

极化取向对 PMMA-DR1 荧光寿命的影响^{*}

于清水¹⁾ 蔡志岗¹⁾ 黄旭光¹⁾ 颜星中²⁾

(1) 中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室, 广州 510275; 2) 中山大学测试中心)

摘 要 测量了掺杂型 PMMA-DR1 聚合物中偶氮基团分子在不同掺杂浓度、及其在极化与非极化状态下的荧光特性, 对此荧光特性进行了理论分析和解释, 研究了生色团分子在聚合物中相互作用的内在规律性.

关键词 荧光特性, 生色团, 偶极相互作用

分类号 O 621. 3, O 626. 42

在有机聚合物的非线性光学特性的研究中, 人们普遍关注它的良好非线性光学响应特性, 并在改善它的光学响应效率和光学稳定性方面作了较多的工作^[1,2]. 为了获得较高的响应效率, 在合成材料时, 不断寻找优良的聚合物母体链分子和所联接的染料分子, 如染料基团应当是不对称电荷分布的、具有大的 π 电子共轭体系, 从而具有高的分子超极化率 β ; 同时要求分子以非中心对称取向的方式排列起来, 使 β 具有加和性, 以便能够测得宏观的 i^2 ^[3], 以及在寻找最佳配比上进行了许多尝试; 为了获得较好的稳定性, 材料合成由掺杂型转向功能化型, 由线型发展到交联型、互穿网络型. 使染料基团分子具有更加缓慢的取向弛豫, 从而提高聚合物的光学稳定性^[4]. 目前, 这类聚合物的响应效率, 即 i^2 值已经较容易达到应用所要求的值, 如今亟待解决的最关键性问题是提高材料的光学稳定性^[5], 这就要求在聚合物材料的合成上要有一个重大的突破.

对于在聚合物中这些染料基团分子之间、以及基团与其周围母体链的相互作用的微观机制, 很少有人进行较为系统的研究, 然而这方面研究对于改善光学聚合物的上述性能, 合成更优良的光学有机聚合物材料, 它无疑能够提供一定的理论参考. 本文对基团分子间相互作用的微观机制及荧光特性进行了研究和分析.

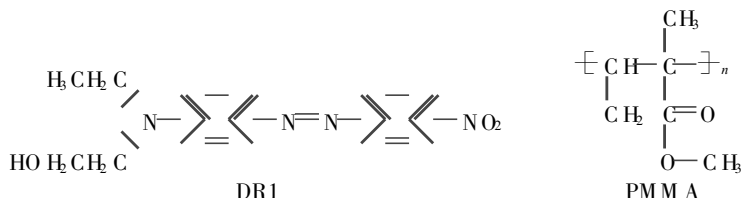
1 试验部分

1.1 膜的制备

本实验所用的聚合物体系类型为掺杂型, 即以分散红-1 (DR1) 分子作为生色团, 用聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 做母体, 将这 2 种材料按实验要求的配比溶于氯仿中, 待其完全溶解后, 将溶液滴于玻片上, 采用自然流涎法制膜. 烘干溶剂, 成膜.

* 广东省自然科学基金 (940132) 资助项目

收稿日期: 1997-05-07 于清水, 男, 26 岁, 硕士



本实验选则掺杂型体系作为研究试样,由于所要研究的是生色团间的微观作用机制,要尽量弱化聚合物母体链对生色团的影响,因此,宜选用掺杂型而不宜选用功能线型或交联型;其次,掺杂型聚合物膜制备简单,偶氮-PMMA系列的研究较为深入。

1.2 实验装置

样品薄膜的极化采用电晕极化法,极化温度为 100°C ,极化装置中 2 个电极间的距离为 1 cm ,所加电压为 $8 \times 10^3\text{ V}$. 实验中,极化样品时,首先将样品在外加电场的条件下,温度以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至于 100°C . PMMA 的 T_g 为 $70\sim 105^\circ\text{C}$,现一般接受的值是 105°C ^[6],掺杂了 DR1 的 PMMA 的 T_g 要比未掺杂 PMMA 的为低。

荧光测试采用主动锁模 Nd:YAG 激光的倍频 532 nm 同步泵浦锁模 Rh6G 染料激光器作为激发源,实验装置如图 1 所示,腔倒空输出重复频率为 4 MHz ,脉冲宽度为 6 ps ,激发波长为 569 nm ,光脉冲经透镜对 L_1 聚焦在样品上,样品荧光由透镜 L_2 和 L_3 收集,经多色仪色散后被同步扫描条纹照相机系统收集记录和分析,整个系统的时间分辨率约为 10 ps .

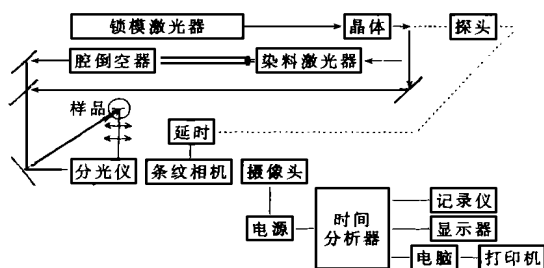


图 1 荧光测量系统装置图

Fig. 1 Schematic of fluorescence measurement setup

2 结果与讨论

对这种掺杂型偶氮-PMMA 进行荧光测试,即对极化状态和非极化状态下不同掺杂浓度的样品进行荧光测试,样品产生的荧光波长大约在 660 nm 附近. 对于非极化样品,荧光峰波长随着 DR1 掺杂浓度的增加可能有微小移动,但在实验中不是很明显. 对于同 1 个浓度,极化状态下的荧光峰波长较非极化状态下的有微小红移,同时,随着生色团浓度的增加这种红移幅度变大,如图 2 所示. 这说明极化后生色团 S 能级有微小降低^[7],而且这种能级的降低随掺杂浓度增加而变大,可认为这是生色团偶极相互作用随浓度和取向度变化的结果. 这与其他研究小组的实验结果是一致的^[11].

测得染料基团的荧光寿命随掺杂浓度的变化曲线如图 3 所示,表 1 所列的是各种浓度在 2 种状态下的荧光寿命 τ . 从图 3 可以看到染料基团的荧光寿命随掺杂质量浓度变化而变化,在非极化状态和极化状态下,其 τ 呈现随掺杂质量浓度的增加而逐渐变小的趋势(极化状态下的掺杂质量浓度为 6% 除外);另外还可以看到基团分子在极化与非极化条件下,其 τ 是明显不同的,极化后 τ 大大缩短了.

在聚合物膜中,分子链段在 T_g 以下不能运动,生色团分子被冻结在固定的位置上. 这

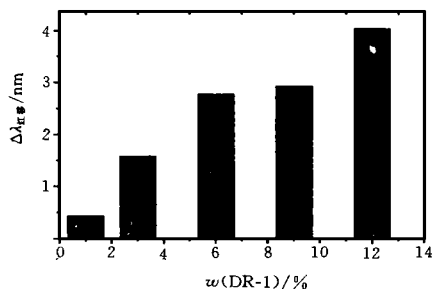


图 2 极化样品的荧光峰波长相对于同浓度下非极化情况的红移

Fig. 2 Red-shift of fluorescence wavelength of poled polymer film compared to unpoled one

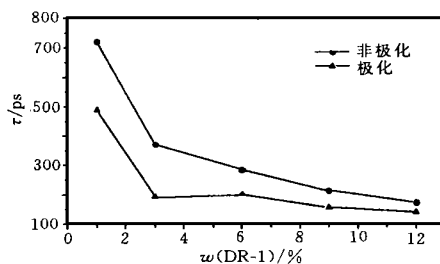


图 3 极化与非极化的 PMMA-DR1 荧光寿命比较

Fig. 3 Comparison of fluorescence life-time of poled PMMA-DR1 with that unpoled

时生色团分子间的相互作用主要是通过偶极-偶极间的库仑力的作用, Förster理论^[8]可对此进行较好的描述. 根据 Förster理论, 这种偶极间作用的能量转移速率常数为

$$k_{ET} = (8.8 \times 10^{-25} K^2 \hbar \omega_d^4 f_d R^6) \int_0^\infty F_D(\nu) X_A(\nu) d\nu$$

式中, k_{ET} 是能量转移速率常数, K 为取向因子, $\hbar \omega_d$ 是给体发射的荧光量子效率, n 是材料的光学折射率, f_d 是给体激发态的寿命, R 是能量给体和受体的间距, ν 是激发光频率, $F_D(\nu)$ 是给体归一化的发射光谱, $X_A(\nu)$ 是受体在频率 ν 处的消光系数. 从上式可以看到, k_{ET} 是与 K^2 成正比, 而与能量给受体相互作用距离 R^6 成反比. 当聚合物中生色团浓度增大, 或者生色团取向性增加, 生色团间的偶极相互作用均变强, 从而其 k_{ET} 均变快, k_{ET} 在聚合物中一般在 10^{-12} s^{-1} 的量级^[8], 基团单线态间的能量转移多数以这种相互作用机理进行, 基团激发单线态的寿命一般在 $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ s}$ 的量级, 这意味着这个能量转移过程将在基团荧光寿命内完成, 同时去活速率加快, τ 变短. 当然影响基团 τ 还可能有一些其它方面的因素, 如温度、周围分子的极性以及是否有能量的陷落中心等. 对于本实验所用的 PMMA 聚合物膜, 荧光测试均在室温下进行, 低于 T_g , 生色团不能通过内消旋而释放能量, 温度不应是影响 τ 的主要因素; 掺杂体系, PMMA 对可见光的良好透明性, 使得 PMMA 母体对生色团影响较小. 目前还不能确定这个偶极作用的 k_{ET} 与基团 τ 有怎样的内在关系, 从实验可以看到, 当生色团的质量浓度为 1% 时, 其 τ 还较大, 极化和非极化状态下分别为 489 和 720 ps, 但是当浓度增大到 3% 时, τ 锐减到 192 和 370 ps, 以后 τ 随浓度增大而缓慢减小. 根据通常的经验, 实验中所用的样品的最大浓度可能已接近或处于淬灭范围, 但在实际测量中, 荧光强度变化并不大, 这说明淬灭的现象不严重 (可能跟分子的特殊性有关). 即使淬灭对 τ 有所影响, 但也不影响本实验的主要目的, 从这种随浓度变化的荧光规律性, 可得, 偶极库仑力相互作用有 1 个临界作用半径; 虽然偶极作用而产生的 k_{ET} 与 R^6 成反比, 但 k_{ET} 对激发单线态去活的贡献有 1 个“饱和”趋势. 可见, Förster理论模型可以解释 τ 寿命随着生色团分子的取向度增加而缩短 (通过 K), 存在一定的作用范围, 但有关饱和趋势就难以解释了; Förster理论也不能解释荧光峰的红移问题.

利用 ps 量级荧光动力学方法研究 PMMA-DR1 的荧光特性, 主要是比较在同 1 个浓度下极化前后的 τ 的变化, 以及这种变化与浓度的关系. 从实验结果可看出, 极化取向使寿命缩短, 这种缩短程度随浓度的增加而加剧, 这种趋势可以用 Förster理论来解释.

参 考 文 献

- 1 Hubbard S F, Singer K D. Nonlinear optical studies of a fluorinated poled polyimide guest-host system. Appl Phys Lett, 1994, 65 (3): 265~ 267
- 2 Lee G J, Kim D H, Lee M Y. Photophysical properties and photoisomerization processes of methyl red embedded in rigid polymer. Appl Opt, 1995, 34 138~ 143
- 3 沈玉全, 傅兴发, 邱玲, 等. 极化聚合物薄膜中二阶非线性系数的测定和稳定性研究. 光学学报, 1994, 14 (1): 1~ 7
- 4 Eich M, Reck B, Yoon Do Y, et al. Novel second-order nonlinear optical polymers via chemical cross-linking-induced vitrification under electric field. J Appl Phys, 1989, 66 (7): 3241~ 3247
- 5 Burland D M, Miller R D, Walsh C A. Second-order nonlinearity in poled-polymer systems. Chem Rev, 1994, 94 (1): 31~ 57
- 6 McCrum N G, Read B E, Williams G. Anelastic and dielectric effects in polymeric solids. New York: Wiley & Sons, 1967. 478~ 481
- 7 Mortazavi M A, Knoesen A, Kowal S T. Second-harmonic generation and absorption studies of polymer-dye films oriented by corona-onset poling at elevated temperatures. J Opt Soc AM (B), 1989, 6 (4): 733~ 741
- 8 李善君, 纪才圭. 高分子光化学原理及应用. 上海: 复旦大学出版社, 1993. 46~ 60

Poling Effect on Fluorescence Life-Time of Doped PMMA-DR1

Yu Qingshui^{} Cai Zhigang Huang Xuguang Yan Xingzhong*

Abstract Fluorescence characteristics of azo group DR1 doped in PMMA polymer is measured in the conditions of different doped concentrations and in poled and unpoled states. A theoretical analysis and interpretation is given to explain the fluorescence property. The mechanism involved in the interaction of azo groups in this kind polymer is also studied.

Keywords fluorescence characteristics, chromophore, dipole-dipole interaction

^{*} State Key Laboratory of Ultrafast Laser Spectroscopy, Zhongshan University, Guangzhou 510275