

掺杂偶氮苯聚合物光致异构 Z 扫描测量及其理论解释*

梁检初¹⁾ 王晓生¹⁾ 罗锻斌¹⁾ 余卫龙^{1)†} 吴水珠²⁾ 曾 钊²⁾ 唐 天²⁾ 姚胜兰²⁾

¹⁾ 中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 广州 510275)

²⁾ 华南理工大学材料学院高分子系, 广州 510640)

(2003 年 10 月 13 日收到, 2004 年 2 月 18 日收到修改稿)

用 He-Ne 激光对掺有偶氮苯聚合物 DR-13 的 PMMA 薄膜样品进行 Z 扫描研究, 发现其折射率改变量与光强的关系存在着饱和效应, 且线偏振光引起的折射率改变明显大于圆偏振光引起的折射率改变. 对于这些现象, 用光致异构的角烧孔机理进行解释.

关键词: Z 扫描, 偶氮苯聚合物, 光致异构, 角烧孔

PACC: 7865T, 4270J, 4285F

1. 引 言

Z 扫描^[1,2]是一种测量非线性光学系数的方法, 已广泛应用于光 Kerr 效应、可饱和克尔效应、光折变效应等的非线性折射率系数的测量^[1-4]. 本文把 Z 扫描技术应用于对偶氮苯聚合物光致异构引起的折射率改变的测量和研究.

偶氮苯聚合物是一种很重要的有机光学材料, 几十年来它一直是研究的热点. 人们已发现偶氮苯聚合物有着许多独特而重要的光化学性质和非线性光学性质^[5-7]. 在波长处于聚合物的吸收带内的光的作用下偶氮苯聚合物会发生光致异构^[8-12]. 而光致异构过程会引起聚合物折射率的改变^[8]. 即使在强度很低的光作用下, 光致异构都能引起很大的折射率改变, 其效应远远大于光克尔效应^[13,14], 而且其响应时间可以达到毫秒量级^[15]. 因为这一性质可能在光开关、光学波导等方面有重要的应用, 所以人们用各种方法对聚合物光致异构引起的折射率改变进行测量和研究. Sekkat 等人已用实验证实^[13], 当用波长为 633nm 的 He-Ne 激光激发偶氮苯聚合物 DR1-PMMA (dispers red 1-doped polymethylmethacrylate) 薄膜时, 其折射率改变主要来源于样品的光致异构过程,

而不是热效应. 他们用光致异构的一个简化模型——“角烧孔”(AHB)^[16,17]来解释由光致异构引起的折射率改变^[18], 其理论与实验符合得较好. 但该文没有考虑 cis 态 → trans 态的光致异构过程, 也就不能反映可饱和效应, 且仅考虑线偏振光的情况而没有考虑圆偏振光的情况. 本实验中所用的样品与文献 [13,18] 中的样品类似, 于是我们基于光致异构的角烧孔机理(考虑了 cis 态 → trans 态的光致异构过程), 分别对激发光为线偏振光和圆偏振光的情况进行分析, 所得理论结果能对 Z 扫描实验现象进行较好的解释.

2. 实验现象

实验装置是标准的 Z 扫描实验装置^[1]. 用波长为 633nm 的 He-Ne 激光器作为实验光源, 其出射光为基模高斯光束, 且是圆偏振的. 需要用线偏振光时, 在激光器前放入一个格兰棱镜. 用焦距为 11.1cm 的会聚透镜 L 使光束聚焦. 取光束行进方向为 z 轴, 透镜的焦点为 z 轴原点. 焦点附近的光强可以表示为 $K(r, z) = I_0 \frac{\omega_0^2}{\omega^2(z)} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2(z)}\right)$, I_0 是光束在焦点处的中心光强, z, r 分别是场点在 z 轴上

* 广东省科技计划项目(批准号: A1060201) 广州市科技计划项目(批准号: 980505) 和国家自然科学基金(批准号: 50173007) 资助的课题.

† E-mail: stils02@zsu.edu.cn; 电话: (020) 84112863.

的坐标及极径, $\omega(z)$ 是光束半径, $\omega^2(z) = \omega_0^2(1 + z^2/z_0^2)$, 焦点处光束(束腰)半径为 $\omega_0 \approx 63\mu\text{m}$, $z_0 = k\omega_0^2/2$ 称为衍射长度, $k = 2\pi/\lambda$ 为光波波矢. 样品固定在可在原点附近沿 z 轴平移的平台上. 在焦点后大约 80cm 处放一个小孔光阑, 光阑中心位于 z 轴上. 用探测器 D 测量小孔后光功率. 环境温度约 20°C. 样品 S 是把偶氮苯聚合物 DR13(dispers red 13) 掺入 PMMA(掺杂的质量分数是 2.5%) 做成的薄膜, 厚度为 $l \approx 55\mu\text{m}$, 样品采用文献[19] 的方法制作, 其吸收光谱如图 1 所示.

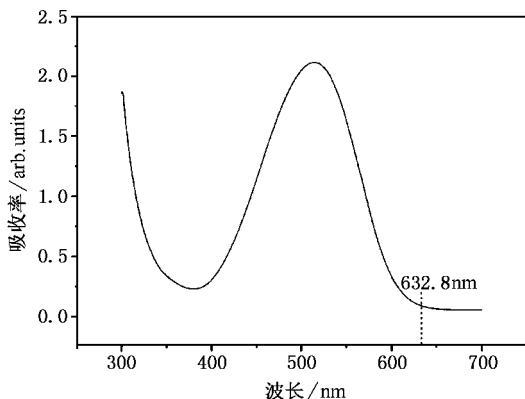


图 1 DR13 - PMMA 薄膜的吸收光谱

从图 1 可以看出该样品对波长为 633nm 的光吸收较少, 会产生光致异构, 但比较弱. 光束通过样品后, 由于样品的自散焦效应, 光束发生畸变使得通过小孔的光功率发生变化. 当样品沿 z 轴自 $-z$ 向 $+z$ 方向移动时, 小孔的归一化透过率 π (即光束畸变后与光束畸变前通过小孔的光功率之比) 随样品位置 z 的变化曲线即为 Z 扫描曲线.

我们分别用线偏振光和圆偏振光作了实验以进行对比, Z 扫描曲线的峰谷差^[2] ΔT_{p-v} 随 I_0 的变化曲

线如图 2 所示.

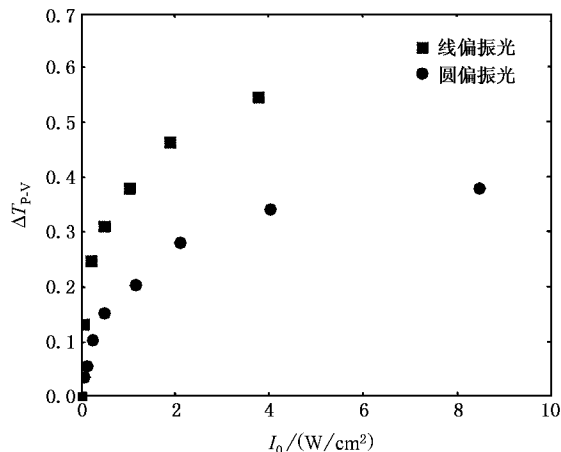


图 2 Z 扫描曲线峰谷差与光强的关系

从上面两图中可看出 Z 扫描曲线的峰谷差 ΔT_{p-v} 与光强 I_0 有可饱和的关系, 说明这种光致折射率改变效应不是反映正比关系 ($\Delta n = n_2 I$) 的光克尔效应^[1], 我们尝试用有饱和效应 (I_s 称为饱和强度) 的折射率改变公式来近似描述实验结果, 该公式为

$$\Delta n = n_2 I_s I / (I_s + I), \tag{1}$$

此式将在本文的理论部分予以推导. 参照文献[3], 可得到 (1) 式所对应的归一化透过率公式 (近似):

$$\begin{aligned} \pi(0, z) &= \frac{|E(0, z, \Delta\Phi_0)|^2}{|E(0, z, \Delta\Phi_0 = 0)|^2} \\ &= \frac{\left(1 + a_0 + \frac{z^2}{z_0^2}\right)^4}{\left[\left(1 + a_0 + \frac{z^2}{z_0^2}\right)^2 - 2a_0\Delta\Phi_0 \frac{z}{z_0}\right]^2 + 4a_0^2(\Delta\Phi_0)^2}, \end{aligned} \tag{2}$$

其中 $a_0 = I_0/I_s$, $\Delta\Phi_0 = kn_2 I_s l$, l 为样品厚度.

图 3 (a) (b) 分别是用光束在焦点处的中心光

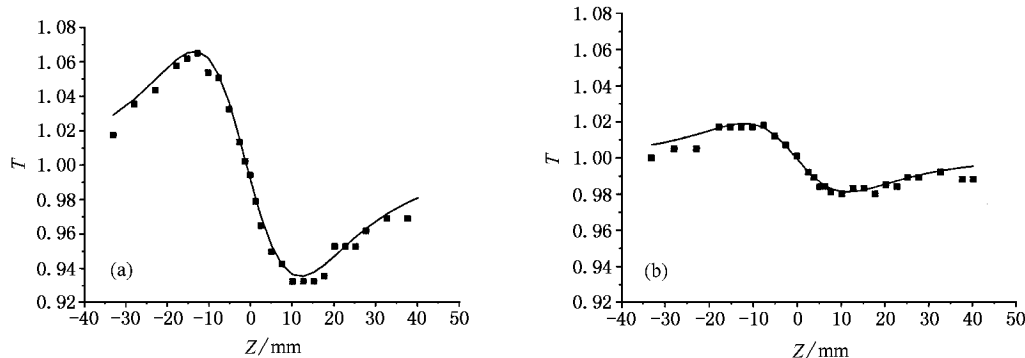


图 3 Z 扫描曲线 (a) $I_0 = 0.061\text{W}/\text{cm}^2$ 线偏振光 (b) $I_0 = 0.074\text{W}/\text{cm}^2$ 的圆偏振光

强 $I_0 = 0.061 \text{ W/cm}^2$ 的线偏振光和 $I_0 = 0.074 \text{ W/cm}^2$ 的圆偏振光所作 Z 扫描实验结果(为消除非线性吸收的影响,图中各数据已除以开孔 Z 扫描曲线^[1,2]中对应点的值).图中实线为用(2)式拟合的曲线.

图 3(a) 的拟合结果是 $a_0 = 0.630$, $\Delta\Phi_0 = -0.329$, 进而求得 $I_s = 0.0975 \text{ W/cm}^2$, $n_2 = -6.17 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{W}$; 图 3(b) 的拟合结果是 $a_0 = 0.243$, $\Delta\Phi_0 = -0.232$, 进而求得 $I'_s = 0.304 \text{ W/cm}^2$, $n'_2 = -1.52 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{W}$.

下面分别给出用线偏振光和圆偏振光在不同光强下所得到的 I_s 和 n_2 .

表 1 不同光强的线偏振光的测量结果

$I_0 / (\text{W/cm}^2)$	$I_s / (\text{W/cm}^2)$	$n_2 / (10^{-3} \text{ cm}^2/\text{W})$
0.061	0.098	-6.17
0.235	0.267	-4.79
0.506	0.487	-1.86
1.044	1.129	-1.49
1.899	1.914	-0.86

表 2 不同光强的圆偏振光的测量结果

$I_0 / (\text{W/cm}^2)$	$I'_s / (\text{W/cm}^2)$	$n'_2 / (10^{-3} \text{ cm}^2/\text{W})$
0.074	0.304	-1.52
0.257	0.334	-1.44
0.511	0.505	-1.24
1.172	1.037	-0.76
2.122	3.087	-0.44

从以上结果看来,当光强比较弱时,参数 n_2 , I_s 变化较小,但随着光强的提高, I_s 有增大的趋势,而 n_2 的绝对值有减少的趋势.另外从图 2 可看出,相同光强下,线偏振光 Z 扫描曲线的峰谷差明显比圆偏振光 Z 扫描曲线的峰谷差大;从表 1、表 2 也可看出,相同光强下,线偏振光对应的参数 n_2 比圆偏振光对应的参数 n'_2 大.这些都说明,相同光强的线偏振光引起的折射率改变比圆偏振光引起的折射率改变明显要大.至于这一点,无法用克尔效应来解释.所有这些现象将在理论部分加以解释.

3. 理论解释

下面推导(1)式并对有关实验现象和结果进行解释.基于角烧孔机理^[20,21],对于线偏振光,有如下速率方程^[16,22]:

$$\frac{dN_T(\theta)}{dt} = -N_T(\theta)\Phi_1 I \sigma_1 \cos^2 \theta + N_C(\theta)\Phi_2 I \sigma_2 + \gamma N_C(\theta), \quad (3)$$

$$N = N_T(\theta) + N_C(\theta), \quad (4)$$

其中 N 是单位方位角内分子数(简称分子数密度,以下同),没有光激发时认为分子全部处于 trans 态. θ 是 trans 态分子轴向与线偏振光的电矢量方向的夹角, $N_T(\theta)$, $N_C(\theta)$ 分别是处于 θ 方向的 trans 态和 cis 态分子数密度, σ_1 是平行于光的电矢量方向的 trans 态分子对激光光子的吸收截面, σ_2 是 cis 态分子对光子的吸收截面, Φ_1 , Φ_2 分别是 trans 态到 cis 态和 cis 态到 trans 态的量子产率, γ 是从 cis 态到 trans 态的热弛豫系数.由(3)(4)式得稳态($t \rightarrow \infty$)解

$$N_T(\theta) = N \left(1 + \frac{I \sigma_1 \Phi_1 \cos^2 \theta}{I \sigma_2 \Phi_2 + \gamma} \right)^{-1}. \quad (5)$$

在此我们可作近似:

$$N_T(\theta) \approx N \left(1 - \frac{I \sigma_1 \Phi_1}{I \sigma_2 \Phi_2 + \gamma} \cos^2 \theta \right),$$

这是因为选用波长处于样品吸收带边缘的光作为激发光,光强也不太强时,光致异构就比较弱,在达到光稳态时, cis 态分子很少, $N_T(\theta)$ 和 N 很接近,故

(5)式中 $\frac{I \sigma_1 \Phi_1 \cos^2 \theta}{I \sigma_2 \Phi_2 + \gamma} \ll 1$. 于是折射率改变可表示为^[23,24].

$$\Delta n = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi dN_T(\theta) - N \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi$$

$$\approx n_2 I_s K (I_s + I),$$

其中 c 是与 trans 态分子偶极矩相关的一个比例系数, $n_2 = -\frac{4\pi c N \sigma_1 \Phi_1}{5\gamma}$, $I_s = \frac{\gamma}{\sigma_2 \Phi_2}$. 对于圆偏振光,速率方程为^[9]

$$\frac{dN_T(\alpha)}{dt} = -N_T(\alpha)\Phi'_1 I \sigma'_1 \sin^2 \alpha + N_C(\alpha)\Phi'_2 I \sigma'_2 + \gamma N_C(\alpha), \quad (6)$$

$$N = N_T(\alpha) + N_C(\alpha), \quad (7)$$

其中 α 是 trans 态分子的轴向与圆偏振光波矢方向的夹角, σ'_1 是垂直于圆偏振光波矢方向的 trans 态分子对光子的吸收截面, σ'_2 是 cis 态分子对光子的吸收截面, Φ'_1 , Φ'_2 分别是 trans 态到 cis 态和 cis 态到 trans 态的量子产率,方程(6)(7)的稳态解为

$$N_T(\alpha) = \frac{N}{1 + \frac{I \sigma'_1 \Phi'_1}{I \sigma'_2 \Phi'_2 + \gamma} \sin^2 \alpha}$$

$$\approx N \left(1 - \frac{I\sigma'_1 \Phi'_1}{I\sigma'_2 \Phi'_2 + \gamma} \sin^2 \alpha \right).$$

取波矢 k 的方向为 z 轴, 圆偏振光在某一瞬间的电矢量 E 的方向为 x 轴, Trans 态分子轴 oM 在平面 xoy 上的投影 oM' 与 x 轴夹角为 φ , oM 与 x 轴夹角为 ψ . 如图 4 所示.

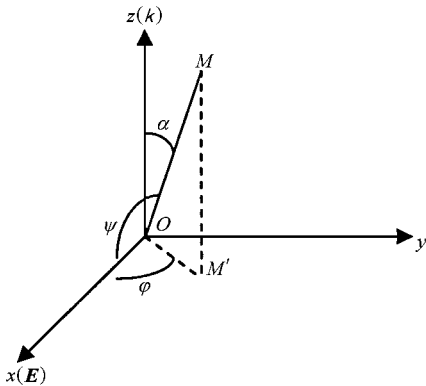


图 4 球坐标示意图

由图 4 可得出 $\cos \psi = \sin \alpha \cos \varphi$, 于是折射率改变为

$$\begin{aligned} \Delta n &= \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} c' [N_T(\alpha) - N] \cos^2 \psi \sin \alpha \, d\alpha \, d\varphi \\ &= n'_2 I_s I / (I_s + I), \end{aligned}$$

其中 $n'_2 = -16\pi c' N\sigma'_1 \Phi'_1 / (15\gamma)$, $I_s = \gamma (\sigma'_2 \Phi'_2)$. 可看出, 线偏振光和圆偏振光所引起的折射率改变和光强的关系具有相同的形式, 都和可饱和克尔效应^[25]的折射率改变公式的形式相同. 在对 trans 态分子作棒状近似, cis 态分子作球状近似下, 有 $\sigma'_1 \approx \sigma_1/2$, $c' \approx c$, $\Phi'_1 \approx \Phi_1$ ^[9], 因而有 $n'_2 \approx 2n_2/3$. 所以在

相同光强下, 线偏振光引起的折射率改变更大. 至于实验结果没有完全符合这一比例关系, 应该归结为实验条件(未能去除热效应的影响等)和理论近似((5)式下面的近似以及 Z 扫描拟合公式(2)的近似)引起的误差.

参数随光强而变, 可归结为温度效应. 文献[26]指出, 对于聚苯乙烯掺杂 DR1 的主客体薄膜样品, 随着温度的升高, 热弛豫速率的增大比光致异构速度的增大更快. 我们实验室^[15]也已发现 DR1-PMMA 薄膜在室温以上有同样的现象. 于是我们认为, 在本实验中, 当光强较弱(表 1、表 2 中的前两次实验)时, 样品温度变化不大, 接近室温. 随着光强的增大, 由于样品对光的吸收, 其温度有所升高, 热弛豫速率比光致异构速度增大更快, 即 $I_s = \gamma (\sigma_2 \Phi_2)$ 增大, 而 $n_2 = -4\pi c N\sigma_1 \Phi_1 / (5\gamma)$ 的绝对值减小. I_s , n'_2 的情形类似. 此外, 热致折射率改变效应以及光致重取向效应^[27]也将随光强的增大而增大, 从而影响 I_s 和 n_2 的值.

4. 结 论

本文基于用光致异构的角烧孔机理, 推导出在波长处于样品吸收带边缘的线偏振光或圆偏振光的激发下, 偶氮苯聚合物由光致异构引起的折射率改变和光强的关系类似于可饱和克尔效应, 以此解释了偶氮苯聚合物 DR13-PMMA 薄膜的 Z 扫描实验结果.

[1] Sheik-bahae M, Said A A, Wei T W, Hagan D J and Stryland E W V 1990 *IEEE J. Quantum Electron* **26** 760

[2] Sheik-bahae M, Said A A and Stryland E W V 1989 *Opt. Lett.* **14** 955

[3] Bian S and Frejlich J 1997 *Appl. Phys. B* **64** 539

[4] Bian S 1997 *Opt. Commun.* **141** 292

[5] Xie S, Natansohn A and Rochon P 1993 *Chem. Mater.* **5** 403

[6] Natansohn A et al 1999 *Adv. Mater.* **11** 1387

[7] Xu Z D et al 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1091 [in Chinese] 徐则达等 2000 物理学报 **49** 1091]

[8] Sekkat Z and Dumont M 1993 *J. Syn. Metal* **54** 373

[9] Natansohn A and Rochon P 2002 *Chem. Rev.* **102** 4139

[10] Dumont M et al 1995 *Nonlin. Opt.* **9** 327

[11] Dumont M and El Osman A 1999 *Chem. Phys.* **245** 437

[12] Liang Z C et al 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2482 [in Chinese] 梁忠诚等 2001 物理学报 **50** 2482]

[13] Sekkat Z, Morichere D and Delaire J A 1992 *J. Appl. Phys.* **71** 1543

[14] Sinzo M 1998 *Thin Solid Film* **322** 233

[15] Luo D B, Yan K, She W L and Wu S Z 2004 *Chin. J. Lasers* **31** 9X [in Chinese] 罗锻斌、严、余卫龙、吴水珠 2004 中国激光 **31** 92]

[16] Victor M C et al 2002 *Opt. Commun.* **209** 451

[17] Victor M C and Hsu C C 2001 *Opt. Commun.* **190** 367

[18] Sekkat Z and Dumont M 1991 *Appl. Phys. B* **53** 121

[19] Wu S Z 2003 *J. Mater. Sci.* **38** 401

[20] Dentan V et al 1989 *Opt. Commun.* **69** 379

[21] Dumont M et al 1991 *Org. Mol. Nonlin. Opt. photon.* **194** 461

- [22] Buffeteau T *et al* 2001 *Macromol.* **34** 7514
[23] Luciene D and Gomes A S L 1997 *J. Opt. Soc. Am. B* **14** 609
[24] Bredas J L , Adant C , Tackx P , Persoons A and Pierce B M 1994
Chem. Rev. **94** 243
[25] Luimar C and Oliveira 1996 *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** 2649
[26] Fernando D A *et al* 2002 *Macromol. Rapid Commun.* **23** 948
[27] Sekkat Z and Knoll W 1995 *Opt. Soc. Am* **12** 1885

Z-scan measurements on photoisomerization of azobenzene polymer and their theoretical interpretation^{*}

Liang Jian-Chu¹⁾ Wang Xiao-Sheng¹⁾ Luo Duan-Bin¹⁾ She Wei-Long¹⁾
Wu Shui-Zhu²⁾ Zeng Fang²⁾ Tang Tian²⁾ Yao Sheng-Lan²⁾

¹⁾(State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies ,Zhongshan University , Guangzhou , 510275 , China)

²⁾(Department of Polymer Science and Engineering , South China University of Technology , Guangzhou 510640 ,China)

(Received 13 October 2003 ; revised manuscript received 18 February 2004)

Abstract

Z-scan experiments are performed on the azobenzene polymer(DR-13-PMMA) films with He-Ne laser. It is found that the relation between the change of refractive index of the sample and the light intensity behaves like a saturable effect , whose relative parameters are alterable with light intensity. It is also found that the change of refractive index induced by linearly polarized light is distinctly greater than that induced by circularly polarized light. The phenomena are explained by using the theory based on the effect of angular hole burning of photoisomerization.

Keywords : Z-scan , azobenzene polymer , photoisomerization , angular hole burning

PACC : 7865T , 4270J , 4285F

^{*} Project supported by the Scientific & Technological Plan of Guangdong Province ,China (Grant No. A1060201) ,the Scientific & Technological Plan of Guangzhou(Grant No. 980505) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50173007).