

# 染料 LB 膜吸收光谱和光学存储效应的研究

杜卫冲 廖常俊\* 谭石慈

(华南师范大学激光生命科学研究所, 广州 510631)

## 提 要

通过对新型的染料 LB 膜(花氰-花生酸复合 LB 膜)的吸收光谱的测试,说明了 LB 膜中染料分子 H-聚体结构的存在,而在立体简并四波混频实验中观察到这种 LB 膜具有可逆的光学记录与擦除效应,实验表明,在其中建立一个稳定的光栅,所用的记录光脉冲强度为 30 MW/cm<sup>2</sup>,需要的累积记录时间为 80 ns(10 个脉冲).最后在简化的三能级系统中,以分子处于各态的布居光栅模型说明了光致 H-聚体,单体之间的转化是这种光学记录效应的主要原因.

关键词 LB 膜, 聚集体结构, 光学存储.

## 1 引 言

近年来在寻求新型功能分子材料的研究中, LB 膜技术作为一种分子水平上的组装技术而重新受到广泛的重视<sup>[1]</sup>. 一些强极性的染料分子借助于这种技术自组装成聚体(Aggregate)结构<sup>[2]</sup>, 聚体结构中染料分子通过静电相互作用实现超有序的排列, 这种有序结构的主要特征是它们的吸收带相对于染料单体的吸收带发生红移(J-聚体<sup>[3]</sup>)或紫移(H-聚体<sup>[4]</sup>). 目前有关的一些工作主要涉及的也是聚体结构吸收带的位移行为及其和有序结构的关系<sup>[2~5]</sup>. 本文报道一种新型的染料 LB 膜(花氰(Cy)-花生酸(AA)复合 LB 膜), 通过对它吸收光谱的测试证实这种 LB 膜中染料分子 H-聚体结构的存在, 并进一步在立体简并四波混频实验中观察到可逆的光学记录效应, 文章最后提出了一种分子处于“H-聚体基态, 单体基态和复合激发态”上的布居光栅(Population grating)<sup>[6]</sup>模型, 深入讨论了这种 LB 膜光学记录效应的机制.

## 2 LB 膜的吸收光谱

Cy-AA 复合 LB 膜的制备见作者另文报道<sup>[7]</sup>. 图 1 为 Cy 氯仿溶液的吸收光谱, 它的形状和吸收峰对应的波长(650 nm)不随 Cy 溶液浓度(在 10<sup>-3</sup>~10<sup>-6</sup> M/L 范围内)的变化而变化. 这说明分子在氯仿溶液中以单体形式存在, 分子之间的作用是弱相互作用. 图 2 是 Cy-AA 复合 LB 膜, 纯 AA LB 膜, Cy 氯仿溶液吸收光谱的比较. 纯 AA LB 膜在可见光范围内, 无特征吸收峰, 所以 Cy-AA 复合 LB 膜的吸收光谱主要决定于 Cy 分子的吸收特征, 对于复合 LB 膜的吸收光谱, 最大吸收峰对应的波长由溶液中的 605 nm 向短波方向移至 553 nm. 有关的研究表

收稿日期: 1992 年 5 月 4 日; 收到修改稿日期: 1992 年 6 月 29 日

\* 华南师范大学量子电子研究所, 广州 510631

明,这是由于相邻极性染料分子在单分子层内(成膜过程中,在亚相水面)通过偶极相互作用形成的聚体结构引起的(这里是 H-聚体),聚体结构中分子偶极子之间相互作用能决定了聚体吸收峰的位移量<sup>[8]</sup>.另外在复合 LB 膜的吸收光谱中,还存在一个肩峰,对应的波长和溶液中的最大吸收波长重合,这说明少量 Cy 分子在 LB 膜中以单体形式存在.

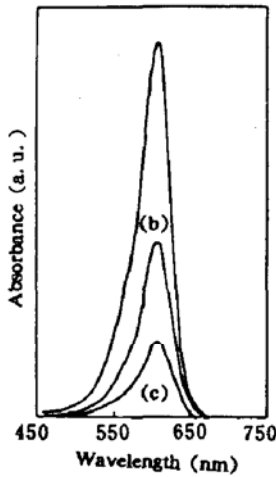


Fig. 1 Absorption spectra of Cyanine dye chloroform solutions ( $\lambda_{\max} = 605$  nm), concentrations of Cy in solutions:  
(a)  $1 \times 10^{-4}$  M/L,  
(b)  $5 \times 10^{-5}$  M/L,  
(c)  $2.5 \times 10^{-5}$  M/L

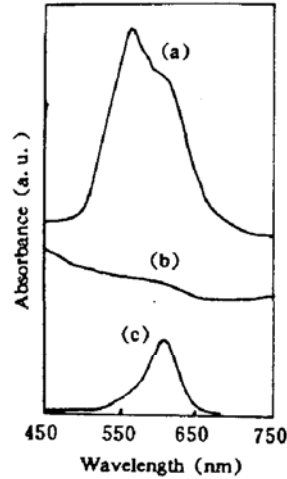


Fig. 2 Absorption spectra of Cy-AA complex LB film (a), pure AA LB film (b), and Cy chloroform solution (c)

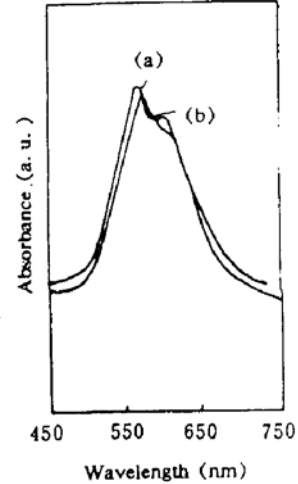


Fig. 3 Spectra of Cy-AA complex LB film before (curve (a)) and after (curve (b)) illuminated by a pulse laser

图 3 为 Cy-AA 复合 LB 膜经波长为 532 nm 脉冲激光(脉宽为 8 ns)照射之后的吸收光谱.所用的脉冲强度约为  $200 \text{ kW/cm}^2$ ,频率为 10 Hz,照射时间为 2 min,发现被照射后样品的吸收光谱中,短波方向的吸收减少,长波方向的吸收增大,即 H-聚体的特征峰下降,而单体的特征峰上升,且 H-聚体的特征峰向长波方向移动(1 nm),这说明吸收光能之后,染料分子 H-聚体结构向单结构转化.

### 3 LB 膜中可逆的光学记录效应

作者曾已报道过复合 LB 膜中以立体简并四波混频(DFWM)技术观察到多重前向相位共轭输出的现象<sup>[9]</sup>.在立体简并四波混频实验中,由一调 Q Nd:YAG 倍频脉冲激光分出三束相干平行光  $E_1, E_2, E_3$  经一透镜垂直聚焦至 LB 膜上,透过 LB 膜,除了这三束入射光之外,还能观察到新的输出  $E_4$ .图 4(a)为垂直于光轴截面上四个场相对于光轴的对称分布.这时如果挡住任意二个输入场(例如  $E_1, E_3$ ),仅让一束光入射,仍然能观察到  $E_4$  和  $E_1, E_3$  和其它高次的输出(如图 4(b)所示).从光栅衍射的角度来看,三束光相互作用相当于在 LB 膜中=两相干记录光栅,这些光栅对相应光束的衍射会产生新的输出.例如  $E_4$  是由  $E_1, E_3$ (或  $E_2, E_3$ ) 相干形成光栅对  $E_2$ (或对  $E_1$ ) 的衍射引起的.当挡住  $E_1, E_3$  后,原来记录的光栅没有消失,  $E_2$  相当于一个读出光,因而仍能观察到  $E_4$ (及其  $E_1, E_3$ ) 的输出.这说明这种 LB 膜具有一种光学记录和存储的特性.

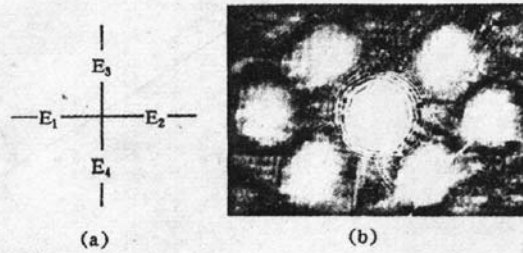


Fig. 4 (a) Locations of three incident beams ( $E_1, E_2, E_3$ ) and new induced one ( $E_4$ ) on output plane behind the sample in the three-dimensional DFWM experiment

(b) Pattern read out by a incident beam ( $E_2$ ), while the other two beams were blocked after interactions of three incident beams within the sample

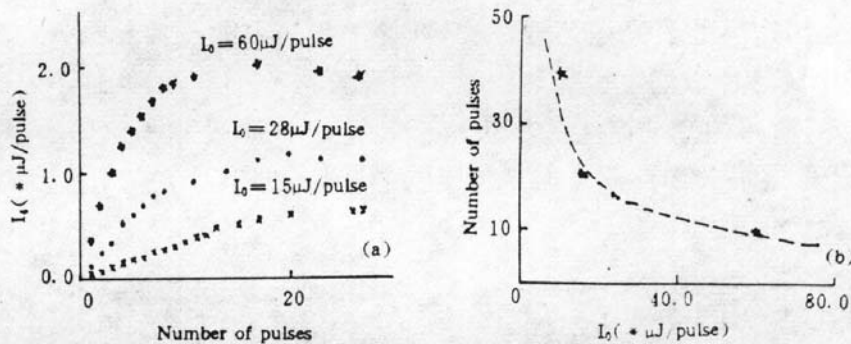


Fig. 5 (a) Experiment curves of the output of  $E_4$  ( $I_4$ ) versus number of incident pulses successively in the recording process of gratings in the sample

(b) Number of incident pulses needed for stable output of  $E_4$  versus total input intensity ( $I_0 = I_1 + I_2 + I_3$ )

实验中用一脉冲能量计(EG & G 460 Laser Power Meter)测定脉冲系列中,单(组)脉冲作用产生的  $E_4$  输出强度( $I_4$ )的大小.图 5(a)是光栅记录过程中,在不同入射强度  $I_0(=I_1+I_2+I_3, I_1, I_2, I_3$  为三束入射光的强度)下,  $I_4$  随打击脉冲数(相当于照射时间)的变化曲线.由此可见,在光栅建立过程中,  $E_4$  的输出随打击脉冲数的增加呈现累积增大,最大趋于稳定的特征,这里所用的脉冲频率为 1 Hz,但实验发现脉冲间隔的长短对  $E_4$  输出无明显的影响,图中稳定时的衍射转换效率  $I_4/I_2$  可达 10%(输入条件:  $I_1 \approx I_2 \approx I_3$ ).图 5(b)给出了  $E_4$  达到稳定输出所需脉冲数和脉冲强度成近反比的实验曲线.当  $I_0$  达  $60 \mu\text{J}/\text{pulse}$ (相当于脉冲强度为  $30 \text{ MW}/\text{cm}^2$ )时,  $I_4$  达到稳定输出约需 10 脉冲,相当于累积作用时间为 80 ns.

图 6 为单光束读出时,  $E_4$  输出随打击脉冲数增大而衰减的实验曲线.这相当于光栅的擦除过程,但实验表明这种擦除过程相对于光栅的建立过程要慢一些.当在 LB 膜中完成一次记录和擦除的循环之后,能再次在同一位置上记录光栅,只是相应  $E_4$  的输出要比第一次小,而且散射噪声变大,部分原因,是因 LB 膜的激光损伤引起的.图 7 中的曲线表示了这种再记录的过程,另一原因是光栅的调制深度变小的缘故.

## 4 讨 论

对于上述立体简并四波混频实验,在 LB 膜中所建立的光栅,其中热致光栅,不会是主要的因素.因为介质中热致光栅的弛豫时间一般在 ms 量级<sup>[10]</sup>,所以在第二组脉冲到来之前,前

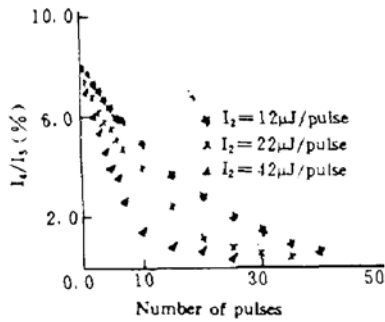


Fig. 6 Output of  $E_4$  versus the number of incident pulse successively in the erasing process of gratings in the sample

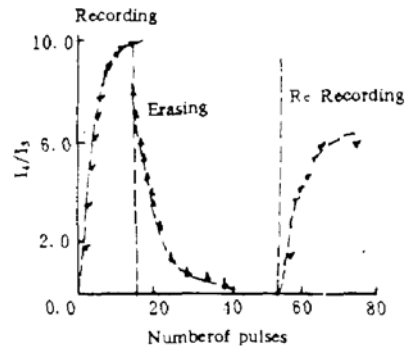


Fig. 7 Recording-erasing-re-recording process at the same point in the sample

面一组脉冲相互作用产生的热光栅已经消失(即使采用最高的脉冲频率 10 Hz),即不会出现图 5 所示的  $E_4$  输出随脉冲数增大呈现累积增大的现象。

由图 2,3 可知,所用的脉冲激光的波长位于染料分子 H-聚体和单体的吸收带内,以及分子吸收该波长的光能之后会引起聚体向单体结构的转化.图 8(a)表示了这种转化过程。

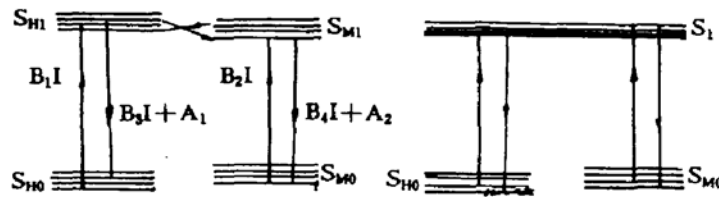


Fig. 8 (a) Ground and excited states and transitions among them of Cy molecules  
(b) Simplified three-state system of Cy molecules in the film

图中  $S_{H0}, S_{H1}$  分别表示聚体分子基态和激发态,  $S_{M0}, S_{M1}$  为单体分子的基态和激发态. 由于分子的电子态包含了许多振动(转动)态,即是一个宽能带,因此处于聚体基态  $S_{H0}$  和单体基态  $S_{M0}$  的分子可以吸收能量相同的光子,跃迁到各自的激发态  $S_{H1}, S_{M1}$  上,处于两激发态上的分子,一部分经过受激和自发过程返回到各自的基态,而另一部分经无辐射弛豫,由  $S_{H1}$  进入  $S_{M1}$  中振动态较低的态上,或由  $S_{M1}$  态进入  $S_{H1}$  态,然后再经过自发过程回到相应的基态上. 即一部分分子实现聚体与单体之间的系列转换. 为了方便问题的讨论,我们把  $S_{H1}$  和  $S_{M1}$  合并为一复合激发态  $S_1$ ,两个系统内分子的跃迁过程简化为三能级体系中的跃迁(图 8(b)). 假定分子处于  $S_{H0}, S_1, S_{M0}$  态的几率分别为  $N_1, N_2, N_3$ ,当系统受到一强度为  $I(\omega)$  的外部辐射场作用之下,可列出分子处于各态几率的变化方程。

$$\left. \begin{aligned} \frac{dN_2}{dt} &= B_1 I N_1 - (B_3 I + B_4 I + A_1 + A_2) N_2 + B_2 I N_3, \\ \frac{dN_3}{dt} &= (B_4 I + A_2) N_2 - B_2 I N_3, \quad N_1 + N_2 + N_3 = 1 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

式中  $B_1, B_2$  为爱因斯坦吸收系数,  $B_3, B_4$  为爱因斯坦受激辐射系数,  $A_1, A_2$  为自发辐射系数. 进一步作简化,令  $B_1 = B_2, B_3 = B_4, A_1 = A_2$ (实际是  $B_1 > B_2, B_3 > B_4$ ,但假定相等不妨碍物理机理的解释),再假定初始时刻系统内分子都处于聚体基态  $S_{H0}$ ,外部辐射场是一连续光,则解得

$$\left. \begin{aligned} N_2(t) &= \tau_3 / \tau_2 (1 - e^{-\tau_2 t}) \\ N_3(t) &= \tau_1 / \tau_2 + \tau_3 \tau_1 / [\tau_2 (\tau_2 - \tau_3)] e^{-\tau_2 t} - \tau_1 / (\tau_2 - \tau_3) e^{-\tau_3 t} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$$\tau_1 = B_3 I + A_1, \quad \tau_2 = 2B_3 I + B_1 I + 2A_1, \quad \tau_3 = B_1 I, \quad (3)$$

当系统远离吸收饱和之前, 即  $A_1 \gg B_1 I, B_3 I$ , 相当于  $\tau_2 \gg \tau_3$ , 则可得如下近似式

$$\left. \begin{aligned} N_2(t) &= B_1 / (2A_1) (1 - e^{-\tau_2 t}) I \\ N_3(t) &= 1/2 (1 - e^{-\tau_3 t}) + B_3 / (2A_1) (1 - e^{-\tau_3 t}) I \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

如果外部辐射场是两平行光  $E_1, E_3$  相干形成的强度按正弦分布的光场, 即

$$I(x) = I_0 + \Delta I \cos K x \quad (5)$$

式中  $I_0 = I_1 + I_3$ ,  $\Delta I = 2(I_1 I_3)^{1/2} / I_0$ ,  $K$  为干涉条纹的空间波矢.  $x$  为光栅波矢方向上的空间坐标. 则分子处于各态上的几率也呈现相应的正弦分布, 从而形成所谓的布居光栅<sup>[6]</sup>. 假设分子全部外于  $S_{n0}$  态或  $S_1, S_{m0}$  态上时, 介质具有的折射率分别为  $n_1, n_2, n_3$ , 那么实际介质的折射率可表示为

$$n(x) = n_1 N_1 + n_2 N_2 + n_3 N_3, \quad (6)$$

将(1)式和(4)式代入(6)式, 得一折射率的空间分布

$$n(x) = n_0(t) + \Delta n(t) \cos K x \quad (7)$$

$$\Delta n(t) = A(t) \Delta I. \quad (8)$$

该折射率光栅对  $E_2$  的衍射产生  $E_4, E_4$  的输出强度可表示为

$$I_4 \propto I_2 (\Delta n)^2 \propto A^2(t) I_1 I_2 I_3 / I_0^2 \quad (9)$$

这和从三次非线性极化率推导得到的公式是一致的<sup>[7]</sup>. 图 9 给出了  $I_4$  随作用时间增大变化曲线, 这和实验获得的  $I_4$  随脉冲数增大的变化趋势是一致的. 当作用时间  $t \approx 4/\tau_3$  时, 输出趋近于稳定值的 0.9 倍, 相当于在介质内建立一个稳定的布居光栅所需要的时间  $t \approx 4/\tau_3$ , 显然它反比于入射光强度.

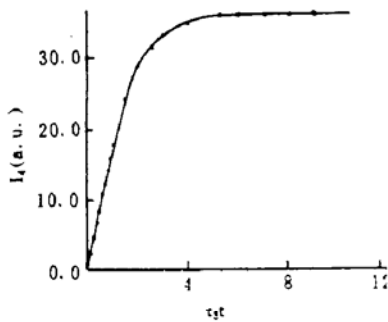


Fig. 9 Theoretical curves of the output of  $E_4$  versus the interaction time (supposing  $(n_3 - n_1) B_3 / (2A_1) = 5(n_2 - n_1) B_1 / (2A_1)$ ,  $\tau_2 = 5\tau_3$ )

对于脉冲光的情况, 实验表明在一个脉冲时间间隔内, 系统未达到稳定, 当第一组相互作用脉冲结束之后, 处于激发态上的分子按  $A_1/A_2$  的比例返回到 H-聚体的基态和单体的基态, 由方程(4)可知, 处于  $S_{m0}$  (或  $S_{H0}$ ) 态的分子数仍然呈现和外部光场一致的分布, 即如果没有外场的扰动, 这种布居光栅可以永久地存储在介质内. 而当第二组相互作用脉冲组到来之后, 一部分处于  $S_{H0}$  态的分子经过  $S_1$  态进入  $S_{m0}$  态, 直至经过一定数量的脉冲组作用之后, 随着  $S_{m0}$  态上分子的增多, 由  $S_{m0}$  经  $S_1$  进入  $S_{H1}$  的分子数和前者的转换相平衡时, 即达到了稳定的输出状态. 同理, 当用单束光读出时, 相当于在介质内建立一个均匀的布居分布, 对原先记录的正弦形布居光栅起到了一种擦除作用, 但是衍射光与读出光相干所形成的光强按正弦分布的光场又起到一种记录光栅的作用, 因而在单光束读出的过程中, 擦除效应和记录效应的竞争使得擦除过程要比纯粹的光栅建立过程要慢得多.

由此可见, LB 膜中的这种记录效应主要是由光致 H-聚体, 单体之间的相互转换引起的, 这种效应有可能在光学存储技术中得到应用.

## 参 考 文 献

- [1] S. T. Kowel, R. Selfridge, Future applications of ordered polymeric thin films. *Thin Solid Films*, 1987, **152**:337~404
- [2] S. Kim, M. Cpetty, M. Furiki *et al.*, Multipiled monolayer assembly of J-aggregates of squyrium dye with short alkyl chains. *Thin Solid Films*, 1988, **159**:337~344
- [3] K. Saio, K. Ikegami, In-plane anisotropy of interface-absorbed complex LB films. *Thin Solid Films*, 1989, **179**:369~374
- [4] M. V. Alfimove, I. K. Lesnev, Spectral and luminescent properties of LB films of stilbazole salt: formation of H-aggregates. *Thin Solid Films*, 1989, **179**:397~404
- [5] A. Nakano, S. Shimizu, The spectroscopic behaviour of J-aggregates cyanine dye without long chains incorporated in the monolayer assemblies. *Thin Solid Films*, 1988, **160**:303~310
- [6] H. L. Frangnito, S. F. Pereira, Self-diffraction in population gratings. *J. O. S. A(B)*, 1987, **4**(8):1309~1315
- [7] Weichong Du, K. Chen, Third- and higher-order nonlinearity in absorbing dye LB films, *Proc. SPIE 1626*, (OE/LASE' 92), 50~59
- [8] V. Czikkely, H. D. Forsterling, Light absorption and structure of aggregates of dye molecules. *Chem. Phys. Lett.*, 1970, **6**(1):11~13
- [9] 杜卫冲, 陈抗生, 在 LB 膜中实现多重前向相位共轭现象的研究. *光学学报*, 1992, **12**(4):322~325
- [10] G. Martin, R. W. Hellwarth, Infrared-to-red optical image conversion by Bragg reflection from thermally induced index gratings. *Appl. Phys. Lett.*, 1979, **34**(6):71~73

## Absorption spectra and optical storage effect in dye LB films

DU Weichong LIAO Changjun\* TAN Shici

(Laser Life Science Institute, South China Normal University, Guangzhou 510631)

(Received 4 May 1992; revised 29 June 1992)

## Abstract

A new kind of dye LB films, in which dye molecules formed H-aggregates units with a shift of absorption band in violet direction, is reported. Invertible optical recording effect has been observed in the LB films in the three-dimensional degenerate four-wave mixing experiment. The accumulating recording time needed to build up a stable grating in the film is about 80 ns (corresponding with 10 pulses) with the recording intensity of pulse beams of 30 MW/cm<sup>2</sup>. The main mechanism of the optical recording effect in the film is the light-induced transformation between H-aggregate and monomer structures of dye molecules, based on the population grating model in simplified three-state system.

**Key words** LB films, aggregate structure, optical storage.

\* Institute of Quantum Electronics, South China Normal University, Guangzhou 510631