

文章编号: 0253-2239(2001)11-1400-04

全光极化聚合物薄膜中染料分子取向的模型*

钟晓霞¹⁾ 虞秀琴¹⁾ 李 劬¹⁾ 罗售余¹⁾ 陈英礼¹⁾ 隋 郁²⁾ 印 杰²⁾

1), 上海交通大学应用物理系, 上海 200030
2), 上海交通大学应用化学系, 上海 200030

摘要: 对光极化后偶氮染料聚合物薄膜中染料分子的取向方式进行了研究, 指出当写入光(基频与其倍频光)为线偏振且偏振方向互相平行时, 极化薄膜中多数染料分子沿垂直写入光偏振的方向作轴向排列, 而少数分子沿平行于写入光偏振的方向作极性排列, 但只有后者对薄膜的宏观二阶非线性有贡献。实验证实了上述模型。

关键词: 全光极化; 偶氮苯染料分子; 取向

中图分类号: O484.4⁺1 文献标识码: A

1 引 言

聚合物二阶非线性过程中关键的一步是在聚合物中产生非中心对称的有序化。用电极化或光极化均能达到这一目的。电极化方法是最常用的, 而光极化方法则由于其独特的优点也备受重视。

用光学方法在偶氮染料聚合物中诱导双折射或二向色性的研究已有报道^[1-4]。在微观层次上, 其机理在于偶氮分子的选择性轴向激发。当用单频偏振光照射含有偶氮分子的聚合物薄膜时, 随着每一个光激发——顺-反-顺异构变化循环而产生的取向重新分布导致偶氮分子的准永久性重新排列。这种过程能诱发双折射或二向色性, 却无法诱导出宏观的二阶非线性, 因为使用单一频率的偏振光照射聚合物不会产生极性的有序化。但是, 光致双折射效应表明, 如果发色团分子的极性光激发可能的话, 则必可导致极性取向。几年前, 这种准永久性的极化已经在实验中观察到了, 所用的聚合物材料是掺杂

染料的聚合物的旋转涂布薄膜^[5,6]。当用基频光(ω)和倍频光(2ω)同时照射该薄膜时, 即会诱导出极性取向, 这就是所谓的全光极化。此后国内外一些研究小组对聚合物薄膜的全光极化进行了研究, 包括基频光倍频光的相对强度、相对相位及薄膜温度等对全光极化效率的影响^[7,8]。但是聚合物薄膜经全光极化以后, 其分子的排列方式究竟如何, 特别是染料分子的极性取向与入射光偏振态的关系究竟如何呢? 本文即拟对此问题进行初步的探讨。本文限于讨论最简单的全光极化过程, 即用来使薄膜极化的基频光和倍频光(统称写入光)都是线偏振的且偏振面互相平行。首先提出极化后聚合物薄膜内染料分子排列方向的模型, 然后通过实验予以证实。

2 分子取向模型

如果我们把偶氮分子视为二能级系统, E 为光场振幅, 则其激发几率 P_{01} 可表示为^[7]:

$$P_{01} \propto \frac{1}{4}(\mu_{10} \cdot E_{2\omega})(\mu_{10} \cdot E_{2\omega})^* + \frac{(\mu_{10} \cdot E_{\omega})(\Delta\mu \cdot E_{\omega})(\mu_{10} \cdot E_{\omega})^*(\Delta\mu \cdot E_{\omega})^*}{16(\hbar\omega)^2} + \frac{(\mu_{10} \cdot E_{2\omega})^*(\mu_{10} \cdot E_{\omega})(\Delta\mu \cdot E_{\omega}) + (\mu_{10} \cdot E_{2\omega})(\mu_{10} \cdot E_{\omega})^*(\Delta\mu \cdot E_{\omega})^*}{8(\hbar\omega)}, \quad (1)$$

其中, μ_{10} 为跃迁偶极矩, $\Delta\mu$ 为激发态偶极矩 μ_1 和基态偶极矩 μ_0 之差 ($\Delta\mu = \mu_1 - \mu_0$)。

(1) 式中前两项分别对应于仅有倍频光时的单

光子吸收和仅有基频光时的双光子吸收, 它们是光场振幅绝对值平方的函数。(1) 式中的最后一项对应于单光子吸收和双光子吸收之间的干涉, 此项目的存在使激发成为极性的。它破坏了样品的中心对称性, 样品内感应产生的二阶非线性即由此引起。

在单频光照射下, 偶氮分子受到光化学激发, 然

* 中国科技部和上海市科委资助项目。

收稿日期: 2000-07-21; 收到修改稿日期: 2000-10-08

后经历顺-反异构变化导致分子取向的改变。如果偶氮分子取向与入射激光的偏振方向垂直, 则它不会受到光化学激发。引起顺-反异构变化的光化学跃迁速率正比于 $\cos^2 \phi$ (单光子吸收) 或 $\cos^4 \phi$ (双光子吸收), ϕ 为偶氮分子和入射激光偏振方向之间的夹角。任何不与入射激光的偏振方向垂直的偶氮分子均会不断被激发并经历许多次的顺-反-顺异构变化循环而改变其取向, 而那些在某一个反-顺异构过程结束时, 其取向正好与入射激光偏振方向垂直的偶氮分子则将保持此取向不变, 因为它们不可能再被光激发 ($\cos^2 \phi = 0$)。可见一系列光激发-顺-反-顺异构变化过程的总效果是使垂直排列的偶氮分子数增加, 而平行排列的偶氮分子数减少^[9]。在单频光照射的情形下, 垂直排列分子数的增加和平行排列分子数的减少都是轴向的, 不破坏薄膜的中心对称性,

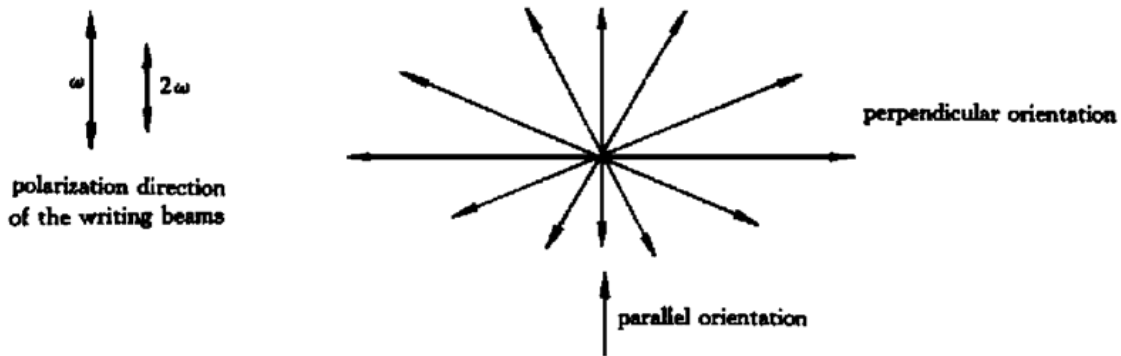


Fig. 1 The molecular reorientation after optical poling. Perpendicular orientation: No difference of the molecule numbers in positive and negative orientations; Paralled orientation: Largest difference of the molecule numbers in positive and negative orientations

3 实验验证

我们提出的关于全光极化的聚合物薄膜中偶氮分子取向的模型可由实验证实。下面分别报道光吸收、光擦除及光极化-光擦除-再极化等实验。

实验样品是利用侧链型聚合物 DR19/PU 12 的氮氮二甲基乙酰胺 (N, N-dimethylacetamide, 简称 DMAc) 溶液, 旋转涂布在清洗干净的石英衬底或载波片上制成薄膜, 厚度约为 $0.95 \mu\text{m}$, 它的玻璃转换

因而只对产生双折射和二向色性有贡献, 而对二阶非线性没有贡献。

假定基频光和倍频光均为线偏振且其偏振方向平行, 考察两束光同时照射聚合物薄膜的情形。光激发-顺-反-顺异构变化过程的结果导致垂直取向的分子数增加而平行取向的分子数减少。由于极性光激发的存在, 平行取向的分子分布是非中心对称的, 即正向和反向分子数不同, 又因顺-反-顺异构变化循环中分子取向的变化是随机的, 所以最终垂直取向分子数的增加却是中心对称的。由此可知, 当采用线偏振的基频光和倍频光同时照射聚合物薄膜时, 诱导产生的二阶非线性主要由平行取向的分子决定。上面关于全光极化聚合物薄膜中偶氮分子取向的模型可简单地用图 1 来表示。其中箭头长短表示沿该箭头方向所取向分子相对数目的多少。

温度 T_g 为 $184 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

光极化的实验装置示于图 2。

实验采用 Continuum 公司提供的 Surelite II 型 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 调 Q 激光器, 1064 nm 激光的脉冲宽度为 $7 \text{ ns} \sim 9 \text{ ns}$, 重复频率在 5 Hz 到 10 Hz 之间可调, 激光器达到稳定以后, 其脉冲幅度涨落小于 $\pm 5\%$ 。用一块 KDP 晶体 (第 II 类匹配) 倍频, 产生 532 nm 的绿光, 基频光与倍频光的光强比可用后置的偏振片 P_1 来调节。在实验中, 保证这两束光共线, 而且用透镜 L_1 聚焦在样品 S 上。全光极化产生的倍频

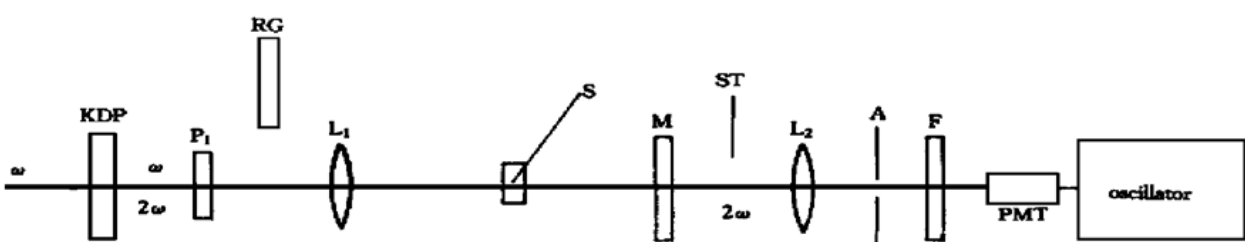


Fig. 2 Schematic diagram of the experimental setup

光经过透镜 L_2 聚焦到小孔 A 中, 由光电倍增管 PMT 探测, 最后根据示波器所显示的信号来测量二阶非线性系数 $\chi^{(2)}$ 。样品后面的介质膜反射镜 M 是用来阻止基频光通过光电倍增管的, 为了进一步排除基频光的干扰, 再在光电倍增管前放置一块 532 nm 干涉滤光片 F。透镜前放置一个快门 ST, 是为了避免在写过程中, 基频光和倍频光直接照射光电倍增管。为了保证光电倍增管接收到的倍频光是极化产生的倍频光, 在读过程中, 样品前放置一块红玻璃 RG, 以阻止原有 532 nm 的绿光通过。在实验中测量到, 基频光和倍频光的能量分别为 0.4 mJ 和 1.2 μ J, 照在样品上的光斑大小为 2 mm 左右。

极化的程度可由二次谐波的强度来衡量, 在薄膜极化的任一阶段, 可以挡住写入光中的倍频光而用基频光单独照射薄膜, 由此产生的二次谐波强度可用来度量极化强度。

我们测量了光极化的薄膜对 532 nm 波长的透射率与入射光偏振方向的关系, 结果如图 3 所示。图中 0° 表示入射探测光的偏振方向与写入光偏振方向平行。实验结果显示, 当探测光与写入光偏振方向平行时透射光最强, 即吸收最小, 而两者垂直时吸收大得多。可见光极化后垂直于写入光偏振方向取向的分子数大大超过平行取向的分子数。

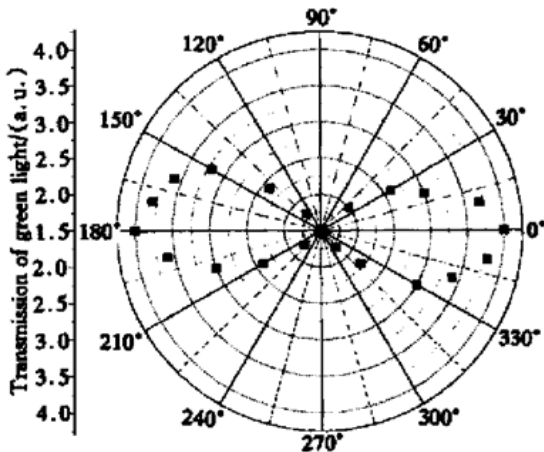


Fig. 3 The transmission of green light detected by PMT after absorption of the polymer film vs the polarization of green light

在另一组实验中, 我们观察了极化聚合物薄膜的光擦除过程, 擦除光波长为 1064 nm, 结果如图 4、图 5 所示。图 4、图 5 给出的是薄膜极化后在暗弛豫和光擦除的过程中二次谐波 (SH) 信号的变化情况。由图 4 可见, 当擦除光偏振方向与写入光偏振方向垂直 (以下简称垂直擦除) 时, 二次谐波信号的变化与暗弛豫过程相同; 而平行擦除时, 二次谐波信

号的减弱却快得多。由于光擦除源于擦除光所引起的偶氮分子的光激发, 而光激发效率又与擦除光的偏振方向与偶氮分子取向间夹角余弦的四次方成正比 (双光子吸收), 因此可以得出结论, 即对二次非线性系数有贡献的分子取向是沿着写入光偏振方向的。图 5 显示的结果导致同样的结论, 图 5 中给出的是当极化薄膜经暗弛豫达到稳定后再进行光擦除, 结果表明, 对二阶非线性来说, 垂直擦除几乎不起作用, 而平行擦除则很有效。

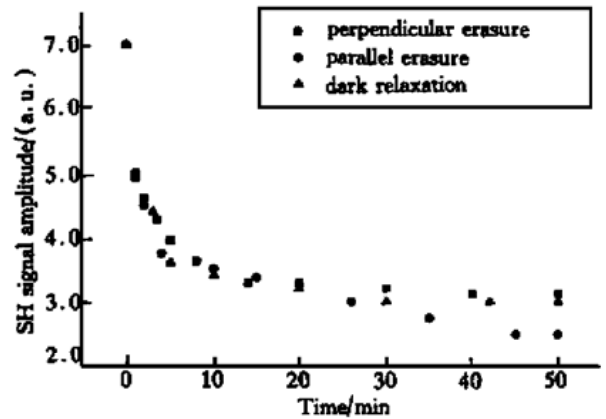


Fig. 4 The comparison of dark relaxation with perpendicular and parallel erasures

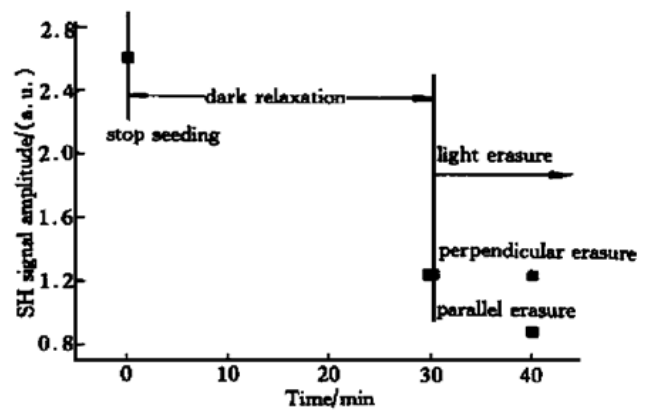


Fig. 5 The comparison between perpendicular erasure and parallel erasure after dark relaxation

Fiorini 等人^[7]的研究表明, 平行擦除能有效地降低二次谐波信号而薄膜的双折射却未受影响, 这也从另一侧面证实了我们关于极化薄膜偶氮分子取向的模型。

既然极化后对二阶非线性有贡献的平行取向分子数目比垂直取向的分子少得多, 我们自然会想到, 如果设法把垂直取向的分子擦除而让更多的分子回到平行取向状态, 那么光极化的效率有可能会增加。为此我们设计了下述实验。当光极化达到饱和后, 停止极化, 用垂直于写入光偏振方向的 1064 nm 偏振光进行垂直擦除, 由图 4 所示结果可知垂直擦除对二次谐波的影响与暗弛豫相同, 但它却能使垂直

取向的分子重新激发而向其它方向重新取向, 然后稳定在平行取向。当弛豫达到稳定以后, 撤去擦除光, 重新对薄膜进行极化, 其结果示于图 6, 由于有更多的平行取向分子供极化, 所以第二次极化的饱和值明显高于垂直擦除前的极化饱和值。

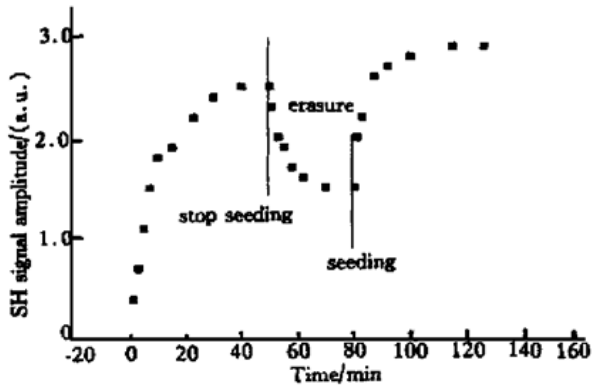


Fig. 6 The optical poling before and after perpendicular erasure by 1064 nm

结论 本文中我们阐明了光极化聚合物薄膜中偶氮分子排列方式的图像。指出当写入光(基频光或倍频光)为线偏振且偏振方向互相平行时, 极化薄膜中偶氮分子有较大部分沿着垂直于写入光偏振的方向排列, 较小部分沿着平行方向排列, 其中只有平行方向排列是极性的, 破坏了中心对称性, 因而对二阶非线性有贡献。通过实验证实了上述物理图像。从该物理图像出发我们提出了一种提高光极化效率的方法, 并被实验证实。

参 考 文 献

- [1] Rochon P, Gosselin J, Natansohn A *et al.*. Optically induced and erased birefringence and dichroism in azo-aromatic polymers. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(1): 4~5
- [2] Sekkat Z, Dumont M. Photoassisted poling of azo-dye doped polymeric films at room temperature. *Appl. Phys. (B)*, 1992, **54**(5): 486~489
- [3] Sekkat Z, Dumont M. Poling of polymer films by photoisomerization of azo-dye chromophores. *Nonlin. Opt.*, 1992, **2**(4): 359~361
- [4] Loucif Saïbi R, Nakatani K, Delaire J A *et al.*. Influence of photoisomerization of azobenzene derivatives in polymeric thin films on second harmonic generation: towards applications in molecular optoelectronics. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1993, **235**(3): 251~253
- [5] Charra F, Kajzar F, Nunzi J M *et al.*. Light-induced second harmonic generation in azo-dye polymers. *Opt. Lett.*, 1993, **18**(12): 941~943
- [6] Fiorini C, Charra F, Nunzi J M *et al.*. Photo-induced noncentrosymmetry. *Nonlin. Opt.*, 1995, **9**(3): 339~341
- [7] Fiorini C, Charra F, Nunzi J M *et al.*. Quasi-permanent all-optical encoding of noncentrosymmetric in azo-dye polymers. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1997, **14**(8): 1984~2003
- [8] Si J, Mitsuyu T, Ye P *et al.*. Optical poling and its application in optical storage of a polyimide film with high glass transition temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(7): 762~764
- [9] Natansohn A, Xie S, Rochon P. Azo polymer for reversible optical storage. *Macromolecules*, 1992, **25**(20): 5531~5532

A Model of Orientation of Azo-Dye Molecules in Polymer Film Induced by All-Optical Poling

Zhong Xiaoxia¹⁾ Yu Xiuqin¹⁾ Li Qu¹⁾ Luo Shouyu¹⁾ Chen Yingli¹⁾ Sui Yu²⁾ Yin Jie²⁾

1), Department of Applied Physics, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030

2), Department of Applied Chemistry, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030

(Received 21 July 2000; revised 8 October 2000)

Abstract: The orientation of the azo-dye molecules in polymer film induced by all-optical poling is investigated and modeled. According to this model, when both writing beams with frequencies of ω and 2ω are linearly polarized with polarization direction parallel to each other, the majority of molecules in the films axially align in the direction perpendicular to the polarization of the writing beams, while the minority of molecules polarly align in the parallel direction, but only the latter contributes to the macroscopic second-order nonlinearity in the polymer film. The model has been experimentally confirmed.

Key words: all-optical poling; azo-dye molecule; orientation