

密度。横坐标能量以 Ry 为单位 (1Ry 等于 13.6eV)。在费米能 (图中的虚线约为 $-0.2Ry$) 以下有四个“能带”,分别和 C_2 二聚体的各能级对应,但有 Ti 的电子填入, Ti 原子内剩余 3.46 个电子 (孤立 Ti 原子有四个价电子)。Ti₈C₁₂ 的费米能级处于“导带”的谷内,因此结构很稳定。他们从计算结果得出: C_2 二聚体的和 Ti 的 d 电子云形成团簇的成键波函数。这和 C_{60} 的成键机制不同, C_{60} 中 C 原子以类似于石墨中的 sp^2 杂化轨道成键,因此 Ti₈C₁₂ 等团簇是一种新型的笼形分子。

显然 M_8C_{12} 笼形分子的探索工作将蓬勃开展下去。目前的方法还处于 C_{60} 合成的早期阶

段, M_8C_{12} 的产率很低,由此首先要在合成方法上有所突破。其次需要有提纯 M_8C_{12} 的方法,估计其难度将大于 C_{60} 的有机溶剂提纯方法,因为前者常伴随有好几种组分相近的团簇。如能获得大量 M_8C_{12} , 下一步显然将它制成薄膜以至单晶,以进一步探索其新的特性。

- [1] 张志三,物理, 20(1991),198.
- [2] 朱星,物理, 20(1991),203.
- [3] B. C. Guo et al., *Science*, 255(1992), 1411.
- [4] B.C. Guo et al., *Science*, 256(1992),515.
- [5] 王华徽、吴自勤主编,固体物理实验方法,高教出版社,(1990),141.
- [6] M. Methfessel et al., *Phys. Rev. Lett.*, 70(1993), 29.

有机和高分子光子学

彭景翠

(湖南大学应用物理系,电子材料研究所,长沙 410082)

介绍有机和高分子光子学的研究现状和发展前景。和电子学相比较,光子学有着突出的优越性,如信息载量大、速度增益高和不受外界电磁场的干扰等。由于有机物和高分子具有良好的非线性光学特性,如它们的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 可达 10^{-9} esu, 响应时间接近飞秒 (10^{-15} s) 级,使得这类物质成为制造全光学器件如混频器、调制器、开关、逻辑光路、存储器、限幅器等理想材料。最后还提出了目前光子学研究中急待解决的某些问题。

关键词 光子学,三阶非线性极化率,响应时间,全光学器件

Abstract

In this article, the status of present research and the development trend of organic matter and polymer photonics are introduced. Compared with electronics photonics has a series of advantages such as enormous information capacity, large velocity gain, being interference-free from extra electromagnetic field, and so on. Since the magnitude of their third-order nonlinear susceptibilities $\chi^{(3)}$ can be 10^{-9} esu, and that of response time approaches to femtosecond (10^{-15} s), the organic matter and polymers have become ideal candidates for developing all-optical devices, such as mixers, modulators, switches, logical optical circuits, and storage and limiter, etc. Some problems, that are needed to solve urgently at present in this field are also discussed.

Key words photonics, third-order nonlinear susceptibility, response time, all-optical device

80年代,凝聚态物理、有机化学、高分子材料科学、生物物理等学科相互结合,创立了一门

新的交叉学科——有机和高分子光子学，该学科主要从事有机物质和生物体中光子学过程的机理分析、有机光电功能材料的制备和光子学器件的研究^[1]。科学家们预言，21世纪将是光子（光电子）技术世纪。最近，日本2010年技术预测会提出的支持21世纪之100项技术中，预言有机光电子器件将在2010—2020年间进入实用化。1982年，美国空军实验室首先制定了“有机和高分子非线性光学研究计划”；欧洲共同体于1986年开始执行“联合光电子研究规划”；1989年美国国家科学基金会（NSF）组织了Kodak公司、Xerox公司和Rochester大学等11个单位成立了“光诱导电荷转移中心”，他们每年都要召开几次国际会议和工作研讨会，交流这一领域中的进展；在有关的国际学术会议上，有机及高分子材料的非线性光学特性及其光子学过程也被列为大会中心议题之一。可以说，有机和高分子光子学已成为目前很多学科的研究热点，引起人们广泛的关注。

所谓光子学就是用光子来代替电子而用于信息的采集、存贮、传输和加工，它在目前和未来的信息及图像处理等高新技术领域中具有巨大的应用潜力^[2]。当代计算机和信息处理技术是基于半导体电子学，研制新型的超大规模集成电路，可以加快计算速度和增加信息贮量。这样做在近期内是有效的，但从长远看受到限制：电子学电路不能在同一点相交，空间不兼容，限制了密集度的提高；此外，集成电路的平面结构形式只适用于串列处理，不便于进行三维的并列处理。要在信息存贮和数据处理上取得突破性进展，必须发展三维并列处理结构。它便于非定址的联想记忆（associative memory），可使信息贮存密度提高四个数量级，这对实现人工智能十分重要。

与“电子学”相比较，“光子学”有着突出的优越性：首先是信息载量大，因为光波比无线电波和微波的频率高很多，光的焦点的尺寸反比于其波长，经二次谐波所产生的新的倍频激光可使光盘存贮信息的容量大幅度增加；第二，速度增益高是光子学的突出优点，如电子开关

的响应时间最短的是 10^{-7} — 10^{-9} s，而光子开关的响应时间可达飞秒级；第三，光子过程一般不受电磁场的干扰，而且光场之间彼此相互作用很弱，不会引起传递过程中的信号相互干扰，这就为光子学器件在诸如三维互连、神经网络等方面的应用开拓了光明的前景^[3]。

要使“光子学”成为现实，关键在于研制出全光学器件（all-optical device），这需要光学非线性特强而响应速度极快的材料。早在30年前，人们就曾提出过“光子学”的设想，但因找不到合乎要求的材料而无法深入下去。近十多年来人们发现，反式聚乙炔[trans-(CH)_x]、聚噻吩（polythiophene, PT）和聚丁二炔（polydiacetylene, PDA）等具有很大的光学非线性极化率，其三阶光学非线性系数 $\chi^{(3)}$ 可达 10^{-9} esu，比目前使用的无机半导体非线性光学材料如Ge, GaAs等的 $\chi^{(3)}$ 高一至两个数量级，响应时间可达0.1 ps，也约提高一个数量级^[4]；光学活性有机基团的单体二阶非线性极化率比无机材料大两个量级以上，还观察到有机电荷转移大分子在光诱导下有多种光电子功能。上述优异特性可以随其主链和侧链的变化而变化。

用有机物质特别是高分子材料作为光子学材料具有一系列的优点：有机分子和高分子材料的原料来源广泛，可通过分子设计，根据需要合成和剪裁，制备出特定功能的“光子学”材料。对于目前使用的无机半导体非线性光学材料，重要的非线性效应是共振的，这导致吸收和热耗，共振激发态的寿命较长，因而响应时间也较长。有机材料的光学非线性可发生在非共振区，吸收小、热耗小，响应时间极短，仅决定于光脉冲宽度，可达到飞秒量级^[5]。高分子材料的光学损伤域值对皮秒脉冲可大于 $10\text{GW}/\text{cm}^2$ ，这比半导体量子阱器件高几个量级。有机材料的介电常数比无机半导体材料小得多，它的低RC时间常数可获得大的带宽（高于 10GHz ），在光频下工作也明显增加了光子器件的带宽；同时，有机材料的介电常数在低频和高频区域相差不大，可大大改进位相匹配。

有机和高分子光子学是建立在有机和高分子材料的非线性光学特性的基础之上的。近年来,一系列新的光学非线性特性的发现,丰富了光子学的研究内容,为一系列高新技术的建立奠定了基础。例如,使用光盘作为存贮器代替超大规模存贮器,不仅使信息存贮容量大大增加,也可大大缩短存取时间。实验发现:某些顺、反异构分子,在特定波长的光波作用下,它可以由分子的反式结构转变为顺式结构,并可以通过另一波长的光或加热使其由顺式返回反式,以达到光信息的存贮。已经证明,对某些分子可以在低功率下进行光学信息实时存贮,且易于抹除和写入^[6]。最近发现,某些生物有机分子在光学长波段具有光致顺、反异构的存贮特性^[7]。60年代发现的有机材料的非线性吸收,早已引起人们的重视。人们注意到介质在强光作用下,吸收系数随入射光强的增加而维持不变的饱和吸收现象,这是在激光脉冲压缩、光开关等方面非常有用的非线性光学现象。80年代末发现的与上述现象相反的所谓反饱和吸收现象更引起人们的重视。它表明,在某些有机材料中随着入射光强的增加,透射率逐渐变小,最终达到一饱和值,预期这种现象可以用于光学限幅器,它在激光防护和光计算机等领域有重要的应用。有机材料的反饱和吸收现象一般认为是由于分子激发态的吸收引起的,当分子激发态的吸收截面大于基态吸收截面时,可能出现反饱和吸收现象。但人们对其详细的光物理过程了解得不甚清楚,例如单态和三重态吸收间的关系,分子交叉弛豫过程和双光子吸收对反饱和吸收的影响,反饱和吸收与非线性折射的关系等。对这些材料的光物理过程的了解,有关物理参量的测定等,对合成和利用这类非线性光学材料有着重要的意义。

光折变效应 (photorefractive effect) 在无机半导体中已发现了近 20 年,由于它在光存贮、光信息处理、相位共轭、光互连等光电子技术中的利用,受到人们重视。但是,无机光折变晶体(如 BaTiO_3 , $\text{SrBa}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 等)在制备和加工等方面十分困难,且非线性光学响应速度较

慢(毫秒级)。最近,人们转向研究高分子材料的光折变效应,已获得成功^[8]。这种高分子光折变材料是在具有电光特性的高分子材料中掺入某种生色团化合物和光导材料而组成,在光场作用下,生色团分子产生的电子、空穴由光导体输运至不同位置,形成一内部场,内部场作用于具有电光特性的分子上而产生折射率变化。目前对这种高分子材料光折变的物理过程,例如电荷在材料中的输运及陷落过程,具有电光特性的高分子、生色团分子以及光导体材料相互间的关系仍不清楚。而且,此材料的感应光栅的衍射效率也较低。显然,研究高分子光折射材料中的光物理过程,寻找合适的组成光折变材料各组成分子(具有电光效应的高分子、生色团分子及光导分子等)以及相互组成关系等是发展这类新型功能材料的关键。

在光的传播过程中,不可避免地要引起光的畸变,而近年来发展起来的高分子光学相位共轭技术则是光束传播过程中补偿光束畸变的有效手段。此外,生物有机分子材料因其独特的光敏特性,近年来引起人们的关注,其中最具有代表性的细菌视紫质 (BR, bacteriorhodopsin) 分子,可望在光开关、光记录、光电转换等光子学器件及光电器件中得到应用^[9]。

总之,利用各种非线性光学现象,人们就可以构成诸如混频、调制、开关、逻辑、存贮和限制器等一系列光学器件。如光双稳态将构成光开关及光学逻辑单元器件的基础,而这恰恰是光计算机和光通信的基础。

有机和高分子的非线性光学特性普遍认为来源于共轭非局域 π 电子。但是,实际上在光激发下这类化合物中的光子过程是很复杂的,它可以出现自由激子、自陷激子、孤子、极化子和双极化子等多种物理过程。它们对三阶非线性光学过程均有贡献。由于其光物理和光子学过程的复杂,而且往往相互交叉,目前对这类材料的三阶极化率的量子化学计算与实验结果符合得不好,存在一系列的基础研究课题急待解决。首要的是对光与物质的相互作用要有更新的认识,要发展相应的理论模型和计算方法,进

行瞬态非线性光学及光谱的实验研究,区分在激发下各光子学过程。

就目前而言,要使有机和高分子光子学向实用化的方向迈进,首先必须在下述几个问题的研究上取得明显进展:

第一,研究有机共轭高分子化合物在光激发下的电子、空穴的超快速运输、弛豫及复合过程,考察由此而在化合物中形成的孤子、激子和极化子的产生、复合以及对三阶非线性极化率的贡献。根据多光子过程和电子关联理论确定有机和高分子的光学非线性的强度和频谱分布,同时用四波混频的方法进行验证。建立瞬态激光光谱实验装置,研究有机和高分子在瞬态激发下的吸收及荧光光谱,以探讨光激发下形成孤子、激子等的瞬态过程与非线性极化率的关系。用多声子理论研究光学非线性的瞬态动力学过程,研究有机和高分子超快时间响应特性与分子结构的内在联系,建立和实验符合的理论模型,积累必要的数据和参数,以指导分子设计。

第二,为朝实用化的分子存储器方向发展,在理论和实验上,要通过光谱烧孔和低温条件下吸收和发射光谱来研究高分子中的掺杂和光致电荷转移及光异构化的关系。在材料上,要合成若干类光致异构化合物,如合成偶氮类化合物和有机生物分子细菌视紫质(BR)分子,研究在光场作用下光致异构的光物理过程和图像实时存贮特性,研究偶氮类化合物侧链对光致顺反异构的影响,采用激光感应光栅和四波混

频技术考察上述材料的图像实时存贮效果。采用偏振激光瞬态吸收方法研究材料在不同波长和偏振组态下分子取向及顺反异构变化的物理机制及弛豫过程,为与半导体激光匹配,要特别注意研究适合于长波的光致异构材料。

第三,根据实验和理论研究所建立的模型和有关参数,进行分子设计、探索和发展新的合成和分子组装技术,以制备出一批可供实用的光学非线性有机和高分子材料。例如,根据A- π -D(受主- π 电子-施主)型、离域大的 π 键型等比较成熟的方法进行设计,以光谱表征为基本手段,不断检验和完善分子设计方案。人们不断改善LB膜、极化膜、不同厚度的超薄光学膜和光波导的制备,探索消除有机和高分子材料易氧化和不稳定等缺陷的方法,以求制备出一批可供实用的光学非线性有机和高分子材料。

- [1] J. Messier et al, *Organic Molecules for Nonlinear Optics and Photonics*, Kluwer Academic, Netherlands, (1991), 386.
- [2] Paras N. Prasad and David J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, John Wiley & Sons Inc., New York, (1991), 147.
- [3] Paras N. Prasad, *Polymer*, **32-10**(1991), 1746.
- [4] T. Kobayashi and M. Yoshijawa, *J. Opt. Soc. Am. B*, **7-8** (1990), 1558.
- [5] W.S. Fann et al, *Phys. Rev. Lett.*, **62-11**(1989), 1492.
- [6] A.G. Chen and D. J. Brady, *Opt. Lett.*, **17-2** (1992), 441.
- [7] Z. Chen and A. Lewis, *Appl. Opt.*, **31-3**(1992), 1428.
- [8] S. Ducharme et al, *Phys. Rev. Lett.*, **66-12** (1991), 1846.
- [9] Tsutomu Miyasata et al, *Science*, **255** (1992), 342.

1994年第6期《物理》内容预告

知识和进展

微小光学研究现状(刘德森);
环太平洋光纤通信进展(吴德明等);
创T_c新纪录的汞系氧化物超导体(王劲松等);
金属磁性多层膜的新颖特性——巨磁电阻效应(阎明朗等);
谈谈浸润相变(宋岩)。

物理学和经济建设

具有广泛应用前景的液滴束流技术(钱绍圣等);
光钳及其在生物学中的应用(田兆斌等)。

实验技术

电子能量损失谱学及其在材料科学中的应用(王永瑞等);
慢正电子束技术在固体表面与界面研究中的应用(胡勇等)。

讲座

磁学的最新进展(李国栋)。

物理学史和物理学家

1953年新当选的中国科学院院士介绍(I)(唐廷友);
诺贝尔物理奖获得者瓦尔特·博特在原子核领域中的开拓性贡献(宋世榕)。