

富勒烯分子 LB 膜光学存储效应研究*

章献民 叶险峰 陈抗生

(浙江大学信息与电子工程学系, 杭州 310008)

摘 要 在双光束耦合实验中, 观察到 C_{60} -AA 复合 LB 膜具有光存储效应, 分析说明光致聚体、单体之间的转化是这种光记录效应的主要原因。

关键词 C_{60} , LB 膜, 光学存储。

1 引 言

富勒烯分子是石墨和金刚石之外碳原子的第三种同素异构体, 具有三维笼形结构, 随着近年来其可测试量合成和分离的成功, 引起了化学家、物理学家的极大兴趣^[1], 有关富勒烯分子的超导、光谱、结构、能级以及非线性光学响应等物理化学性质的研究与日俱增, 进展迅速, 有大量的报道^[2~4], 但尚未见有关富勒烯分子光存储效应的研究报道。本文在进行 C_{60} 分子 Langmuir-Blodgett (LB) 超薄膜的光学三次非线性性质研究实验中, 观察到这种 LB 膜具有光学存储效应。本文报道有关实验结果, 并对产生光存储效应的机理进行了初步探讨。

2 实 验

C_{60} LB 膜的制备在自制的全自动 LB 槽上进行。用浓度为 2.8 mM 的 C_{60} 和花生酸 (arachidic acid, AA) 苯溶液作成膜液, C_{60} 和花生酸的摩尔比为 1:4.2, 亚相液为高纯水。在分子膜由液相向固相的转换点, 对应的分子面积约 0.20 nm², 这和纯花生酸 LB 膜一致。因此可以认为 C_{60} 分子是叠加在花生酸的疏水长链上。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。

实验所用激光器为 Quanta-Ray DCR-3 Nd:YAG 脉冲激光, 波长 532 nm, 脉宽 8 ns, 脉冲频率可在 0~10 Hz 间任意调节, 输出光束(直径约 10 mm)经二直径约 1 mm 的小孔形成二束相干平行光, 经一焦距为 220mm 的透镜聚焦到 C_{60} -AA LB 膜上, 在膜后面的观察屏上, 出现一空间周期分布的一维光斑阵列, 即双光束耦合产生自衍射现象。图 1(a)是样品为 50 层 C_{60} -AA LB 膜时在观察屏处拍摄的照片, 图中中间二束为入射光, 旁边的为衍射光。如果双光束作用后, 挡住任意一束入射光, 仅让一束光入射, 仍能观察到衍射输出, 如图 1(b)所示, 图中中间一束为入射光。一般地, 用光栅衍射的理论来解释, 由于样品的非线性效应, 双光

* 浙江省自然科学基金资助课题。

收稿日期:1994年3月19日; 收到修改稿日期:1994年8月1日

束作用在 C_{60} -AA LB 膜中形成了相干记录光栅，这些光栅又使入射光束产生衍射，从而出现新光束的输出。当挡住一束光后，原来记录的光栅仍然存在，则另一束光相当于一个读出光，仍能观察到衍射输出。这一实验现象说明了 C_{60} -AA LB 膜具有一种光学记录和存储特性。如果用纯花生酸 LB 膜来重复如上实验，则观察不到上述现象，说明光学存储特性主要是 C_{60} 分子的贡献。实验还发现，这种记录光栅能在 C_{60} -AA LB 膜中存在相当长时间，并能使较弱的光产生衍射。在双光束记录一个月后，仍可用 3 mW 的 He-Ne 激光束读出。

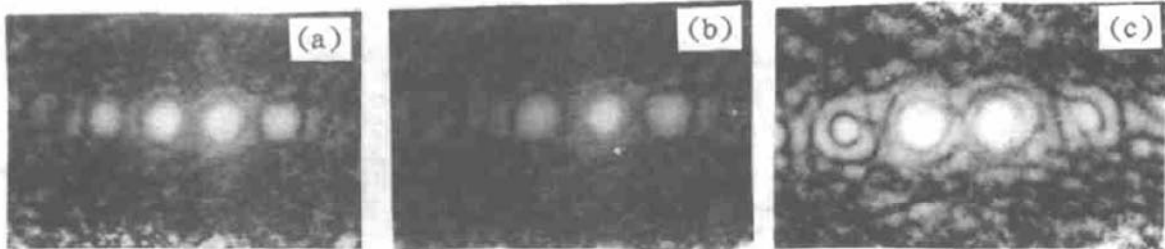


Fig. 1 photos taken from out screen

(a) high order self-diffracted waves by two-wave interaction, (b) black one of the two incident beams, (c) after a recording-erasing process, re-recording at the same point in LB film

实验研究了光栅记录和擦除特性。实验表明，在一定的输入强度下，第一组脉冲相互作用衍射输出的脉冲能量总要比以后的脉冲组作用产生的输出要小，即衍射输出随着脉冲次数的增多而增大，最后达到稳定的值。图 2 表示光栅记录过程中，在不同总入射强度 I_0 下，一级衍射输出 I_1 随入射脉冲数(相当于照射时间)的变化曲线，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衍射输出无明显的影响。图 3 表示二束光相互作用后，仅用一束光读出时，衍射输出随入射脉冲数增加而衰减或被擦除的实验曲线。实验表明，如果读出光强度较小，则读出强度随入射脉冲数增加而衰减的量很小，但当读出光强度较大时，即可在若干脉冲内使输出降至为零，即可擦除原来记录的图象(所需的脉冲数和所用的强度大小有关)。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，只是相应的衍射输出要比第一次小，而且散射噪声变大，如图 1(c)所示。

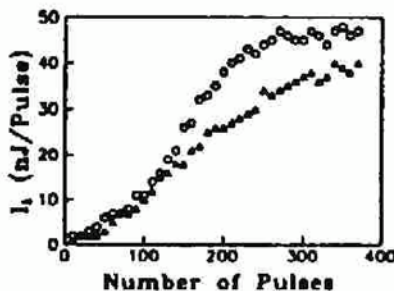


Fig. 2 Experimental curves of output of first-order diffraction wave versus number of incident pulses, "△" points for total incident intensity is $1.4 \mu\text{J}/\text{pulse}$, "○" points for $1.8 \mu\text{J}/\text{pulse}$

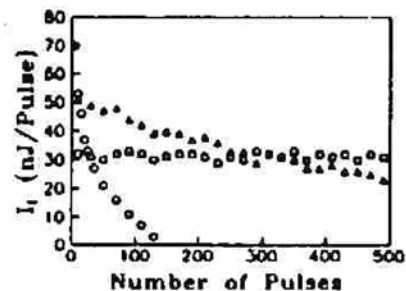


Fig. 3 Output of first-order diffraction wave versus the number of incident pulse successively in the erasing process of gratings in the LB film, "□" points for pulse intensity is $0.7 \mu\text{J}/\text{pulse}$, "△" points for $1.0 \mu\text{J}/\text{pulse}$ and "○" points for $1.3 \mu\text{J}/\text{pulse}$

3 讨 论

双光束耦合形成相干光栅的非线性过程原因可能是多种的。一种可能是热致光栅效应,但在本实验中,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^[5],而实验采用的激光脉冲间隔为 1 s(重复频率 1 Hz),所以在第二组脉冲到来之前,前面一组脉冲相互作用产生的热光栅已经消失,即不会出现图 2 所示的非线性输出随入射脉冲数增加而增大的现象。第二种可能是由于 532 nm 激光正好处于 C₆₀ 分子的单重态和三重态的吸收带内^[6],对应的是能级的跃迁。但从 C₆₀-AA LB 膜中累积效应的特征时间来看,则不可能是一种纯粹的电子效应。

文献[7]报道了花菁-花生酸复合 LB 膜中的光存储效应,认为光致 H-聚体、单体之间的转化是这种光学记录效应的主要原因。为此,研究了 C₆₀ 苯溶液和 C₆₀-AA LB 膜的紫外-可见光吸收谱,发现类似于文献[7]报道的现象。

图 4 是 C₆₀ 和花生酸混合物的苯溶液(即为 C₆₀-AA LB 膜的成膜液, C₆₀ 和花生酸的摩尔比为 1 : 4.2, 浓度 2.8 mM)的吸收谱,它和 C₆₀ 苯溶液的吸收谱一致,对应的吸收峰为 279 nm 和 334 nm,是 C₆₀ 分子的特征值。在苯溶液中, C₆₀ 分子之间的作用是弱相互作用, C₆₀ 分子以单体形式存在。图 5 中实线为 60 层 C₆₀-AA LB 膜的吸收谱,两大吸收峰对应的波长分别蓝移至 216 nm 和 264 nm,有关研究表明^[8],吸收峰的位移是由于膜中分子之间相互作用形成聚体结构(aggregate structure),聚体中分子数越多,吸收带的位移量越大。在 LB 膜的吸收光谱中,波长为 339 nm 处存在一个肩峰,和溶液中的最大吸收波长非常接近,说明还有一些 C₆₀ 分子在 LB 膜中以单体形式存在。

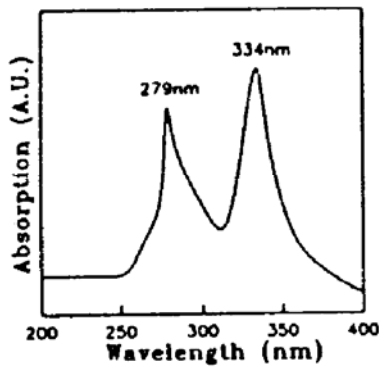


Fig. 4 Absorption spectrum of C₆₀ and arachidic acid mixture in benzene

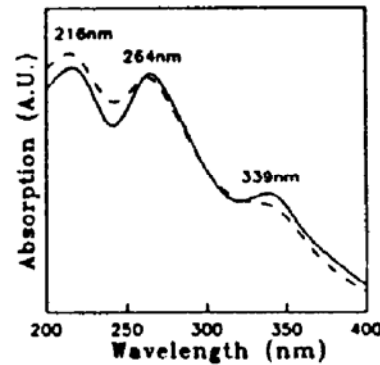


Fig. 5 Absorption spectra of C₆₀-AA LB film before (solid curve) and after (dashed curve) illuminated by a pulse laser

将 C₆₀-AA LB 膜经脉冲强度 100 KW/cm², 重复频率 10 Hz, 波长 532 nm 的脉冲激光照射 2 min 后,再测量其吸收光谱,如图 5 中虚线所示。发现被激光照射后,216 nm 的吸收峰增大,即聚体的特征峰上升,且蓝移 2 nm,而单体的特征峰下降,说明吸收光能后,单体存在的 C₆₀ 分子向聚体结构转化,且聚体中的分子数增多。

通过以上分析,作者认为 C₆₀-AA LB 膜中 C₆₀ 分子光致聚体、单体之间的转换是产生光存储效应的主要因素。C₆₀-AA LB 膜的这一特性有可能在光学存储技术中得到应用。

参 考 文 献

- [1] H. W. Kroto, A. W. Alla, S. P. Balm, C_{60} : Buckminsterfullerene. *Chem. Phys. Rev.*, 1991, 91(6): 1213~1235
- [2] M. Baumgartan, A. Gugel, L. Gherghel, EPR and optical absorption spectra of reduced buckminsterfullerene. *Adv. Mater.*, 1993, 5(6): 458~461
- [3] F. J. Aranda, D. Rao, J. F. Roach *et al.*, Third-order nonlinear optical interactions of C_{60} and C_{70} . *J. Appl. Phys.*, 1993, 73(11): 7949~7951
- [4] R. R. Hung, J. J. Grabowski, A precise determination of the triplet energy of C_{60} by photoacoustic calorimetry. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95(16): 6073~6075
- [5] 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
- [6] J. W. Arbogast, A. P. Darmany, C. S. Foote *et al.*, Photophysical properties of C_{60} . *J. Phys. Chem.*, 1991, 95(1): 12~19
- [7] 杜卫冲, 廖常俊, 谭石慈, 染料 LB 膜吸收光谱和光学存储效应的研究. *光学学报*, 1993, 13(4): 299~304
- [8] V. Czikkely, H. D. Forsterling, Light absorption and structure of aggregates of dye molecules. *Chem. Phys. Lett.*, 1970, 6(1): 11~13

Optical Storage Effects in Fullerene LB Films

Zhang Xianmin Ye Xianfeng Chen Kangsheng

(Department of Information & Electronics Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310008)

(Received 19 March 1994; revised 1 August 1994)

Abstract Invertible optical recording effect in C_{60} arachidic acid (C_{60} -AA) complex Langmuir-Blodgett films as observed. The main mechanism of the effect in the film is the light induced transformation between aggregate and monomer structures of C_{60} molecules.

Key words C_{60} , LB film, optical storage