

“推-拉”型偶氮苯功能化聚酯膜的光学相位共轭和光致异构*

颜星中 魏雄** 罗挺 蔡志岗 梁兆熙*** 余振新
(中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室, 广州, 510275)

摘要: 研究了 2 类以 4-(N, N 二羟乙基) 氨基 4 硝基偶氮苯功能化的聚酯膜的光学相位共轭波的产生和光致异构。解释了聚酯膜产生饱和吸收和聚酯膜以顺式异构体的单线基态到单线激发态与反式异构体的单线基态到单线激发态的两个独立二能级系统通过光致异构耦合构成的四能级系统的响应特征。研究了膜厚、聚酯结构与泵浦光强对相位共轭波产生的影响。

关键词: 光学相位共轭 光致异构 偶氮苯功能化聚酯

Optical phase conjugation and photoisomerization of novel polyester films functionalized by nitroazobenzene with push-pull structures

Yan Xingzhong, Wei Xiong, Luo Ting, Cai Zhigang, Liang Zhaoxi, Yu Zhenxin
(State Key Lab. of Ultrafast Laser Spectroscopy, Zhongshan University, Guangzhou, 510275)

Abstract The optical phase conjugation and photoisomerization of some films of two kinds of polyesters functionalized by 4-bis(N, N hydroxyethylene)-imino-4-nitroazobenzene have been studied. The photoresponsive mechanism of these films was explained quite well by a model of four-level energy system, which was consisting of two pairs of siglet states of trans and cis isomers, respectively. Photoisomerization was the main intramolecular relaxation between both two-level energy systems. Investigation on effects of pump intensities, polyester structures and thickness of films has been also carried out.

Key words: optical phase conjugation photoisomerization polyester functionalized by nitroazobenzene

一、引 言

从目前发展看,人们期盼的全光信息处理器件的研制仍需发展各种新型功能材料。有机材料依然是研究的热点。近来,许多具有:(1)饱和吸收;(2)长寿命三线态或光诱导过渡态的有机染料掺杂聚合物已广泛用于相位共轭光学和动态全息的研究^[1~8]。其中尤以具有“推-拉”电子结构的偶氮苯染料更加引人注目^[1,5,8]。不过这类材料的应用一直受固溶体中染料浓度和染料与基质间不可避免的相分离所困扰。制备功能化聚合物是解决这一问题的重要途径。但目前,国内外对以染料功能化的聚合物的光学相位共轭的研究尚少见报道。本工作以简并四波混频(DFWM)技术研究了 2 类以具有“推-拉”电子结构的 4-(N, N 二羟乙基)氨基 4 硝基偶氮苯(DR19)功能化的聚酯膜的光学相位共轭波的产生,并从其光谱性质和光致异构入手解释了它们体现出来的非线性光学性质,同时研究了膜厚、结构和光强对相位共轭波产生的影响。

* 国家教委博士点专项基金和国家自然科学基金资助。

** 中山大学物理系。

*** 中山大学高分子研究所。

二、实验部分

1. 材料

聚酯的结构如图 1 所示, 合成与结构表征见文献[9]。将这些聚酯的二氧六环溶液用旋转涂膜法涂布在 1mm 厚的抛光玻璃片上, 待溶剂挥发后, 于 60℃真空烘箱中干燥 6h 以上的几个微米厚的均匀薄膜。

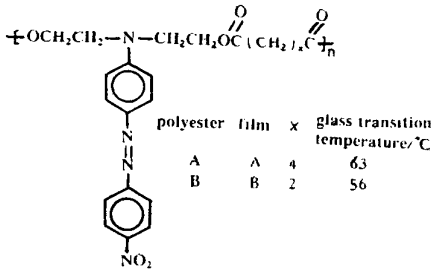


Fig. 1 Structures of polyesters

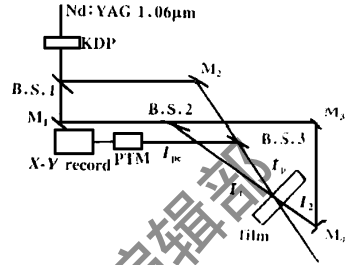


Fig. 2 Setup of DFWM

2. DFWM 系统

采用调 Q 重复频率为 7kHz、主动锁模脉宽为 100ps、光斑半径为 0.5mm 的 Nd:YAG 线偏振倍频光 (0.53μm) 作光源, 见图 2 所示实验装置。其中, $I_1 = I_2 = I_p$, $I_p < I_1$, I_p 与 I_1 之间夹角为 12.7° 。 I_{pc} 通过 B.S. 反射经光电倍增管接收、放大, 然后由 X-Y 记录仪记录大小。脉冲平均功率用功率计测定。

三、结果与讨论

1. 生色团分子的光谱性质与光致异构

附表列出了功能化聚酯中对应生色团分子 DR19 在不同溶剂中的吸收光谱数据。在溶剂中 DR19 具有 2 个吸收带, 即 λ_1 对应的 $n-\pi^*$ 跃迁的吸收带和 λ_2 对应的 $\pi-\pi^*$ 跃迁的吸收带。

Table Absorption of 4-bis(N,N-hydroxyethylene) imino-4 nitroazobenzene in different solvents

	λ_1 (nm)	ϵ_1 (* $10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$)	λ_2 (nm)	ϵ_2 (* $10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$)
DMF	503	2.74	290	1.06
CHCl ₃	469	2.69	252	3.40
DOX	468	2.50	285	1.06

值得注意的是 λ_1 对应的吸收带不具纯 $n-\pi^*$ 跃迁吸收的特征, 而一样具有电荷转移吸收带的特征, 随溶剂极性的增大, λ_1 亦向长波方向移动。这表明在这种具有强烈分子内 CT 结构中, 由于

电子极强的流动性, 非键电子亦参与共轭, 使其同样具有 π 键电子的性质。因此有人认为 λ_1 是 $n-\pi^*$ 跃迁和 $\pi-\pi^*$ 跃迁部分重叠产生的一个在可见光区具有强烈溶剂极性依赖性的宽大的无结构吸收带(在 DMF 中 λ_1 的吸收半高宽为 6143 cm^{-1})^[10]。这种类型的分子可归属于 Rau 分类的假芪型分子, 在聚合物基质中其顺式异构体具有较高热力学稳定性^[11]。在溶剂中其荧光光谱也表现出较强溶剂效应: 在 DOX 中有对应于 273nm 激发的 298nm 荧光发射, 而在 DMF 中则有对应于 311nm 激发的 411nm 的荧光发射。很明显这是对应用于 λ_2 ($\pi-\pi^*$ 跃迁) 吸收带的激发发射。

对其 5(wt.%) PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)浓度的固体膜作瞬态荧光光谱分析, 在波长

为 569nm 脉宽为 40ps 的脉冲激发下,在 660nm 附近可观察到荧光发射,相对激发波长约有 90nm 的偏移(Fig. 3a)。从时间分辨光谱看出荧光衰减很快,被隐含在激光脉冲的

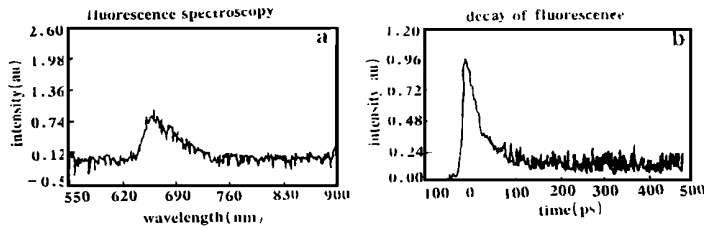
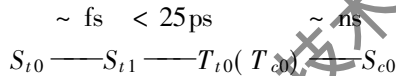


Fig. 3 Fluorescence spectroscopy of DR19-doped PMMA film

包裹里,约在 25ps 内荧光衰减完毕。这表明无结构带中的电子被激发到高能级后,除向基态发射外,还存在一个很快的非辐射跃迁过程,引起高能级的快速弛豫。荧光寿命由这两个过程共同决定。并从峰型看出,其中非辐射跃迁起了主要作用(Fig. 3b)。在本工作报道的聚酯膜中生色团也具有相似的瞬态荧光光谱性质,但荧光寿命更短。这表明对这类聚酯的超快速光谱的进一步认识,需借助 fs 激光脉冲。

一般认为偶氮苯光致异构过渡态即为三重态,且其反式异构体的三重态(T_{T1})和顺式异构体的三重态(T_{C1})具有相似的电子结构可能具有相同的能态,又光致异构能在 ns 时域内完成^[5,11]。因此异构体在 PMMA 基质中的变化过程的时间和过渡态的寿命可以作如下描述:



由于 DFWM 实验给出的泵浦光脉宽处于 ps 时域,若将异构看作耦合两种异构体独立二能级系统的分子内松弛方式,显然能满足四能级系统的形成条件,即泵浦光脉宽 $\tau_p \ll \Gamma^{-1}$, Γ 为分子内松弛速率^[12]。

偶氮苯的异构反应速率与聚合物基质的性质、辐射波长和辐射强度有关。在连续光辐射下,若忽略热效应,这种反应能建立一个与光强无关,只与异构体吸收截面有关的光化学平衡。这种平衡状态在实验中且可能表现出异构饱和、吸收饱和等光学稳态性质^[5]。

2. 聚酯膜中相位共轭波的产生及其影响因素

2 类聚酯膜在 456nm 处均有一宽大吸收带(Fig. 4),由上述分析知,它为偶氮苯侧基的 $n-\pi^*$ 跃迁和 $\pi-\pi^*$ 跃迁部分重叠产生的无结构吸收带,在 532nm 处它们均有较大的吸收截面。在 DFWM 中,相位共轭波的产生与泵浦光强、聚合物结构和膜厚等有关。

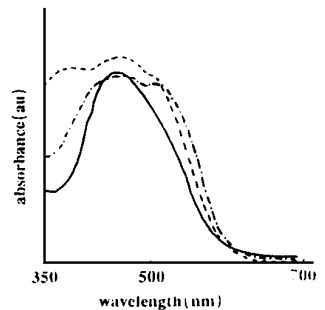


Fig. 4 Absorption spectrum of polyester films

(1) 泵浦光强的影响 在较弱光强作用下,2 类聚酯膜均有较强相位共轭光产生,但撤掉 I_1 , I_2 和 I 中任意一束,相位共轭光 I_{PC} 就立即消失。 I_{PC} 随泵浦光的增强在 2 类聚酯膜中均有一极值出现,在 $I_{PC}-I_p$ 曲线上表现为一平台(或峰值),然后继续增大趋于另一饱和点(Fig. 5)。由于两个二能级系统的饱和强度相距不大,其 $I_{PC}-I_p$ 曲线上易出现平台(或峰值),这正反映出了顺反异构体自单线基态到单线激发态的两个独立二能级系统以光致异构耦合构成的四能级系统的响应特征^[12,13]。在较高泵浦光强($10^2 \text{W}/\text{cm}^2$)作用下,聚酯膜开始出现记录效应,相位共轭光 I_{PC} 随泵浦光强的增大而增大,然后趋于一定值,当撤掉 I_1 , I_2 和 I_p 中任意一束时,则会减小,但不消失^[13]。

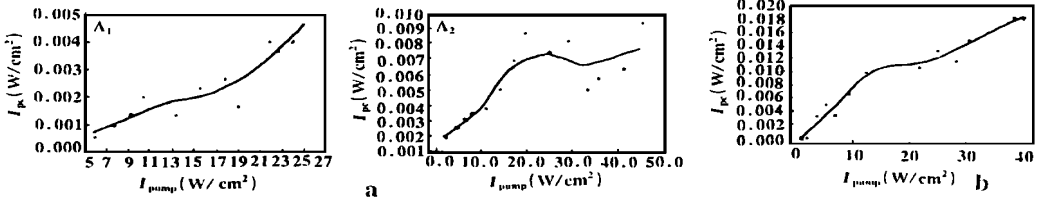


Fig. 5 $I_{PC} - I_p$ curves of polyester films

当高泵浦光强达到 10^3 W/cm^2 时, 聚酯膜则出现了明显的记录效应, 在 2 种膜的背向均有 3 组衍射光出现, 其中一组只与 I_2 有关(相位共轭光 I_{PC} 在此组内), 当撤掉 I_1 和 I_p 后, 此组衍射光的强度不再衰减 (Fig. 6)。 I_1 和 I_p 存在与否, 对相位共轭光 I_{PC} 随 I_2 的变化初期没有明显影响。但 I_1 和 I_p 存在时, I_{PC} 随 I_2 的变化表现为双饱和过程, 而当撤掉 I_1 和 I_p 后, I_{PC} 随 I_2 的变化表现为单饱和过程 (Fig. 7)。这可能是由于 I_1 和 I_p 存在时, 聚酯膜饱和程度较高所造成的。另外, 此时的 $I_{PC} - I_p$ 曲线与在低泵浦光强作用下的情况相似, 这表明在高泵浦光强作用下聚酯膜的响应特征没有改变 (Fig. 7)。

值得注意的是在高泵浦光强作用下, 聚酯膜中的热效应不能忽略。因为这种热效应可能加速顺式 \rightarrow 反式异构过程, 能打破在低泵浦光强作用下可能建立的反式 \rightleftharpoons 顺式异构平衡, 从而, 影响到相位共轭光的产生。这还有待于进一步研究。

(2) 聚酯结构的影响 2 类聚酯具有相同的生色团, 唯一区别是主链结构不同。A 中由于己二酰链节较 B 中丁二酰链节长, 使生色团与主链能较较好地耦合, 生色团所占自由体积大, 异构容易进行, 这体现在 DFWM 实验中光栅的形成动力上。在高泵浦光强作用下, 对于相同膜厚的聚酯膜, A 中形成稳定光栅只需 10 余秒, 而 B 则需 20 余秒。这表明前者光栅形成速率快。在低泵浦光强作用下的情况也相同。

链结构不同, 引起聚酯中生色团含量不同, 聚酯极性也略有差别。A 和 B 的生色团含量分别为 74.5 (wt.%) 和 79.6 (wt.%)。B 的吸收谱带比 A 要宽, 表明膜中生色团聚集状态不同。在 DFWM 实验中, 因聚酯膜具有相同生色团, 它们则具有相似的光响应机制, 但其 $I_{PC} - I_p$ 曲线有一定差异, 如饱和强度不相同等。如果不考虑聚酯极性和生色团的聚集状态的影响, 在 DFWM 实验中, 可以认为是生色团浓度的影响, 这一点则表现在膜的吸收大小变化上。

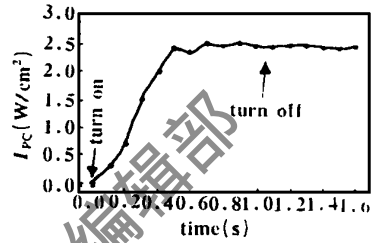


Fig. 6 Changes of phase conjugated beam vs time when the writing beams, I_1 and I_p were turned on or off (in film B, $I_2 = 7.46 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$)

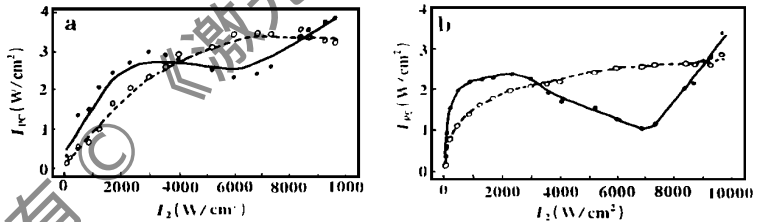


Fig. 7 $I_{PC} - I_2$ curves of polyester films under the condition of using high intensity pump beams

链结构不同, 引起聚酯中生色团含量不同, 聚酯极性也略有差别。A 和 B 的生色团含量分别为 74.5 (wt.%) 和 79.6 (wt.%)。B 的吸收谱带比 A 要宽, 表明膜中生色团聚集状态不同。在 DFWM 实验中, 因聚酯膜具有相同生色团, 它们则具有相似的光响应机制, 但其 $I_{PC} - I_p$ 曲线有一定差异, 如饱和强度不相同等。如果不考虑聚酯极性和生色团的聚集状态的影响, 在 DFWM 实验中, 可以认为是生色团浓度的影响, 这一点则表现在膜的吸收大小变化上。

(3) 膜厚影响 图 5a 是 A 在两种膜厚情况下相位共轭光随泵浦光强度的变化曲线。膜厚由于 $\alpha_0 L$ (α_0 是吸收系数, L 是膜厚) 较大, 饱和程度也就较高, 在低泵浦光强作用下, 第一个饱和点出现在 $20\text{W}/\text{cm}^2$ 左右, 且 $I_{PC}-I_p$ 曲线上对应出现了饱和峰。而较薄膜的第一个饱和点则出现在 $13\text{W}/\text{cm}^2$, 且 $I_{PC}-I_p$ 曲线上对应出现的是平台。当光强达到 $7.64 \times 10^3\text{W}/\text{cm}^2$ 时, 这两种膜厚情况下均产生明显记录效应, 此时 $I_{PC}-I_p$ 曲线也表现出较大差异 (Fig. 7)。这些差异与不同膜厚情况下的净相迟移 (net phase retardation) 和写栅速率等相关^[14]。

综上所述, 这类偶氮苯功能化聚酯膜的相位共轭光的产生是一复杂非线性光学过程, 与偶氮苯参与的光化学和光物理过程密切相关。在 DFWM 实验中, 聚酯结构、泵浦光强度和膜厚均对相位共轭光的产生有一定影响, 但并不改变偶氮苯侧基以其顺反异构体的自单线基态到单线激发态的两个独立二能级系统通过光致异构耦合构成的四能级系统的响应特征。

参 考 文 献

- 1 Todorov T, Nikolova L, Timova N *et al.* IEEE J Q E, 1986; QE-22: 1262
- 2 Raghunath A T, Subramanian C K, Narayanan P S *et al.* Appl Opt, 1992; 31: 4905
- 3 Moosad K P B, Rasheed T M A, Nam poori V P N *et al.* Appl Opt; 1990; 29: 449
- 4 Ghailane F, Manivannan G, Lessard R A. Opt Engng, 1995; 34: 480
- 5 Tomov I V, Wontergem B Van, Dvornikov A S *et al.* J O S A, 1991; B8: 1477
- 6 Reddy B R, Venkateswarlu P. Appl Opt, 1993; 31: 3966
- 7 Miganaga S, Ohtateme H, Kawano K *et al.* J O S A, 1993; B10: 1069
- 8 Fei H, Wei Z, Yang Q *et al.* Opt Lett, 1995; 20: 1518
- 9 Yan X Z, Cai Z G, Yang P Q *et al.* Chin Polymeric Material Science and Technology. in press
- 10 Loucif-Sabi R, Nakatani K, Delaire J A *et al.* Chem Mater, 1993; 5: 229
- 11 Rau H. Photochemistry and photophysics. J F Rehak Ed, CRC Press: Boca Raton, FL, 1990; 11: 119
- 12 Lind R C, Steel D G, Dunning G J. Opt Engng, 1982; 21: 190
- 13 Yan X Z, Wei X, Cai Z G *et al.* Optical phase conjugation properties of azobenzene-containing polyester films. J Chin Sci Bull, 1996; 41 (in press)
- 14 Rochon P, Bissonnette D, Natansohn A *et al.* Appl Opt, 1993; 32: 7277

作者简介: 颜星中, 男, 1966 年 10 月出生。博士后。主要从事非线性光学有机材料的合成和相关非线性光学过程与超快过程的研究。

收稿日期: 1996-04-10 收到修改稿日期: 1996-05-22

· 简 讯 ·

将 $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ 用于钽玻璃 MOPA 系统调 Q

四川联合大学激光物理与化学研究所将新型 $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ 晶体 (西南技术物理研究所生产) 应用于磷酸盐钽玻璃 MOPA 系统中。经理论分析和反复实验, 我们在磷酸盐钽玻璃板条激光振荡器谐振腔内插入高质量的新型 $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ 调 Q 晶体, 实现了被动调 Q 输出。该磷酸盐钽玻璃板条 MOPA 系统输出激光光束质量为近衍射极限, 脉宽为 100ns, 激光能量放大率为 10 倍。

冯国英 供稿

· 产品简讯 ·

工业型等离子激光器

美国 JPSA 公司研制出 IX-1000 系列工业型等离子激光器, 该系统可用于激光加工。IX-1000 是一种并行的工作站, 可以两种不同的激光器在同一系统内独立地加工操作。该系统可使用该公司的光束耦合器、光束衰减器、光束均化片、激光介质模板、行程控制器及触摸屏。

育明, 巩马理 供稿