

# 偶氮材料——乙基橙的光致双折射特性 \*

祁胜文<sup>1,2)</sup> 杨秀芹<sup>2)</sup> 陈 宽<sup>2)</sup> 张春平<sup>2)</sup> 张连顺<sup>2)</sup> 王新宇<sup>2)</sup> 许 棠<sup>2)</sup> 柳永亮<sup>2)</sup> 张光寅<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>(德州学院物理系,德州 253023)

<sup>2)</sup>(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( $\theta$ )为 45° 时,其值最大,若  $\theta$  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  $1.11 \times 10^{-3}$  和  $3.57 \times 10^{-3}$ 。

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<sup>[1-6]</sup>。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<sup>[7]</sup>。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<sup>[8]</sup>,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)<sup>[9]</sup>。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<sup>[10,11]</sup>。杨庆鑫、梁忠诚等

人在国内较早开展该领域的研究工作<sup>[12,13]</sup>。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<sup>[14]</sup>,膜厚约 20μm。图 2 是其可见吸收光谱,其吸收峰位于 458nm。

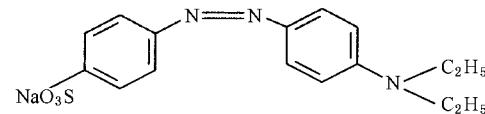


图 1 乙基橙的分子结构式

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: q1963@163.com

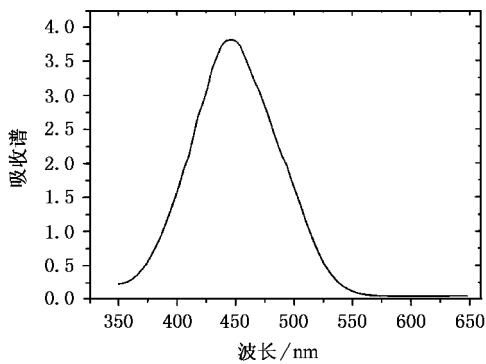


图 2 乙基橙 trans 异构体的吸收谱

光由功率计检测并由计算机记录.

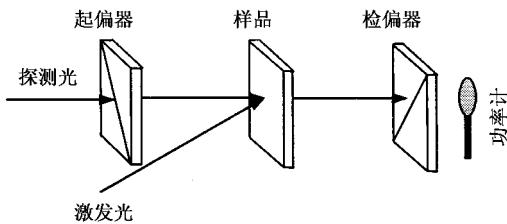


图 3 偶氮染料的双折射特性测量装置

## 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  $500 \text{ mW/cm}^2$ ,  $800 \text{ mW/cm}^2$  和  $1200 \text{ mW/cm}^2$ , 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  $150 \text{ mW/cm}^2$  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  $60 \text{ mW/cm}^2$  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  $\text{mW/cm}^2$ ), 透射光的饱和值和稳定值

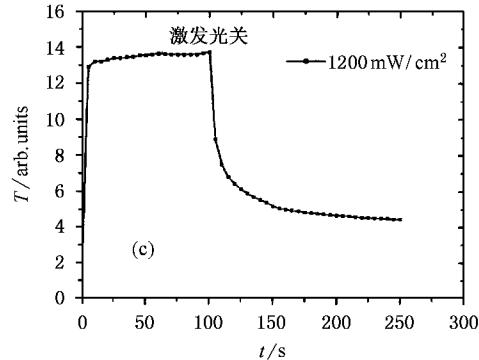
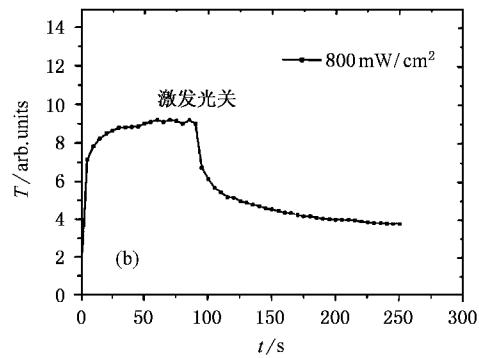
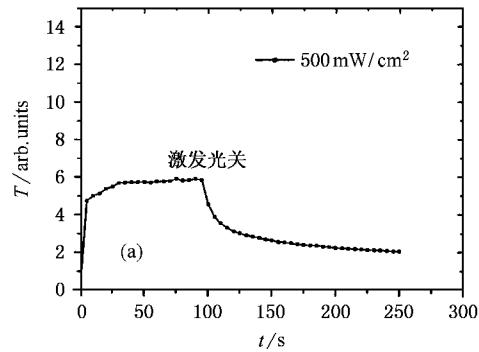


图 4 透射光随时间的变化曲线

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  $\theta$  分别为  $10^\circ$ ,  $30^\circ$  和  $45^\circ$ , 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  $\theta$  与样品材料双折射性质的强弱有着密切的关系. 当  $\theta$  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  $\theta$  的增大, 透射光明显增大, 其饱和值在  $\theta$  为  $45^\circ$  时达到最大. 若继续增加  $\theta$ , 则透射光减小, 在  $90^\circ$  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  $\theta$  有

关,角度越接近45°,则值越大,反之则越小(图8)。

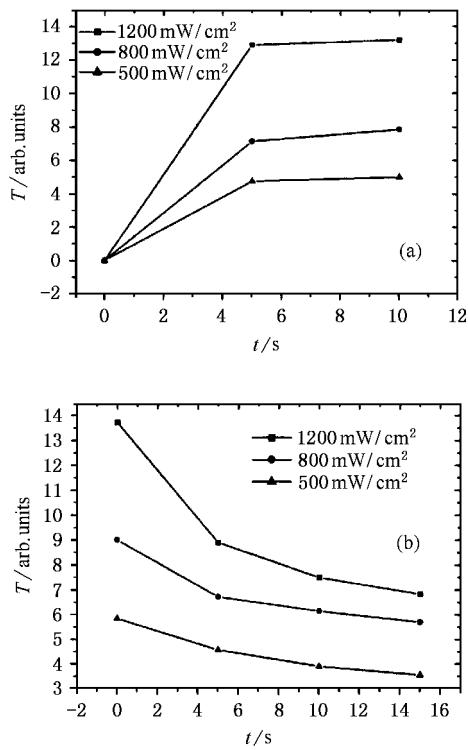


图5 不同激发光强下透射光功率随时间的变化 (a)激发光开 (b)激发光关

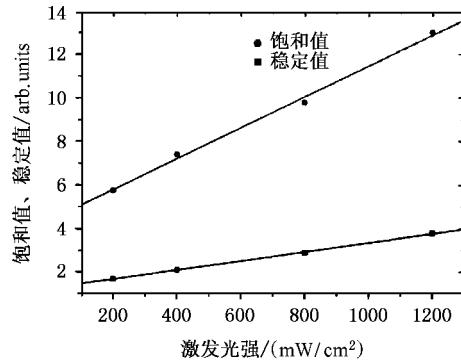


图6 激发光强与透射光饱和值、稳定值的关系

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

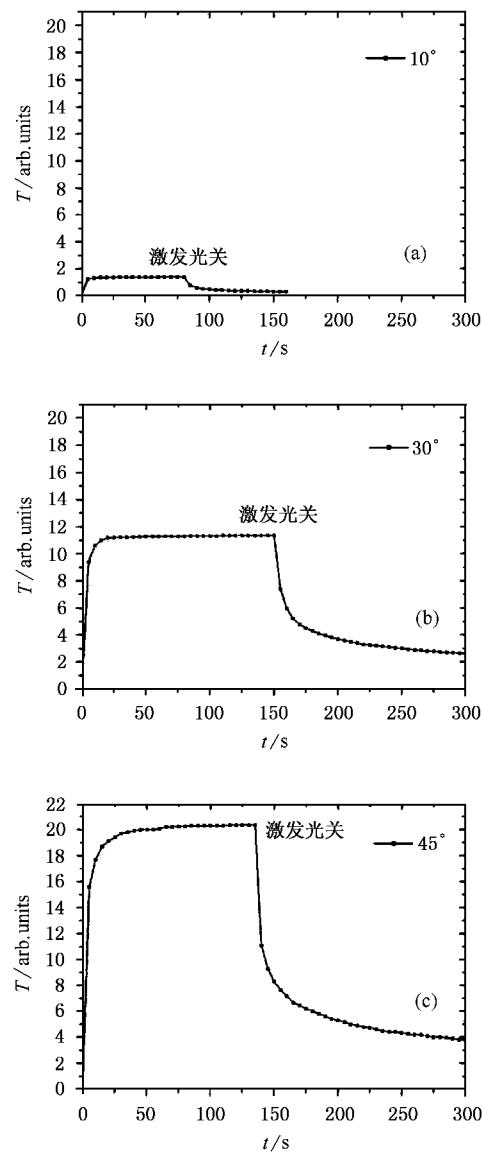


图7 不同偏振方向下透射光随时间的变化

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

$$\Delta n = \frac{\delta\lambda}{2\pi d} \quad (1)$$

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

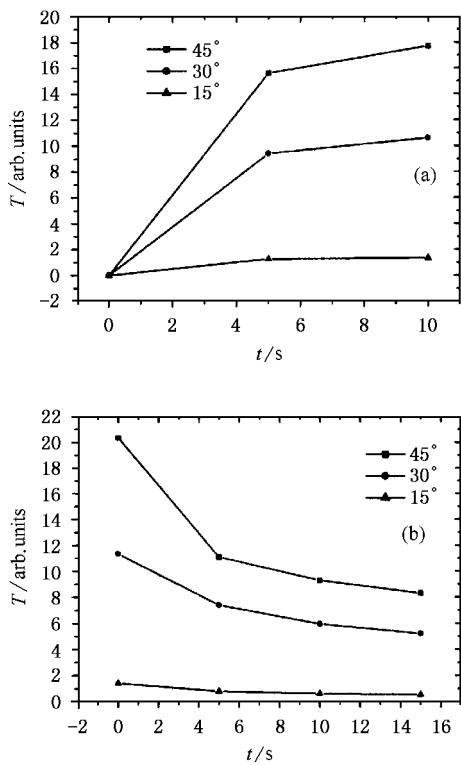


图 8 不同偏振方向下透射光随时间的变化 (a) 激发光开 (b) 激发光关

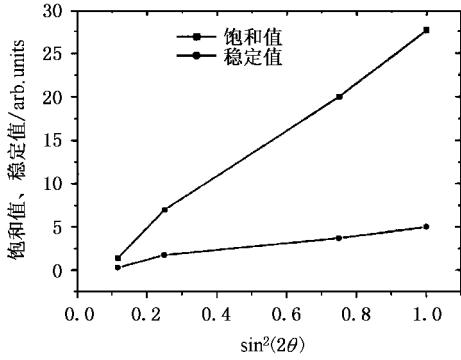


图 9 激发光、探测光偏振方向间夹角与透射光饱和值、稳定值的关系

表 1 实验所得数据

激发光 (强度: 1200mW/cm <sup>2</sup> )	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)	$3.57 \times 10^{-3}$	$1.11 \times 10^{-3}$

#### 4. 结 论

用一束 535nm 的激光照射 EO 样品时, 在样品中发生了  $\text{trans} \leftrightarrow \text{cis}$  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<sup>[15]</sup>, 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<sup>[16]</sup>。

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  $\Delta n$  变化快, 饱和值大; 反之, 则  $\Delta n$  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 1200mW/cm<sup>2</sup> 的激发光辐照下或撤掉激发光后,  $\Delta n$  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 Phys. 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 Phys. 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 Phys. Sin.* **45** 779 (in Chinese) [武鹏飞等 1996 物理学报 **45** 779]

- [ 9 ] Liang Z C *et al* 2001 *Acta Phys. 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 Phys. Sin.* **45** 380 ( in Chinese )[ 武鹏飞等 1996 物理学报 **45** 380 ]
- [ 15 ] Natanson 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<sup>\*</sup>

Qi Sheng-Wen<sup>1,2)</sup> Yang Xiu-Qin<sup>2)</sup> Chen Kuan<sup>2)</sup> Zhang Chun-Ping<sup>2)</sup> Zhang Lian-Shun<sup>2)</sup> Wang Xin-Yu<sup>2)</sup>  
Xu Tang<sup>2)</sup> Liu Yong-Liang<sup>2)</sup> Zhang Guang-Yin<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Department of Physics , Dezhou University , Dezhou 253023 , China

<sup>2)</sup> 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  $\theta$  between the polarization directions of the probe intensity and the exciting light is larger than  $10^\circ$  , 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  $1.11 \times 10^{-3}$  ( before excited ) and  $3.57 \times 10^{-3}$  ( after excited ) are obtained .

**Keywords** : azo dye , photoinduced birefringence , photo-isomerization

**PACC** : 4270J

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 60278007 ) and the Natural Science Foundation of Tianjin , China ( Grant No. 033601311 ).