

偶氮材料——乙基橙的光致双折射特性^{*}

祁胜文^{1,2,†} 杨秀芹²⁾ 陈 宽²⁾ 张春平²⁾ 张连顺²⁾ 王新宇²⁾ 许 棠²⁾ 柳永亮²⁾ 张光寅²⁾

¹⁾ 德州学院物理系, 德州 253023)

²⁾ 南开大学物理学院光子学中心, 天津 300071)

(2004 年 9 月 16 日收到, 2004 年 11 月 13 日收到修改稿)

将偶氮化合物乙基橙样品置于一对正交的偏振片之间, 用一束激发光照射该样品, 分别测量在激发光的不同强度和不同偏振方向下探测光的透射功率, 研究样品的双折射特性. 实验表明, 透射光的饱和值和稳定值与激发光强成正比, 且与激发光偏振方向有关. 探测光与激发光振动方向的夹角(θ)为 45° 时, 其值最大. 若 θ 不太小($> 10^\circ$), $\sin^2 2\theta$ 与透射光的饱和值、稳定值成线性关系. 同时, 利用巴俾涅补偿器对样品的双折射率差进行了测量, 分别得到了绿光激发前后的准确数值为 1.11×10^{-3} 和 3.57×10^{-3} .

关键词: 偶氮, 双折射, 测量

PACC: 4270J

1. 引 言

近年来, 非线性光学材料以其独特的光学性质在光子学领域得到重视和应用^[1-6]. 偶氮化合物具有良好的光热稳定性、溶解性和容易制备等特点, 而且最重要的一点是通过结构修饰, 吸收峰可以移到短波区, 是一类新型的高密度光盘存储介质^[7]. 偶氮染料是容量为 4.7Gb 的 DVD-R(digital versatile disc recordable)光盘存储介质的首选对象, 在可擦重写光盘的存储介质方面具有巨大的应用潜力. 偶氮化合物的分子结构是在两个苯环之间以 $N=N$ 双键连接为特征, 在光的作用下, 偶氮化合物能产生反式(trans)和顺式(cis)之间的异构化反应^[8], 它既有光色效应又有光致双折射效应, 通过采用不同波长的光束对偶氮基团进行照射, 可以使其可逆地在 trans 和 cis 之间进行转变, 从而导致吸收特性的变化(光致变色效应)^[9]. 偶氮基团的这些特性, 使得通过光照可以实现信息的储存和擦除. 由于 cis 基团没有 trans 稳定, 在室温下会自发进行热异构化, 从 cis 返回到 trans. 热异构化时间一般在数分钟, 故光色效应的寿命不长, 而光致双折射因分子间的相互作用可以保持很长时间, 因此通常利用偶氮化合物的光致双折射效应进行信息存储^[10, 11]. 杨庆鑫、梁忠诚等

人在国内较早开展该领域的研究工作^[12, 13]. 本文研究了一种偶氮染料掺杂薄膜的非线性光致双折射现象, 并对其折射率进行了测量.

2. 实 验

所选用的偶氮染料为乙基橙(EO), 其分子结构式如图 1 所示, 聚合物为聚乙烯醇(PVA). 样品的制作方法是先将 EO 和 PVA 分别制成饱和水溶液, 再将 EO 溶液加入 PVA 溶液中, 加热并搅拌 1h, 得到 EO-PVA 混合液, 冷却至室温后, 将其均匀涂在载玻片上, 24h 后成膜^[14], 膜厚约 $20\mu\text{m}$. 图 2 是其可见吸收光谱, 其吸收峰位于 458nm.

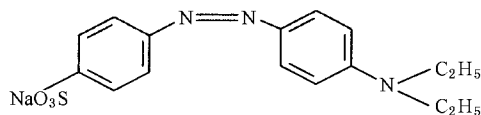


图 1 乙基橙的分子结构式

光致双折射实验如图 3 所示. 样品置于一对正交的起偏振片和检偏振片之间, 采用波长为 535nm 的半导体激光作为激发光源, 探测光源为波长 633nm 的氦氖激光. 其远离聚合物样品的吸收带, 垂直入射到起偏振片上, 经样品和检偏振片后, 其出射

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 60278007)和天津市自然科学基金(批准号: 033601311)资助的课题.

[†] E-mail: qi1963@163.com

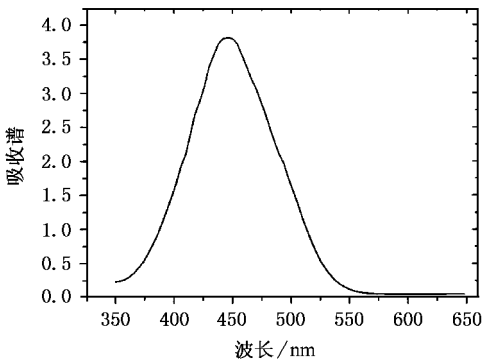


图 2 乙基橙 trans 异构体的吸收谱

光由功率计检测并由计算机记录.

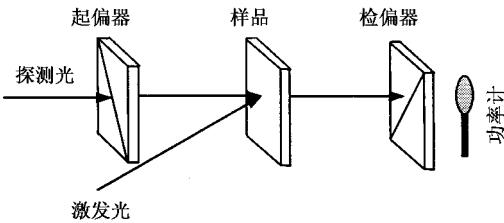


图 3 偶氮染料的双折射特性测量装置

2.1. 激发光的光强改变对材料双折射现象的影响

激发光偏振方向固定,照射于薄膜上,其强度分别为 $500\text{mW}/\text{cm}^2$, $800\text{mW}/\text{cm}^2$ 和 $1200\text{mW}/\text{cm}^2$,得到探测光透过率随激发光照射时间变化的实验曲线,如图 4 (a) (b) (c) 所示. 结果表明,样品产生明显的双折射特性,当激发光强大于 $150\text{mW}/\text{cm}^2$ 时,透射光随时间迅速增加并趋于饱和值,其大小与激发光的强度有关,光强大,则饱和值大,反之则小,透射光随时间增加的快慢也与激发光强度密切相关,激发光强大则增加快,反之则慢(图 5 (a)). 达到饱和值时去掉激发光,则透射光迅速减小并趋于稳定值(这表明样品具有永久存储能力),该值的大小与激发光强有关,激发光强,则值大,反之则小,但下降的速度与激发光强弱关系不明显(图 5 (b)). 实验中我们还发现,激发光强度小于 $60\text{mW}/\text{cm}^2$ 时,探测光几乎不随时间变化.

不同的激发光强度,所对应的透射光随时间增加的饱和值不同,关掉激发光后,相应的透射光的稳定值也不相同. 激发光强度与饱和值和稳定值的关系如图 6 所示,结果显示,在激发光强度并不特别大的情况下(数千 mW/cm^2),透射光的饱和值和稳定值

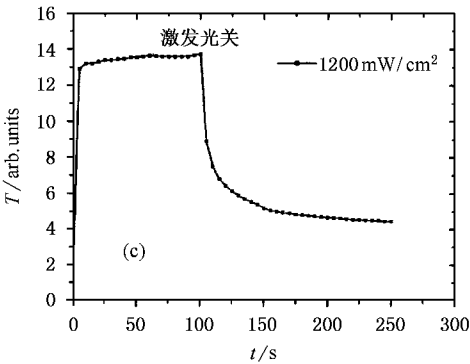
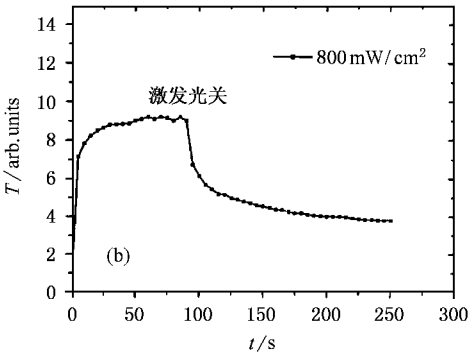
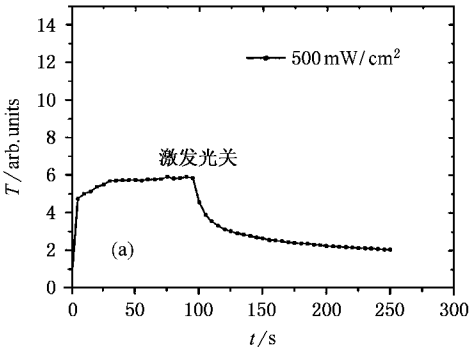


图 4 透射光随时间的变化曲线

与激发光的强度呈线性关系.

2.2. 激光的偏振方向对材料双折射的影响

将激发光的强度保持不变,改变其偏振方向,使其与探测光的偏振方向夹角 θ 分别为 10° , 30° 和 45° ,得到透射光随时间的变化曲线如图 7 (a) (b), (c) 所示. 可见,夹角 θ 与样品材料双折射性质的强弱有着密切的关系. 当 θ 很小时($< 10^\circ$),双折射很不明显(当 $\theta = 0$ 时,几乎不出现双折射现象),随着 θ 的增大,透射光明显增大,其饱和值在 θ 为 45° 时达到最大. 若继续增加 θ ,则透射光减小,在 90° 时透射光为最小值(几乎为 0);当关掉激发光后,则透射光迅速减小并趋于稳定值,该值的大小与夹角 θ 有

关 ,角度越接近 45° ,则值越大 ,反之则越小(图 8).

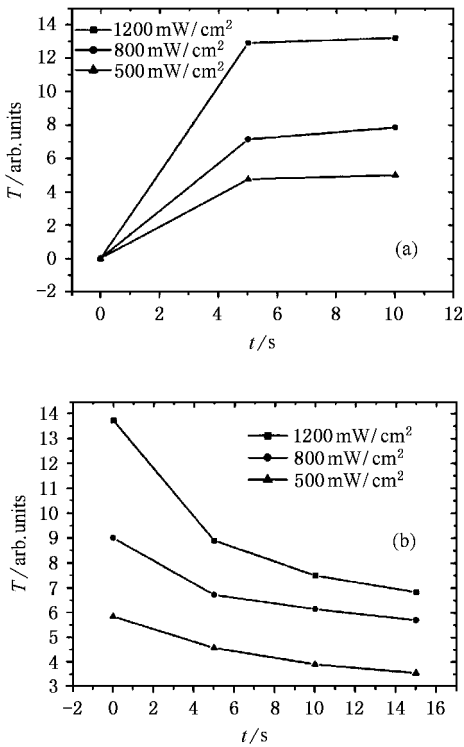


图 5 不同激发光强下透射光功率随时间的变化 (a)激发光开 (b)激发光关

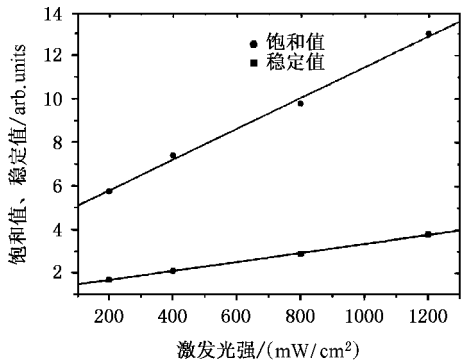


图 6 激发光强与透射光饱和值、稳定值的关系

以 $\sin^2 2\theta$ 为横轴 ,透射光的饱和值和稳定值分别为纵轴 ,得到二曲线(图 9). 曲线表明 ,除角度很小时外 ,二者呈线性关系 .

3. 测 量

在图 3 所示的装置中 ,将样品置入两偏振片之间 ,样品后为巴俾涅补偿器 ,先打开探测光 ,调节补偿器 ,使得功率计读数为零(或最小),记下此时补偿器的读数 ,然后将激发光入射到样品上 ,并与探测光

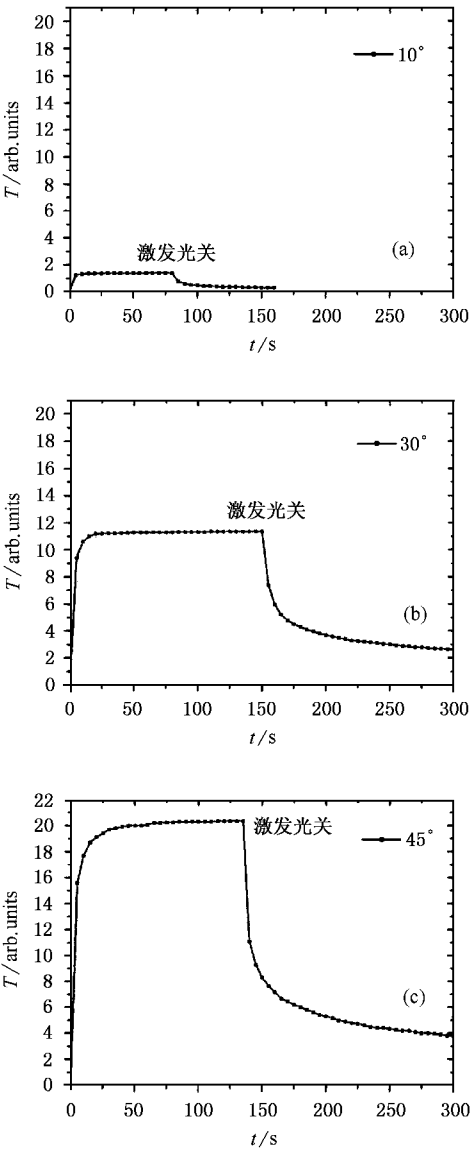


图 7 不同偏振方向下透射光随时间的变化

重合(激发光与探测光的偏振方向之间夹角为 45°),经过 1min 左右 ,透射功率趋于饱和时 ,调节补偿器 ,使得透过检偏器的光为零(或最小),记录补偿器的读数 ,撤掉激发光 ,待功率计的读数降至稳定的数值时 ,再次调节补偿器 ,使得透过检偏器的光为零(或最小),记录补偿器的读数 . 所得数据列于表 1 . 利用公式

$$\Delta n = \frac{\delta \lambda}{2\pi d} \tag{1}$$

计算相应的折射率变化 . 其中 Δn 为激发光作用前后样品折射率的变化 , λ 为探测光的波长(实验中为 633nm 的激光), d 为样品的厚度 , δ 为补偿器的读数与初始值之差 .

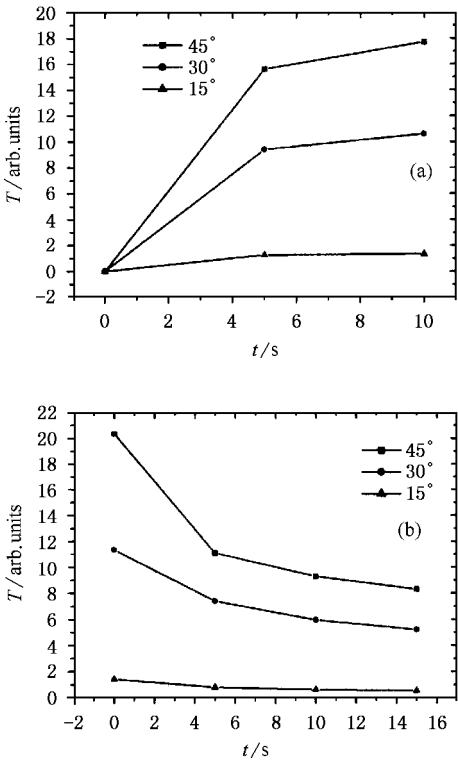


图 8 不同偏振方向下透射光随时间的变化 (a)激发光开 (b) 激发光关

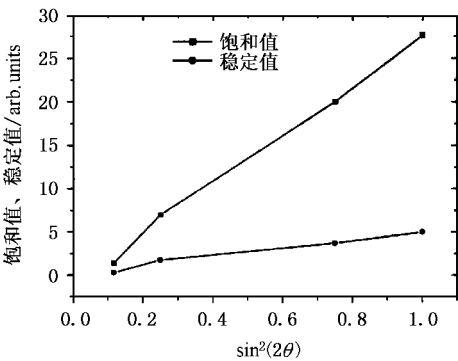


图 9 激发光、探测光偏振方向间夹角与透射光饱和值、稳定值的关系

表 1 实验所得数据

激发光 (强度: 1200mW/cm²)	开	关
补偿器读数 (初始值: 5.600)	6.039	5.820
折射率变化 (相对初始值)	3.57×10^{-3}	1.11×10^{-3}

4. 结 论

用一束 535nm 的激光照射 EO 样品时,在样品中发生了 trans↔cis 异构变化,由于激发光为线偏振光,偶氮分子沿垂直于光场方向重新取向,这样便产生了光致各向异性,同时产生了光致双折射。Natanshon 提出了一个模型来定性描述写-擦除循环的动力学过程^[15],基于 Natanshon 的模型和最新光致双折射动力学的实验为基础,可以得出结论:反式、顺式和主链单元对双折射均有贡献,光致异构及局部热效应都能使偶氮分子团自由度增加;当激发光关上后,此效应慢慢衰减^[16]。

用一束 633nm 的激光探测光致双折射,其折射率的变化与激发光的强度有关,激发光强,则 Δn 变化快,饱和值大;反之,则 Δn 变化慢,饱和值小。在激发光强度一定的情况下,其偏振方向与探测光偏振方向的夹角也对透射光有着显著的影响,在该角度为 45° 时透射光的饱和值达到最大。在去掉激发光后,经过几分钟左右,透射光降低到稳定值。经测量,在 $1200\text{mW}/\text{cm}^2$ 的激发光辐照下或撤掉激发光后, Δn 均达 10^{-3} 量级,且该值能保持很长时间(置暗处半年无明显变化),通过加热或自然光、圆偏振光可擦除,可重复写入、读出、擦除上百次无疲劳现象。这表明可以利用该材料的光致双折射效应进行光学存储等应用。另外,当激发光打开或关闭时,透射光随时间变化的曲线非常陡峭,此乃该样品的鲜明特性。

[1] Kaino T and Tomaru S 1993 *Adv. Mater.* **5** 172

[2] Rochon P and Gosselin J 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 4

[3] Todorov T, Nikolova L and Tomova N 1984 *Appl. Opt.* **23** 4309

[4] Pham V P, Manivannan G and Lessard R A 1995 *Appl. Phys. (A)* **60** 239

[5] Ren L Y *et al* 2000 *Acta Phy. Sin.* **49** 1973 (in Chinese)[任立勇等 2000 物理学报 **49** 1973]

[6] Yu S R, Zhao Y Y and Li L Y 2003 *Acta Phy. Sin.* **52** 859 (in Chinese)[于世瑞、赵有源、李潞英 2003 物理学报 **52** 859]

[7] Suzuki Y, Oookijima Y and Takeshima H 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 1588

[8] Wu P F *et al* 1996 *Acta Phy. Sin.* **45** 779 (in Chinese)[武鹏飞等 1996 物理学报 **45** 779]

[9] Liang Z C *et al* 2001 *Acta Phy. Sin.* **50** 2482 (in Chinese) [梁忠诚等 2001 物理学报 **50** 2482]

[10] Mark A G *et al* 2002 *J. Opt. A : Pure Appl. Opt.* **4** 474

[11] Nikolova L , Markovsky P and Tomova N 1988 *J. Modern Optics* **35** 1789

[12] Yang Q X *et al* 2001 *Acta Opt. Sin.* **21** 679 (in Chinese) [杨庆鑫等 2001 光学学报 **21** 679]

[13] Wang P *et al* 2002 *Chinese Journal of Quantum Electronics* **19** 358 (in Chinese) [王 沛等 2002 量子电子学报 **19** 358]

[14] Wu P F *et al* 1996 *Acta Phy. Sin.* **45** 380 (in Chinese) [武鹏飞等 1996 物理学报 **45** 380]

[15] Natanshon A *et al* 1992 *Macromolecules* **25** 2268

[16] Cloutier S G *et al* 2002 *J. Opt. A : Pure Appl. Opt.* **4** S228

Photoinduced birefringence in an azo-dye-doped polymer^{*}

Qi Sheng-Wen^{1 2)} Yang Xiu-Qin²⁾ Chen Kuan²⁾ Zhang Chun-Ping²⁾ Zhang Lian-Shun²⁾ Wang Xin-Yu²⁾
 Xu Tang²⁾ Liu Yong-Liang²⁾ Zhang Guang-Yin²⁾
 ¹⁾(*Department of Physics , Dezhou University , Dezhou 253023 ,China*)
 ²⁾(*Photonics Center , Institute of Physics , Nankai University , Tianjin , 300071 ,China*)
 (Received 16 September 2004 ; revised manuscript received 13 November 2004)

Abstract

Under varying intensities and polarization of the exciting light , the photoinduced birefringence of azo dye polymer film placed between a pair of orthogonal polarizers is studied by measuring the transmitted intensity . It is concluded that the saturation and stable values of the transmitted intensity are all proportional to the intensity of the exciting light . Both values are also related to the polarization direction of the exciting light , and when the angle θ between the polarization directions of the probe intensity and the exciting light is lager than 10° , the saturation and stable values of the transmitted light are all proportional to $\sin^2 2\theta$. In addition , the differences in birefringences of the sample were measured accurately by using a compensator and 1.11×10^{-3} (before excited) and 3.57×10^{-3} (after excited) are obtained .

Keywords : azo dye , photoinduced birefringence , photo-isomerization
PACC : 4270J

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60278007) and the Natural Science Foundation of Tianjin , China (Grant No. 033601311) .