学双稳性能的报道不是很多。

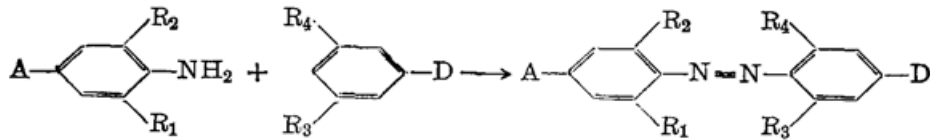
所谓推拉型偶氮化合物 (push-pull azobenzenes) 是一类在偶氮分子长轴方向两端同时有推电子和拉电子取代基的偶氮苯分子。与其它类型的偶氮苯分子体系比较, 这是一类在电场作用下电子(电荷)转移倾向明显得多的、有较低<sup>1</sup>( $\sigma-\sigma^*$ )电子激发态能量的体系。以前国内外对这类化合物的二阶非线性光学效应研究较多, 本文报道我们对这类材料的三阶非线性光学性能的研究, 特别是报道这类材料的一种新的重要光学性质: 光学双稳态。

## 一、实验部分

推拉型偶氮化合物 1~7 是按下面所示的反应通式进行合成的:

收稿日期: 1991年3月21日; 收到修改稿日期: 1991年7月16日

\* 本工作获国家 863 计划和国家自然科学基金资助。



以 **6** 为例: 将  $0.62\text{ g}$  ( $4.5 \times 10^{-3}\text{ mol}$ ) 对硝基苯胺溶于  $1.15\text{ ml}$  浓盐酸和  $5.0\text{ ml}$  水的混合液中, 冷至  $-2 \sim -5^\circ\text{C}$ , 在  $10\text{ min}$  内滴完溶于  $1\text{ ml}$  水中的  $0.31\text{ g}$  亚硝酸钠溶液, 搅拌半小时, 用淀粉-碘化钾试纸和刚果红试纸检验亚硝酸钠和盐酸的存在情况。另取  $1.24\text{ g}$  ( $4.5 \times 10^{-3}\text{ mol}$ ) 的 *N*-甲基-*N*-十六烷基苯胺, 将它先溶于少量丙酮中, 然后在搅拌冷却下 (终了温度不宜超过  $5^\circ\text{C}$ ), 将它以细流状加入重氮组分中, 最后加  $1.52\text{ g}$  醋酸钠饱和水溶液并使偶合反应继续进行  $20 \sim 30\text{ min}$ , 同时用色圈法检验反应终点是否到达。最后的反应混合物用二氯甲烷萃取, 硅胶柱色谱分离。纯产物的红外光谱显示偶氮键, 长链烷基及硝基的特征吸收。

材料的两波耦合实验是在下述条件下进行的: 输入光为  $\text{Ar}^+$  激光 ( $488\text{ nm}$ )、功率密度  $100 \sim 1000\text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 三角波调制频率  $0.1 \sim 50\text{ Hz}$ , 幅度  $500\text{ V}$ , 两光束的光程差  $< 1\text{ cm}$ 。四波混频的实验条件:  $\text{Nd:YAG}$  激光器的二次谐波输出, 光脉冲宽度:  $\sim 10^{-8}\text{ s}$ 。

本工作观察光学双稳态的器件系有银层、棱镜和有机涂层三部分组成。银层用真空喷涂得到, 其厚度为  $0.5\text{ }\mu\text{m}$ , 棱镜是由具有高折射率 ( $n=1.8$ ) 的重铅玻璃制成。有机涂层是光学双稳态器件的主要部分, 它本身有主体和客体两部分组成: 主体是一种具有较好成膜性能、光学透明的介质, 客体就是上述推拉型偶氮化合物。本工作采用平均分子量为  $60000$  的聚甲基丙烯酸甲酯作为有机涂层的主体。客体在主体中的浓度控制在  $\sim 1 \times 10^{20}$  分子/ $\text{cm}^3$ 。有机涂层是用旋转涂布方法均匀地涂到银层之上, 厚度为  $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 。

观察光学双稳态是在室温下进行。实验装置由波长为  $488\text{ nm}$  的  $\text{Ar}^+$  激光器、能量测量器、光电倍增管及示波器等组成。  $\text{Ar}^+$  激光的光强用改变电流强度的方法来调变<sup>[7]</sup>。

## 二、结果和讨论

本文采用 Kretschmann 形态的衰减全反射 (ATR) 方法<sup>[8]</sup>, 在金属-有机材料薄层的界面之间产生表面等离子体波 (表面电磁波), 如图 1 所示, 用调节入射角的方法使其平行于界面的入射光波矢组分,

$$K_{11} = (\omega/c)n \sin \theta, \quad (1)$$

与表面等离子体的波矢相等, 因而产生共振激发即耦合。当耦合发生时, 反射光强度突然减低。而当固定耦合角度时, 如 (1) 式所示, 则反射光强度还将因材料的折射率变化而变化。材料的折射率  $n$ , 精确地说是它的非线性折射率  $n_2$ , 本身又是光强  $I$  的函数, 如 (2) 式所示:

$$n = n_0 + n_2 = n_0 + rI, \quad (2)$$

所以在确定入射角  $\theta$  的情况下, 反射光强将为入射光强的函数。从理论上不难进一步证明, 在这种情况下, 随着入射光强的变化, 反射光强度将显示出典型的光学双稳特征。

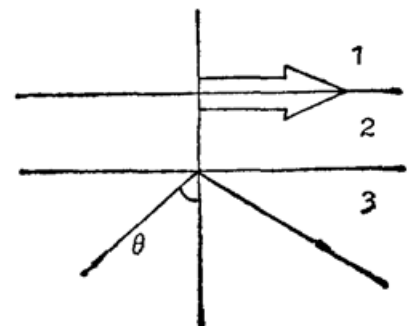


Fig. 1 Excitation of a surface plasmon wave in the Kretschmann configuration.

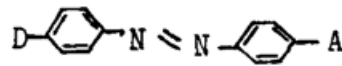
1. Organic layer (Index of refraction:  $n$ ); 2. Silver layer; 3. Glass-prism (index of refraction:  $n_p, n_p > n$ )

由上述可见, 使材料具有足够高的非线性折射率  $n_2$  是实验观察光学双稳态的前提条件。材料的非线性折射率是一种重要的三阶非线性光学性质, 它的大小直接与材料的三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$  成正比<sup>[9]</sup>:

$$n_2 = 16\chi^{(3)}/\pi^2 c \epsilon_1 \quad (3)$$

偶氮化合物是一类重要的有机非线性光学材料, 它具有很好的二阶和三阶非线性光学活性。但正如三阶材料的整个研究状况一样, 在这里人们对结构-性能关系的了解还很不充分, 例如非常不同化学结构的化合物, 但却具有几乎相同的三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$  值<sup>[10]</sup>。为了筛选具有更高  $\chi^{(3)}$  活性的材料以进行光学双稳态的研究, 我们用二波耦合和四波混频实验方法比较了一系列偶氮材料的三阶非线性光学性质, 部分结果如表 1 所列。

Table 1 The Observation of Third Order Susceptibilities of Pull-Push Azobenzene Compounds



No	D or Substituted D Ring	A or Substituted A Ring	Measurement by Two Wave Mixing Experiments (esu)	Intensities of Four Wave Mixing Singnal
1	N, N-Dimethylamino	Nitro		Strong
2	N-(n)-Hexyl, N-methylamino	2, 4-Dinitro		Strong
3	N-(n)-Hexyl, N-methylamino	Nitro		Strong
4	N-Dodecyl, N-methylamino	Carboxy		Strong
5	2-Chloro-4-N, N-di- $\beta$ -hydroxy ethylamino	2, 6-Dichloro-4-nitro		Strong
6	N-Dodecyl, N-methylamino	Nitro	$\chi^{(3)} \sim 6 \times 10^{-3}$	Very Strong**
7	N-Dodecyl, N-methylamino	2, 4-Dinitro		Strong

\*\* With strong fluorescence

化合物 1~7 的分子组成具有明显的特点, 即在它们的分子共轭体系的两端同时带有推电子和拉电子取代基。从表 1 可以看到, 这些材料具有很高的三阶非线性光学活性。其原因除了推拉型偶氮化合物具有更大程度的电荷转移性能外, 还有共振增强的贡献。把这些材料加工成上述表面等离子体体系, 进一步在实验上实现了对它们光学双稳性能的观察。图 2 是从化合物 6 涂层中在三种不同入射角  $\theta$  下观察到的三个光学双稳滞后回线, 它反映在固定入射角条件下, 随着光强的变化折射率发生变化, 因而反射光强也发生变化的体系特征工作曲线, 清楚地显示了输入光强与输出光强间的非线性函数关系。

如所周知, 偶氮苯分子具有相对稳定的顺式和反式几何构型, 如图 3 所示。

图 3 说明, 偶氮化合物的反式在光波  $h\nu$  照射下, 可以转变为顺式。同样, 顺式在光波

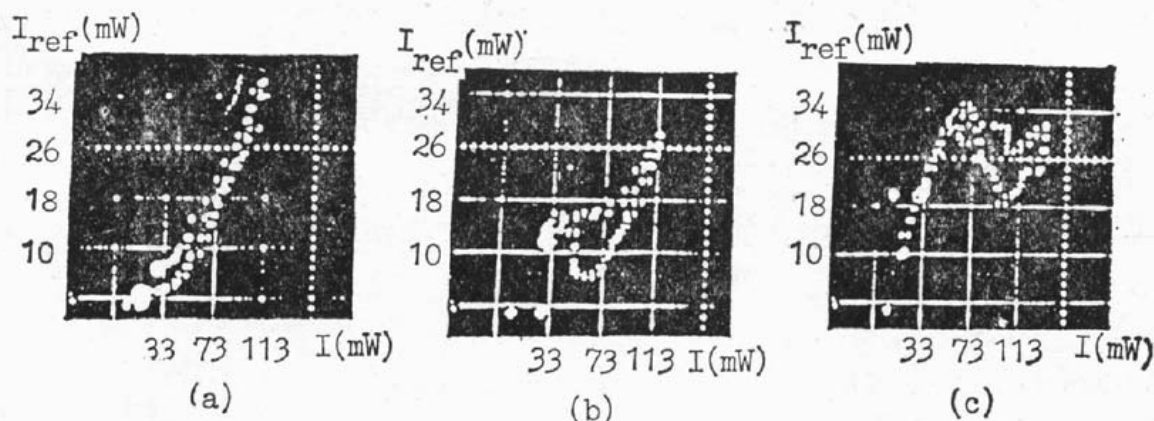


Fig. 2 The optical bistability hysteresis loops observed from **6** at different incidence angles.

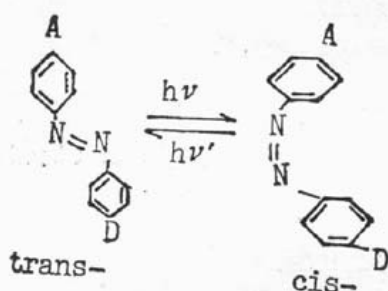


Fig. 3 Photoisomerization of azobenzene compounds

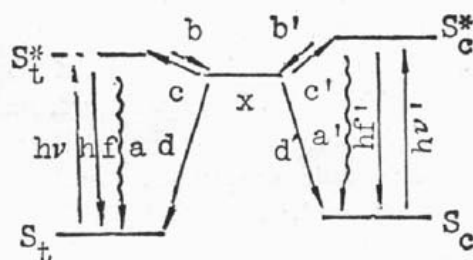


Fig. 4 Schematic display of energy states involved in azobenzene molecule system

$h\nu'$  的照射下或通过热反应等途径, 又可以返回到反式, 实现互变异构。一般推拉型偶氮化合物的从顺式返回反式的过程较它们的未取代的型式要快得多。

芳香族偶氮化合物的顺式和反式构型具有截然不同的吸收行为和折射率性质。顺式和反式的相对含量随着照射波长的变化而变化的情况已经研究得很多, 在同一波长照射下体系的折射率变化仍然与光诱导的顺反异构化有关<sup>[11]</sup>。

在激光照射下, 发生在这一分子体系中的过程可以用如图 4 能级状态来表示:

偶氮材料的顺式和反式异构体相当于上述在基态稳定的二个状态。异构体之一例如反式经光( $h\nu$ )激发从单重态基态  $S_t$  到它的单重激发态  $S_t^*$  ( $S_c \rightarrow S_c^*$  同),  $S_t^*$  态可以通过发射荧光( $hf$ ), 系间窜越  $b$ ,  $c$  和  $d$  等途径去活化( $S_c^*$  的去活化方式类似)。图中  $x$  相当于介于顺式和反式之间的介稳中间态或扭曲态。

材料的响应时间是一项重要的性能指标, 它一般为激发态的弛豫过程所决定。已知有机分子最长的荧光寿命为  $10^{-6}$  s, 过程  $a$  速度常数一般在  $10^5 \sim 10^8$  s<sup>-1</sup> 量级, 设  $x$  为三重激发态则  $b$  的速度常数数量级为  $10^7 \sim 10^8$  s<sup>-1</sup>,  $d$  为  $10^{-1} \sim 10^4$  s<sup>-1</sup>。可见过程  $d$  很可能成为影响体系响应时间的关键步骤。但关于  $x$  态的性质仍无定论<sup>[12]</sup>。化合物 **6** 是一个强烈发荧光的物质, 这样低<sup>1</sup>( $\pi \sim \pi^*$ )能级的体系, 由于其激发态与基态构型之间差别甚小, 激发态以荧光发射去活化的几率增加, 所以  $a$  和  $a'$  去活化的可能性变小, 同时在实验中并未发现有磷光产生, 这一类化合物的光异构化转化效率应该是高的。因此  $S_t^*$  的去活化过程有可能是一个经过  $x$  态到达  $S_c^*$  的在激发态进行的绝热过程, 继而在到达  $S_c^*$  后经荧光发射去活化。反之亦然。通常偶氮化合物的光化学异构化反应在短于 100 ns 的瞬间完成。

综上所述, 在广泛比较了偶氮化合物的三阶非线性光学活性的基础上, 本工作发现推拉

型偶氮化合物具有比其它偶氮化合物高得多的三阶非线性光学活性, 并以波长为 488 nm 的氩离子激光作光源, 首次从这类材料中观察到了光学双稳现象。同时, 联系偶氮化合物的光化学异构化反应过程, 对所观察到的光学双稳现象的机理进行了讨论, 指出了这一光学双稳现象可能具有的电子过程或光诱导的折射率变化的性质。机制方面的研究包括响应时间的测定等工作尚在进一步进行中。初步研究的结果似可排除热诱导折射率变化的可能性。

### 参 考 文 献

- [1] H. M. Gibbs *et al.*; *Phys. Rev. Lett.*, 1976, **36**, No. 19 (May), 1135.
- [2] H. M. Gibbs *et al.*; *Phys. Rev. Lett.*, 1976, **36**, No. 6 (Feb), 451.
- [3] C. J. G. Kirkby *et al.*; *Opt. Commun.*, 1985, **56**, No. 4 (Dec), 288.
- [4] 林则明等; *中国激光*, 1988, **16**, No. 11 (Nov), 676。
- [5] K. C. Chu *et al.*; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1980, **59**, No. 1~2 (Apr), 97.
- [6] A. F. Garito, J. W. Wu; *Proc. SPIE*, 1989, Vol. 1147, No. 89-43258 (Aug), **2**.
- [7] Y. Peixian *et al.*; *Chinese Phys. Lett.*, 1991, **8**, No. 6 (Mar), 286.
- [8] P. Martinot *et al.*, *IEEE J. Quant. Electron*, 1985, **QE-21**, No. 8 (Aug), 1140.
- [9] G. M. Carter; *«Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals»*, (D. S. Chemla and J. Zyss; Academic Press, INC, New York, 1987), No. 2, 87.
- [10] S. Malihot *et al.*; *Appl. Opt.*, 1988, **27**, No. 16 (Aug), 3418.
- [11] T. Lueckemeyer *et al.*; *Chemical Abstract*, 1990, **113**, No. 18 (Doc), 161902.
- [12] S. Malkin, E. Fischer; *J. Phys. Chem.*, 1962, **66**, No. 12 (Dec), 2482.

## Third order optical nonlinearity and bistability observed from push-pull azobenzene compounds

SHEN YUQUAN AND FU XINGFA

(Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100101)

YE PEIXIAN, YU ZUHE AND ZILANG ZHANXIANG

(Institute of Physics, Chinese Academy of Science, Beijing 100088)

(Received 21 March 1991; revised 16 July 1991)

### Abstract

Unusual large resonant third-order nonlinear optical susceptibility  $\chi^{(3)}$  of  $6 \times 10^{-3}$  esu was found in push-pull azobenzenes. This is essential to the onset of bistability. Optical bistability has been demonstrated in glassy polymer film doped with such compounds in Kretschmann configuration using 488nm Ar<sup>+</sup> laser as light source. The electronic absorptive mechanism or mechanism of optically refractive index change of the observed bistability is suggested by connecting it with the trans-cis photoisomerization process of the investigating dyes,

**Key words:** optical bistability, third order nonlinearity, azobenzene compounds.