

文章编号: 0253-2239(2003)04-0501-04

新型偶氮苯侧链共聚物的超快光致双折射特性*

黄亚萍 王 惠 文锦辉 刘智刚 赵福利 林位株
(中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 广州 510275)

王 坚 梁兆熙
(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘要: 采用抽运-探测方法测量了一种新型的含 4-偶氮苯-4'-偶氮苯酚侧链的共聚物(DAP-PGMA)的光致异构特性。实验结果表明 DAP-PGMA 比含单偶氮苯侧链共聚物 P(MMA-co-MAZ) 有较大的光致双折射效应, $\Delta n \sim 6.60 \times 10^{-4}$; 同时 DAP-PGMA 比 P(MMA-co-MAZ) 具有更快的开启速度, 光致向异性上升时间为 40 ps, 这种皮秒量级的快过程对应于双偶氮苯生色团的顺反异构过程。

关键词: 光电材料; 偶氮苯侧链共聚物; 超快光致双折射; 光致异构

中图分类号: O631.2⁴; O437 文献标识码: A

1 引 言

偶氮苯聚合物是一类典型的光致变色材料, 具有品种多、环境稳定性好、易于合成并能通过掺杂或键合聚合物的方法获得可溶性聚合物薄膜等优点。近年来, 大量研究表明这种材料特别适合于光信息存储, 但由于通常的偶氮苯材料对光响应较慢, 所以有关偶氮苯化合物的光开关性能研究较少^[1~5]。最近研究发现一类偶氮苯衍生物具有大的三阶非线性极化率和超快的响应过程, 并能用于全光开关器件^[6~8]。本文研究了一种新的含双偶氮苯侧链共聚物(4-[4'-(phenylazo)phenylazo]-poly(glycidyl methacrylate), 缩写为 DAP-PGMA) 的超快光致双折射过程, 并与单偶氮苯侧链共聚物进行了比较, 分析了 DAP-PGMA 超快光致双折射过程的来源。实验结果表明双偶氮苯侧链共聚物的光致双折射过程亦可分为秒级的慢过程和皮秒级的快过程, 而且这两个过程都比单偶氮苯的快, 本文认为这两个过程分别对应不同的响应机制。秒级的过程对应于偶氮苯共聚物侧链和主链的运动^[9], 而皮秒级的快过程对应于偶氮苯生色团顺反异构过程。

2 实 验

单偶氮苯共聚物 {poly{methyl methacrylate-co-4'-[(2-(methacryloyloxy) β -hydroxy)propyloxy]-4-nitro-azobenzene, 缩写为 P(MMA-co-MAZ)} 和双偶氮苯共聚物 DAP-PGMA 样品, 是由中山大学高分子研究所提供的^[10]。图 1 是两种样品分别所含的双偶氮苯(a)、单偶氮苯(b)生色团的分子结构式。

偶氮苯共聚物薄膜的制备过程: 称取适量固体 DAP-PGMA 或 P(MMA-co-MAZ), 以四氢呋喃 THF(tetrahydrofuran) 为溶剂, 配成一定粘度的涂膜液, 超声波振荡混合 30 min, 过滤后备用。选择光洁、透明、无划痕的玻片, 采用旋转涂膜方式, 室温下涂膜。膜厚约为 3~5 μm 。

两种共聚物都是以甲基丙烯酸酯为主链, 偶氮苯生色团位于聚合物的侧链上, 苯环上分别接了不同基团, 形成推拉电子结构, 这种结构有利于生色团产生异构过程。

图 2 为双偶氮苯和单偶氮苯的吸收光谱。从图 2 可看出, DAP-PGMA 在 380 nm 处有一个吸收峰, P(MMA-co-MAZ) 在 300~450 nm 间有一个肩峰, 两种样品吸收光谱的不同可能由于分子的结构不同。

在稳态实验中, 我们用抽运-探测的方法, 实验装置如图 3 所示。用氩离子激光(波长为 514 nm) 作为抽运光, 用氩-氟激光(波长为 633 nm) 的作为探测光, 样品在 He-Ne 光路中被放置在两块正交偏

* 国家自然科学基金(60178020, 10274107)和广东省自然科学基金(011204, 001249, 021705)资助课题。

E-mail: stslwz@zsu.edu.cn

收稿日期: 2002-03-11; 收到修改稿日期: 2002-04-10

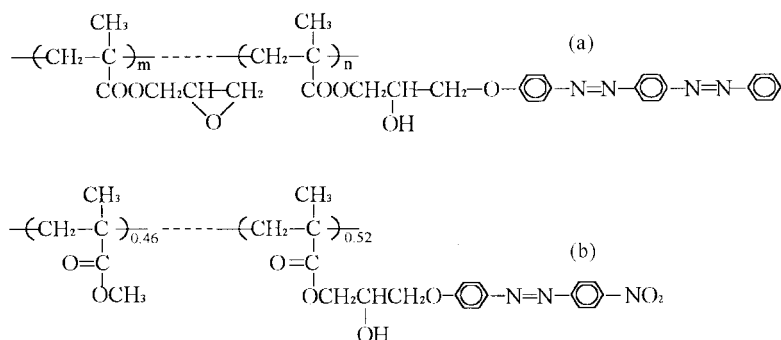


Fig. 1 The molecule structure of diazo (a) and azo (b) benzene chromophores

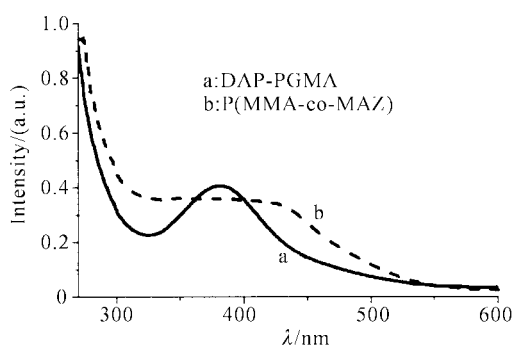


Fig. 2 The absorption spectrum of the investigated polymer of DAP-PGMA and P(MMA-co-MAZ)

振片 P 和 A 之间,抽运光的偏振方向与 P 或 A 的透过方向成 $\pm 45^\circ$ 。动态实验测量的装置基本与此类似,只是所用的抽运和探测光源以及接收信号装

置有所区别。由锁模 Nd:YAG 激光器输出的激光倍频后获得波长为 532 nm,脉宽为 135 ps,重复频率 82 MHz 的激光作为抽运光。为了保证样品的瞬态响应,我们用抽运光激发若丹明染料(R6G),由染料发出的荧光(波长为 600 nm)作为探测光,样品在探测光光路中同样被放置在两块正交偏振片之间,最后由同步扫描条纹相机记录实验结果。抽运光波长分别在 514 nm 和 532 nm,都处于样品的吸收带尾,虽然样品在该位置的吸收系数较小,但结果显示该抽运光已足可以产生显著的双折射,说明该样品是一种较为理想的偏振全息记录介质;同时,使用偏离吸收较远的波长可减小热效应的影响^[4]。对 633 nm 和 600 nm 探测光,其波长均在样品吸收带之外,可见透过的信号完全是由于光致双折射产生的。

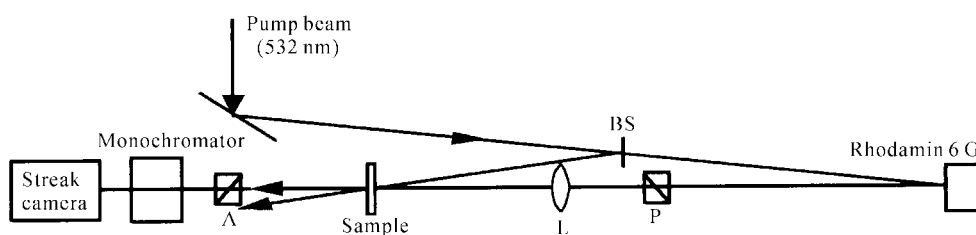


Fig. 3 The experimental setup for photoinduced birefringence and optical switching

3 结果与讨论

在偏振光的照射下,偶氮苯分子中的 $N=N$ 双键发生反-顺-反周期性可逆结构循环,最后偶氮苯生色团倾向于垂直抽运光偏振方向重新组合而产生光致双折射。稳态实验结果如图 4 所示,在 $t=20$ s 时抽运光打开,在样品中产生双折射,此后双折射信号迅速上升,在 $t=50$ s 时达到稳态,此时关闭抽运光,双折射信号下降。光致双折射大小可由公式 $I_1 = I_0 \sin^2(\pi \Delta n d / \lambda)$ 来计算,其中 I_1 为信号光强, I_0 为样品未被照射时透过平行放置的两偏振器的

光功率($I_0 = 0.29$ mW), d 为样品厚度($d \approx 3$ μm), Δn 为平行于抽运光偏振方向的折射率和垂直于抽运光方向的折射率之差。在抽运功率为 3.0 mW 时, $I_1 \approx 1.02 \times 10^{-3}$ μW ,由此可计算出 DAP-PGMA 的光致双折射 $\Delta n_D \approx 6.60 \times 10^{-4}$ 。相应 P(MMA-co-MAZ) 的光致双折射为 $\Delta n_P \approx 3.96 \times 10^{-4}$ 。DAP-PGMA 比 P(MMA-co-MAZ) 有较大的光致双折射,这是由于双偶氮苯生色团具有更大的三阶非线性光学效应和更高的序参量^[9],导致双折射效应增加之故。甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA)作为柔性链段引入主链中,使其玻璃化温度较低,生色团和分子链段的活动性增强,因此在诱导光场作

用下偶氮苯功能团易与通过顺反异构而重新取向, 进而产生强的光致异构双折射效应^[6]。

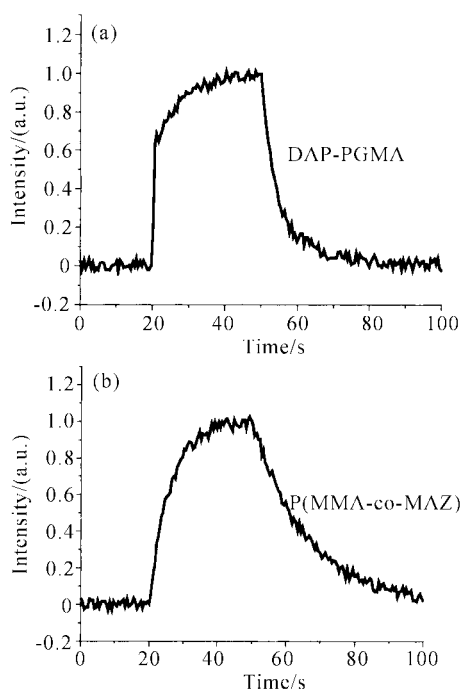


Fig. 4 The dynamic optical-switching effect of the DAP-PGMA (a) and P(MMA-co-MAZ) (b) under the same pump power of 3.0 mW

聚合物的光学响应主要受三个因素的影响: 聚合物主链, 偶氮苯生色团结构以及主链和偶氮苯生色团之间的键合。其中偶氮苯生色团和主链之间的键合主要影响偶氮苯基团的机械性能以及它们的取向; 偶氮苯生色团的结构决定吸收峰、顺反异构速率、生色团的定向能力以及序参量。研究表明光致双折射的形成速度及大小与偶氮苯生色团的类型和大小有关^[9]。从图 4 可以看出秒级的慢过程还可分为一个快的和一个慢的过程, 快过程对应于偶氮苯共聚物侧链的运动, 慢过程对应于偶氮苯共聚物主链的运动。由于偶氮苯样品的侧链生色团对主链有驱动能力, 含两个 $N=N$ 双键的 DAP-PGMA 比含一个 $N=N$ 双键的 P(MMA-co-MAZ) 有较大的分子长宽比, 所以具有较快的响应时间。衰减过程也可分为快慢两个过程, 快过程是由于撤去激发光后部分偶氮苯生色团迅速热弛豫到无序状态而引起的, 而慢过程的成因则是主链的热弛豫^[11,12]。

超快测量结构表明双偶氮苯样品还具有皮秒级的光致双折射效应。测量结果如图 5 所示, 图中实线为实验曲线, 虚线为理论曲线, 用单指数上升的响应函数与脉冲包络卷积所得的理论曲线与实验曲线

拟合得较好, 由此得出 DAP-PGMA 的上升时间常数为 40 ps, 同样可得 P(MMA-co-MAZ) 的上升时间常数约为 90 ps。

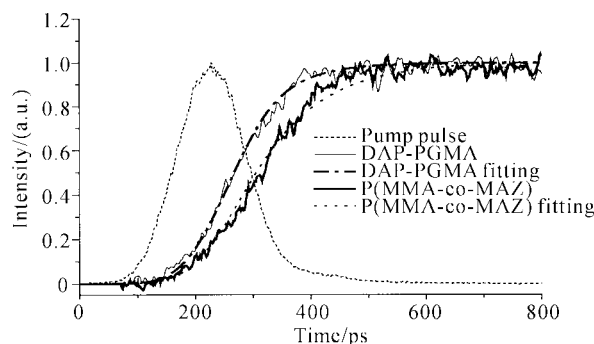


Fig. 5 The rising time of DAP-PGMA and P(MMA-co-MAZ) with the same modulation intensity

从分子结构来看, 这两个样品的骨架基本相似, 但生色团结构有所不同, DAP-PGMA 含两个 $N=N$ 双键, P(MMA-co-MAZ) 含一个 $N=N$ 双键, 这可能就是其差异的来源。由于前者含两个偶氮苯基, 分子的长宽比明显比单偶氮苯分子大, 转动更灵活, 并且双偶氮苯含两个偶氮苯基, 增加了共轭体系的离域性, 在光致异构化过程中发生分子形状改变的速度更快^[9]。拉电子基团或推电子基团产生诱导效应和共轭效应, 导致分子大 π 键电子云流动性增大, 使偶氮键成为一个有效的电子通道, 分子中 $\pi-\pi^*$ 跃迁的能级差减小, 电子易受光的激发^[13], 有利于聚合物实现光致异构过程, 写入所需的时间更短。本文的测量结果表明, 该样品具有快速的皮秒响应时间, 而实验所用波长位于样品的吸收带边, 这是克尔效应的结果, 从实验结果来看, DAP-PGMA 需上升时间为 40 ps, P(MMA-co-MAZ) 上升时间为 90 ps, 均小于实验所用的激光脉冲宽度 (135 ps), 与四波混频的测量结果相近^[14]。

结论 抽运-探测测量表明 DAP-PGMA 具有比通常的偶氮苯聚合物 P(MMA-co-MAZ) 更强的光致双折射和更快的皮秒级开启过程, 并且秒级和皮秒级的过程分别对于不同的响应机制。进一步的研究, 可望获得全新的全光开关材料。

作者感谢中山大学汪河洲教授对本文工作的支持和有益的讨论。

参 考 文 献

- 1 Todorov T, Nikolova L, Tomova N. A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced

- birefringence. *Appl. Phys.*, 1984, **23**(23):4309~4312
- 2 Pham V P, Manivannan G, Lessard R A *et al.*. New azo-dye-doped polymer systems as dynamic holographic recording media. *Appl. Phys. (A)*, 1995, **60**(4):239~242
- 3 Wei Zhenqian, Fei Haoshen, Bao Xinxian *et al.*. Two-photo image storage of azo dye doped polymer films. *Acta Optical Sinica* (光学学报), 1995, **15**(8):1082~1087 (in Chinese)
- 4 Wang Changshun, Yang Yanqiang, Qiu Yong *et al.*. Studies of the optical birefringence and optical storage of liquid-crystalline azobenzene side-chain polyesters. *Acta Photonica Sinica* (光子学报), 1998, **27**(10):906~909 (in Chinese)
- 5 Wang Changshun, Fei Haosheng, Yang Yanqiang *et al.*. Photoinduced anisotropy and polarization holography in azobenzene side-chain polymer. *Opt. Commun.*, 1999, **159**(1/3):58~62
- 6 Yang Yanqiang, Fei Haosheng, Qiu Yong *et al.*. Experimental study of new azo polymer film for real time holography with high diffraction efficiency. *Acta Optical Sinica* (光学学报), 1998, **18**(4):462~465 (in Chinese)
- 7 Huang Yanping, Wang Shenyi, Sun Zhenrong *et al.*. Study on third-order of azobenzene derivatives by four-wave mixing. *Acta Optical Sinica* (光学学报), 1998, **18**(10):1290~1294 (in Chinese)
- 8 Huang Y, Sun Z, Ding L *et al.*. A new polymeric material for optical switching. *Appl. Phys. (B)*, 1999, **68**(2):217~220
- 9 Meng X, Natansohn A, Rochon P. Azo polymers for reversible optical storage: 13. Photoorientation of rigid side groups containing two azo bonds. *Polymer*, 1997, **38**(11):2677~2682
- 10 Zhang L, Cai Z, Liang Z *et al.*. Second order non-linear optical interpenetrating polymer networks based on polyurethane or poly (methyl methacrylate) and epoxy polymer. *Polymer Int.*, 1999, **48**(6):467~472
- 11 Ho M S, Natansohn A, Rochon P. Azo polymers for reversible optical storage. 7. The effect of the side of photochromic groups. *Macromolecules*, 1995, **28**(18):6124~6127
- 12 Ho M S, Natansohn A, Rochon P *et al.*. Azo polymers for reversible optical storage. 8. The effect of polarity of the azobenzene groups. *Can. J. Chem.*, 1995, **73**(11):1773~1777
- 13 Wang Guangbin, Gan Fuxi, Wang Jiangang *et al.*. Fluorescence spectral properties of azo dye-doped polymer film. *Acta Optical Sinica* (光学学报), 2001, **21**(4):495~498 (in Chinese)
- 14 Maloney C, Byrne H, Dennis W M *et al.*. Picosecond optical phase conjugation using conjugated organic molecules. *Chem. Phys.*, 1988, **121**(1):21~39

The Ultrafast Photo-Induced Birefringence of a New Kind Azobenzene Side-Chain Polymer

Huang Yaping Wang Hui Wen Jinhui Liu Zhigang Zhao Fuli Lin Weizhu
(State Key Laboratory of Optoelectronics Materials and Technologies,
Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Wang Jian Liang Zhaoxi
(The Macromolecule Institute, Zhongshan University, Guangzhou 510275)
(Received 11 March 2002; revised 10 April 2002)

Abstract: The photo-induced anisotropy property of a new kind azobenzene side-chain polymer [4(4'-phenylazo)-poly(glycidylmethacrylate), DAP-PGMA] is measured with pump-probe technique. A larger photo-induced birefringence of $\Delta n \sim 6.60 \times 10^{-4}$ and a much shorter rise time of 40 ps than those of P (MMA-CO-MAZ) are obtained in DAP-PGMA. The picosecond process is attributed to the trans-cis isomerization.

Key words: optoelectronic material; azobenzene side-chain polymer; ultrafast photo-induced birefringence; photo-induced isomerization