

文章编号: 0258-7025(2002)12-1105-05

螺吡喃 6-nitroBIPS 掺杂聚苯乙烯膜的全光调制特性研究

黄金荣, 沈 宏, 刘建华

(复旦大学光科学与工程系, 上海 200433)

摘要 测量了螺吡喃 1,3,3'-trimethylindolinone-6-nitrospirobenzopyran(6-nitroBIPS) 掺杂聚苯乙烯薄膜在紫外光抽运前后的吸收光谱, 利用其吸收光谱的显著改变, 对 590 nm 探测光的全光调制特性进行了研究。对调制随染料掺杂浓度和紫外光激发能量的依赖性进行了测量, 理论模拟得出其光化学反应量子效率为 0.24 和螺吡喃光化学产物光半花菁在 590 nm 处的摩尔吸收系数为 $2.0 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。被调制信号的前沿和后沿时间常数分别约为 131 ns 和 18 μs 。

关键词 螺吡喃, 光致变色, 吸收光谱, 全光调制

中图分类号 O 433.5⁺1 文献标识码 A

Properties of All-optical Modulation with Spirobenzopyran 6-nitroBIPS Doped Polystyrene Film

HUANG Jin-rong, SHEN Hong, LIU Jian-hua

(Department of Optical Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract The absorption spectra of spirobenzopyran 6-nitroBIPS doped polystyrene thin film with and without UV irradiation were measured. All-optical modulation of 590 nm probe light utilizing the alteration of the absorption of the thin film was studied. The dependence of the optical modulation on the concentration of the dye doped and the intensity of the excitation UV light was also studied. The photochemical quantum yield is 0.24 and the molar absorption coefficient at 590 nm of the photoproduct is $2.0 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ according to the theoretical fitting. The time constants of the front line and the after-edge of the modulated light signal were about 131 ns and 18 μs , respectively.

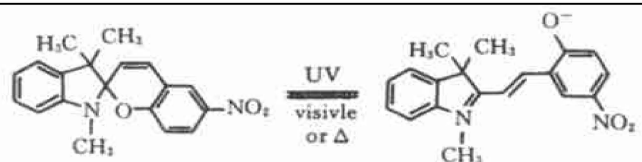
Key words spirobenzopyran, photochromism, absorption spectra, all-optical modulation

1 引 言

全光开关和全光调制由于其在光通信、光计算和全光数据处理等领域的应用前景, 越来越受到人们的重视。有机功能材料由于其易于剪裁和链接各种功能团, 便于对材料进行改性, 逐渐成为当前研究全光效应的重要材料。光致变色染料是一种重要的有机功能材料, 它们在一定波长范围的光辐照下, 分子结构和形态会发生可逆的变化, 从而引起材料的光学性质发生改变^[1]。人们已经在这种染料掺杂的聚

合物中分别演示了全光调制和全光开关效应^[2~8]。

在这些染料中, 螺吡喃具有较强的光敏性^[1]。它在紫外光照下发生开环反应, 转变为不稳定的光半花菁, 同时其长波吸收峰由紫外区红移到可见光区, 在可见光区出现强吸收。当光半花菁受到可见光照或吸收周围环境的热量后又会发生闭环反应恢复原来的状态。其光化学反应如下:



收稿日期: 2000-12-05; 收到修改稿日期: 2001-12-17

基金项目: 国家自然科学基金(青年)资助项目(项目合同号: 19804003)。

作者简介: 黄金荣(1976—), 男, 硕士, 1998.9~2002.1于复旦大学光科学与工程系攻读硕士, 主要从事光敏染料掺杂聚合物的全光调制特性研究。E-mail: jinronghuang@etang.com

Weiss 等报道了螺吡喃掺杂的 PMMA 膜中的全息光栅的全光调制^[2]; Sasaki 等利用衰减全反射 (ATR) 在螺吡喃掺杂的聚苯乙烯膜中演示了全光开关^[8]。通过增加染料掺杂浓度和抽运光强度可以增强调制效果, 然而对它们之间的关系却不太了解。另外螺吡喃在光化学转变前后, 在可见光区的吸收光谱会发生显著变化, 因而有望直接利用其可见区吸收来简化调制的形式。本文测量了螺吡喃 1; 3; 3'-trimethylindolino-6-nitrospiropyrone (简称为 6-nitroBIPS) 掺杂聚苯乙烯膜在光化学转变前后的吸收光谱, 利用其吸收光谱的改变, 在可见吸收的峰值波长附近对探测光强进行调制, 并对不同染料掺杂浓度和紫外光抽运能量下的调制进行了测量和分析。

2 实 验

将螺吡喃与聚苯乙烯分别以 1: 50, 1: 25, 1: 15, 1: 10 和 1: 5 的重量比(摩尔浓度分别为 0.0641 mol/L, 0.126 mol/L, 0.206 mol/L, 0.301 mol/L 和 0.561 mol/L) 溶于二甲苯中, 在玻璃衬底上旋涂成膜。

用 Zygo New View 200 型表面形貌仪测量了膜的厚度, 不同样品的膜厚在 1.3~ 1.7 μm 之间。

由于螺吡喃的开环体是个不稳定化合物, 为了测量样品在紫外光抽运下的实时吸收光谱, 搭建了双光路测量装置, 如图 1 所示。两路信号同时输入两台锁相放大器, 再由计算机采集。用其他稳态吸收物质对该套装置进行了检验, 得到的吸收谱与 SHIMADZU UV-3101PC 型分光光度计测量结果基本一致。测量中所用的紫外光源为高压汞灯通过单色仪输出的 365nm 紫外光。

在调制测量中, Continuum YG661-10 YAG 激

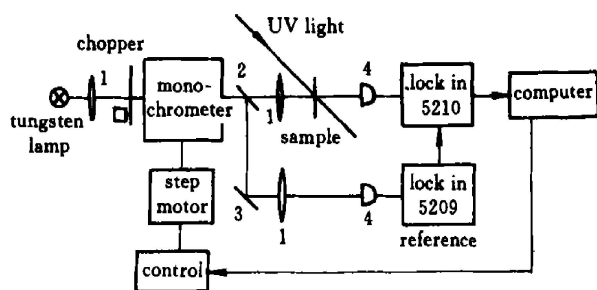


图 1 吸收光谱测量装置示意图

1: 透镜; 2: 分束片; 3: 反射镜; 4: 光探测器

Fig. 1 Schematic diagram for measurement of absorption spectrum

1: lens; 2: beam splitter; 3: reflector; 4: photodetector

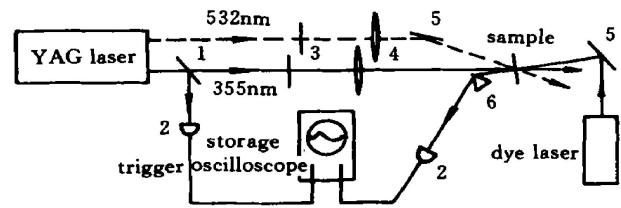


图 2 全光调制实验装置示意图

1: 分束片; 2: 光探测器; 3: 衰减片;
4: 凸透镜; 5: 反射镜; 6: 三棱镜

Fig. 2 Experimental setup for all-optical modulation

1: beam splitter; 2: photodetector; 3: attenuator;
4: convex lens; 5: reflector; 6: triple prism

光器(脉冲宽度约 10 ns) 分别提供 355 nm 紫外光和 532 nm 可见光。染料激光器输出的 590 nm 激光作为探测光(功率经衰减后约为 0.25 mW), 由 Motorola MRD 500 光电二极管接收, 并输入到 Tektronix TDS 380 存储示波器中。实验装置如图 2 所示。

3 结果与分析

螺吡喃和光半花菁在聚苯乙烯中的吸收光谱如图 3 所示。螺吡喃掺杂的聚苯乙烯膜无色透明, 在可见光区几乎没有吸收。在紫外光照射下, 螺吡喃开环转变为光半花菁, 膜的颜色变成深蓝色, 在可见光区出现了强吸收。吸收的峰值约在 591 nm 处。当将紫外光照撤离后, 膜的颜色又逐渐消失掉, 吸收光谱也与光照前的一致, 表明光半花菁又转变回螺吡喃, 这一光化学反应过程是可逆的。

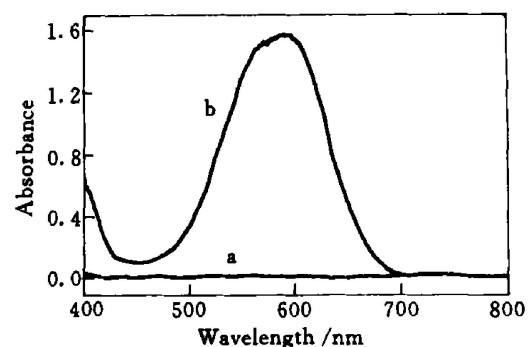


图 3 6-nitroBIPS 掺杂聚苯乙烯膜在紫外抽运前(a)和 365 nm 紫外光抽运下(b)的实时吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectra of 6-nitroBIPS doped polystyrene film without (a) and with (b) UV irradiation of 365 nm

图 4 显示了由示波器记录的当样品受到 355 nm 紫外脉冲光作用后, 590 nm 探测光透过信号随

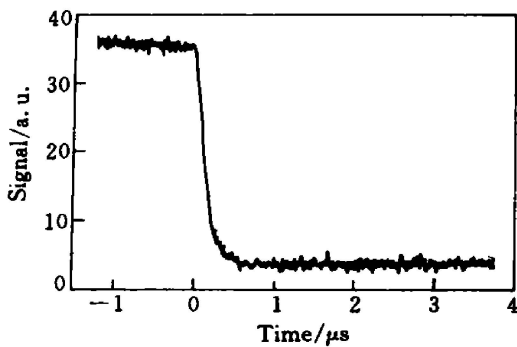


图4 355 nm 激光脉冲作用下透过样品的探测光强变化
Fig.4 Time resolved transmittance of the probe light transmitted through the sample after a single laser pulse of 355 nm

时间的变化曲线。图中可见,透射信号迅速下降,下降时间约为 131 ns,这个下降时间与探测系统的响应时间相近,实际的前沿可能要比 131 ns 短得多。Ito 等报道螺吡喃发生开环反应的时间为 1.2 ns^[9]。

螺吡喃和光半花菁的化学转变过程可以用如下速率方程来描述^[11]

$$-dB/dt = R_B B - R_A A + R_T B \quad (1)$$

式中 A 和 B 分别为螺吡喃和光半花菁的浓度, R_A 和 R_B 为各自的光化学反应率常数, R_T 为光半花菁的热褪色率常数。光化学反应率常数 $R_i = 1000 \ln(10) \varepsilon \phi I_i / N_A h \nu_i$, 其中 ε 为摩尔吸收系数, ϕ 为量子效率, I_i 为激光光强, N_A 为阿佛伽德罗常数, ν_i 为激光频率。 ϕ_B 比 ϕ_A 小许多,当 I_A 为紫外脉冲光, I_B 为较弱的可见探测光时,在一个脉冲作用的短时间内可以忽略光半花菁的光化学和热褪色作用。定义 $k = 1000 \ln(10) / N_A$, 于是(1)式可以简化为

$$dB/dt = R_A A = R_A (A_0 - B) = k(A_0 - B) \varepsilon \phi_A I_A / h \nu_A \quad (2)$$

式中 A_0 为染料分子的总浓度。将(2)式对脉冲持续时间进行积分,得到单个紫外脉冲作用后生成的光半花菁的浓度

$$B = [1 - \exp(-k \varepsilon \phi_A E_A / h \nu_A)] A_0 \quad (3)$$

其中 E_A 为单位面积上的紫外脉冲能量,即脉冲能量密度。定义调制比为紫外光作用前后透过样品膜的探测光强之比 I_{p0}/I_p , 于是有

$$\ln(I_{p0}/I_p) = \ln(10) \varepsilon_B B L = [1 - \exp(-k \varepsilon_A \phi_A E_A / h \nu_A)] A_0 \varepsilon_B L \ln(10) \quad (4)$$

$$I_{p0}/I_p = \exp[\ln(10) \varepsilon_B B L] = \exp\{[1 - \exp(-k \varepsilon_A \phi_A E_A / h \nu_A)] A_0 \varepsilon_B L \ln(10)\} \quad (5)$$

式中 L 为样品膜的厚度。

首先测量了调制比 I_{p0}/I_p 随聚苯乙烯膜中掺杂的染料浓度的变化情况。紫外脉冲的能量密度固定在 57.2 mJ/cm² 左右,实验结果以调制比的对数形式示于图 5。当染料掺杂浓度较低时, $\ln(I_{p0}/I_p)/L$ 随浓度呈线性增长,这与(4)式的理论预计相一致。而当浓度增加到 0.561 mol/L 时,图中的数据已经偏离了线性变化,并且呈现饱和趋势。此时, $\ln(I_{p0}/I_p)$ 随浓度的增加变化很小,进一步增加染料掺杂浓度,对于提高调制比 I_{p0}/I_p 已无多大实际意义。而且随着浓度的增加,染料的掺入量也越来越接近基质所能容纳的上限。

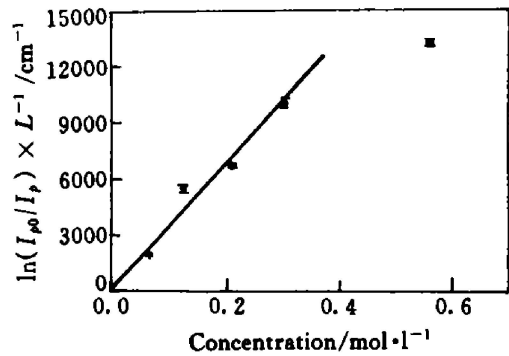


图5 调制比的对数随染料掺杂浓度的变化关系
直线为对前四个数据点的拟合

Fig.5 Dependence of the modulation contrast on the concentration of the dye doped. The straight line is a fitting to the first four data points

在螺吡喃光化学反应过程中,生成的光半花菁有可能产生聚集^[9-11],从而减少生成的光半花菁的数量。当染料掺杂浓度很高时,会增强聚集的产生,这可能就是导致 $\ln(I_{p0}/I_p)/L$ 随染料浓度增加偏离线性变化,呈现饱和趋势的原因。

由上面的测量看出当染料掺杂浓度达到 0.561 mol/L 时,在其他条件相同的情况下,调制比 I_{p0}/I_p 已基本趋于饱和。下面就以该浓度掺杂的膜测量不同能量紫外脉冲作用下的调制比变化情况,实验结果如图 6 所示。图中显示了(5)式对前四个数据点的曲线拟合,根据拟合得到光半花菁在 590 nm 处的摩尔吸收系数为 2.0×10^4 Lmol⁻¹cm⁻¹。掺杂于膜中的螺吡喃由分光光度计测得其在 355 nm 处的摩尔吸收系数为 0.769×10^4 Lmol⁻¹cm⁻¹, 于是可

以计算出 355 nm 紫外光激励的量子效率 $\phi_1 = 0.24$, 该值与报道的螺吡喃掺杂于其他聚合物中的量子效率较接近^[12]。由图 6 可见, 进一步增加紫外脉冲能量, 调制比 I_{p0}/I_p 也逐渐偏离原先的增长趋势, 趋向饱和。

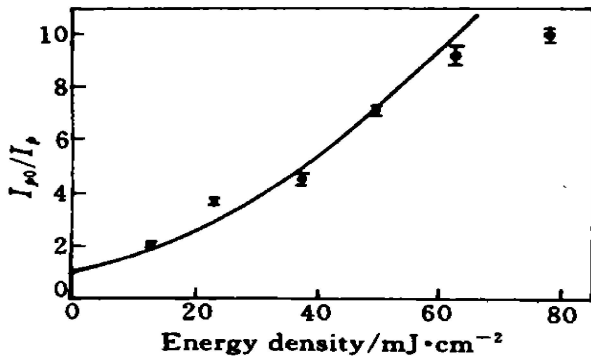


图 6 调制比随紫外光脉冲能量密度的变化关系
曲线为对前四个数据点的拟合

Fig. 6 Modulation contrast as a function of the energy density of the UV laser pulse, where the curve is an exponential fitting to the first four data points

由螺吡喃生成的光半花菁是个不稳定的化合物, 它在热的作用下会发生逆向反应恢复为螺吡喃。当紫外脉冲的能量提高到较大的值时, 由它所产生的热效应就不能被忽略, 它减少了由紫外激励产生的光半花菁的数量。另外, 当紫外脉冲能量较高时, 生成的光半花菁的数量也较多, 从而导致聚集的产生, 这也消耗了光半花菁的数量。于是在高能量紫外激励下, 调制比逐渐趋向饱和。

除了热褪色外, 通过可见光照, 光半花菁也可以转变为螺吡喃, 但其量子效率较低^[11]。从 R_i 的表达式可以看出, 光化学转变的快慢跟量子效率和光强都有关系。我们将探测光的强度增加到 1.6 mW, 同时将紫外脉冲光的能量密度减小到约 $32.5 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 左右, 得到的重复调制的结果如图 7 所示。由图可见, 在探测光自身作用下, 透过样品的光强恢复得很慢, 这主要是由于光半花菁分子发生褪色反应的量子效率很低, 以及分子不能在短时间内获得足够的能量发生转变。如果用很强的 YAG 脉冲激光器的二倍频输出(波长为 532 nm, 脉冲的能量密度约 $140 \text{ mJ}/\text{cm}^2$) 来辐照紫外光着色的样品, 结果如图 8 所示。着色的样品很快被褪色, 透光信号的上升时间约为 18 μs , 上升幅度约 1.4 倍, 可见光半花菁发生光化学反应的过程也是很快的。结合图 4 的结果可见, 利用紫外和可见脉冲光交替抽运 6-

nitroBIPS 掺杂的聚苯乙烯膜, 可以对 590 nm 探测光实现开关功能。但由于光褪色的量子效率很低, 单次脉冲转变的分子数不多, 而如果进一步增加光强, 则容易损坏样品, 因此光调制的幅度受到了损坏阈值的限制, 只能实现部分的光开关功能。

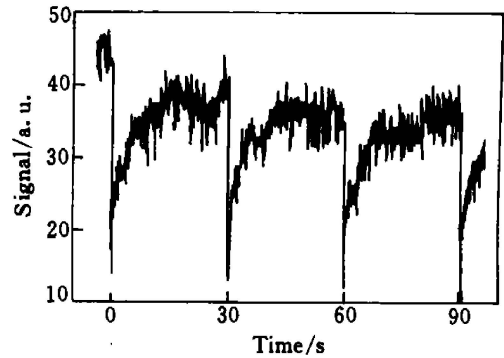


图 7 探测光透射光强随紫外光脉冲周期性辐照的变化, 紫外光辐照的周期为 30 s

Fig. 7 Time dependence of the intensity of the transmitted probe light under the 30 second periodic excitation of UV laser pulses

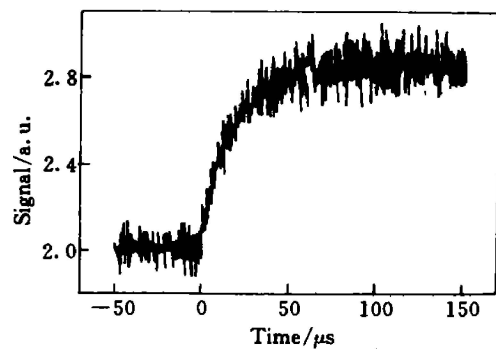


图 8 紫外光着色的样品在 532 nm 激光单脉冲作用下的褪色过程

Fig. 8 Time dependence of the intensity of the probe light transmitted through the UV irradiated sample after a single laser pulse of 532 nm

克服分子慢转变的另一条途径是利用分子激发态的快速弛豫^[13, 14], 与光致变色系统相比, 它们各有自己的优点。对于前者, 被调制的状态可以快速地变换。不过在这种情况下, 分子的激发态只是一个瞬时的状态, 将很快地弛豫到基态。而光致变色分子在绝热、黑暗的条件下, 可以长时间稳定地保持着色的状态, 也即利用这种分子做成的光调制和开关器件具有记忆功能。

4 小 结

利用螺吡喃 6-nitroBIPS 在聚苯乙烯膜中发生

光化学转变前后的吸收光谱的显著改变, 可以对吸收峰值波长附近的探测光进行调制, 从而大大简化调制的结构形式。对调制的染料掺杂浓度和紫外激发能量依赖特性的测量发现两者均具有上限。光半花菁转变为螺吡喃的低量子效率限制了光调制的速度和幅度, 对调制性能的进一步优化可以在具有较高光化学量子效率、热稳定的材料中实现。

致谢 感谢本实验室的赵有源教授和凌浩同学对本文实验工作的帮助。

参 考 文 献

- 1 H. Durr, H. Bouas-Laurant. Photochromism: Molecules and Systems [M]. Amsterdam: Elsevier, 1990
- 2 V. Weiss, A. A. Friesem, V. A. Krongauz. Holographic recording and all-optical modulation in photochromic polymers [J]. *Opt. Lett.*, 1993, **18**(13): 1089~ 1091
- 3 A. Yacoubian, T. M. Aye. Enhanced optical modulation using azo-dye polymers [J]. *Appl. Opt.*, 1993, **32**(17): 3073~ 3080
- 4 A. V. Tomov, A. I. Voitenkov. All-optical modulation in azo-dye-doped polymer waveguides [J]. *Opt. Comm.*, 2000, **174**(1~ 4): 133~ 137
- 5 Pengfei Wu, D. V. G. L. N. Rao, B. R. Kimball *et al.*. Transient optical modulation with a dispersed red-doped polymer film [J]. *Appl. Opt.*, 2000, **39**(5): 814~ 817
- 6 T. Kardinahl, H. Franke. Fulgide doped PMMA thin film waveguides for optoelectronics [C]. *SPIE*, 1993, **1985**: 742~ 751
- 7 N. Tani, M. Irie. Photooptical switching of polymer film waveguide containing photochromic diarylethenes [J]. *Jap. J. Appl. Phys.*, 1994, **33**(3A): 1550~ 1553
- 8 K. Sasaki, T. Nagamura. Ultrafast all-optical switch using complex refractive index changes of thin films containing photochromic dye [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(4): 434~ 436
- 9 T. Ito, M. Hiramatsu, I. Hirano *et al.*. Photoisomerization of spirobenzopyran in polystyrene film [J]. *Macromolecules*, 1990, **23**(21): 4528~ 4532
- 10 V. A. Krongauz, J. Kiwi, M. Gratzel. Laser photolysis studies of the light-induced formation of spiroyrarmerocyanine complexes in solution [J]. *J. Photochem.*, 1980, **13**(2): 89~ 97
- 11 H. Eckhardt, A. Bose, V. A. Krongauz. Formation of molecular H- and J-stacks by the spiroyrarmerocyanine transformation in a polymer matrix [J]. *Polymer*, 1987, **28**(11): 1959~ 1964
- 12 Y. Atassi, J. A. Delaire, K. Nakatani. Coupling between photochromism and second-harmonic generation in spiroyrar and spirooxazine-doped polymer films [J]. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**(44): 16320~ 16326
- 13 T. Nagamura, T. Hamada. Novel all optical light modulation based on complex refractive index changes of organic dye-doped polymer film upon photoexcitation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(9): 1191~ 1193
- 14 Yang Miao, Si Jinghai, Li Chunfei *et al.*. All-optical switching with eosin Y aerosol utilizing excited-state absorption [J]. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1994, **14**(4): 412~ 415 (in Chinese)