科学通报
第41卷 第6期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1996年3月

含偶氮苯侧基聚酯膜的光学相位共轭特性*

颜星中 魏 雄① 蔡志岗 冯敏辉② 林位株① 梁兆熙②

(中山大学国家超快速激光光谱重点实验室，广州 510275; ① 中山大学物理系，广州 510275;
② 中山大学高分子研究所，广州 510275)

关键词 偶氮苯聚合物 简并四波混频 光致异构 光学相位共轭

光学相位共轭(OPC)是一种采用非线性光学效应使光波场对时间进行精确反演的技术，可应用于实时适应光学、实时全息、光计算、光刻和非线性光谱学等领域[1]. 在三阶非线性光学过程中一般用简并四波混频(DFWM)来产生，这要求介质具有较大的三阶非线性光学系数. 一些有机染料分子因饱和吸收和较长寿命的光诱致中间过渡态，在固溶体或溶液中往往能表现出很高的三阶非线性系数，可满足低功率激光在DFWM中产生OPC的要求. 例如偶氮苯染料[2]和液晶染料[3]等. 因此，近年来以染料掺杂的聚合物薄膜的OPC特性的研究已引起关注.

以偶氮苯染料功能化的聚合物作为新型光电子材料在光致变色、液晶显示、光记录和集成光学器件等方面有良好应用背景，国内外对其研究日趋热烈[4]. 但对它们的三阶非线性光学特性研究较少. 本工作以DFWM技术在近共振条件下探讨了含偶氮苯侧基的聚酯膜的OPC特性.

1 实验部分

1.1 膜制备

膜材料按合成路线I合成，它们的结构经核磁共振谱，红外光谱和元素分析确定. 其中，I为液晶聚合物，II和III为二阶非线性光学聚合物[5]. 以其一定浓度的二氧六环溶液，用旋转涂膜法涂布在1 mm厚抛光的载玻片上，在60℃真空烘箱中干燥6 h以上得到几个微米厚的聚酯膜. 聚酯和膜的化学物理性质列于表1.

1.2 DFWM系统

将自制Nd:YAG激光器(调Q，主动锁模，脉宽100 ps，重复频率7 kHz，光斑大小1 mm)的倍频线偏振输出光(532 nm)分为3束：前后泵浦光 I_1, I_2 和探测光 I_P，其中 $I_1 \approx I_2$，且夹角为 $\theta=12.7^\circ$. 相位共轭光 I_{PC} 以光电倍增管探测，以X-Y记录仪记录(图1).

2 结果与讨论

2.1 泵浦光强对 I_{PC} 的影响

图2给出了3种聚酯膜的 I_{PC}-I_{pump} $\{I_{pump}=(I_1I_2)^{1/2}\}$ 曲线. 它们的共同特征是曲线具有一个

1995-04-10收稿，1995-09-13收修改稿
*国家自然科学基金资助项目

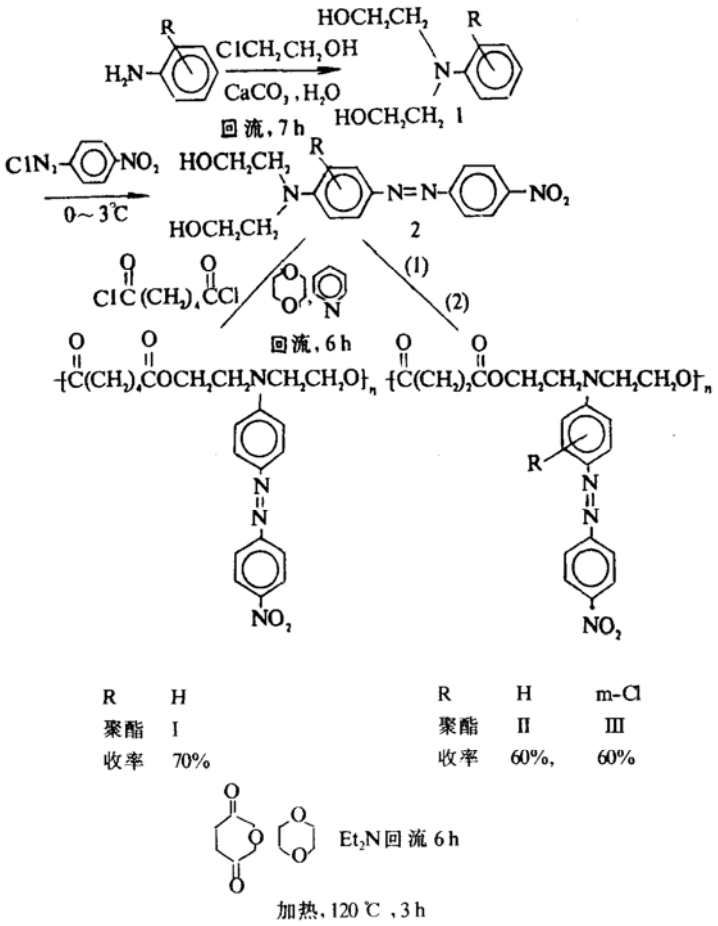


表 1 聚酯及其膜的化学物理性质

聚酯	相变温度/℃[a]			$[\eta]$[b]/	膜性质	
	T_g	T_m	T_n	g·dL^{-1}	厚度/μm	λ_{max}/nm
I	63	…	78	0.601	2	445
II	56	73, 100	…	…	3	458
III	…	67	…	…	5	470

a) T_g 为玻璃转变温度, T_m 为融化温度或介晶相转变温度, T_n 为向列相转变温度

b) 在 25 ℃ $CHCl_3$ 的测定

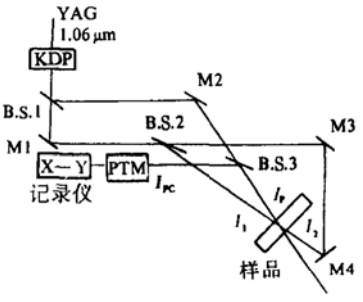


图 1 DFWM 装置

平台, 但平台对应的泵浦光强不同, 对于膜 I 出现平台的泵浦光强是 13.0 W/cm^2, 而膜 II 和膜 III 出现平台时的泵浦光强分别是 14.7 W/cm^2 和 44.0 W/cm^2. 膜 I 和膜 II 的 I_{PC}-I_{pump} 曲线在出现平台前, I_{PC} 随 I_{pump} 的变化成线性函数变化, 在出现平台后, I_{PC} 与 I_{pump} 的关系为二次曲线关系, 并有上升达到饱和的趋势; 而对于膜 III 在出现平台前, I_{PC}-I_{pump} 曲线为二次曲线. 这些差异是由聚合物结构和性质以及膜厚等引起的.

上述 DFWM 的 I_{PC}-I_{pump} 曲线的特征可用 Lind 等提出的四能级模型[6] 来解释. 可以认为聚酯膜中的 DFWM 过程是由偶氮苯侧基的反式异构体的单线基态(S_{t0})→单线激发态(S_{t1})的

二能级系统，和顺式异构体的单线基态(S_{c0})→单线激发态(S_{c1})的二能级系统以光致异构耦合构成的四能级系统的响应过程．光致异构过程处于10^{-9}s时域，实验条件给出的泵浦光脉宽处于10^{-12}s时域，满足形成四能级系统的条件：$\tau_p \ll \Gamma^{-1}$，即泵浦场脉宽远少于分子内松弛速率．偶氮苯的反式异构体为热力学稳态，但在近共振条件下其二能级系统易激发并很快达到饱和，同时光异构产生的顺式异构体的二能级系统随后也被激发并趋于饱和．由于顺反异构体的两个二能级系统的饱和强度相距不大，按Lind等的观点，其I_{PC}-I_{pump}曲线易出现平台[6]．平台前为单饱和过程，曲线为一次曲线；平台后为双饱和过程，曲线为二次曲线，并趋于第二个饱和点．膜I和II的I_{PC}-I_{pump}曲线具这一特征．膜III的I_{PC}-I_{pump}曲线为只具单一极值的二次曲线，可能是因其生色团的顺反异构体的两个二能级系统的饱和强度相近造成的．

聚合物I由于侧基与主链通过己二酰链节能较好地去偶，在光致异构过程中较聚合物II和III具有较大的自由体积，异构受阻较小，因此其顺反异构体的激发和去活均易发生，在DFWM中顺反异构体的两个独立二能级系统能更好地耦合，也就是说膜I中偶氮苯侧基的光吸收和光致异构较膜II和III容易达到饱和，其I_{PC}-I_{pump}曲线上对应I_{PC}极大值的泵浦能量较低．

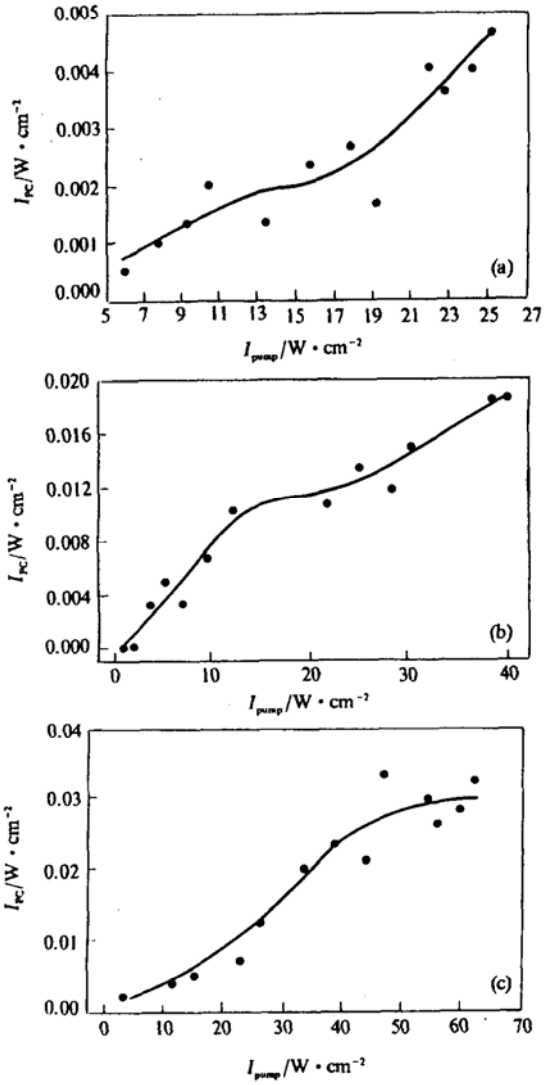


图2　聚酯膜的I_{PC}-I_{pump}曲线

(a)膜I，I_P=14.7 W · cm^{-2}；(b)膜II，I_P=20.2 W · cm^{-2}；(c)膜III，I_P=32.2 W · cm^{-2}

膜II与膜I所含生色基相同，两者具有相似的I_{PC}-I_{pump}曲线，但因膜II中偶氮苯基团异构位阻较大，其I_{PC}-I_{pump}曲线上，对应I_{PC}极大值的泵浦能量较高．这一点与实验结果相符．

聚合物II与III具有相同的主链结构，而偶氮侧基不同．尽管在苯胺环上引入氯原子，使取代偶氮苯分子的$\pi \rightarrow \pi^*$跃迁对应的吸收带有少许红移，但其$n \rightarrow \pi^*$跃迁吸收带反而有少许蓝移[5]．这就使得偶氮苯分子在532 nm处的吸收截面减小，同时氯原子的引入也增大了光致异构的位阻，另外膜III较厚，因此在膜III中光吸收和光致异构均较膜II难达到饱和，所以其I_{PC}-I_{pump}曲线上对应I_{PC}极大值的泵浦能量较高．又由于膜III中光致异构需跨越更高的能垒，速率变缓而使得顺式异构体产生速率也降低，这样会增大达到光稳态的时间．而要在相同的时域达到光稳态就必须增大泵浦光强度．这可能是膜III的I_{PC}极大值出现在较高泵浦光

强下的另一原因.

2.2 I_P 对 I_{PC} 的影响

在固定 I_{pump} 的情况下，确立 I_{PC}-I_P 关系曲线，同样可以反映出体系中四能级统和形成光栅的某些特性. 图 3(a)为膜 I 在低 I_{pump} 下的 I_{PC}-I_P 曲线，随 I_P 的增大 I_{PC} 也不断增大，成线性变化达到反式异构体的二能级系统的吸收饱和点 $I_P=6\ W/cm^{-2}$. 当 I_P 继续增大，I_{PC} 则成指数变化趋于顺式异构体的二能级系统的饱和吸收点，光栅反射率达到最大. 同样膜 II 在低 I_{pump} 情况下也体现出了相似的变化规律. 但在较高 I_{pump} 作用下，膜 II 反射的 I_{PC} 随 I_P 的变化而趋于一常数，表明在此泵浦强度下，膜 II 中已形成永久记录光栅(图 3(b)).

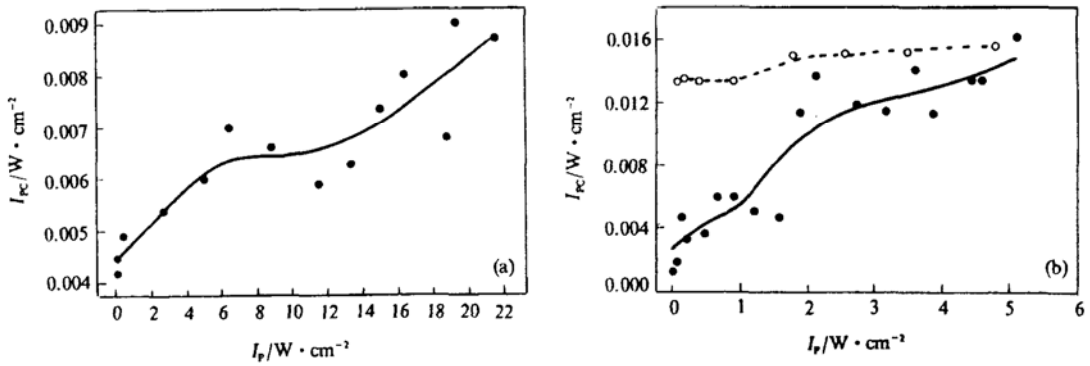


图 3 聚酯膜的 I_{PC}-I_P 曲线图

(a) 膜 I, $I_{pump}=20.4\ W/cm^2$; (b) 膜 II, ○ 为 $I_{pump}=40\ W/cm^2$, ● 为 $I_{pump}=6.7\ W/cm^2$

2.3 聚酯膜的在 DFWM 中的光栅成因

在 DFWM 中材料的非线性极化是由于泵浦光和探测光的相互作用产生的，其物理意义是介质折射率和吸收系数随光强的变化而变化. 这种对折射率和吸收系数的调制又会作用于探测光束使之散射而获得共轭波. Tomov 等认为偶氮苯染料掺杂聚合物的薄膜在 DFWM 中相位共轭波信号 I_{PC} 是由因三重态引起的相位调制和放大形成的光栅以及顺式 ⇌ 反式异构形成的布局光栅对 I_P 散射所产生[2]. 在聚酯膜中也存在这两类光栅，但由于三重态的寿命短，且是光致异构的过渡态，因此光致异构形成的布局光栅在聚酯膜中反射共轭波要起主要作用. 同时，光异构又是耦合两个独立二能级系统的松弛方式，可见光致异构在产生 I_{PC} 的过程中的多重作用.

对于图 2 中，在 I_{pump} 增大到较高时，I_{PC} 迅速增大和图 3(b) 中膜 II 中出现永久记录光栅的原因是光致异构诱导的光致各向异性. 在线偏振光的作用下，聚酯膜中取向平行偏振方向的偶氮苯侧基将被优先激发，产生反式→ 顺式的异构；顺式异构体在热力学上是不稳定的，可自发异构返回反式，同时激光产生的热效应会加快这个过程，形成的反式异构体的取向是紊乱的，其中垂直于偏振方向的偶氮苯侧基因对线偏振光的激发表现出惰性，不再进行异构化反应，而其它取向的偶氮苯侧基在偏振光的激发下将继续进行反式→顺式→反式的循环异构，直到其取向与偏振方向垂直[4]. 于是就造成了聚酯膜的各向异性，形成了取向光栅，且这种光栅能长期稳定获得永久记忆. 这类聚酯膜的光学记录特性已在进行中. 另外，在低泵浦光强下，偶氮苯侧基中电子将作新的集居分布，反过来也会对光的相位和振幅调制起一定作用.

综上所述，这类聚酯膜中的相位共轭波的产生可用 Lind 等提出的四能级系统模型来解释，与偶氮苯侧基的共振吸收、分子内电荷转移、光激发三重态、光致异构以及光致各向异性相关.

参 考 文 献

1 a) Yariv A. Phase conjugate optics and real-time holography. IEEE J Quantum Electron, 1978, QE-14: 650
b) Shen Y R. The Principle of Nonlinear Optics, 1st ed. New York: John Wiley & Sons, Interscince, 1984. 242～285
2 Tomov I V. Degenerate four-wave mixing in azo-dye-doped polymer films. J Opt Soc Am, 1991, B8(7): 1477
3 Philip J, Prasada Rao T A. Nonresonant third-order susceptibility measurement in the nematic liquid crystal K18. Optical and Quantum Electronics, 1993, 25: 157
4 Natansohn A, Xie S. Recent development in aromatic azo polymr research. Chem Mater, 1993, 5: 403
5 Yan X Z. Syntheses and properties of novel second-order nonlinear optical polymers. Ph D dissertation of Zhongshan University, 1994
6 Lind R C, Steel D G, Dunning D J. Phase conjugation by resonantly enhanced degenerate four-wave mixing. Opt Eng, 1982, 21(2): 190