

偶氮化合物中级联作用引起的高阶多波混频的研究*

车彦龙 杨延强 杨启光 费浩生 魏振乾 韩 力 孙桂娟

(吉林大学物理系, 长春 130023)

单训英 刘举正

(东南大学化学系, 南京 210018)

孔祥贵

(中国科学院激发态物理开放实验室, 长春 130021)

摘 要 用三维简并四波混频的实验装置, 在偶氮化合物中观察到了多波混频效应。在接收屏上, 除了三个泵浦光斑, 还观察到了由于多波耦合产生的另外 14 个排列整齐的信号光斑, 这个现象可望被广泛用到光计算、信息处理和光互连中。

关键词 多波耦合, 偶氮染料, 三维简并四波混频。

1 引 言

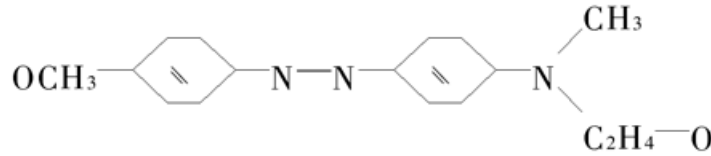
近年来, 随着对光存储材料的重视, 人们把目光越来越多地投向有机非线性材料, 此类材料的研究已成为当前的重要课题之一^[1~5]。具有推拉电子基团的偶氮化合物由于其特殊的性质引起了人们的关注^[1~3, 5]。本文报道选用碳氢长链作为推电子基团、用具有强电负性的甲氧基作为拉电子基团、用重氮偶合法合成的一种新偶氮染料。三维简并四波混频实验显示其具有巨大的光学三阶非线性效应。其非线性机制包括电子极化、分子取向以及热效应, 其中分子取向效应对 $\chi^{(3)}$ 作用是主要的。在非线性光学的研究中, 通常采用平面简并四波混频 (DFWM) 结构, 作为一种非常有效的手段来测量介质的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ ^[3, 5]。三维四波混频与平面简并四波混频相比, 它可以分离位相共轭信号光, 给出在三维空间的实验结果。但是, 在以往的实验中, 由于样品的三阶非线性较小, 需要高功率的脉冲激光器, 因而较少被采用。作者合成的偶氮掺杂薄膜, 有较大的 $\chi^{(3)}$, 可在低功率下实现三维简并四波混频, 观察到了高阶多波混频现象, 并用光放大的多波混频理论对实验结果进行了初步的理论分析。

2 实验描述

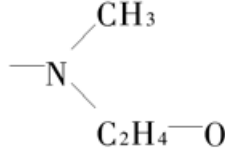
实验中所采用是偶氮染料掺杂薄膜。其染料分子的结构为:

* 国家科委 863 高科技项目及国家自然科学基金资助课题。

收稿日期: 1995 年 10 月 12 日; 收到修改稿日期: 1996 年 11 月 11 日



这种分子具有较强的推-拉电子基团, 其中甲氧基-OCH₃ 是拉电子基团,



是推电子基团。选用有机高分子聚合材料 PM-MA 作为基质材料, 把偶氮染料及 PMMA 溶于有机溶剂中制成饱和溶液, 然后用旋涂的方法把混合液涂到特选的平板玻璃片上, 在室温条件下置于暗处约 24 小时自然干燥。所得薄膜的厚度约为 4.4 μm。其紫外可见吸收光谱如图 1 所示。

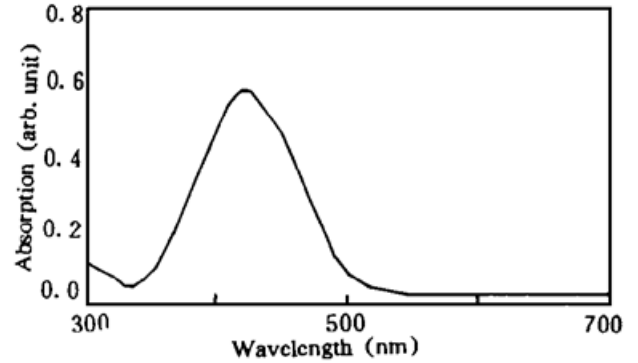
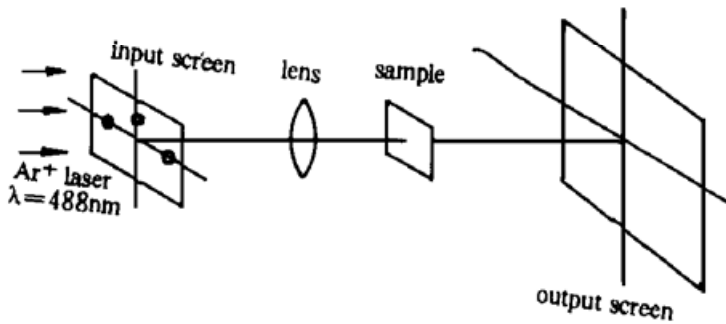


Fig. 1 UV absorption spectrum of the azobenzene compound film

用 Z 扫描技术已经测得这种偶氮染料具有负的非线性折射率 n_2 , 且非线性系数 $\chi^{(3)}$ 的量级为 10^{-2} esu。

图 2 所示为三维前向简并四波混频(3D-DFWM)实验装置图。在一个不透明的屏上开



三个针孔(直径均为 1 mm), 分别位于 x , $-x$ 和 y 轴上, 三个针孔距离光轴的距离均为 2 mm。所用的光源为 Ar⁺ 激光, 波长为 488 nm 位于偶氮染料掺杂膜的共振吸收区内, 激光的功率为 30 mW。透过屏形成的三束平行光被一个焦距为 125 mm 的透镜聚焦在样品膜上, 透过样品后信号光点用一个屏接收, 观察到除了三个入射光点外, 还有一些新的光点输出。图 3(a) 为在接收屏上拍摄的照片, 可以看出光点呈现出规则的排列。为讨论方便, 给出了一个与图 3(a) 上光相对应的光点分布图, 如图 3(b) 所示。其中 E_1 、 E_2 和 E_3 为三束入射光, 十四个新的信号光点分别记为 E_4 、 E_5 、 E_6 、

Fig. 2 The experimental arrangement of three-dimensional degenerate four wave mixing

图 3(b) 所示。其中 E_1 、 E_2 和 E_3 为三束入射光, 十四个新的信号光点分别记为 E_4 、 E_5 、 E_6 、

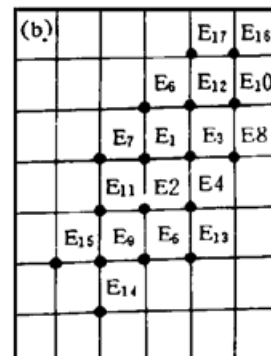
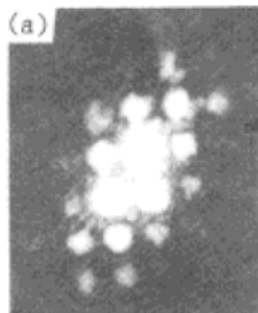


Fig. 3 (a) Photograph taken from the output screen, (b) The draft of the output orderly spots shown in the (a), E_1 , E_2 , and E_3 are three input pump beams; E_4 , E_5 , E_6 , ... E_{17} are new coming signal beams

E_7, \dots, E_{17} 。 E_4 是在通常三维简并四波混频中观察到的前向位相共轭光(FPCW), 这是一个三阶非线性效应过程, 并满足位相匹配条件。

3 实验结果与讨论

假设三个输入场的复振幅分别为 E_1 、 E_2 和 E_3 , 则在三维简并四波混频中, 满足位相匹配的共轭光 E_4 可简单表达为:

$$E_4 \propto E_1^*(z) E_2(z) E_3(z) \quad (1)$$

由于使用的样品有大的三阶非线性系数, 其共轭信号光 E_4 很强, 使得泵浦光 E_2 和 E_3 又可以再分别同 E_4 以平面前向四波混频方式进行耦合, 这样产生的新的信号光 E_{11} 和 E_{12} 可以表示为:

$$E_{11} \propto |E_2|^2 E_4^* \propto E_1 |E_2|^3 E_3^* \quad (2)$$

$$E_{12} \propto |E_3|^2 E_4^* \propto E_1 E_2^* |E_3|^3 \quad (3)$$

可以看出这两个新的光点是由于五波混频得到的。

新光点 E_{13} 则是由 E_4 与泵浦光 E_3 作用产生的, 这是一个七阶混频的过程, 这个过程可以表示为:

$$E_{13} \propto E_3^* |E_4|^2 \propto |E_1|^2 |E_2|^2 |E_3|^3 \quad (4)$$

在产生位相共轭信号 E_4 的同时, 任意两束泵浦光, E_1 和 E_2 、 E_1 和 E_3 或 E_2 和 E_3 , 两两分别通过自衍射产生位相共轭光。如: 两个写光束 E_1 和 E_2 在样品中写入一个光栅, 同时 E_1 、 E_2 又分别被此光栅衍射产生自衍射信号光 E_5 (E_6), E_5 可以表示为 $E_5 = E_1^* |E_2|^2$, 它又可与 E_4 相互作用产生新的光点 E_{14} :

$$E_{14} \propto E_4^* |E_5|^2 \propto |E_1|^3 |E_2|^5 E_3^* \quad (5)$$

另外一个自衍射光 E_9 , 是通过 E_2 和 E_3 二波耦合(TWM)产生的, 再与 E_5 进行耦合, 耦合信号 E_{15} 为:

$$E_{15} \propto E_5^* |E_9|^2 \propto E_1^* |E_2|^6 |E_3|^2 \quad (6)$$

明显可以看出这两个新的信号光点 E_{14} 和 E_{15} 是由九波混频效应所产生的。类似地可以给出另两个新的信号光点 E_{16} 和 E_{17} 的近似表达式:

$$E_{16} \propto E_8^* |E_{10}|^2 \propto E_1^* |E_2|^2 |E_3|^6 \quad (7)$$

$$E_{17} \propto E_7^* |E_6|^2 \propto |E_1|^6 |E_2|^2 |E_3|^3 \quad (8)$$

它们也是由九波混频效应所引起的。

由(2)~(8)式可以看到产生的信号光斑 $E_5 - E_{17}$ 在形式上是由于多于五个光场作用的高阶非线性光学效应。但是, 这是一种三阶非线性通过级联作用引起的高阶非线性光学效应。在非线性光学中, 必须考虑位相匹配关系, 在一些非线性介质中尤其是正的非线性介质, 测量非线性效应时位相匹配条件很难满足。但是, 按照 Khoo 等^[6, 7]的理论, 在负的非线性介质中, 位相失配可由与两波混频相关联的位相改变来补偿, 从而使信号光得到放大, 也即通过非线性介质使能量从强的泵浦光传递到弱的探测光, 则信号光又可以与泵浦光相互作用产生高阶的多波混频过程。实验中所用的样品正是负的非线性介质, 满足上述理论的要求。同时, 由于其巨大的三阶非线性系数 $\chi^{(3)}$, 使得信号光易被放大。作者通过两波耦合实验也证明了样品中这种能量传输。在两波耦合实验中, 泵浦光的光强与信号光的光强比率为 1000:1, 与

在三维前向简并四波混频实验中 E_1 和 E_4 的强度比相似, 观察到探测光约被放大 15 倍。通过以上的理论和实验的定性分析, 认为实验中观测到的新光点是泵浦光与被放大的信号光多步耦合产生的, 即通过级联作用从而产生的高阶多波混频信号, 但其本质仍是三阶非线性效应。文献[8]中, 分别在 CY-AA 混合物 LB 膜和 C_{60} -LB 膜中也观察到了多个光点的输出。作者认为其中的两个光点是由于五阶非线性效应引起的。从其实验结果和表达式上推测, 他们实验结果可能也应考虑由于三阶非线性效应通过级联效应引起的多波混频过程的影响。

多种机制对这种具有推拉电子集团的有机化合物的三阶非线性系数 $\chi^{(3)}$ 有贡献^[9]。从其分子结构中可以看到, 这种分子体系含有丰富的 π 电子结构, 因此电子极化效应将对其三阶非线性具有一定的贡献, 并且其响应时间应在小于 ps 量级^[10]。但从实验表明其响应时间大于 ms 量级; 从其吸收光谱可以看到, 在实验所用的 488 nm 的工作波段有较大的吸收, 因此热效应也将对 $\chi^{(3)}$ 有一定的贡献。但用偏振方向相互垂直的三束光进行简并四波混频实验, 可以观察到很强的相位共轭信号, 由此得到的 $\chi^{(3)}$ 取值与三束光的偏振方向相同时的取值在同一个量级, 这说明热效应的贡献不是主要的。从分子结构中可见, 分子体系中含有偶氮苯功能基团, 在光场的作用下将会产生光致顺反(trans-cis)异构, 进而产生分子取向的重新分布^[11]。作者认为这种分子取向效应对其三阶非线性的贡献是主要的。光致双折射实验结果表明, 该材料中分子的取向时间在 0.1 s, 这与简并四波混频实验中相位共轭信号的响应时间以及本文实验中的各高阶衍射信号的响应时间基本相同。以上分析表明, 该材料大的三阶非线性主要源于分子取向效应。

结 论 观察了在偶氮染料掺杂的高分子薄膜中高阶多波混频效应, 并给出基于弱光放大的定性解释, 认为实验结果的本质仍是三阶非线性效应。偶氮化合物的这种特性可望被用到光计算和光互连器件中。将在以后的文章中报道详细的理论分析和进一步的实验结果。

参 考 文 献

- [1] I. V. Tomov, B. Van Woutherghem, A. S. Dvornikov *et al.*, Degenerate four-wave mixing in azo-dye-doped polymer films. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1991, **8**(7): 1477~ 1485
- [2] Haosheng Fei, Zhenqian Wei, Qiguang Yang *et al.*, Low-power phase conjugation in push-pull azobenzene compounds. *Opt. Lett.*, 1995, **20**(14): 1518~ 1520
- [3] C. Eganmi, K. Nakagawa, H. Fujiwara, Efficient optical phase conjugation in methyl-orange-doped polyvinyl alcohol films. *Japan. J. Appl. Phys.*, 1992, **31**(9A): 2937~ 2943
- [4] G. M. Carter, Excited-state dynamics and temporally resolved nonresonant nonlinear-optical processes in polydiacetylenes. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1987, **4**(6): 1018~ 1024
- [5] Haosheng Fei, Zhenqian Wei, Pengfei Wu *et al.*, Biphoton holographic storage in methyl orange and ethyl orange dye. *Opt. Lett.*, 1994, **19**(6): 411~ 413
- [6] I. C. Khoo, T. H. Liu, Theory and experiments on multiwave-mixing-mediated probe-beam amplification. *Phys. Rev. (A)*, 1989, **39**(8): 4036~ 4044
- [7] I. C. Khoo, P. Zhou, Transient multiwave mixing in a nonlinear medium. *Phys. Rev. (A)*, 1990, **41**(3): 1544~ 1555
- [8] W. Du, X. Zhang, K. Chen *et al.*, Multiple forward phase conjugation waves by degenerate four-wave-mixing in Langmuir-Bloelgett films with boxcar geometry. *Opt. Commun.*, 1991, **86**(5): 428~ 430
- X. Zhang, X. Ye, K. Chen, Three-dimensional degenerate multiwave mixing and optical storage ef-

- fects in C₆₀ Langmuir-Blodgett films. *Opt. Commun.*, 1995, **113**(1) : 519~ 522
- [9] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, San Diego, CA, USA, Academic Press. INC, 1992, Chap. 4 : 159~ 190
- [10] P. N. Prasad, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymer*, New York, USA, John Willey & Sonss. Inc, 1991, Chap1 : 1~ 8
- [11] L. Nikolova, P. Markovsky, N. Tomova *et al.*, Optically-controlled photo-induced birefringence in photo-anisotropic materials. *J. Mod. Opt.*, 1988, **35**(11) : 1789~ 1799

The Higher-Order Multiwave Mixing Via Cascaded Effect in Azobenzene Compounds

Che Yanlong Yang Yangiang Yang Qiguang Fei Haosheng

Wei Zhenqian Sun Guijuan

(*Department of Physics, Jilin University, Changchun 130023*)

Shan Xunying Liu Juzheng

(*Department of Chemistry, South-East University, Nanjing 210018*)

Kong Xianggui

(*Laboratory of Excited State Process, The Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021*)

(Received 12 October 1995; revised 11 November 1996)

Abstract The multiwave mixing effect in the azobenzene compounds was observed by means of three dimensional degenerate four-wave-mixing geometry. Except for three pump beam spots, the symmetrical 14 spots arrayed on the output screen was observed firstly. The signal spots were thought to be induced by cascaded effect. The qualitative theoretical explanation based on multiwave mixing and weak beam amplification effect has been given. The phenomenon will be used widely in optical computing, image process and optical interconnect.

Key words multiwave coupling, AZO dye, 3D-degenerate four wave mixing.