

文章编号: 0258-7025(2009)02-0462-05

侧链含偶氮苯发色团的聚酰亚胺的光致变色性能与非线性光学效应

孙建平¹ 吴洪才²

(¹ 福建师范大学化学与材料学院, 福建 福州 350007; ² 西安交通大学光电技术与太阳能研究所, 陕西 西安 710049)

摘要 利用对-硝基苯基重氮氟硼酸盐和聚酰胺酸进行重氮偶合反应, 再经过酰亚胺化反应, 合成了侧链含偶氮苯发色团的聚酰亚胺非线性光学材料(NLOPI)。在室温下测试了 NLOPI 的光致变色性能, 研究了激光作用时间和激光功率密度对光致变色性能的影响。研究发现, 在波长为 532 nm 的 YAG 激光作用下, 随着激光辐射时间的延长和激光功率密度的增大, NLOPI 在 360 nm 处的吸收增强, 而在 500 nm 处的吸收减弱。采用单光束 Z-扫描技术, 系统地研究了 NLOPI 三阶非线性光学特性。研究表明, 侧链含偶氮苯发色团的聚酰亚胺为自散焦介质, 其非线性折射率 n_2 为 -1.62×10^{-7} esu, 非线性折射系数 γ 为 -4.04×10^{-14} m²/W, 非线性吸收系数 β 为 3.98×10^{-8} m/W, 三阶光学非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 为 3.41×10^{-18} m²/W。

关键词 材料; 光致变色; 非线性光学; 聚酰亚胺; 偶氮苯发色团; Z-扫描

中图分类号 O631; O437 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20093602.0462

Photoisomerization and Nonlinear Optical Property of Polyimide Attached with Azobenzene Chromophore Side-Chain

Sun Jianping¹ Wu Hongcai²

(¹ College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou, Fujian 350007, China
² Institute of Photoelectric Technology and Solar Energy, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi 710049, China)

Abstract The nonlinear optical polyimide (NLOPI) attached with azobenzene chromophore side-chain is synthesized by diazo coupling reaction of 4-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate to poly(amic acid) in 1-methyl-2-pyrrolidone and imidization reaction at 250 °C for 2 h. The photoisomerization property of the NLOPI is investigated. The effects of the laser reaction time and laser power on the photoisomerization property of NLOPI film are studied. When the NLOPI film is irradiated by the 532 nm YAG laser, the absorption peak of NLOPI at 500 nm decreases with rising the laser power and extending laser reaction time, while the absorption at 360 nm increases steadily. The third-order nonlinear optical property of the nonlinear optical polyimide attached with azobenzene chromophore side-chain was studied by Z-scan technology. On the effect of 532 nm laser, the nonlinear refractive index and nonlinear absorption properties of the NLOPI are all negative, which shows that the NLOPI is self-scattering media. The nonlinear refractive index (n_2), nonlinear refractive coefficient (γ), nonlinear absorption coefficient (β) and the third-order nonlinear susceptibility ($\chi^{(3)}$) of the NLOPI are -1.62×10^{-7} esu, -4.04×10^{-14} m²/W, 3.98×10^{-8} m/W and 3.41×10^{-18} m²/W, respectively.

Key words materials; photoisomerization; nonlinear optics; polyimide; azobenzene chromophore; Z-scan

1 引言

偶氮类聚合物受光激发, 偶氮发色团能够产生反式-顺式异构化。当激光为线性偏振光时, 由于偶

氮发色团光致异构化而诱导了分子重新取向, 新的取向垂直于激光的偏振方向, 诱导取向能够维持, 导致宏观的光致变色。利用偶氮基团可逆光致变色的

收稿日期: 2008-01-02; 收到修改稿日期: 2008-05-20

基金项目: 国家自然科学基金(20471015), 福建省自然科学基金(2008J0143), 福建省科技重大专项(2005HZ01-5), 福建省青年人才基金(2006F3041)和福建省教育厅科技基金(JB06072)资助课题。

作者简介: 孙建平(1975—), 男, 讲师, 博士, 主要从事光电功能高分子及聚合物非线性光学与器件等方面的研究。

E-mail: jpsun@fjnu.edu.cn

特点,可以实现不同时间刻度的光学双稳态,因而偶氮类聚合物^[1,2]最适合于做可擦重写型光存储介质。与偶氮染料掺杂聚甲基丙烯酸甲酯^[3]、聚氨酯^[4]和聚酯^[5]体系相比,侧链接枝偶氮苯发色团的聚酰亚胺在分子水平上是均相体系,可以改善膜的光学均匀性,而且侧链型聚合物的玻璃化温度要比掺杂体系的高,发色团不再是自由运动的分子,从而提高了材料的取向稳定性和力学性能。本文采用波长为532 nm的YAG激光作为激发光源,研究了一种侧链含偶氮苯发色团的聚酰亚胺非线性光学材料(NLOPI)的光致变色性能;利用Z-扫描技术,系统地研究了侧链含偶氮苯发色团的聚酰亚胺的三阶非线性光学特性,测量了NLOPI的非线性折射率 n_2 ,非线性折射系数 γ ,非线性吸收系数 β 和三阶光学非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 及其实部和虚部。

2 实验

2.1 实验材料及设备

侧链含偶氮苯发色团的NLOPI按照文献[6]方法合成,其结构式如图1所示。1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)为化学纯,使用前NMP在五氧化二磷存在下经过减压蒸馏。二硫化碳(CS_2),分析纯,西安化学试剂厂生产。

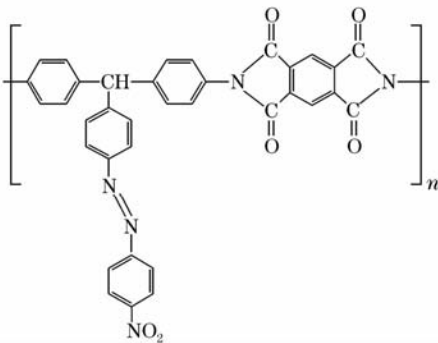


图1 NLOPI的结构式

Fig. 1 Structure of NLOPI

旋转涂膜机由中国科学院微电子研究中心研制;光致变色采用 Oceanoptics 公司的 S2000 Miniature Fiber 光谱仪测量;膜厚和线性折射率 n_0 采用长春光学仪器厂 AUDEL-3 型激光自动椭圆偏仪测量;线性吸收系数 α 采用四川仪器分析厂的 721 型分光光度计测量透光率后计算;American Spectra Physics 公司的 GCR-170 型 YAG 激光器,美国 Laser Probe 公司生产的双通道 Rm-6600A 比率能量计和 Rj-7620 激光能量计。

2.2 样品制备

称取一定量的侧链含偶氮苯发色团的聚酰亚胺溶解于 NMP 中,用玻璃棉过滤两次。将滤液在洁净的 K9 光学玻璃片上旋转涂膜,旋转速度为低速 200 r/min,时间为 18 s;高速 2000 r/min,时间为 30 s。真空下在 100 °C 干燥 12 h,然后在 15 min 内,快速将温度升至 250 °C,保温 2 h 后,自然降至室温,得到深红色的侧链含偶氮苯发色团的 NLOPI 薄膜。

2.3 光致变色测试系统

光致变色采用 Oceanoptics 公司的 S2000 Miniature Fiber 型光纤光谱仪实时进行光谱测量;YAG 激光器测量波长为 532 nm,功率密度为 255 mW/cm²。参考光源为卤钨灯,波长范围 200~900 nm。

激光被反射器反射、经聚焦透镜聚焦后,被分光棱镜分成两束光。其中一束从样品背面射入。样品在这束激光照射下,吸收光谱发生变化。用白光经过准直透镜后作为探测光,从样品正面射入。探测光透过样品后也被分光棱镜分成两束光,其中一束光被聚焦透镜聚焦再经过聚焦显微镜校正后进入到光谱仪,利用光谱仪分析样品透过率随激发时间和激光功率密度的变化,并由计算机输出结果。光致变色测试系统如图 2 所示,其中,1:YAG 激光器;2:反射镜;3:聚焦透镜;4:探测光光源;5:准直透镜;6:样品;7:分光棱镜;8:探测光聚焦透镜;9:聚焦显微镜;10:光谱仪;11:计算机。

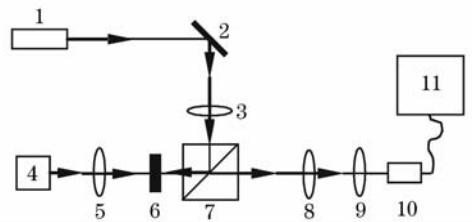


图2 光致变色特性测试系统

Fig. 2 Experimental system of photoisomerization property

2.4 单光束 Z 扫描系统

采用单光束 Z-扫描技术研究侧链含偶氮苯发色团的 NLOPI 的三阶非线性光学特性。实验光源为 GCR-170 型 YAG 激光器,输出波长为 1064 nm 的基波经 KDP 晶体倍频后生成的 532 nm 的二倍频光,脉冲宽度为 10 ns,工作频率为 1 Hz,输出模式为 TEM₀₀ 高斯模,最大输出能量为 50 mJ,测量装置如图 3 所示,其中 BS 为分束器, L 是焦距为 250 mm

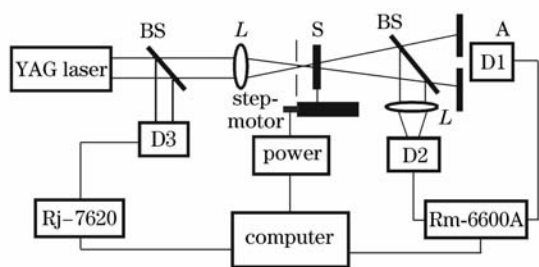


图 3 Z-扫描实验装置

Fig. 3 Z-scan experimental setup

的消色差聚焦透镜;S为样品,固定在可移动的样品台上,样品台的移动由计算机控制的步进电机前后驱动,精度可达0.005 mm/步长;A为孔径可变的小孔光阑,D1,D2,D3为光电探测器,分别选用 RjP-765a型硅探头和两个 RjP-735型热释电探头。探头接入 Rm-6600A 双通道比率能量计和 Rj-7620 激光能量计,能量计将测量出的通道能量送入计算机。样品台移动、激光器触发、能量测量、数据读出及处理全部由计算机控制,测量自动化。本装置能同时进行开孔和闭孔 Z-扫描测量。

3 结果与讨论

3.1 NLOPI 的光致变色性能

侧链含偶氮苯发色团的聚酰亚胺分子中含有偶氮苯发色团,偶氮苯发色团有两种存在形式,一种是反式(trans),另一种是顺式(cis)。反式结构比顺式结构稳定,反式的基态能量比顺式的低 50kJ/mol,因而在通常情况下大多数分子处于体系能量较低的反式异构体状态。在一定波长的光辐射下,稳定的反式结构的偶氮分子可以转变为顺式结构,顺式结构的分子不稳定,可以通过另一频率的光照射或热弛豫的方法转变为反式结构。利用偶氮分子这种可逆的反式-顺式-反式的光致变色和光致异构化性能,可以实现数据的可擦重写存储功能。

NLOPI 薄膜在波长为 532 nm,能量密度为 40 mW/cm²的激光作用下,吸收光谱随激光辐射时间的变化如图 4(a)所示。360 nm和 500 nm分别对应 NLOPI 分子中偶氮苯发色基团的顺式态和反式态的吸收,随着激光作用时间的延长,NLOPI 分子顺式态的吸收增强,而反式态的吸收明显减弱,NLOPI 薄膜样品被激发处由深红色迅速变为无色。这说明,NLOPI 分子中反式结构的偶氮苯发色团分子在 532 nm 激光的激发下转变为顺式结构。

NLOPI 薄膜在波长为 532 nm 的 YAG 激光作用 60 s 后,吸收光谱随激光强度的变化如图 4(b)所

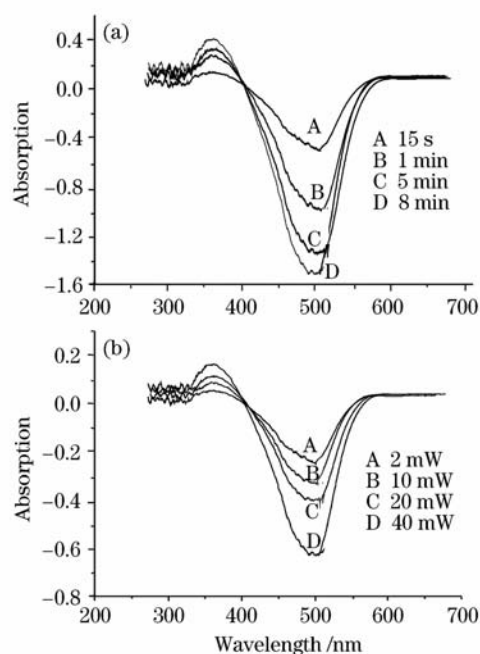


图 4 NLOPI 薄膜吸收光谱随激光辐射时间(a)和激光强度(b)的变化

Fig. 4 Variation of UV-Vis absorption spectrum versus laser irradiation time (a) and laser power (b) for NLOPI film

示。NLOPI 在功率只有 2 mW 的激光作用下,即表现出明显的光致变色现象。随着激光功率增强,变化趋势增强,即 NLOPI 分子的异构化速率正比于激发光强。这是因为随着激光强度的增大,单位时间内 NLOPI 分子被光子激发而发生光致异构的概率增大。这说明在偶氮分子的光致异构过程中,增大激发光强度与延长激发时间具有等效作用。

X. Meng 等^[7]认为,当激发光为线性偏振光时,偶氮分子反式-顺式异构化的速率和 $I \cos \phi$ 成正比。其中 I 为激发光强度, ϕ 为偶氮双键轴线方向与激光偏振方向的夹角。偶氮分子只有在偶氮双键轴线方向和激光的偏振方向一致的时候才会被激发产生光致异构化现象,而垂直时偶氮分子不会吸收光子发生光致异构。被激发前,在 NLOPI 分子中偶氮基团的取向是任意的,但在激光辐照后,不断的发生反式-顺式-反式光致异构化的循环,结果导致 NLOPI 分子中偶氮苯发色基团沿垂直于激光的偏振方向取向。

3.2 非线性折射和非线性吸收

用标准样品 CS₂ 对 Z-扫描测试系统进行检验和校正,经测量和计算可得 CS₂ 的非线性折射率 $n_2 = 1.56 \times 10^{-11}$ esu,与文献 [8] 报道的 $n_2 = (1.3 \pm 0.3) \times 10^{-11}$ esu 值相符合,说明测试系统工

作正常。

图 5(a)~(c) 分别是侧链含偶氮苯发色团的 NLOPI 薄膜在波长为 532 nm 的激光激发下的 Z-扫描闭孔归一化透过率, Z-扫描开孔归一化透过率和 Z-扫描约化归一化透过率测量曲线。在闭孔测量时, 归一化透过率曲线先峰后谷, 表明 NLOPI 的非线性折射率 n_2 和非线性折射系数 γ 为负值, 是自散焦介质; 开孔时归一化透过率曲线在入射激光焦点处有明显的谷, 表明 NLOPI 具有很强的非线性吸收。

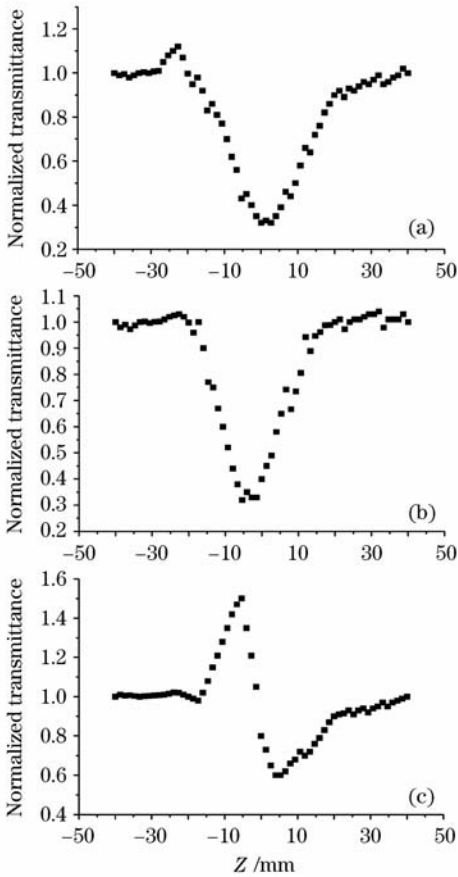


图 5 NLOPI 薄膜的 Z-扫描闭孔归一化透过率(a), 开孔归一化透过率(b)和约化归一化透过率(c)

Fig.5 Z-Scan data of closed-aperture normalized transmittance (a), open-aperture normalized transmittance (b) and divided normalized transmittance (c) of NLOPI film

Z-扫描实验中的测量条件为: 激光波长 λ 为 532 nm, 激光脉冲宽度 τ 为 10 ns, 入射光能量 E 为 0.310 mJ, 束腰半径 w 为 35.5 μm , 光阑透过率 S 为 20%, 非线性折射率的计算公式^[9]为

$$n_2 = (T_p - T_v) / [0.405(1 - S)^{0.25} K L_{\text{eff}} I_0], \quad (1)$$

式中 T_p 和 T_v 分别为约化归一化 Z 扫描实验曲线的

峰顶和谷底的透过率, 波矢

$$K = 2\pi/\lambda = 1.18 \times 10^7 \text{ m}^{-1}, \quad (2)$$

入射光强度

$$I_0 = E/(\pi w^2 \tau) = 7.83 \times 10^{12} \text{ J}/(\text{s} \cdot \text{m}^2), \quad (3)$$

样品有效厚度 $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$, 实验中测量 NLOPI 薄膜厚度 L 为 0.76 μm . 532 nm 下 NLOPI 的线性吸收系数 α 为 $5.10 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, 所以

$$L_{\text{eff}} = 6.30 \times 10^{-7} \text{ m}, \quad (4)$$

从图 5(c) 可知

$$T_p - T_v = 0.90, \quad (5)$$

将(2)~(5)式代入(1)式, 得

$$n_2 = -1.62 \times 10^{-7} \text{ esu}, \quad (6)$$

实验中测量 NLOPI 的线性折射率 n_0 为 1.68, 再由 n_2 与非线性折射系数 γ 之间的关系^[10,11]: $n_2 = (cn_0/40\pi)\gamma$, 可得 NLOPI 的非线性折射系数 γ 为 $-4.04 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{W}$.

为了计算侧链含偶氮苯发色团的聚酰亚胺薄膜的非线性吸收系数 β , 测量了 NLOPI 的开孔 Z-扫描实验曲线在 $z = 0$ 处的归一化透过率与输入光强 I_0 的关系曲线 $1/T = e^{\alpha L} (1 + \beta I_0 L_{\text{eff}})$, 作出 T^{-1} 随 I_0 变化的曲线如图 6 所示. 经实验数据拟合其非线性吸收系数 β 为 $3.98 \times 10^{-8} \text{ m}/\text{W}$ ^[12].

三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 可以表示为

$$\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + i\chi_I^{(3)}, \quad (7)$$

其中

$$\chi_R^{(3)} = c\epsilon_0 n_0^2 n_2 / 32\pi = 3.02 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}, \quad (8)$$

$$\chi_I^{(3)} = c\epsilon_0 \lambda n_0^2 \beta / 32\pi = 1.58 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}, \quad (9)$$

因此

$$\chi^{(3)} = \{[\chi_R^{(3)}]^2 + [\chi_I^{(3)}]^2\}^{1/2} = 3.41 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}. \quad (10)$$

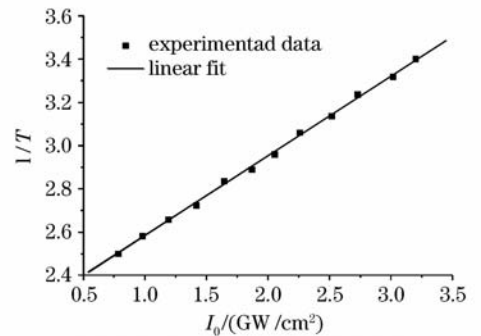


图 6 NLOPI 薄膜的 T^{-1} 随入射光强度 I_0 的变化曲线

Fig.6 Variation of T^{-1} versus I_0 for NLOPI film

NLOPI 具有大的非线性光学效应主要可能来源于三个方面. 1) NLOPI 分子中顺式和反式偶氮苯发色团浓度的差异引起的透镜效应. 由于

NLOPI 吸收 532 nm 激光后产生光致异构化反应, 侧链偶氮苯发色团反式-顺式异构化过程在一定光强下会形成动态平衡。光强越大, 顺式偶氮苯发色团的平衡浓度就越高。在垂直于偏振光方向的截面上就会形成顺式和反式偶氮苯发色团浓度差异引起的非线性折射率和非线性极化率的梯度分布; 2) 侧链偶氮苯发色团的光致取向导致的双折射透镜效应。反式偶氮苯发色团构型具有偏振选择吸收性, 在线偏振光作用下, 可以通过反式-顺式-反式的异构化过程实现偶氮分子的重新取向, 由于偶氮基团的取向有序度与光强有关, 高斯光束会导致双折射梯度分布; 3) 热透镜效应。由于 NLOPI 对光的吸收主要以非辐射跃迁形式耗散, 激光辐照会在 NLOPI 中产生热效应积累, 形成热梯度分布, 从而导致非线性折射率和非线性极化率的变化。

4 结 论

侧链含偶氮苯发色团的 NLOPI 在波长为 532 nm 的 YAG 激光作用下产生明显的光致变色现象。随着激光辐射时间的延长以及激光功率的增加, NLOPI 在 360 nm 处的吸收增强, 而在 500 nm 处的吸收快速减弱。NLOPI 在 360 nm 和 500 nm 处存在两个相对稳定的光学双稳态, 在数据可擦重写方面表现出潜在的应用价值。

在波长为 532 nm 的激光激发下, 利用单光束 Z-扫描技术, 较为全面地研究了侧链含偶氮苯发色团的聚酰亚胺薄膜的三阶非线性光学效应。NLOPI 是自散焦介质, 其非线性折射率 n_2 为 -1.62×10^{-7} esu, 非线性折射系数 γ 为 -4.04×10^{-14} m²/W; 非线性吸收系数 β 为 3.98×10^{-8} m/W; 非线性优值 n_2/β 为 -4.07 esu · W/m; 三阶非线性极化率的实部 $\chi_r^{(3)}$ 为 3.02×10^{-18} m²/W, 三阶非线性极化率的虚部 $\chi_i^{(3)}$ 为 1.58×10^{-18} m²/W, 三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 为 3.41×10^{-18} m²/W。

参 考 文 献

1 S. Khoukh, R. Oda, Th. Lahrot *et al.*. Light-responsive hydrophobic association of azobenzene-modified poly (acrylic acid) with neutral surfactants [J]. *Langmuir*, 2007, **23**(1):94

~104
2 Qiu Fengxian, Xu Hongliang, Yang Dongya *et al.*. Synthesis and research of photochromism based on side-polyimide containing azobenzene group [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(4):525~529
邱凤仙, 徐红良, 杨冬亚等. 含偶氮苯侧链型聚酰亚胺的合成及光致变色性能[J]. *中国激光*, 2007, **34**(4):525~529
3 Gao Yi, Yang Hongliang, Zhang Fujun *et al.*. Preparation and optical characteristics of polymer DR13/PMMA composite films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(7):983~987
高 怡, 杨洪亮, 张福军等. 聚合物复合薄膜 DR13/PMMA 的制备及其光学特性[J]. *中国激光*, 2007, **34**(7):983~987
4 L. Ceridorio, M. R. Cardoso, F. Pavinatto *et al.*. Photoinduced birefringence in blends of a polyurethane bearing azobenzene moieties and a poly (amide-imide) [J]. *Polymer International*, 2006, **55**(9):1069~1074
5 P. S. Ramanujam, C. Dam-Hansen, R. H. Berg *et al.*. Polarisation-sensitive optical elements in azobenzene polyesters and peptides [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2006, **44**(9):912~925
6 Sun Jianping, Wu Hongcai, Li Baoming *et al.*. Preparation, third-order nonlinear optical property and optical information storage of polyimide attached with azobenzene chromophore side-chain [J]. *Chem. J. Chinese Universities*, 2004, **25**(2):372~375
孙建平, 吴洪才, 李宝铭等. 侧链含偶氮苯发色团的聚酰亚胺薄膜的制备及其三阶非线性光学和光存储性能的研究[J]. *高等学校化学学报*, 2004, **25**(2):372~375
7 X. Meng, A. Natansohn. Azo polymers for reversible optical storage: photoorientation of rigid side groups containing two azo bonds [J]. *Polymer*, 1997, **38**(11):2677~2682
8 T. Geethakrishnan, P. K. Palanisamy. Z-scan determination of the third-order optical nonlinearity of a triphenylmethane dye using 633 nm He-Ne laser [J]. *Opt. Commun.*, 2007, **270**(2):424~428
9 Qian Shixiong, Wang Gongming. *Nonlinear Optics — The Principle and Progress* [M]. Shanghai: Fudan University Press, 2001. 106~110
钱士雄, 王恭明. *非线性光学——原理与进展* [M]. 上海: 复旦大学出版社, 2001. 106~110
10 Wang Fangfang, Zhu Baohua, Zhang Kun *et al.*. Linear and nonlinear optical properties of two PPV derivatives [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(8):1519~1524
王芳芳, 朱宝华, 张 琨等. 两种聚对苯乙炔类衍生物的线性与非线性光学性质[J]. *光学学报*, 2007, **27**(8):1519~1524
11 Wang Weitian, Sun Yuming, Dai Zhenhong *et al.*. Third-order optical nonlinearity and preparation of Au-BaTiO₃ composite films by pulsed laser deposition [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(8):1265~1268
王伟田, 孙玉明, 戴振宏等. Au-BaTiO₃ 复合薄膜的脉冲激光沉积制备及其非线性光学效应[J]. *光学学报*, 2006, **26**(8):1265~1268
12 E. W. Van Stryland, H. Vanherzeele, M. A. Woodall *et al.*. Two photon absorption, nonlinear refraction, and optical limiting in semiconductors [J]. *Opt. Eng.*, 1985, **24**(4):613~623