

文章编号: 0258-7025(2005)03-0370-05

偶氮苯掺杂聚合物光致双折射的一维空间分布

罗洋城^{1,2}, 余卫龙¹, 吴水珠³, 曾 钊³, 姚胜兰³

¹ 中山大学光电技术与材料国家重点实验室, 广东 广州 510275
(² 韶关学院物理系, 广东 韶关 512005; ³ 华南理工大学高分子材料科学与工程系, 广东 广州 510640)

摘要 报道了偶氮苯掺杂聚合物光致双折射空间分布的实验研究。发现在光照区域外较大的范围内有双折射, 证实了生色团分子的取向运动及其引起的周边分子相互运动的存在。对 3 种偶氮苯染料分散红 1(DR1), 分散红 13(DR13) 和分散黄 7(DY7) 掺杂的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA) 聚合物进行了定性研究。发现生色团分子的取向运动及其引起的周边分子相互运动与抽运光强度和生色团分子的大小等因素有关。

关键词 材料; 光致双折射; 偶氮苯聚合物; 生色团; 取向分布

中图分类号 O 436. 3; O 436. 4; O 437 **文献标识码** A

One-Dimensional Spatial Distribution of Photo-Induced Birefringence of Azobenzene Dye-Doped Polymers

LUO Yang-cheng^{1,2}, SHE Wei-long¹, WU Shui-zhu³, ZENG Fang³, YAO Sheng-lan³

¹ State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies,
Zhongshan University, Guangzhou, Guangdong 510275, China
² Physics Department of Shaoguan University, Shaoguan, Guangdong 512005, China
³ Department of Polymer Science and Engineering, South China University
of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China

Abstract Experimental investigation of one-dimensional spatial distribution of photo-induced birefringence of azobenzene dye-doped polymers is reported. The orientational motion of chromophores and the consequential inter-molecular motion of the surrounding area are confirmed based on the spatial distribution and its evolution. It is found that orientational motion of chromophores and the consequential inter-molecular motion are dependent on the pump power and the size of the chromophores by the qualitative investigation of three kinds of azobenzene dye DR1, DR13 and DY7 doped PMMA polymers.

Key words materials; photo-induced birefringence; azobenzene polymer; chromophore; orientational distribution

1 引 言

在线偏振抽运光作用下偶氮苯分子会发生异构和取向, 从而产生双折射。偶氮苯聚合物这种光诱导双折射在光开关和光存储应用上有着广阔的前

景, 已成为近 10 多年来的热门课题^[1~3]。然而到目前为止, 聚合物的光致双折射机理还远没有弄清楚。人们仍从不同的角度、不同的条件去研究其性质^[4~15]。目前, 研究比较多的是厚度为几百纳米到几微米的聚合物薄膜光致双折射的响应及其影响因

收稿日期: 2004-01-08; 收到修改稿日期: 2004-06-08

基金项目: 国家自然科学基金(50173007), 广东省科技计划(A1060201), 广州市科技计划(2002J1-C0111)和高校重点实验室访问学者基金资助项目。

作者简介: 罗洋城(1966—), 男, 中山大学博士研究生, 主要从事有机聚合物光学性质的研究。E-mail: luoyangcheng@yahoo.com.cn

素,如抽运光强度的影响^[7~11],温度的影响^[7,8,12],样品厚度的影响^[7,13],生色团分子的影响^[14,15]等。

通常认为,光致双折射是光致取向的结果^[7,10,16],而光致取向又是经过偶氮苯分子的反式 \leftrightarrow 顺式循环异构转变形成的。在样品强吸收区波段的线偏振抽运光照射下,偶氮苯分子不停地发生光致反式 \rightarrow 顺式和顺式 \rightarrow 反式异构以及热致顺式 \rightarrow 反式异构循环。另外,由于偶氮苯分子对偏振光的选择性吸收,它们最终倾向于排列在垂直于抽运光电矢量的方向上完成取向。而且取向行为要受到偶氮苯分子的形状、结构^[17]及其周围环境^[4]等许多因素的影响。

然而,到目前为止,光致双折射的传统实验^[2,8]得到的仅仅是某个方向(探测光的行进方向)上的双折射。为了解释光致双折射和光致取向的微观机制

而提出的生色团分子的取向分布函数^[3,18]也只是理论上的分析,仍缺乏广泛的实验证据。本文在传统的实验方法上作了改进,得到了光致双折射的一维空间分布,并分析了抽运光撤去后,这种空间分布的弛豫过程。

2 实 验

所使用的聚合物材料为掺偶氮染料分散红 1 (DR1),分散红 13(DR13)和分散黄 7(DY7)的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)聚合物,掺杂浓度均为 0.3%(质量分数),样品记为 MMA+DR1, MMA+DR13 和 MMA+DY7。所有样品均为块状固体,厚度分别为 1.01 mm, 1.07 mm 和 1.10 mm,材料的分子结构如图 1 所示。图 2 是样品的透射谱。

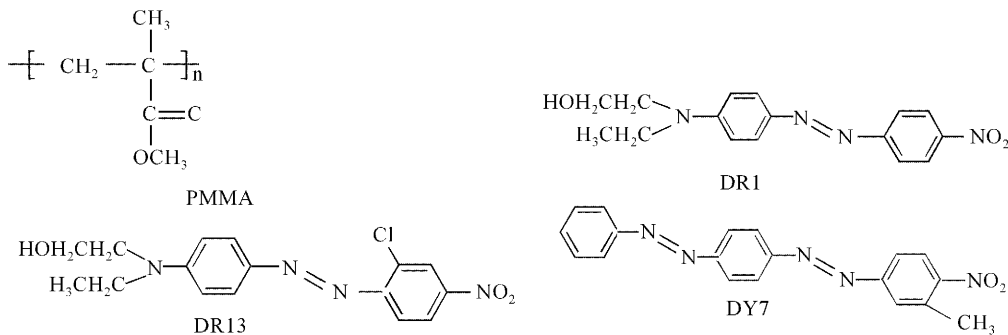


图 1 材料的分子结构

Fig. 1 Molecular structures of materials

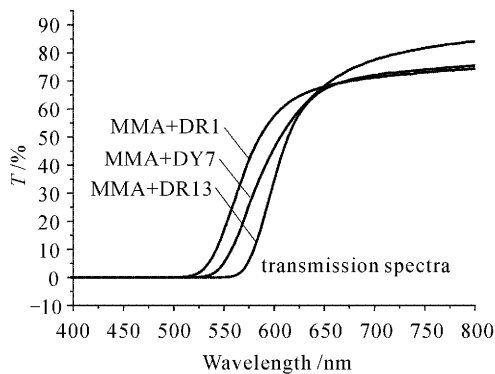


图 2 样品透射谱

Fig. 2 Transmission spectra of samples

实验光路如图 3 所示。样品置于两正交偏振片 P_1 和 P_2 之间,抽运光(532 nm)由半导体激光器产生,经反射镜 M 射向偏振片 P_3 ,再由分束镜 BS 反射后与探测光(He-Ne 激光;632.8 nm)共轴地垂直射向样品。透射光由探测器探测,探测器由探头和高速数字荧光示波器(Tektronix, TDS-3032 型)组

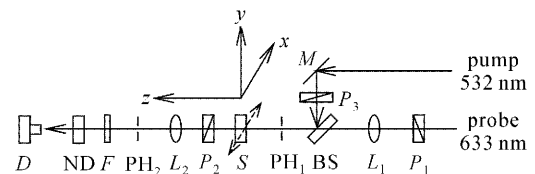


图 3 双折射测量光路

P : 偏振片; M : 反射镜; BS : 分束镜; L : 凸透镜; S : 样品; PH : 孔阑; F : 截止滤光片(滤去 532 nm, 透 633 nm); ND : 中性滤光片; D : 探测器

Fig. 3 Experimental setup for measuring the birefringence

P : polarizer; M : mirror; BS : beam splitter; L : lens; S : sample; PH : pinhole; F : filter (stop 532 nm, pass 633 nm); ND : neutral density filter; D : detector

成。探测光的偏振方向沿 y 轴,抽运光与探测光的偏振方向成 45° ,探测光平均功率为 $0.21 \mu\text{W}$ 。抽运之前,进入探测器的光强几乎为零(消光状态)。然后用功率为 1 mW 或 18 mW 的抽运光照射样品 10 min(实验发现光致双折射已基本稳定),再关闭

抽运光,并沿 x 轴方向迅速移动样品,由探测器记录透射光,于是得到了双折射信号的一维空间分布。隔一段时间重复移动样品,便能得到双折射空间分布的演化情况。样品的移动由电机驱动,实验在室温下进行。

3 实验结果

记录了样品 MMA+DR1, MMA+DR13 和 MMA+DY7 双折射的一维空间分布及其随时间的演化,如图 4 所示。

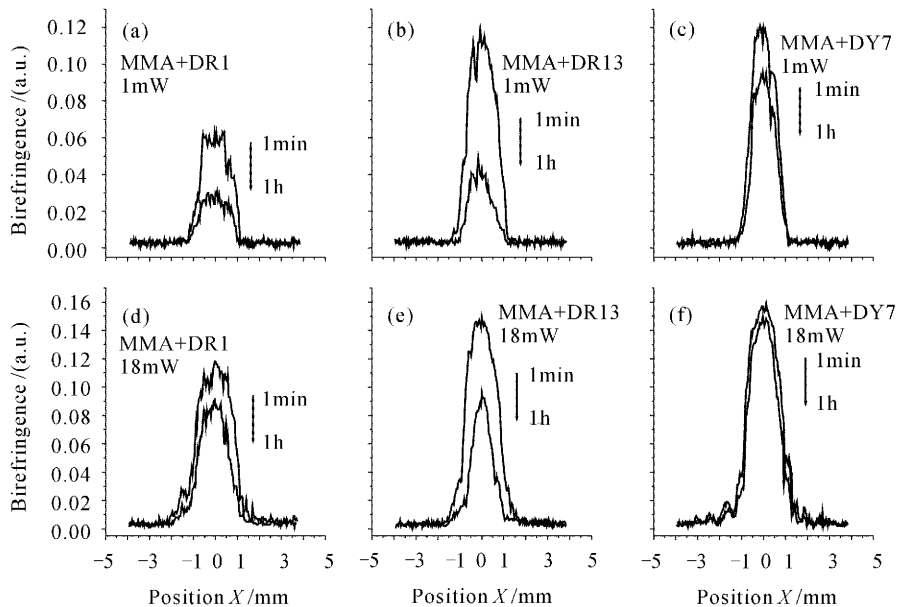


图 4 样品经 1 mW(a)~(c)和 18 mW(d)~(f)的抽运光照射 10 min 后双折射空间分布的弛豫演化

Fig. 4 Evolution of the spatial distribution of samples after 10 minutes, illumination with pump beam power of 1 mW (a)~(c) and 18 mW (d)~(f)

表 1 弛豫初期和 1 h 后样品的双折射空间分布区域及最大双折射

Table 1 Spatial distribution region of birefringence and the maximum value of birefringence of samples at the start and 1 hour after relaxation

Pump power /mW	Sample	Distribution region /mm			Maximum birefringence /(a. u.)		
		Start	1 h	Changement*	Start	1 h	Residual ratio*
1	MMA+DR1	2.443	2.323	0.120	0.063	0.031	48%
	MMA+DR13	2.564	2.296	0.268	0.119	0.048	40%
	MMA+DY7	2.449	2.417	0.032	0.120	0.095	79%
18	MMA+DR1	3.718	3.533	0.185	0.118	0.090	76%
	MMA+DR13	3.521	2.979	0.541	0.147	0.092	63%
	MMA+DY7	3.864	3.851	0.013	0.158	0.149	94%

* Changement is size different between birefringence regions for start and 1 h after relaxation; Residual ratio is the ratio of maximum birefringences for start and 1 h after relaxation.

实验前,采用刀片法测量了光斑轮廓的大小。让刀片贴近光斑平面,平移刀片,读取光斑两侧边缘(其光强约为峰值的 $1/98$)的位置,测得样品表面处抽运光光斑的直径为 1.84 mm,探测光光斑的直径为 0.24 mm。由图 4 看出,抽运光作用后,样品双折射的空间分布区域(1 mW 抽运时,三种样品均在 2.4 mm 以上;18 mW 抽运时,三种样品均在 3.5 mm 以上)明显大于抽运光斑半径的大小(1.84

mm),而且不同功率的抽运光照射后,从弛豫初始到弛豫 1 h 的时间范围里,照射中心处的最大双折射及双折射空间分布区域的变化随生色团及抽运光强的不同而不同,数据如表 1 所示(表 1 数据取自图 4,在 Origin 6.0 程序下,对图 4 进行放大,然后在双折射明显区域的左右两侧边缘处读取数据。数据不是很精确,仅作定性分析)。

由图 4 及表 1 可得出实验结果如下:

1) 抽运光作用后, 样品双折射的空间分布区域均明显大于抽运范围(1.84 mm), 而且功率越大, 双折射的空间分布区域及最大双折射也越大, 而衰减越慢。

2) 最大双折射(抽运光照射中心)的大小随掺杂染料的不同而不同。相同抽运条件下, MMA+DR1 的光致双折射最小, MMA+DR13 的次之, MMA+DY7 的最大。

3) 不同染料掺杂的聚合物双折射空间分布的时间演化不同。在 1 mW 抽运光作用后, MMA+DR1, DR13 和 DY7 的分布区域由开始时的 2.443, 2.564 和 2.449 mm 分别衰减到 1 h 后的 2.323, 2.296 和 2.417 mm。而在 18 mW 抽运光作用后, 分布区域由开始时的 3.718, 3.521 和 3.864 mm 分别衰减至 1 h 后的 3.533, 2.979 和 3.851 mm。从双折射的残余率和双折射分布区域的变化量看出, 双折射的演化以 MMA+DR13 为最快, 其次为 MMA+DR1, MMA+DY7 最慢。

4 分 析

对结果 1) 可解释为: 首先, 光强越大, 则样品单位时间吸收的光能量越多, 发生异构的生色团分子数就越多。同时, 异构后的生色团分子也将取向排列得更加紧密。因此, 形成的双折射越大。其次, 光强越大, 光场对生色团分子偶极矩的作用力就更大, 取向运动就有更大的推动力, 从而牵引周边分子运动、取向的能力越大, 产生的双折射空间分布区域也就越大。此外, 功率较大时, 除光化学作用外, 还应考虑热效应的存在, 热也是影响光致取向的重要因素之一^[12]。热能加速分子的扩散。因此, 3 种样品在 18 mW 抽运光作用下双折射分布的区域均比各自小功率时的大。而当抽运光场撤去后, 取向运动就失去了光场的推动力, 其活动性能减弱, 原来因光强越大而排列得越紧密的分子周围的活动空间就越小, 异构和重新取向就越不容易发生。所以, 光强越大, 光致双折射的弛豫就越慢。这跟相关的实验结论及有关报道^[19]是完全相符的。

由透射谱(图 2)看出样品 MMA+DR1 对 532 nm 的抽运光吸收最弱, MMA+DY7 次之, MMA+DR13 最强。由此可对结果 2) 解释为: 由于 MMA+DR1 吸收最弱, 发生异构的生色团分子数就少, 因此双折射最小。相反, MMA+DY7 和 MMA+DR13 吸收强, 吸收的光能量驱动分子异构和取向

运动的能力就大, 形成的双折射就较大。至于 MMA+DR13 的吸收比 MMA+DY7 强, 但其双折射却比 MMA+DY7 略小, 我们认为这跟样品的厚度有关, MMA+DR13 的厚度(1.07 mm)比 MMA+DY7(1.1 mm)小, 起作用的分子总数少, 所以尽管 MMA+DR13 吸收较强, 但双折射要略小于 MMA+DY7。因为实验发现每种样品的光致双折射大小都随样品厚度的增加而增大。以 MMA+DR13 为例, 样品的光致双折射大小与样品厚度的定性关系如图 5 所示, 这与文献[7]的相关报道是完全一致的。

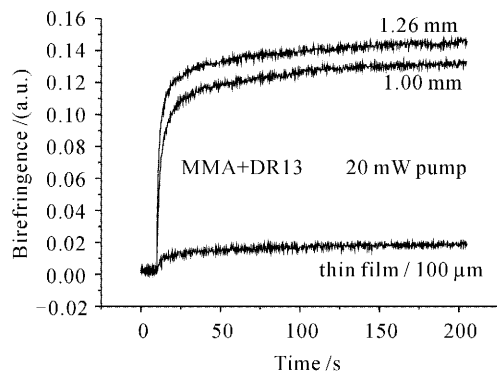


图 5 样品 MMA+DR13 的光致双折射大小与样品厚度的依赖关系

Fig. 5 Film thickness dependence of the photoinduced birefringence of sample MMA+DR13

结果 3) 是关于双折射空间分布的弛豫演化。由于抽运光已关闭, 样品双折射的弛豫完全是分子在没有外在能量作用下以热运动的形式异构、偶极重新取向和扩散的过程。运动过程的快慢取决于分子的大小及样品的厚度。分子越大, 转动越不容易, 异构和重新取向越不容易发生。由图 1 看出 DR1 的分子最小, DR13 次之(比 DR1 多了一个较大的原子 Cl), 而 DY7 含有 3 个苯环, 体积最大, 所以, 弛豫演化得最慢。但 DR13 分子比 DR1 大, 弛豫演化快, 这主要是由于 MMA+DR13 吸收强, 分子能量大, 一旦关闭抽运光, 分子将有一个很大的运动势能, 异构、偶极重新取向和扩散都发生得快的缘故, 所以双折射的演化以 MMA+DR13 为最快。

5 结 论

对传统的实验方法作了改进, 研究了 3 种偶氮苯染料掺杂的聚合物光致双折射的空间分布以及抽运光撤去后, 这种空间分布的弛豫过程。发现抽运

区域外的较大范围有双折射,从而证实了生色团分子的取向运动及其引起的周边分子相互运动的存在。实验还发现生色团分子的取向运动及其引起的周边分子相互运动与抽运光强度及生色团分子的大小等因素有关。有望成为研究分子间相互作用乃至探究光致双折射机制的一种有效方法。

参 考 文 献

- 1 T. Ikeda, O. Tsutsumi. Optical switching and image storage by means of azobenzene liquid-crystal films [J]. *Science*, 1995, **268**(5219):1873~1875
- 2 T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova. Polarization holography. 1: A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence [J]. *Appl. Opt.*, 1984, **23**(23):4309~4312
- 3 J. W. Wu. Birefringent and electro-optic effects in poled polymer films: steady-state and transient properties [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1991, **8**(1):142~152
- 4 Huang Yaping, Wang Hui, Wen Jinhui *et al.*. The ultrafast photo-induced birefringence of a new kind azobenzene side-chain polymer [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(4):501~504
黄亚萍,王惠,文锦辉等. 新型偶氮苯侧链共聚物的超快光致双折射特性[J]. *光学学报*, 2003, **23**(4):501~504
- 5 Lu Wei, She Weilong, Zhang Lingzhi. Characterization of photoinduced birefringence in the azobenzene doped polymer films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **A29**(9):845~849
陆伟,余卫龙,张灵芝. 掺杂偶氮苯聚合物薄膜光致双折射特性[J]. *中国激光*, 2002, **A29**(9):845~849
- 6 Yang Yanqiang, Fei Haosheng, Qiu Yong *et al.*. Experimental study of a new azo polymer film for real time holography with high diffraction efficiency [J]. *Acta Optica Sinica*, 1998, **18**(4):462~465
杨延强,费浩生,邱勇等. 一种新型偶氮化合物中的高效率实时全息光栅的实验研究[J]. *光学学报*, 1998, **18**(4):462~465
- 7 O. K. Song, C. H. Wang, M. A. Pauley. Dynamic processes of optically induced birefringence of azo compounds in amorphous polymers below T_g [J]. *Macromolecules*, 1997, **30**(22):6913~6919
- 8 N. C. R. Holme, P. S. Ramanujam, S. Hvilsted. Photoinduced anisotropy measurements in liquid-crystalline azobenzene side-chain polyesters [J]. *Appl. Opt.*, 1996, **35**(23):4622~4627
- 9 T. G. Pedersen, P. M. Johansen. Mean-field theory of photoinduced molecular reorientation in azobenzene liquid crystalline side-chain polymers [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **79**(13):2470~2473
- 10 Y. Wu, Y. Demachi, O. Tsutsumi *et al.*. Photoinduced alignment of polymer liquid crystals containing azobenzene moieties in the side chain. 1. Effect of light intensity on alignment behavior [J]. *Macromolecules*, 1998, **31**(2):349~354
- 11 Y. Wu, A. Kanazawa, T. Shiono *et al.*. Photoinduced alignment of polymer liquid crystals containing azobenzene moieties in the side chain. 4. Dynamic study of the alignment process [J]. *Polymer*, 1999, **40**(17):4787~4793
- 12 Liu Jian, Zhang Qijin, Gao Jiangang *et al.*. Photoinduced orientation of azobenzene liquid crystal polymer under irradiation at different temperature [J]. *Acta Polymeric Sinica*, 2003, **21**(2):256~260
刘剑,张其锦,高建刚等. 侧链型偶氮聚合物液晶在不同温度条件下的光致取向[J]. *高分子学报*, 2003, **21**(2):256~260
- 13 P. Rochon, D. Bissonnette, A. Natansohn *et al.*. Azo polymers for reversible optical storage. III. Effect of film thickness on net phase retardation and writing speed [J]. *Appl. Opt.*, 1993, **32**(35):7277~7280
- 14 A. Natansohn, S. Xie, P. Rochon. Azo polymers for reversible optical storage. 2. Poly [4'-[[2-(acryloyloxy)ethyl]ethylamino]-2-chloro-4-nitroazobenzene] [J]. *Macromolecules*, 1992, **25**(20):5531~5532
- 15 M. S. Ho, A. Natansohn, P. Rochon. Azo polymers for reversible optical storage. 7. The effect of the size of the photochromic groups [J]. *Macromolecules*, 1995, **28**(18):6124~6127
- 16 T. Buffeteau, M. Pérolet. Photoinduced orientation in azopolymers studied by infrared spectroscopy: cooperative and biaxial orientation in semicrystalline polymers [J]. *Macromolecules*, 1998, **31**(8):2631~2635
- 17 Y. Wu, Y. Demachi, O. Tsutsumi *et al.*. Photoinduced alignment of polymer liquid crystals containing azobenzene moieties in the side chain. 3. Effect of structure of photochromic moieties on the alignment behavior [J]. *Macromolecules*, 1998, **31**(14):4457~4463
- 18 M. Dumont, A. E. Osman. On spontaneous and photoinduced orientational mobility of dye molecules in polymers [J]. *Chem. Phys.*, 1999, **245**(2):437~462
- 19 Jiayu Guo, Jinhai Si, Guodong Qian. Photoinduced birefringence in bulk azodye-doped hybrid inorganic - organic materials by a femtosecond laser [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **378**(6):553~558