

文章编号: 0253-2239(2007)01-0119-5

掺杂 Ag 纳米粒子对偶氮聚合物 光致异构效应的影响*

杨建军¹ 周京利² 王克逸¹ 张其锦²

(¹ 中国科学技术大学精密机械与精密仪器系, 合肥 230027)
(² 中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230027)

摘要: 报道了通过宏观测量偶氮聚合物光致异构效应, 及其引起的光学各向异性变化, 讨论了一种影响偶氮聚合物顺反异构效应的有效途径。在偶氮高分子聚合物中, 添加了不同浓度的 Ag 纳米粒子, 采用了波长为 442 nm 的 He-Cd 偏振激光为激发光源, 当 Ag 纳米粒子掺杂质量浓度为 0.12 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的时候, 激发了薄膜样品中 Ag 纳米粒子的等离子体共振效应, 增强了粒子周围纳米尺度的电磁场强度, 相当程度上提高了偶氮聚合物光致异构的转换效率; 另外, 研究了不同的取代基同纳米 Ag 粒子的相互作用对光致异构效应的影响, 探讨了一种能够有效地控制光致异构效应的方法。

关键词: 材料; 偶氮苯聚合物; 光致异构化; Ag 纳米粒子; 等离子体共振

中图分类号: O631.2⁺4; O441.4 文献标识码: A

Influence of Silver-Doped Nanoparticles on Photo-Induced Isomerization of Azo Polymer

Yang Jianjun¹ Zhou Jingli² Wang Keyi¹ Zhang Qijin²

¹ Department of Precision Machinery and Precision Instrumentation, University of Science
and Technology of China, Hefei 230037

² Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230037

Abstract: The optical anisotropy caused by photo-induced isomerization of azo polymer has been investigated by experimental measurement. And a method to influence the photo-induced isomerization of azo polymer has also been reported. Silver nanoparticles with different spacing distances have been doped into the azo polymer, and the He-Cd laser with wavelength 442 nm has been used to excite the plasmon resonance effect of the silver nanoparticles. The intensity of electromagnetic field around the nano-particles has been enhanced while the mass concentration of Ag is 0.12 $\mu\text{g}/\text{ml}$ and the plasmon resonance of silver nanoparticles in the thin sample is triggered. The conversion efficiency of photo-induced isomerization is also advanced greatly. In addition, we changed the mesogenic side groups of azo polymer and investigated the influence of interaction between mesogenic side groups and silver nanoparticles on the photo-induced isomerization. And a method to efficiently control the photo-induced isomerization effect has been presented.

Key words: materials; azobenzene polymer; photo-induced isomerization; silver nanoparticle; plasmon resonance

1 引 言

偶氮聚合物是一种能够产生光致异构化效应的有机高分子聚合物, 其分子主侧链的排布存在反式(trans)和顺式(cis)两种结构。一般情况下分子以

稳定的反式存在, 在光的作用下会发生光致异构化(trans-cis)而变成顺式结构。由于顺式分子结构的相对不稳定性, 在光或热的作用下发生光或热致异构重新回到反式状态。具有高度各向异性的偶氮分

* 国家自然科学基金(60377004, 90201016)资助项目。

作者简介: 杨建军(1975—), 男, 四川成都人, 硕士研究生, 主要从事偶氮聚合物光致异构研究。E-mail: yjjpla@126.com

导师简介: 王克逸(1962—), 男, 安徽合肥人, 教授, 博士生导师, 中国光子学会理事, 主要从事信息光学研究。

E-mail: kywang@ustc.edu.cn

收稿日期: 2006-05-10; 收到修改稿日期: 2006-06-12

子吸收光子的概率依赖于其主吸收振子轴相对于作用光偏振方向的取向。这种各向异性的跃迁概率导致吸收轴平行于入射光偏振方向的分子比其他吸收轴取向的分子更多地进行顺反异构。如果用偏振光照射分子,那么在入射光偏振方向上的分子将优先异构,结果可以获得一定程度的分子有序排布,导致样品的双折射、二向色性以及光活性,而且与光的偏振方向有关。由于这种特殊的特性,偶氮材料引起了人们的广泛注意^[1~6]。

但是,要成为能够实用化的光电子材料,必须要求偏振光照射前后有足够大的光性能改变和足够快的改变速度。这些性能的改善,一方面由偶氮主侧链的性质决定,可以采用不同的取代基,改变聚合物配比的方法,选择最优的组合方式;另一方面可以采用掺杂金属纳米粒子的方法,提高偶氮分子所在空间内的电磁场强度,从而提高光致异构的效率。本文采用了在不同取代基团的偶氮高分子聚合物薄膜中添加 Ag 纳米粒子的方法,激发等离子体共振效应,增强了粒子周围纳米尺度范围内的电磁场散射强度,相当程度上提高了聚合物顺反异构化的效率。

2 实验原理和方法

2.1 材料及样品制备

顺反异构效应如图 1 所示。实验中采用的偶氮聚合物的化学结构以及吸收光谱如图 2 所示,吸收峰在 370 nm 附近。实验中,纳米 Ag 粒子的制备采用了 AgNO₃ 还原法,还原剂为硼氢化钠(NaBH₄)。为了保持纳米 Ag 粒子的稳定,在粒子周围包裹一层共价的硫元素和一层有机小分子进行表面功能化,不仅

可以阻止 Ag 粒子的团聚,而且可以增强 Ag 粒子与偶氮聚合物的相容性。通过紫外(UV)光谱仪和 X 射线衍射的测量,验证了纳米 Ag 粒子的产生。通过改变反应条件,可以得到不同的粒子大小,选择了平均直径为 10 nm 的 Ag 粒子进行光致异构的实验,其共振吸收峰经测量在 442 nm 附近。

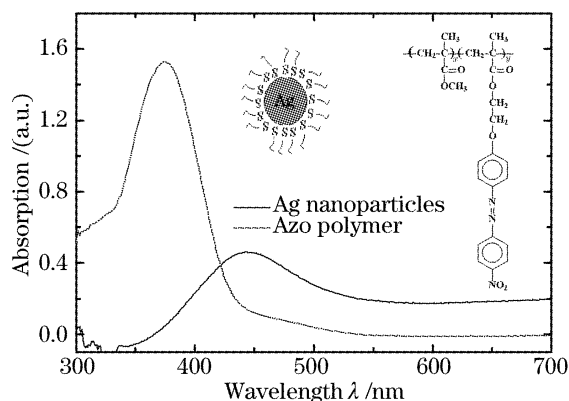


图 2 偶氮和纳米 Ag 粒子的吸收光谱、偶氮的化学结构以及纳米 Ag 粒子的结构

Fig. 2 Absorption spectra of azo and silver nano-particles and the corresponding chemical structures of azo-containing copolymer and silver nanoparticles, respectively

制备了一系列环丙酮溶液,其中纳米 Ag 粒子质量浓度为 0.03~45 μg/ml,偶氮共聚物的质量浓度为 5 μg/ml。将混合溶液涂敷在准备好的玻璃基片上,经过 48 h 在室温条件下的干燥后,在 85 °C 的烤箱中烘烤 10 min 使残余的溶剂挥发,最后形成了掺杂纳米 Ag 粒子的偶氮共聚物薄膜。通过滴液的数量和覆盖的范围,保证了在实验中每个薄膜厚度均约为 20 μm。

2.2 等离子体共振

当金属纳米粒子被激光照射的时候,电子云相对于原子核产生位移,电子与核之间会产生洛仑兹回复力,将电子云的振动约束在以核为中心的有限范围内。在一定的条件下,产生共振,使电磁场的能量得到增强。振动的频率主要由四个参量决定:电子的密度、有效的电子质量、电荷分布的形状和尺寸。对于给定波长的激发光来说,这种增强效应一般在纳米粒子间距为某一特定间距附近时达到最大^[7,8]。图 3 给出了当激发光波长为 442 nm,Ag 纳米粒子直径为 50 nm 时,不同纳米粒子间距下等离子共振效应的变化趋势。

为了观察电磁场增强现象,将不同掺 Ag 浓度

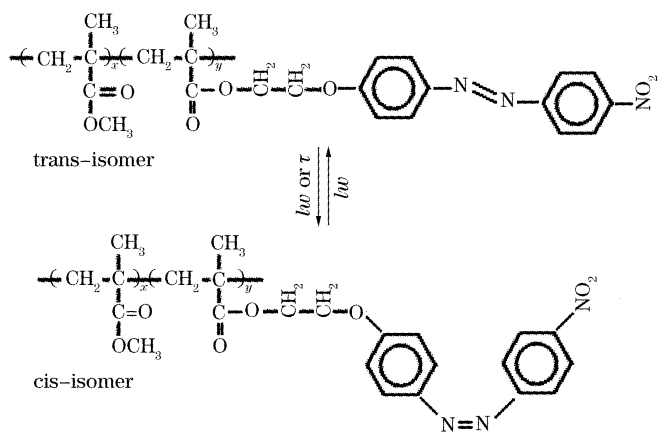


图 1 偶氮分子顺式和反式的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of azo with trans and cis configurations

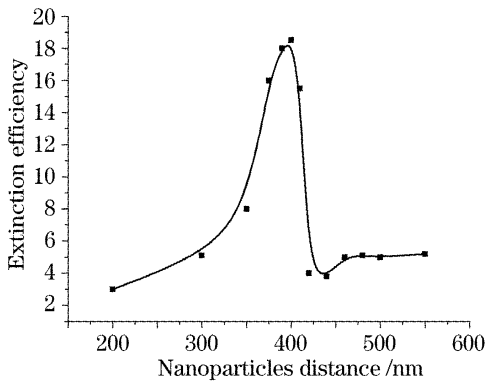


图 3 纳米 Ag 粒子周围电磁场能量随粒子间隔变化曲线

Fig. 3 Curve of the electromagnetic field energy around the Ag nano-particles at different spacing of the azo sample, through scanning near-field optical microscope (SNOM) using a laser with a wavelength of 442 nm, and obtained different concentration samples.

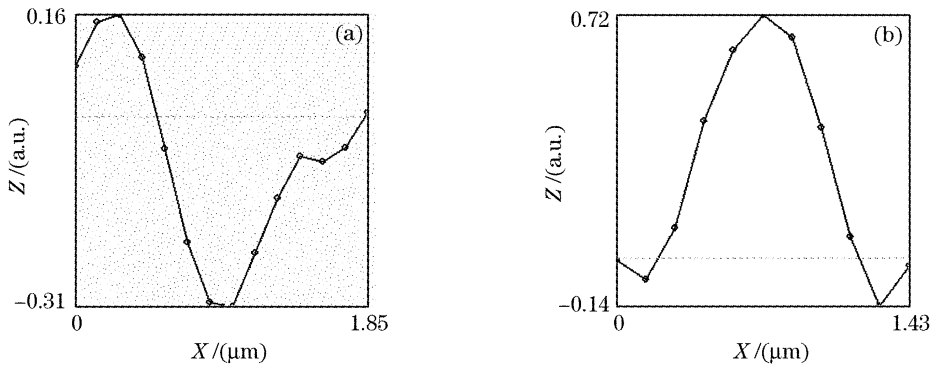


图 4 利用 SNOM 探测到的电磁场增强现象

Fig. 4 Enhancement of electromagnetic field energy around the Ag nano-particles with SNOM

He-Cd 激光为线偏振光, 经过衰减片、反射镜后, 进入电光调制器, 在电光调制器的作用下, 442 nm 的激光光束可以被调制为线偏振光或圆偏振光两种类型, 单位面积激光功率约为 300 mW/cm^2 。线偏振光为写入光, 圆偏振光为擦除光(线偏振光的偏振度约为 0.95, 圆偏振光的偏振度约为 0.12)。

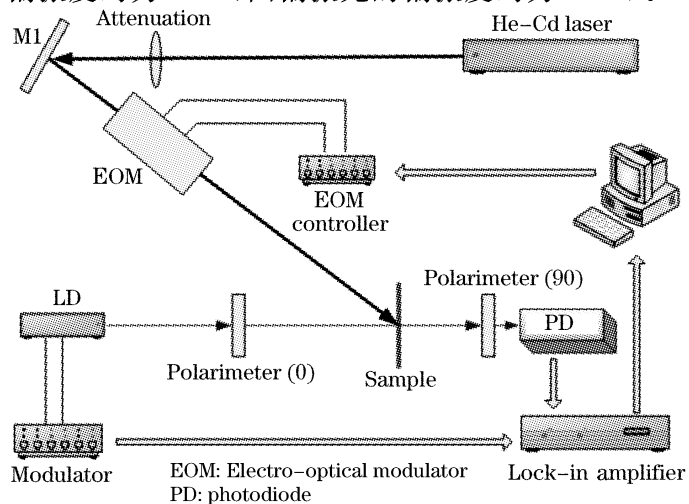


图 5 实验系统简图

Fig. 5 Sketch of experimental system

品的近场激发光学图像, 并且分别将 Ag 粒子附近的光强分布作了曲线的对比。电磁场没有共振增强的样品如图 4(a) 所示。可以看出, 这时 Ag 粒子周围纳米尺度的电磁场强度是非常低的。而激发后的样品, 如图 4(b) 所示, 其粒子附近电磁场强度增强现象非常明显。

2.3 远场特性测量实验

为了考察偶氮聚合物的光致各向异性现象, 进行了远场特性测量实验, 实验装置如图 5 所示。以一束波长为 442 nm 的连续 He-Cd 激光作为写入光源, 照射光路中设置好的偶氮聚合物样品薄膜; 同时用一束半导体激光作为读出光(波长为 650 nm), 通过探测读出光透过率的变化, 表征偶氮聚合物光致各向异性的变化特性和趋势。

由于光致异构引起的光学各向异性信号非常微弱, 很容易被噪声信号淹没。为了从读出光的光电信号中提取出这种弱信号, 采用了光源调制-正交偏振-锁相放大的方法。半导体激光器经电源调制, 输出脉冲光信号, 调制频率约为 4 kHz; 经过两个相互正交的偏振片和样品后, 照射到探测器上, 转换为携带了样品光学各向异性信号的高频电压信号 V_s ; 锁

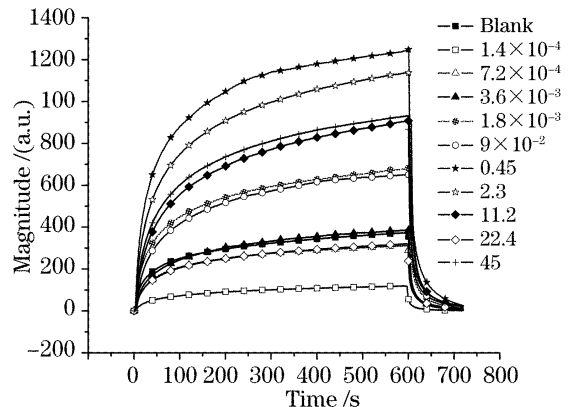


图 6 不同掺 Ag 浓度偶氮光学各向异性测量曲线

Fig. 6 Optical anisotropy of azo polymer with different Ag concentrations

相放大器接收到 V_s 信号,以及半导体激光器调制电源的参考调制信号 V_r ,并对这两个信号进行相关检测。探测器输出信号中与的基波及谐波被检测出来,除此频率以外的干扰信号和噪声都得到了很好的抑制。通过这种方法,获得了不同掺 Ag 浓度下表征偶氮聚合物光致异构产生的光学各向异性的大量的实验数据,如图 6 所示。

3 结果与数据分析

3.1 数据处理模型

根据对偶氮取向过程的理论研究表明,取向过程透射率变化可以用双指数函数来近似描述:

$$\Delta n = A[1 - \exp(-k_1 t)] + B[1 - \exp(-k_2 t)],$$

式中 Δn 是 t 时刻的透射率, k_1 、 k_2 是速率因子, A 、 B 为指前因子。通常认为 k_1 、 k_2 分别代表在取向过程

中的一个快变化和一个慢变化过程, A 、 B 则分别代表了相对应变化的幅值。快变化过程与偶氮的反式-顺式-反式(trans-cis-trans)的异构化过程相关,而慢变化过程是与偶氮主链的运动有关的^[9]。根据这个模型,我们对得到的大量实验结果进行了非线性拟合,分离出了速率因子以及相对应的指前因子,并针对不同的条件进行了讨论。

3.2 不同 Ag 粒子分布实验

为了研究不同的纳米 Ag 粒子分布对偶氮聚合物光致异构效应的影响,针对相同的偶氮组分以及同一种取代基,进行了掺 Ag 浓度不同的大量实验。实验样品为取代基为甲氧基(OCH₃)的偶氮样品薄膜,不同 Ag 溶液质量浓度($\mu\text{g/ml}$)下拟合得到的快变换和慢变换的指前因子和速率因子变化曲线如图 7 所示。

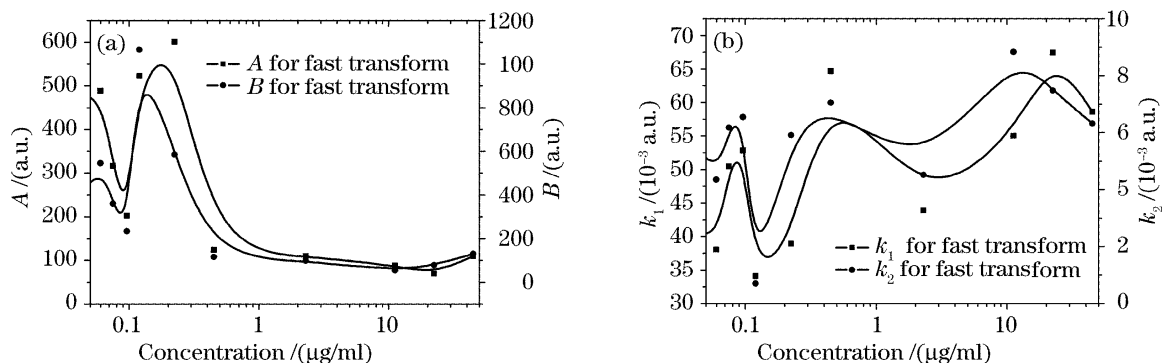


图 7 取代基为甲氧基时不同浓度下的(a) A (快变化)和 B (慢变化)曲线,以及(b) k_1 (快变化)和 k_2 (慢变化)曲线
Fig. 7 Data process at different silver-doped concentrations while the mesogenic side group is OCH₃. (a) A (fast transform) and B (slow transform) curves, (b) k_1 (fast transform) and k_2 (slow transform) curves

通过对曲线的对比,很容易看出,偶氮样品的透射率(消光比)在一定的纳米 Ag 粒子密度条件下,有一个非常明显的峰值,峰值的浓度坐标大致在 $0.12 \mu\text{g/ml}$,峰的半峰全宽约为 $0.25 \mu\text{g/ml}$ 。认为这个峰值的产生原因,是由于偶氮中掺杂的纳米 Ag 粒子在这种实验条件下,产生了等离子体共振现象,

从而使薄膜中的电磁场能量得到增强,偶氮吸收更多的能量,在相当程度上提高了光致异构的转化效率。

3.3 不同取代基对比实验

根据有关文献的报道^[10],氰基与 Ag 粒子之间存在相互作用,而甲氧基则没有。为了验证纳米 Ag 粒子在偶氮聚合物光致异构效应中的作用,进行了

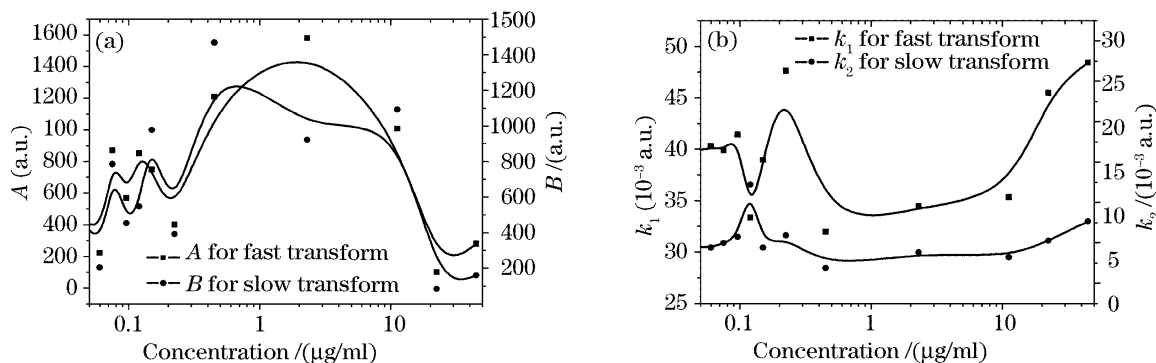


图 8 取代基为氰基时不同浓度下的(a) A (快变化)和 B (慢变化)曲线,以及(b) k_1 (快变化)和 k_2 (慢变化)曲线
Fig. 8 Data process at different silver-doped concentration while the mesogenic side group is CN. (a) A (fast transform) and B (slow transform) curves, (b) k_1 (fast transform) and k_2 (slow transform) curves

不同取代基(甲氧基和氰基)的对比实验。实验样品为取代基为氰基(CN)的偶氮样品薄膜,图 8 为拟合后得出的快变换和慢变换的幅值变化曲线。

由于氰基和纳米 Ag 粒子产生了相互作用,影响了纳米 Ag 粒子的等离子体共振效应,从而使得到的共振峰的位置和状态都发生了很大的变化。根据实验数据曲线可以得到,峰值的浓度坐标大致在 $2.3 \mu\text{g}/\text{ml}$, 峰的半峰全宽约为 $12.5 \mu\text{g}/\text{ml}$ 。和取代基为甲氧基的偶氮聚合物实验数据曲线进行对比,可以看出由于相互作用的影响,等离子体共振的模式发生了变化,共振峰被展宽。

4 结 论

研究了掺杂 Ag 纳米粒子的偶氮聚合物薄膜的光致异构的现象,为材料的选择和应用提供了一种新的思路和研究方法。

首先改变 Ag 溶液浓度,实际上改变了纳米 Ag 粒子在样品薄膜中的微观分布,包括粒子间的间距或者粒子的大小。选择了适当的条件(激发波长,掺 Ag 浓度等),激发 Ag 粒子的等离子体共振效应,增强电磁场的能量,从而有效地改善了偶氮的光致异构的转换效率,提高了转化速度及幅值。其次采用了不同的取代基,特别是能够与纳米 Ag 粒子产生相互作用的取代基,其相互作用会直接影响纳米 Ag 粒子的等离子体共振效应的模式,使纳米 Ag 粒子周围的电磁场增强效应产生了显著的变化,其共振峰被展宽,偶氮薄膜样品的透射率发生了相应的变化。从另一个角度来讲,通过适当的材料选择,可以对光致异构效应进行控制。

进一步开展对掺 Ag 纳米粒子偶氮聚合物光致异构机理和激发条件的深入研究,这种功能性的材料将会有更加广阔的应用空间。

参 考 文 献

- 1 T. Todorov, L. Nikolova, N. Tonova. Polarization holography. 1: A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence [J]. *Appl. Opt.*, 1984, **23**(23): 4309~4312
- 2 Z. Sekkat, G. Kleideiter, W. Knoll. Optical orientation of azo dye in polymer films at high pressure [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2001, **18**(12): 1854~1857
- 3 Changshun Wang, Haosheng Fei, Yong Qiu *et al.*. Photoinduced birefringence and reversible optical storage in liquid crystalline azobenzene side-chain polymer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(1): 19~21
- 4 Wang Changshun, Chen Yongmei, Yang Yanqiang *et al.*. Photo induced anisotropy and high-efficiency optical storage in azobenzene side-chain polymer [J]. *Acta Optica Sinica*, 1999, **19**(11): 1475~1480 (in Chinese)
王长顺, 陈咏梅, 杨延强 等. 新型含偶氮侧链聚合物中光致各向异性及偏振全息记录 [J]. *光学学报*, 1999, **19**(11): 1475~1480
- 5 Lu Wei, She Weilong, Zhang Lingzhi. Characterization of photo-induced birefringence in the azobenzene doped polymer films [J]. *Chin. J. Lasers*, 2002, **A29**(9): 845~849 (in Chinese)
陆 伟, 余卫龙, 张灵芝. 掺杂偶氮聚合物薄膜光致双折射特性 [J]. *中国激光*, 2002, **A29**(9): 845~849
- 6 Luo Duanbin, She Weilong, Wu Shuizhu *et al.*. Influence of doping different azo chromophores on the all-optical switching effect of the polymer films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(8): 1073~1078 (in Chinese)
罗锻斌, 余卫龙, 吴水珠 等. 不同生色团对聚合物薄膜全光开关效应的影响 [J]. *光学学报*, 2004, **24**(8): 1073~1078
- 7 Shengli Zou, George C. Schatz. Generating narrow plasmon resonances from silver nanoparticle arrays; influence of array pattern and particle spacing [C]. *Proc. SPIE*, 2004, **5513**: 22~29
- 8 Encai Hao, George C. Schatz. Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers [J]. *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**: 357~366
- 9 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 (in Chinese)
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
- 10 Evgenii B. Barmatov, Dmitry A. Pebalk, Marina V. Barmatora. Influence of silver nanoparticles on the phase behavior of side-chain liquid crystalline polymers [J]. *Langmuir*, 2004, **20**: 10868~10871