

两种偶氮聚合物光致异构的全光开关过程的稳态研究^{*}

陈 禧¹, 陈胜立¹, 黄亚萍¹, 王 坚², 王 惠¹

(1. 中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室, 广东 广州 510275;

(2. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 比较研究了在稳态条件下两种偶氮苯聚合物 (双偶氮苯和单偶氮苯) 光致异构效应的全光开关过程。结果表明, 双偶氮苯的开关速度远远快于单偶氮苯的开关速度, 讨论了双偶氮苯聚合物在高速开关器件的应用前景。

关键词: 光致异构; 全光开关; 偶氮聚合物

中图分类号: O430 4; O437 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2002) 01-0015-04

光致异构是指有机分子通过光的激发, 其分子结构在两种不同形式之间的可逆转换。近年来国内外的不少研究小组利用有机材料这种性质, 发展新型的全光器件^[1]。偶氮苯及其衍生物分子是一类典型的光致异构的分子, 由于其良好的环境稳定性和容易与聚合物键合得薄膜等优点, 引起了国内外的特别关注^[2]。目前, 对其光存储和激光诱导光栅方面已进行了深入的研究^[3]。本文报道偶氮苯分子的另一光学性质——全光开关效应的研究。通过将偶氮苯分子键合到聚合物分子主链上, 并选择不同的偶氮苯分子长度, 获得了 2 种偶氮苯聚合物——双偶氮苯与单偶氮苯。本文通过观察这两种偶氮苯聚合物的全光开关效应比较了这 2 种偶氮苯聚合物

的光致异构过程, 再分析和讨论了这 2 种样品的全光开关性能。

1 实验原理与方法

双偶氮苯 (DAP PGMA) 与单偶氮苯 P (MMA-co MAZ) 聚合物薄膜由中山大学高分子研究所提供, 其分子结构如图 1 所示。由于双偶氮苯的分子里含有 2 个偶氮生色团, 因此它的性质要比单偶氮苯活跃得多, 这将在下面的实验中得到印证。

偶氮苯光致异构的起因是偶氮苯生色团 (图 2), 偶氮苯生色团具有顺反 2 种异构体, 反式 (trans) 2 个苯环是中心反演对称的。在同一平面内, 顺式 (cis) 2 个苯环在氮氮双键的同一侧, 而且是镜

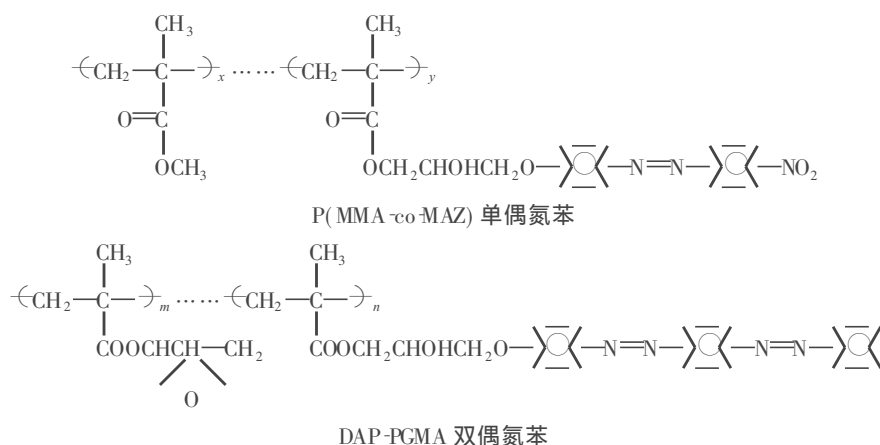


图 1 单偶氮苯成双偶氮苯的分子结构式

Fig 1 The molecular formulas of P(MMA-co-MAZ) and DAP-PGMA

^{*} 收稿日期: 2001-06-18;

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (980346)

作者简介: 陈 禧 (1979—) 男; 通讯联系人: 王惠; E-mail: blackbeer@263.net

像对称的。*trans* 态较 *cis* 态更稳定,在一定频率范围的光照射下, *trans* 将发生异构反应而转化为 *cis*, 不同方向上发生异构的几率正比于 $\cos \theta$, θ 是偶氮苯生色团的电偶极矩方向与入射光振动方向的夹角, θ 为 90° 时, *trans cis* 异构几率为 0, 即如果偶氮苯生色团的电偶极矩落在与入射光振动方向垂直的平面内时, 生色团不发生异构。而 *cis* 态的生色团将发生 *cis-trans* 热弛豫, 这种过程将使一部分生色团落在与入射光振动方向垂直的平面内, 而其它的生色团继续产生 *trans cis* 异构, 这种不断的 *trans cis trans* 的异构循环过程将导致与入射光振动方向相垂直的平面内的生色团越来越多, 进而达到饱和, 最后使样品的光轴重定向。

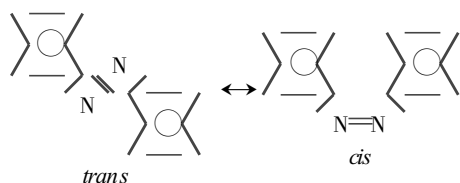


图 2 偶氮苯的 *trans-cis* 异构

Fig. 2 The *trans-cis* optical switching effect of photoisomerization of DAP-PGMA

探测一个样品的光致异构现象, 可以通过光致双折射来实现, 如果一个系统能产生光致双折射, 则对于同一入射的探测光可以由于光致折射率的改变, 导致出射的探测光相对入射的探测光的偏振状态的改变。通过探测其输出光强, 就可知道其异构的状态。如果实验条件只在两个状态之间改变, 则输出光强可能只有两个状态, 可以实现全光开关^[4]。

实验中用一束激光(514 nm)作为激发光产生光致异构, 另一束激光(633 nm)作为探测光探测偶氮苯聚合物的光致异构所致的全光开关性能。

如图 3 所示, 氩离子激光器产生的 514 nm 的激光(光强约为 20 mW)通过反射镜 1、2 和 3 的反射后照射样品, 实现对样品的激发(泵浦)。光通过反射镜 3 反射, 而不从 2 直接照射样品是为了避免在样品上的散射光影响探测结果。实验调节应使反射镜 2 和 3 之间的光线与氩离子光在同一水平面上, 并使之尽量靠近, 通过 3 后的氩离子光与氩离子光的角度应尽可能小, 使样品平面垂直于氩离子光束, 样品的膜面对着激发光。氩离子激光器产生的 633 nm 的激光(光强约为 0.3 mW)通过斩波器斩波, 成为脉冲光信号, 再通过反射镜 4、5, 起偏器 6, 可调节衰减片 7 后照射样品, 然后再经过检偏器 8(起偏器 6 与检偏器 8 为偏振

方向相互垂直的 2 个偏振片, 氩离子激光器产生的激光振动方向与它们都成 45°) 为光电探测器(由 900 V 高压支持)接收, 并转换成与通过样品后的红光光强成正比的脉冲电信号 V_s , 进入锁相放大器。另外, 从斩波器的振荡及驱动级输出的同频率参考信号 V_r 也进入锁相放大器。 V_s 与 V_r 两信号在锁定放大器中进行相关检测。探测器输出信号中与斩波频率相同的基波及奇次谐波被检测出来, 除此频率以外的干扰信号和噪声都被抑制。其输出为正比于 V_s 振幅的直流电压 V_o 。再被计算机扫描为图形。

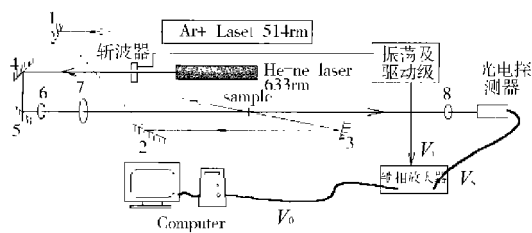


图 3 实验装置图

Fig. 3 The experiment setup

1—5 为反射镜; 6, 8 为互相正交的偏振片;

7 为可调节衰减器

2 结果及数据分析

2.1 双偶氮苯光响应实验

首先, 当泵浦光强为 12.65 mW, 探测光强为 0.24 mW 时, 测量了 DAP-PGMA 的光开关过程, 如图 4 所示。从图中可看出, 当泵浦光没有照射样品时, 氩离子光通过起偏器、样品、检偏器后, 光强几近为零(图 4a)。此时生色团为 *trans* 态, 分布随机。当氩离子光照射样品时(图 4c), 不断的有 *trans* 态生色团通过 *trans cis* 异构, 在入射光垂直平面内堆积越来越多, 进而达到饱和, 样品的光轴重定向, 形成光致双折射效应。可以观察到, 透射光强突然变大, 并在一段时间后达到平稳状态。在去掉泵浦光后, 光强又开始减小, 但很难达到原来的位置, 而且下降的过程比上升过程要缓慢得多(图 4b)。这是由于撤去泵浦光后, *cis* 态生色团开始通过热弛豫过渡到 *trans* 态过程较为缓慢, 且转换得不彻底。若通过在样品上加上一圆偏振光, 可起到擦拭作用, 可使样品完全回复到加泵浦光之前的状态。如此重复, 实现了探测光在通过系统后, 在 2 个状态之间的开关变化。

从曲线中截取较理想的一段(图 5), 进行分析取

$$I_o = I_n + 2\beta(I_p - I_n)$$

其中, I_p 、 I_n 分别对应两状态的稳定输出光强。

上升时间: $\Delta t = 2.3 \text{ s}$

弛豫时间: $\Delta T = 29.6 \text{ s}$

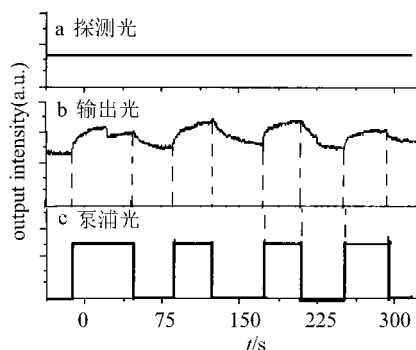


图 4 双偶氮苯的光致异构响应曲线

Fig. 4 The time response of the effect of photoisomerization of DAP-PGMA

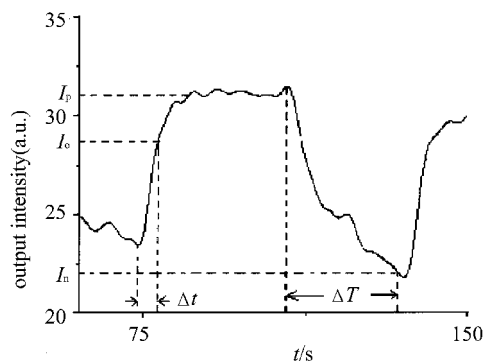


图 5 双偶氮苯的光开关时间

Fig. 5 The switching time of DAP-PGMA

从图 6 中可看出, 随着泵浦光的增强, 输出光的上升曲线越陡, 达到稳定的光强越大, 可见, 产生 *trans cis* 异构变化的分子数量随泵浦光的增强而增大, 产生的旋光效应也越明显且响应时间也越快。为了达到理想的开关速度, 我们需要选择适当的泵浦光强, 光强太小, 得不到理想的效果, 光强太强, 很容易把脆弱的样品打坏。限于实验条件, 我们尚未能得出超快光开关的响应时间。有关问题, 有待于进一步研究。

2.2 单偶氮苯的光响应实验

P(MMA-co MAZ) 用同样的方法, 探测其光学非线性效应, 得到如图 7 所示曲线。\$L_1\$ 为本底, 为不加泵浦光时探测到的透射光强, 在理想状态下, 当样品均匀且各向同性的时候, 本底应为零。但由于本实验的样品的不均匀且达不到理想的各向同性, 已经存在光折射效应, 使其一开始就有不为零的本底。在 \$T_0\$ 时,

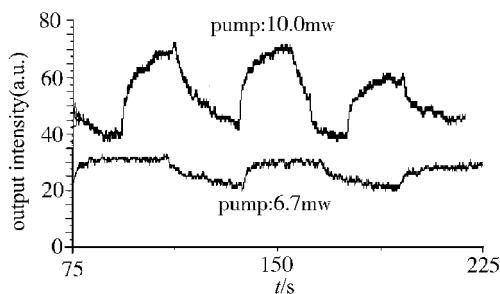


图 6 泵浦光光强对开关效应的影响

Fig. 6 Intensity dependent all-optical switching effect of DAP-PGMA

加上泵浦光后, 探测样品的透射光强, 可以看到光强缓慢增强, 一段时间后达到稳定, 到达稳定所需的时间为 20 s 左右, 这远远比双偶氮苯的响应时间要慢得多。之后光强保持一定的稳定状态, 说明在泵浦光的照射下, 部分分子生色团发生了 *trans cis* 异构, 并达到一定的光化学平衡, 在实验中表现为较稳定的旋光效应。在 \$T_1\$ 时, 挡住泵浦光, 这时输出光强有一个小跃变, 突然升高一点, 随后又马上降回原位置, 这可能是由于泵浦光原来对分子的取向有一个作用, 突然撤去后, 分子取向有一个小摆动。然后透射光强以非常缓慢的速度下降, 可见单偶氮苯的弛豫响应比起双偶氮苯也是慢了几个数量级, 在 \$T_2\$ 时再加上泵浦光, 这时可以看到透射光强瞬间就增大到上一次加泵浦光时的水平, 这一次的响应时间与双偶氮苯的响应时间相近。这与泵浦光产生的热效应有关, 样品经过一段时间的泵浦光照射, 产生的热效应并未消去。于是处于较强热运动状态下的分子生色团很快又进行 *trans-cis* 异构变换和分子取向重排, 迅速达到了稳定状态。

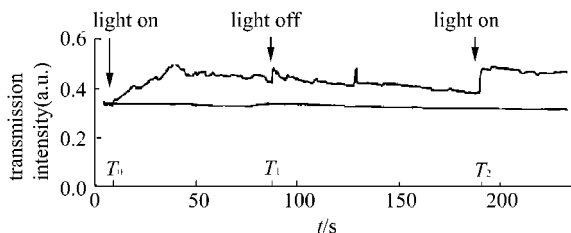


图 7 单偶氮苯的光致异构响应曲线

Fig. 7 The time response of the effect of photoisomerization of P(MMA-co MAZ)

3 讨 论

由于所用的激发光和探测光均为连续光, 所以从图中得出的响应速度并没有反映出样品的真正响应

时间, 双偶氮苯真正的响应时间应在毫秒量级以下^[5]。单偶氮苯的响应速度很慢, 而且状态不稳, 可重复性差, 很难在光记录和其它光学器件中得到应用。相比之下双偶氮苯则有响应速度较快、状态稳定、可重复性强等优点, 如果能够改善样品的性质, 可以得到响应速度更快的材料, 进一步研究还可以实现光学双稳态开关。此外, 它们在合成、加工和器件制备方面的相对容易、价廉, 且容易与半导体电子器件和光纤传输线集成, 偶氮苯材料有着广阔的发展前景。

综上所述, 有: ①双偶氮苯与单偶氮苯可通过光致异构实现全光开关; ②双偶氮苯的共轭联键比单偶氮苯长, 具有更快的开关速度。通过进一步的瞬态研究, 可望获得速度更快的全光开关。

致谢: 中山大学高分子研究所梁兆熙教授提供测试样品。

参考文献:

- [1] DELAIRE J A, NAKATANI K. Linear and nonlinear optical properties of photochromic molecules and materials[J]. Chem Rev, 2000, 100: 1517.
- [2] 谢仲辉. 偶氮苯侧链聚合物光致各向异性及光致光栅机制研究[D]. 广州: 中山大学, 1997: 31—32.
- [3] ZU Z D, CAI Z G, ZHANG L Z, et al. Pattern formation in azo polymer[J]. Chin Phys Lett, 2000, 17(6): 428.
- [4] TAMAI N, MIYASOKA H. Ultrafast dynamics of photochromic systems[J]. Chem Rev, 2000, 100: 1875—1890.
- [5] WANG C S, FEI H S, YANG Y Q. Photoinduced anisotropy and polarization holography in azobenzene side-chain polymer[J]. Optics Communications, 1999, 159: 58—62.

Studies of All Optical Switching Effect of Photoisomerization in Two Kinds of Azobenzene Polymer

CHEN Xi¹, CHEN Sheng ti¹, HUANG Ya ping¹, WANG Jian², WANG Hui¹

(1. The State Key Laboratory of Ultrafast Laser Spectroscopy,

Sun Yat sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen (ZhongShan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The all optical switching effects of photoisomerization of two kinds of azobenzene polymer (DAP-PGMA and P(MMA-co-MAZ)) were observed by the birefringence experiments. The results show that the switching time of DAP-PGMA is much faster than that of P(MMA-co-MAZ). The prospective application of DAP-PGMA on high speed switching devices is discussed.

Key words: photoisomerization; all optical switching; azobenzene polymer