

偶氮苯衍生物掺杂 PMMA 薄膜的非共振三阶非线性研究*

鲍信先¹ 郑树梓² 李淳飞¹

(¹ 哈尔滨工业大学应用物理系 哈尔滨 150001; ² 吉林大学物理系 长春 130023)

摘要 研究了施受体型偶氮苯衍生物掺杂聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)薄膜的非共振三阶非线性,比较分子结构与材料的三阶非线性关系,得知越大的三阶非线性对应分子内越强的给受电子能力,在苯环上接上一个侧链基团可以增加分子的偶极矩,即增加了材料的三阶非线性。研究结果证明,材料三阶非线性主要源于光致顺反异构过程中偶氮分子的重新取向。

关键词 施受体型偶氮苯衍生物,非共振三阶非线性,PMMA 薄膜

1 引 言

有机光敏材料以其廉价、易加工和实时记录性能、快速响应时间、宽频带和大非线性系数等成为光学信息存储应用中有希望的竞争者,在两个苯环中带有偶氮双键特征的偶氮苯衍生物是一类重要的光敏有机材料^[1]。这些偶氮苯衍生物掺杂在刚性基质中,如甲基橙掺杂聚乙烯醇、分散红和甲基红掺杂聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等^[1~4],由于它们的非线性主要源于偶氮苯衍生物具有顺式和反式两种异构体,在一束共振光照射下,反式异构体分子吸收光子,被激发到单重激发态,经过无辐射跃迁,弛豫到三重激发态,在三重激发态上的大部分分子将沿着偶氮键实现可反转的顺反异构,顺式结构的异构体在室温下不稳定,在暗处将热弛豫回到反式结构,在这个光致异构循环过程中,具有各向异性结构的染料分子将被偏振光重新取向而产生各向异性吸收和折射,用于偏振全息存储等各种应用中^[4]。以前的研究工作集中在偶氮苯衍生物的共振吸收区是因为可以获得较高的衍射效率和较大的三阶非线性^[5],但是共振吸收也带来一些缺点,如损伤阈值低、热效应和窄带等,它们不利于材料的各种应用。本文研究了施受体型偶氮苯衍生物掺杂 PMMA 薄膜的三阶非线性与结构和入射光偏振态的关系及其机制。

2 实 验

施受体型偶氮苯衍生物是通过带有电子施体替代基团的苯环与电子受体替代基团的苯胺进行重氮偶合反应合成的,然后把它们掺杂在 PMMA 基质中,样品的厚度在 0.1~2.0 mm 之

* 黑龙江省自然科学基金资助项目。

间。它们的分子式和吸收光谱见图 1, 其中所有偶氮苯衍生物都有相同的电子受体基团($-\text{NO}_2$), 但是施体基团不同。所有样品的吸收峰大约在 500 nm 处, 样品吸收的尾部是在氦氖激光的波长 633 nm 处。不同的电子施体基团的偶氮苯衍生物具有不同的给电子能力和分子偶极矩, 在相同分子含量的情况下, 本文研究了材料的三阶非线性与分子结构的依赖关系。

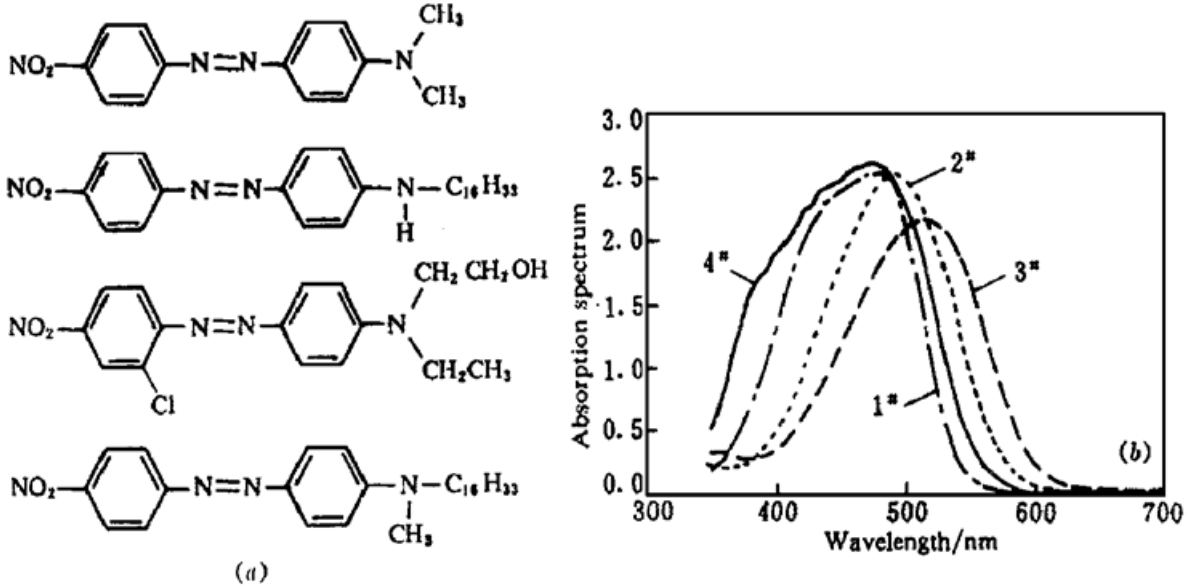


图 1 施受体型偶氮苯衍生物的分子式和吸收光谱

Fig. 1 Molecular formulas and absorption spectra of acceptor-donor azobenzene derivatives

简并四波混频实验光路见图 2, 氦氖激光作为光源被分成三束, 即两束等光强对向传输的泵浦光 (I_1, I_2) 和一束探测光 I_3 。偶氮苯/PMMA 薄膜同时由三束入射光照射, 产生的光学位相共轭 (OPC) 信号沿着探测光的反向传播。三束入射光的光程都在激光的相干长度以内, 前向泵浦光与探测光的夹角为 8° , 使用半波片调整探测光的偏振方向平行或垂直于泵浦光的偏振方向, 使用四分之一波片, 用来将线偏振光变成圆偏振光。泵浦光和探测光的直径约 2 mm, 机械斩波器把连续光变成脉冲光, OPC 信号通过光电倍增管接收, 经过锁相放大器耦合输入计算机, 进行实时记录。

在光强为 $0.1 \sim 3.5 \text{ W/cm}^2$ 范围内, 测量了样品透射率与光强的关系并且计算了样品的吸收系数。观察到随着光强的增加, 样品的透射率没有变化, 所有样品在 633 nm 波长处吸收很弱, 透射率在 80% 左右, 1 号, 2 号, 3 号和 4 号样品的吸收系数分别为 2.050 cm^{-1} , 1.957 cm^{-1} , 23.56 cm^{-1} , 1.977 cm^{-1} , 由于样品在 633 nm 处吸收很弱, 在四波混频过程中可以忽略热致光栅。

使用非共振吸收的氦氖激光进行简并四波混频实验, 在施受体型偶氮苯衍生物掺杂 PMMA 薄膜中完成了实时全息记录, 2 号样品的 OPC 反射率对泵浦光强的关系见图 3, 信号值与

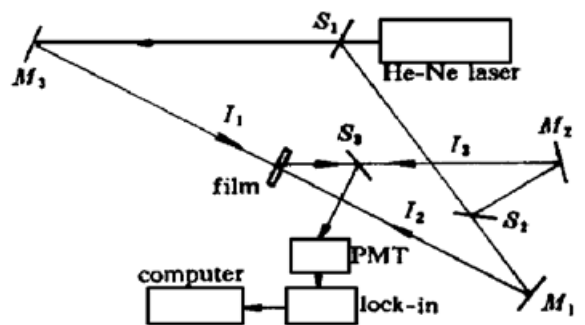


图 2 简并四波混频实验装置

光束 1 和 2 为两束对向传输的泵浦光, 光束 3 为探测光, PMT 为光电倍增管, M 和 S 分别为全反射镜和分束片

Fig. 2 Degenerate four-wave mixing set-up beams 1 and 2 are two counterpropagation pump beams, beam 3 is the probe beam, PMT is a photoamplifier tube, M and S denote the total reflection mirror and the beam splitter respectively

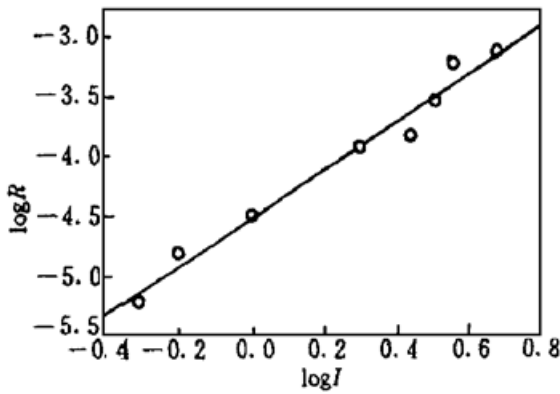


图3 OPC反射率对泵浦光强的关系
Fig. 3 OPC reflectivity versus pump beam intensity

光强的依赖关系的拟合曲线的斜率近似为 2, 证明 OPC 信号是由材料的三阶非线性过程产生的。由于材料在 633 nm 处弱吸收, 随着光强的增加, OPC 信号没有出现饱和。

材料的三阶非线性系数由下面的公式给出^[6,7]

$$\chi^{(3)} = \frac{2n^2 c^2 \epsilon_0}{3\omega L (I_1 I_2)^{1/2}} R^{1/2} \quad (1)$$

$$L = [2L_0 / (\alpha L_0 + 2)] \exp(-\alpha L_0 / 2) \quad (2)$$

其中 L 为薄膜与光束的有效相互作用长度, L_0 为薄膜的厚度, R 为 OPC 反射率, I_1 和 I_2 为泵浦光强, ω 为氦氛激光的频率, $n = 1.5$ 为样品薄膜的折射率, ϵ_0 为真空介电常数。计算出样品的非共振三阶非线性系数, 见表 1, 发现所有材料在低光强下都显示出相当大的三阶非线性系数, 3 号样品的三阶非线性系数

最大达到 10^{-3} esu 量级。

表 1 比较四种偶氮苯衍生物掺杂 PMMA 薄膜的 OPC 反射率和三阶非线性系数

Table 1 Comparison of OPC reflectivity and third-order nonlinear susceptibility of four kinds of AD azobenzene derivatives doped PMMA films

#	L_0 / mm	αL	α / cm^{-1}	OPC/ 10^{-3}	$\chi^{(3)} / 10^{-4}$ esu
1	1.08	0.22144	2.050	0.838	6.084
2	1.19	0.23284	1.957	4.66	5.013
3	0.10	0.2356	23.56	0.029	12.424
4	1.54	0.30451	1.977	0.017	0.354

L_0 , R and $\chi^{(3)}$ are thickness of films, OPC reflectivity and third-order nonlinear susceptibility respectively.

通过比较样品的非共振三阶非线性系数, 得到较大的三阶非线性系数对应于偶氮苯衍生物分子较大的给受电子能力。在实验中, 四种样品具有相同的电子受体基团, 但是电子施体基团不同, 它们分别是 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{NH}-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$, $-\text{NC}_2\text{H}_5-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 和 $-\text{NCH}_3-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ 。据我们所知, 1 号样品的电子施体基团具有最强的给电子能力, 按照偶氮苯分子的给电子能力大小, 它们依次是 1 号, 2 号和 4 号(除了 3 号样品)。比较样品的给受电子能力与三阶非线性系数之间的关系, 可以得到越大的三阶非线性系数对应偶氮苯分子中越强的电子给受能力, 在 1 号、2 号和 4 号样品中, 由于 1 号样品具有最强的给电子能力, 所以它的三阶非线性系数最大, 按照给受电子能力的顺序, 依次是 2 号和 4 号样品。

3 号样品的分子结构与其它三个样品不一样, 它在苯环上接了一个侧链基团(Cl), 因此增加了 3 号样品的分子偶极矩, 所以 3 号样品在四种偶氮苯衍生物中具有最强的偶极矩, 即具有最大的三阶非线性系数。总之, 样品的三阶非线性正比于分子内电子施受能力, 此外, 在苯环上联接侧链基团可以增加分子的偶极矩和材料的三阶非线性。

为了研究偶氮苯衍生物掺杂 PMMA 薄膜的非共振三阶非线性机制和偏振性能, 用二分之一波片和四分之一波片调整三束入射光的偏振方向, 对于不同的偏振光入射, 样品的 OPC 信号显示出强烈的偏振敏感性。在不同偏振态入射光情况下, 观测了 OPC 信号的偏振态, 并且

计算了 OPC 反射率。2 号样品的实验结果见表 2, 其中当探测光的偏振态与泵浦光的偏振态垂直时, OPC 反射率最大; 三束入射光的偏振态平行时, OPC 信号值居中; 三束入射光为圆偏振时, OPC 信号值最小。

表 2 OPC 反射率对不同偏振入射光的关系

(\parallel , \perp 和 \circ 分别表示 p , s 和圆偏振光)

Table 2 OPC reflectivity versus different polarization incident beams

(\parallel , \perp and \circ denote the p , s and circular polarization, respectively)

Forward	Backward	Probe	OPC	$R / 10^{-4}$
\parallel	\parallel	\parallel	\parallel	4.66
\parallel	\parallel	\perp	\perp	10.28
\parallel	\perp	\parallel	\perp	2.49
\circ	\circ	\circ	\circ	0.54

当探测光的偏振态与泵浦光的偏振态垂直时, 不会产生密度光栅, 但是在样品中由于光致各向异性而写入一个双折射光栅。OPC 光的偏振态相对于读出光的偏振态发生偏转, 特别是, 光栅象一个二分之一波片, 使得 OPC 信号的偏振态与读出光的偏振态垂直^[3]。

当前向泵浦光与探测光的偏振态平行时, 将形成一个由长寿命的三重激发态粒子数和顺反异构体构成的密度光栅。当读出光的偏振态与泵浦光的偏振态平行或垂直时, OPC 信号的偏振态都与读出光的偏振态相同。但是读出光的偏振态不同时, OPC 反射率不同, 在读出光光强相同的情况下, 平行偏振态时, OPC 反射率大于垂直偏振态下的共轭反射率^[8]。

当探测光和前向泵浦光具有相同的圆偏振时, 在各向异性的全息介质中, 仅形成一个标量全息光栅, 因为在这种情况下不能在样品中产生各向异性, OPC 信号的偏振态总是与读出光的偏振态相同^[8]。

由于施受体型偶氮苯衍生物分子具有强烈的各向异性特性, 源于偶氮顺式和反式异构体光致异构过程的光致变色和光致双折射将在施受体型偶氮苯衍生物掺杂 PMMA 薄膜中产生各向异性折射和吸收。本文的实验是在偶氮苯衍生物的吸收带尾部进行的, 光致变色远小于光致双折射对于光栅的衍射效率和样品的三阶非线性的贡献。顺反异构体密度光栅的衍射效率要小于光致材料的各向异性产生的取向光栅的衍射效率。对于两束具有相同圆偏振的写入光情况, 在光波的相干区域内, 不能产生光致各向异性, OPC 信号的大小与偏振态无关, 所以在这种情况下, OPC 反射率最小。在所有上述光栅的形成过程中, 由于样品在 633 nm 处吸收很弱, 没有热致光栅形成。

3 结 论

研究证明偶氮苯衍生物掺杂 PMMA 薄膜材料在弱吸收和低功率情况下, 具有相当大的非共振三阶非线性, 这主要来源于光致顺反异构过程中偶氮苯生色团重新取向引起的双折射, 三阶非线性系数最大达到 10^{-3} esu 量级。比较分子结构与材料的三阶非线性之间的关系, 得到越大的三阶非线性对应分子内越强的给受电子能力, 在苯环上接上一个侧链基团可以增加分子的偶极矩, 即增加了材料的三阶非线性。这些材料在实时全息存储中显示出强烈的偏振敏感性, 可以用于干涉计量和图形校正等实时图像处理中。

参 考 文 献

- 1 T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova. Polarization holography. 1: A new high efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence. *Appl. Opt.*, 1984, **23**(23): 4309~ 4312
- 2 T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova. Polarization holography. 2: Polarization holographic gratings in photoanisotropic materials with and without intrinsic birefringence. *Appl. Opt.*, 1984, **23**(24): 4588~ 4591
- 3 I. V. Tomov, B. VanWanterghem, A. S. Dvornikov *et al.*. Degenerate four-wave mixing in azo-dye-doped polymer films. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1991, **8**: 1477~ 1482
- 4 Z. Sekkat, M. Dumont. Polarization effects in photoisomerization of azo dyes in polymeric films. *Appl. Phys. B*, 1991, **53**(2): 121~ 123
- 5 P. B. Moosad, T. M. Abdul Rasheed, V. P. N. Nampoore. Optical phase conjugation in dyes embedded in polymer films. *Opt. Eng.*, 1990, **29**(1): 47~ 51
- 6 Fei Haosheng, Zhao Jialong, Han Li *et al.*. Measurement of third-order susceptibility of an absorption medium. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1990, **17**(9): 772~ 775 (in Chinese)
- 7 Haosheng Fei, Zhenqian Wei, Qiguang Yang *et al.*. Low-power phase conjugation in push-pull azobenzene compounds. *Opt. Lett.*, 1995, **20**(14): 1518~ 1520
- 8 Tizhi Huang, Kelvin H. Wagner. Diffraction analysis of photoanisotropic holography: an anisotropic saturation model. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1996, **13**(2): 282~ 299

Nonresonant Third-order Nonlinearity in Azobenzene Derivatives Doped PMMA Films

Bao Xinxian¹ Zheng Shuzhi² Li Chunfei¹

$\left[\begin{array}{l} {}^1\textit{Department of Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001} \\ {}^2\textit{Department of Physics, Jilin University, Changchun 130023} \end{array} \right]$

Abstract The experimental results for the nonresonant third-order nonlinearity of the polymer films doped with acceptor-donor azobenzene derivatives are reported. Comparison of both third-order nonlinearity of the samples and the molecular structure of azobenzene derivatives are performed. It is found that a larger third-order nonlinearity corresponds to a stronger acceptor-and donor-electron capability in the molecules, and attaching the side-group to the benzene ring may increase the molecular dipole moment, hence the third-order nonlinear susceptibility. It is demonstrated that third-order nonlinearity of the samples is produced mainly from molecular reorientation of photoinduced cis-trans isomerization.

Key words acceptor-donor azobenzene derivatives, nonresonant third-order nonlinearity, PMMA films