

文章编号: 0258-7025(2009)08-2140-04

# 分子结构对偶氮化合物薄膜全光极化特性的影响

李 云 王文军 刘云龙 高学喜 李 慧

(聊城大学物理科学与信息工程学院, 山东 聊城 252059)

**摘要** 利用旋涂法制备出 4 种主客体掺杂型有机薄膜, 并对其进行了厚度、折射率、紫外-可见吸收谱以及全光极化后二次谐波的测量。实验结果发现, 对于厚度相同的薄膜, 全光极化后的二次谐波产生 (SHG) 值与偶氮苯分子的偶极性强弱有关, 偶极性越强 SHG 值越大。计算结果表明, 在这 4 种薄膜中, 二阶非线性光学系数  $d_{33}$  最大为  $4.97 \times 10^{-1}$  pm/V, 其偶氮分子结构特征是连接在苯环上的硝基 (-NO<sub>2</sub>) 的吸电子能力最强, 而  $d_{33}$  最小为  $2.55 \times 10^{-2}$  pm/V, 与最大的相差一个数量级。这些结果在理论上可以解释为: 主要是由于不同分子结构的材料其偶极性强弱不同而使它们受光激发的难易程度不同, 最终导致宏观表现出来的 SHG 值不同。这将为分子材料的设计提供实验依据。

**关键词** 薄膜; 二次谐波产生; 全光极化; 偶氮化合物

中图分类号 O484.4 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20093608.2140

## Effect of Molecular Structure on Character of All-Optical Poling about the Azo Compound Thin Films

Li Yun Wang Wenjun Liu Yunlong Gao Xuexi Li Hui

(School of Physical Science and Information Technology, Liaocheng University, Liaocheng, Shandong 252059, China)

**Abstract** Four kinds of guest-host adulterate thin films were prepared by using spin-coating method, and then their thickness, refractive index, UV-Vis spectra and the signal of second harmonic generation (SHG) after all-optical poling were measured. The experimental result was shows that the value of SHG depends on the dipole property of azobenzene molecule for the same thickness, and the stronger the dipole property of azobenzene molecule is, the bigger the value of SHG is. Calculation result shows that the nitryl (-NO<sub>2</sub>) connected with benzene has the biggest second-order nonlinear optical coefficient  $d_{33}$  that equals to  $4.97 \times 10^{-1}$  pm/V, and the weakest equals to  $2.55 \times 10^{-2}$  pm/V. It can be explained in theory that different dipoling induces the different excitation extent for these azobenzene molecules. This work can offer a powerful experimental help to the design of molecular materials.

**Key words** thin film; second-harmonic generation; all-optical poling; azobenzene compound

## 1 引 言

偶氮材料是近年来在国内外广泛研究的一类新型的非线性光学材料<sup>[1~3]</sup>, 具有大的光学非线性系数、快的响应时间、好的热稳定性、高的光损伤阈值、比较宽的光透射范围、易于设计合成等优点。由这

些材料制备的薄膜体系主要有: 主客体掺杂型、侧链型、主链型和交联型。一般情况下主客体掺杂型薄膜的制备工艺比较简单, 易于操作。要使得聚合物薄膜显示出宏观的二阶非线性光学系数通常是用极化的方法打破薄膜的中心对称结构, 目前常应用的

收稿日期: 2008-07-15; 收到修改稿日期: 2008-11-26

基金项目: 国家自然科学基金(10874063)、山东省自然科学基金(Y2007A34)和山东省教育厅科技发展计划(J07YI05)资助课题。

作者简介: 李 云(1978-), 女, 硕士研究生, 主要从事偶氮化合物光学特性方面的研究。

E-mail: nmg\_liyun@yahoo.com.cn

导师简介: 王文军(1962-), 男, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要从事激光技术、非线性光学和超快动力学特性等方面的研究。E-mail: phywwang@163.com

极化方法主要有：热助电极化、光助电极化和最近才发展起来的全光极化<sup>[4~10]</sup>。与其他极化法相比，全光极化具有很多优点：完全采用光学方式实现了偶氮分子的有极取向，而不需要直流电场和电极；能自动满足二次谐波的相位匹配条件；在常温下就可以进行；因为只有被光照区域才可发生分子的有极取向，所以使二次谐波微观修饰成为可能。

如果能实验验证聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/偶氮化合物主客体掺杂薄膜的分子结构对二次谐波产生(SHG)的影响规律，那么这将在今后的非线性光学材料研究领域具有指导性的意义。

## 2 理论基础

全光极化的物理机制主要是取向烧孔效应和光诱导异构取向过程。在基频光( $\omega$ )和倍频光( $2\omega$ )的共同作用下，顺(trans)态分子通过光激发异构到反(cis)态，接着 cis 态的分子弛豫(光异构弛豫和热弛豫)回到 trans 态。随着偶氮分子的 trans-cis-trans 异构取向，薄膜的中心对称性被打破，产生非零的二阶非线性极化率  $\chi^{(2)}$ 。

偶氮苯类化合物是具有  $\pi$  共轭体系的化合物，如果在苯环上引入推、拉电子基团，将使偶氮分子的结构发生改变<sup>[11~13]</sup>。例如，将拉电子基团羧基(-COOH)、硝基(-NO<sub>2</sub>)等引入到苯环上会产生诱导效应和共轭效应而使苯环上的电子云向这些基团移动；将推电子基团胺基[-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]、乙胺基[-N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]等引入，则产生 p- $\pi$  共轭效应而使电子移向苯环。这些电子的移动都会使苯环分子中的每个碳原子电子云密度分布不均匀，最终使得偶氮苯分子产生不同的偶极性。同时推、拉电子基团的引入将使偶氮双键成为更加有效的电子通道，分子中的  $\pi$ - $\pi^*$  跃迁的能级差减小，电子更容易受到光的激发，也将更有利于提高材料的光学性能。

## 3 实 验

### 3.1 材料

实验中所用材料均购买于 J & K Chemica, 4 种偶氮化合物分别是 4-Diethylaminoazobenzene (DEA), 4'-Iodo-4'-Dimethylaminoazobenzene (IDMA), 4'-Diethylaminoazobenzene 4'-carboxylic Acid (CDEA), 4'-Nitro-4'-dimethylaminoazobenzene (NDMA), 它们的分子结构不同主要是指 N=N 双键两边与苯环相

连的取代基不同。其分子结构如图 1 所示。

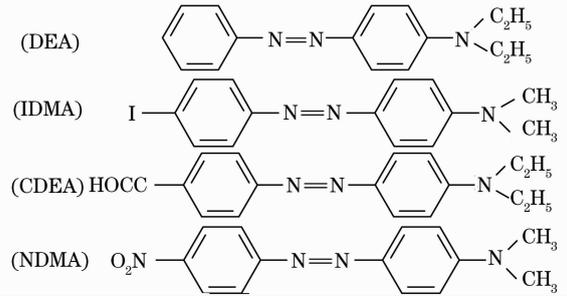


图 1 偶氮化合物的分子结构

Fig. 1 Chemical structure of azobenzene compounds

### 3.2 薄膜的制备与测量

把偶氮化合物 DEA, IDMA, CDEA, NDMA 分别与 PMMA 以质量比 1:10 溶于氯仿配成 50 mg/mL 的透明溶液，然后在 KW-4 溶胶-凝胶机(天津产)上以合适的转速和时间旋涂成膜，最后置于真空干燥箱内保持 45 °C 干燥 12 h 以上待用。制得 4 个膜厚相近的主客体掺杂型薄膜 PMMA/DEA, PMMA/IDMA, PMMA/CDEA, PMMA/NDMA。然后在美国莱特太平洋公司生产的型号 M-2000 椭偏仪上测量样品的厚度  $l$  和折射率  $n$ 。实验数据见表 1。

### 3.3 薄膜紫外-可见吸收谱的测量

利用日本日立公司生产的紫外-可见分光光度计 UV-3310 测量以上制得的 4 个样品，测量结果如图 2 所示。从图中可以看出 PMMA/DEA, PMMA/IDMA, PMMA/CDEA, PMMA/NDMA 的吸收峰分别为：419 nm, 427 nm, 449 nm 和 480 nm。且它们在 532 nm 处的吸光度依次为 0.0234 a. u., 0.0482 a. u., 0.1413 a. u., 0.8177 a. u., 即依次增大。

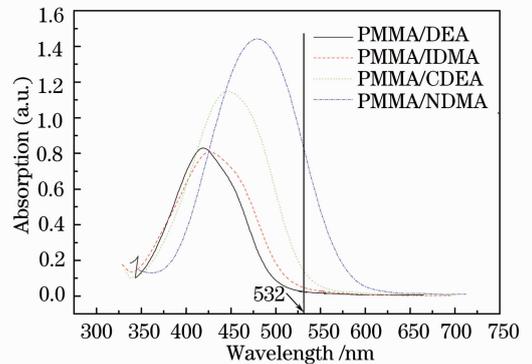


图 2 4 个样品的紫外-可见吸收谱

Fig. 2 UV-VIS absorption spectra of four samples

表1 实验及计算数据

Table 1 Date of experiment and calculation

Sample	A	$\tau$ /min	$l$ /nm	$n$	OD	$l_c$ /nm	$I_{2\omega}^{\text{SHG}}$ (a. u.)	$I'_{2\omega}^{\text{SHG}}$ (a. u.)	$d_{33}$ /(pm/V)
PMMA/DEA	0.0491	0.0372	2813.28	1.4992	0.0234	9512	0.05	176.20	$2.55 \times 10^{-2}$
PMMA/IDMA	0.1151	6.2359	2789.34	1.5048	0.0482	8800	0.11	54.36	$7.65 \times 10^{-2}$
PMMA/CDEA	1.7390	8.3026	2994.23	1.4997	0.1413	10120	1.47	285.17	$1.17 \times 10^{-1}$
PMMA/NDMA	5.4967	38.0576	2812.73	1.4945	0.8177	10133	4.90	243.44	$4.97 \times 10^{-1}$

### 3.4 全光极化

对 PMMA/DEA, PMMA/IDMA, PMMA/CDEA, PMMA/NDMA 4 个样品在相同的条件下进行全光极化。全光极化的实验光路图见参考文献[14]。

## 4 实验结果与讨论

图 3 是 4 个样品极化时二次谐波产生强度随极化时间增加的变化规律。由图可见,薄膜的 SHG 值大小关系是

$$I_{(\text{PMMA/DEA})} < I_{(\text{PMMA/IDMA})} < I_{(\text{PMMA/CDEA})} < I_{(\text{PMMA/NDMA})},$$

且达到极化饱和时的时间

$$T_{(\text{PMMA/DEA})} < T_{(\text{PMMA/IDMA})} < T_{(\text{PMMA/CDEA})} < T_{(\text{PMMA/NDMA})}。$$

从理论上可以认为是由于图 1 中的 4 种偶氮化合物都是 N=N 双键与两端的苯环组成  $\pi$  共轭结构,它们左端连接的拉电子取代基团碘基(-I)、羧基(-COOH)、硝基(-NO<sub>2</sub>)的极性依次增强,而右端连接的甲胺基[-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]和乙胺基[-N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]的极性基本相同。这样就使得这 4 种偶氮分子的电子云密度分布不均匀,产生的偶极性关系为

$$P_{(\text{PMMA/DEA})} < P_{(\text{PMMA/IDMA})} < P_{(\text{PMMA/CDEA})} < P_{(\text{PMMA/NDMA})}。$$

实验中膜厚和极化条件相同,那么在相同的极性光场激发下偶极性强的偶氮分子的电子就更容易受到极性光场的激发,发生 tran-cis 光化学异构,因此,全光极化时偶氮分子被激发几率为

$$\rho_{(\text{PMMA/DEA})} < \rho_{(\text{PMMA/IDMA})} < \rho_{(\text{PMMA/CDEA})} < \rho_{(\text{PMMA/NDMA})},$$

最终极化饱和后宏观表现出来的 SHG 强度为

$$I_{(\text{PMMA/DEA})} < I_{(\text{PMMA/IDMA})} < I_{(\text{PMMA/CDEA})} < I_{(\text{PMMA/NDMA})}。$$

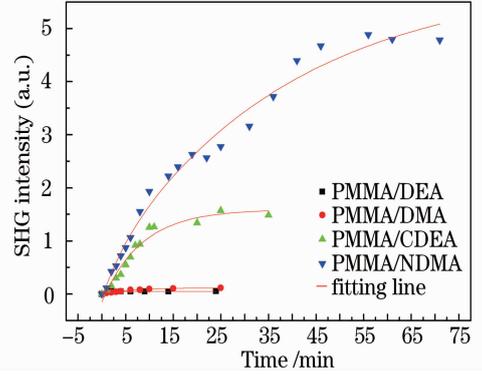


图 3 4 个样品的 SHG 强度随极化时间的变化关系

Fig. 3 Poling time dependence of SHG intensity for four samples

一般情况下可以认为全光极化过程中二次谐波产生值随时间变化的规律遵从单指数行为,所以引用函数

$$y = y_0 + A[1 - \exp(-t/\tau)], \quad (1)$$

式中  $A$  为极化生长过程中的放大系数, $\tau$  为达到全光极化饱和和时间半衰期的时间参数。 $\tau$  越大则极化达到饱和的时间越长。利用(1)式对 PMMA/DEA, PMMA/IDMA, PMMA/CDEA, PMMA/NDMA 的极化曲线进行拟合,图 3 中实线为拟合曲线。拟合后的主要参数见表 1。从表 1 可以明显看出  $\tau_{(\text{PMMA/DEA})} < \tau_{(\text{PMMA/IDMA})} < \tau_{(\text{PMMA/CDEA})} < \tau_{(\text{PMMA/NDMA})}$ , 这与实验结果能很好地吻合。

在探测光和基频光保持不变的情况下,依据 Celine Fiorini 和 Farra Charra 等推导出的 SHG 信号大小公式

$$I_{2\omega}^{\text{SHG}} = \frac{\omega^2 d_{\text{eff}}^2 l^2}{4n^2 c^2 10^{\text{OD}}} I_{\omega}^2 \left[ 1 + \text{sinc}^2 \left( 2\pi \frac{l}{l_c} \right) + 2 \text{sinc} \left( 2\pi \frac{l}{l_c} \right) \cos \left( 2\Delta\phi + 2\pi \frac{l}{l_c} \right) \right], \quad (2)$$

其中  $d_{\text{eff}}^2 = \chi_{\text{eff}}^2/2$  可以代表薄膜的二阶非线性光学系数  $d_{33}$ ,由于实验是在共线光路下进行的,所以  $\Delta\phi = 0$ 。用  $I_{2\omega}^{\text{SHG}'}$  表示标准石英的 SHG 最大信号,则

$$I_{2\omega}^{\text{SHG}'} = \frac{\omega^2 d_{33}'^2 l'^2}{4n^2 c^2 10^{\text{OD}}} I_{\omega}^2 \left[ 1 + \text{sinc}^2 \left( 2\pi \frac{l'}{l'_c} \right) + 2 \text{sinc} \left( 2\pi \frac{l'}{l'_c} \right) \cos \left( 2\pi \frac{l'}{l'_c} \right) \right], \quad (3)$$

(2)式/(3)式后可得

$$\frac{I_{2\omega}^{\text{SHG}}}{I_{2\omega}^{\text{SHG}'}} = \frac{d_{33}^2 l^2 n'^2}{d_{\text{eff}}'^2 l'^2 10^{\text{OD}} n^2} \frac{\left[ 1 + \text{sinc}^2 \left( 2\pi \frac{l}{l_c} \right) + 2 \text{sinc} \left( 2\pi \frac{l}{l_c} \right) \cos \left( 2\pi \frac{l}{l_c} \right) \right]}{\left[ 1 + \text{sinc}^2 \left( 2\pi \frac{l'}{l'_c} \right) + 2 \text{sinc} \left( 2\pi \frac{l'}{l'_c} \right) \cos \left( 2\pi \frac{l'}{l'_c} \right) \right]}, \quad (4)$$

(4)式中  $I_{2\omega}^{\text{SHG}}$  为样品在极化达到饱和后的 SHG 值,  $I_{2\omega}^{\text{SHG}'}$  为标准石英的 Maker 条纹的最大 SHG 值,  $n$  为样品的折射率,  $\rho_{\text{OD}}$  为薄膜在  $2\omega$  处的光学密度,  $l$  为薄膜厚度,  $l_c$  为薄膜的相干长度(通过椭偏仪测量得到)。由于实验中所用的参比光路是标准石英, 则

$$\left[ 1 + \text{sinc}^2\left(2\pi \frac{l'}{l_c}\right) + 2\text{sinc}\left(2\pi \frac{l'}{l_c}\right)\cos\left(2\pi \frac{l'}{l_c}\right) \right] = 1,$$

所以(4)式可写成

$$\frac{I_{2\omega}^{\text{SHG}}}{I_{2\omega}^{\text{SHG}'}} = \frac{d_{33}^2 l^2 n'^2}{d_{\text{eff}}'^2 l'^2 10^{\rho_{\text{OD}}} n^2} \left[ 1 + \text{sinc}^2\left(2\pi \frac{l}{l_c}\right) + 2\text{sinc}\left(2\pi \frac{l}{l_c}\right)\cos\left(2\pi \frac{l}{l_c}\right) \right]. \quad (5)$$

已知标准石英的  $d_{\text{eff}}' = 0.2 \text{ pm/V}$ ,  $n' = 1.515$ 。把(5)式用 C++ 编程后输入已知数据和实验数据即可求得样品的  $d_{33}$  值。实验数据和计算结果见表 1。

计算结果表明, 薄膜的二阶非线性光学系数的大小关系为  $d_{33(\text{PMMA/DEA})} < d_{33(\text{PMMA/CDEA})} < d_{33(\text{PMMA/IDMA})} < d_{33(\text{PMMA/NDMA})}$ 。此结果与拟合结果、实验结果吻合, 说明偶氮分子的结构特征对全光极化后二阶非线性特性有很大的影响。

## 5 结 论

通过对 4 种分子结构不同的偶氮化合物和 PMMA 主客体掺杂有机薄膜进行紫外-可见吸收谱和全光极化后二次谐波的测量研究, 结果发现, 由于不同分子结构的电子云密度不同导致偶氮苯分子的偶极性不同, 在相同的膜厚和极化条件下, 偶极性强的 SHG 值明显大于偶极性弱的。计算结果也表明 PMMA/DEA, PMMA/IDMA, PMMA/CDEA, PMMA/NDMA 的二阶非线性光学系数  $d_{33}$  值依次为  $2.55 \times 10^{-2} \text{ pm/V}$ ,  $7.65 \times 10^{-2} \text{ pm/V}$ ,  $1.17 \times 10^{-1} \text{ pm/V}$ ,  $4.97 \times 10^{-1} \text{ pm/V}$ 。由此可以看出偶氮分子的结构特征对全光极化后的二阶非线性特性有很大的影响。

## 参 考 文 献

- Xie Rusheng, Fan Wenbin, Lu Ming *et al.*. Orientation-enhanced nonlinear optical properties and phase-conjugate reflective system of a novel azobenzene doped polymer film[J]. *Chinese Physics B*, 2007, **16**(9): 2725~2730
- Li Yanming, Chen Lixiang, She Weilong. Theoretical and experimental investigation on all-optical logic gates based on photoisomerization[J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, **56**(10): 5895~5902  
李燕明, 陈理想, 余卫龙. 光致异构全光逻辑门理论与实验研究[J]. *物理学报*, 2007, **56**(10): 5895~5902
- Huang Xiaoming, Tao Limin, Guo Yahui *et al.*. Theoretical studies of nonlinear optical properties of a novel double-conjugated-segment molecule[J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, **56**(5): 2570~2576  
黄晓明, 陶丽敏, 郭雅慧等. 一种新型双共轭链分子非线性光学性质的理论研究[J]. *物理学报*, 2007, **56**(5): 2570~2576

- Min Ju Cho, Sang Kyu Lee, Jung-Il Jin *et al.*. Electro-optic property of chromophore-terminated trifunctional dendrimer in a guest-host system[J]. *Thin Solid Films*, 2006, **515**: 2303~2309
- Jiayun Guo, Jinhai Si, Guodong Qian *et al.*. Second-order nonlinearity in bulk azodye-doped hybrid inorganic-organic materials by nonresonant all-optical poling[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **381**(6~7): 677~682
- Jia Yajie, Guo Bin, Wang Gongming. Research of all-optical poling of azobenzene polymer films[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2005, **17**(suppl.): 193~197  
贾亚杰, 郭斌, 王恭明. 偶氮聚合物薄膜的全光极化研究[J]. *强激光与粒子束*, 2005, **17**(增刊): 193~197
- Lu Shizhi, Cao Zhuangqi, Wang Feng *et al.*. Influence of polymer film thickness and polarization process on secondary harmonic generation[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2004, **31**(4): 28~31  
吕仕智, 曹庄琪, 王峰等. 聚合物薄膜厚度和极化工艺对二次谐波的影响[J]. *光电工程*, 2004, **31**(4): 28~31
- Wang Guangbin, Li Jing, Hou Lisong *et al.*. Determination of the optical parameter of an azo dye-doped polymer thin film[J]. *Chinese J. Lasers*, 2000, **A27**(4): 353~357  
王光斌, 李晶, 侯立松等. 偶氮染料掺杂高分子薄膜的光学常数[J]. *中国激光*, 2000, **A27**(4): 353~357
- E. Koscieln, J. Sanetra, E. Gondek *et al.*. Optical poling effect and optical absorption of cyan, ethylcarboxyl and tert-butyl derivatives of 1H-pyrazolo[3,4-b]quinoline: experiment and quantum-chemical simulations[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2005, **61**(8): 1933~1938
- B. P. Antonyuk, N. N. Novikova, N. V. Didenko *et al.*. All optical poling and second harmonic generation in glasses: theory and experiment[J]. *Phys. Lett. A*, 2001, **287**(1~2): 161~168
- Gao Xuexi, Wang Wenjun, Liu Yunlong *et al.*. Second-harmonic generation properties of push-pull azobenzene in Langmuir-Blodgett films[J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(suppl): 334~335  
高学喜, 王文军, 刘云龙等. “推拉”型偶氮分子 LB 膜的二次谐波产生[J]. *中国激光*, 2006, **33**(增刊): 334~335
- Wei Zhenqian, Fei Haosheng, Bao Xinxian *et al.*. Storage characteristics of push-pull azobenzene compounds[J]. *Acta Optica Sinica*, 1995, **15**(10): 1394~1398  
魏振乾, 费浩生, 鲍信先等. 推拉型偶氮化合物的存储特性研究[J]. *光学学报*, 1995, **15**(10): 1394~1398
- Huang Jintang, Wei Wei, Shen Jing *et al.*. Study on diffraction efficiency and polarization characteristic of azobenzene polymer holographic grating[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(11): 2199~2203  
黄金堂, 韦玮, 申婧等. 偶氮苯聚合物全息光栅衍射效率和偏振特性研究[J]. *光学学报*, 2008, **28**(11): 2199~2203
- Li Yun, Wang Wenjun, Liu Yunlong *et al.*. Research on peculiarity of all-optical poling for the azo adulterant polymer spin film[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(s1): 153~156  
李 云, 王文军, 刘云龙等. 偶氮掺杂聚合物旋涂膜的全光极化特性研究[J]. *中国激光*, 2008, **35**(s1): 153~156