

文章编号: 0258-7025(2005)02-0265-04

手性偶氮苯衍生物的光致变色和 全息存储特性研究

陆子凤¹, 张彦杰¹, 吴志发², 刘益春¹, 谭昌会³, 赵英英³

(¹ 东北师范大学理论物理研究所, 吉林 长春 130024
² 吉林大学电子科学与工程学院, 吉林 长春 130023; ³ 吉林大学化学学院, 吉林 长春 130023)

摘要 研究了手性偶氮分子 N-[4-(4-十二烷氧基苯基偶氮)苯甲酰]-L-谷氨酸(C₁₂-Azo-L-Glu)掺杂聚合物薄膜的光致变色特性。利用 C₁₂-Azo-L-Glu 掺杂聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)薄膜的可逆光致异构过程,以线偏振的氩离子激光(488 nm)作抽运光和写入光,线偏振氮氛激光(632.8 nm)作再现光和读出光,探讨了光致双折射和全息光学存储过程中,衍射信号强度与氩离子激光功率的关系。实验结果表明 C₁₂-Azo-L-Glu 具有响应时间快、可擦重写、耐疲劳度高的特点,可用作实时存储材料。

关键词 材料;偶氮苯衍生物;光致变色;光致双折射;全息光存储

中图分类号 TP 333.4⁺1 **文献标识码** A

Studies on Photochromism and Holographic Recording of Chiral Azobenzene Derivative

LU Zi-feng¹, ZHANG Yan-jie¹, WU Zhi-fa²,
LIU Yi-chun¹, TAN Chang-hui³, ZHAO Ying-ying³

¹ Institute of Theoretical Physics, Northeast Normal University, Changchun, Jilin 130024, China
² College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun, Jilin 130023, China
³ Department of Chemistry, Jilin University, Changchun, Jilin 130023, China

Abstract Characterization of the photochromism, photoinduced birefringence, and holographic recording in the chiral azo molecule, N-[4-(4-dodecyloxyphenylazo)benzoyl]-L-glutamic acid (C₁₂-Azo-L-Glu), doped polymer films were studied. C₁₂-Azo-L-Glu underwent a reversible *trans-cis-trans* isomerization in the polymer matrix. Photoinduced birefringence and holographic recording were performed by using Ar⁺ laser (488 nm) as writing beam and He-Ne laser (632.8 nm) as reading beam. The dependence of photoinduced birefringence and holographic recording on the intensities of writing beam was presented. The results indicated that C₁₂-Azo-L-Glu was a kind of ideal material for holographic recording and it allowed multiple uses without apparent fatigue.

Key words materials; azobenzene derivative; photochromism; photoinduced birefringence; holographic recording

1 引 言

偶氮类材料在光学信息存储等高科技领域具有潜在的应用前景,越来越受到广泛的重视^[1~5],这是因为这类材料在光照下偶氮苯生色团能够发生可逆

的顺反异构变化^[6]。当线偏振光作用于各向异性的偶氮分子时,分子发生了反式-顺式-反式的光异构循环,线偏振光有选择地激发那些跃迁矩与偏振方向平行的分子,经过几个反式-顺式-反式的循环以后,分子趋向于垂直抽运光的偏振方向排列,最终分

收稿日期:2003-09-15;收到修改稿日期:2004-04-19

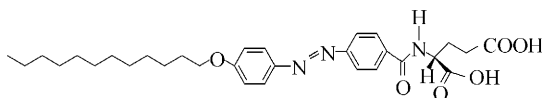
基金项目:东北师范大学校内青年基金(2003~2004)资助项目。

作者简介:陆子凤(1974—),女,黑龙江省绥滨县人,东北师范大学物理系教师,硕士,主要从事有机偶氮苯类材料的光存储特性研究。E-mail:luzifeng74@yahoo.com.cn

子取向发生了改变,这就是通常所认为的光学存储机理^[7]。相反,用非偏振光或圆偏振光照射样品可擦除已存储的光信号。另一方面,把偶氮基团引入生物材料有重要意义,偶氮苯的顺反异构已经被用作自组织环肽体系中的氢键^[8]和脱氧核糖核酸(DNA)双螺旋形成与分解的光控开关^[9]。然而,很少有人研究生物材料的偶氮苯衍生物的光学存储特性。本文用谷氨酸作原料合成了一种手性偶氮分子 N-[4-(4-十二烷氧基苯基偶氮)苯甲酰]-L-谷氨酸(C_{12} -Azo-L-Glu),并将由氨基酸制备的手性偶氮分子应用于全息光学存储。研究了 C_{12} -Azo-L-Glu 掺杂的聚合物薄膜的光致变色、光致双折射和全息存储特性,探讨了光致双折射和全息光存储与写入光功率的关系。

2 实 验

C_{12} -Azo-L-Glu 的化学结构如下:



将 4-(4-十二烷氧基苯基偶氮)苯甲酸^[10]溶于二氯亚砷,回流 8 h 得到 4-(4-十二烷氧基苯基偶氮)苯甲酸氯。在碱性条件下,L-谷氨酸和 4-(4-十二烷氧基苯基偶氮)苯甲酸氯在水和四氢呋喃的混合溶液中反应得到 C_{12} -Azo-L-Glu。化合物的结构由 FT-IR 和 ¹H NMR 验证。把 C_{12} -Azo-L-Glu 和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)同时溶于氯仿,然后将溶液旋涂于载波片上。待溶剂缓慢挥发以后,得到复合膜并用于光致双折射和全息存储的研究。染料的质量分数为 0.01,膜厚度约为 10 μm 。

紫外-可见光谱在 Shimadzu-1600 光谱仪上测得。在光存储实验中,写入光为线偏振氩离子激光(488 nm,氩离子激光器由中国科学院长春光学精密机械与物理研究所生产,最大功率为 1 W),读出光为 1 mW 的线偏振氦氖激光(632.8 nm,氦氖激光器由北京大学物理系生产,最大功率为 30 mW),写入光和读出光均不需要聚焦,两激光光束宽度几乎相等,约为 0.5 cm,在实验中照射区域约为 $78.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ 。信号由 CCD 多道分析器(SM601,南京大学恒通公司生产)接收。

3 结果与讨论

3.1 光致变色过程

偶氮分子以两种形式存在,即反式和顺式,其中反式结构在黑暗中比较稳定,它经光照变为顺式结构;顺式结构也可在光或热的作用下回到反式。在光致变色实验中,样品分别用 100 W 汞灯通过滤光片(300~400 nm)和 40 W 的白炽灯照射。图 1 为 C_{12} -Azo-L-Glu 掺杂的聚合物薄膜的光致变色过程。由图可见,紫外光的照射使 $\pi-\pi^*$ 跃迁(358 nm)^[11] 迅速降低,而 $n-\pi^*$ 跃迁(440~450 nm)略有增加。紫外光照 1 min 以后, $\pi-\pi^*$ 跃迁几乎消失, $n-\pi^*$ 跃迁增加。在 60 s 内,紫外光几乎把所有的反式异构体都转化为顺式异构体,达到了光学稳定状态。这种光异构过程通过热弛豫或可见光的照射亦可反向进行。顺式分子的热弛豫过程很慢,4 h 后薄膜中仍有很多顺式分子,而用白炽灯照 5 min 后几乎所有的顺式分子均转化为反式结构。这一结果表明,在紫外光和可见光的照射下,偶氮分子发生了反式-顺式和顺式-反式可逆的光异构过程。

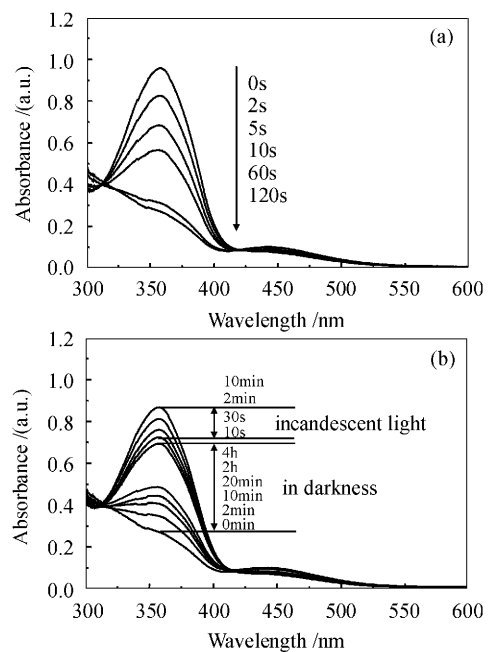


图 1 C_{12} -Azo-L-Glu 掺杂 PMMA 薄膜的可逆光致变色过程

图中显示了曝光时间。(a) 用波长范围 300~400 nm 的紫外光辐照;(b) 在黑暗中热弛豫 4 h 后用白炽灯辐照

Fig. 1 Photochromism process of C_{12} -Azo-L-Glu doped PMMA film

Exposure time is shown in each figure. (a) with UV light irradiation in the range of 300~400 nm; (b) 4 hours relaxation in darkness and then irradiation by incandescent light

3.2 光致双折射

由于 C_{12} -Azo-L-Glu 在 488 nm 处有吸收,因此

氩离子激光可诱导产生双折射,而在 632.8 nm 处没有吸收,氩激光可监测光致双折射的产生。在氩激光的光路里,样品被放在两个正交的偏振片之间,用不同强度(10~90 mW)的氩离子激光照射。图 2(a)为氩离子激光强度为 60 mW 时光致双折射的产生过程,在氩离子激光打开前没有透射信号,说明偶氮基团无序排列;在 A 点打开氩离子激光,透射信号增加并在 7 s 中内到达饱和值的 80%,透射信号的增加与薄膜中产生的光致双折射直接相关,它是偶氮基团沿着垂直于抽运光偏振方向排列的结果;在 B 点关掉氩离子激光,光致双折射迅速降低并达到一恒定值。

当再现光波长 $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ 时,源于光致双折射的透射信号可以表达为: $I_{\perp} = I_0 \sin^2(\pi \Delta n d / \lambda)$, 其中 I_{\perp} 为透过两个正交偏振片的光强度, I_0 为抽运光照射前透过一对平行偏振片的光强度, d 为膜厚, Δn 为双折射值^[3]。 Δn 的值与抽运光强度、染料浓度以及材料本身的性质有关。氩离子激光强度对光致双折射的影响如图 2(b)所示。 C_{12} -Azo-L-Glu 掺杂

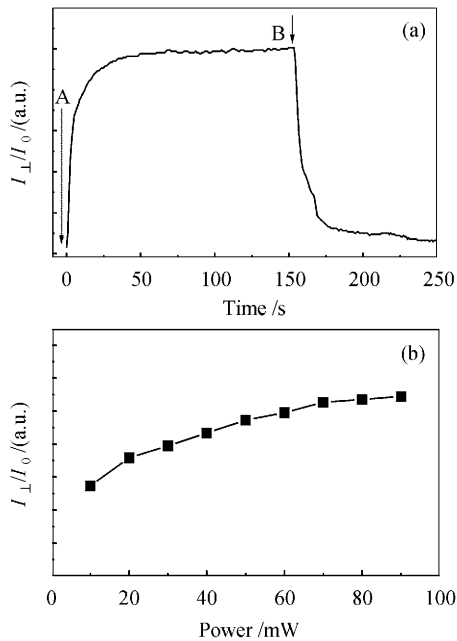


图 2

(a) C_{12} -Azo-L-Glu 掺杂 PMMA 薄膜的光致双折射过程。染料的质量分数为 0.01,抽运光强为 60 mW;(b) 光致双折射信号光透射率与氩离子激光光强的关系

Fig. 2

(a) The rise and decay curve of photoinduced birefringence of the C_{12} -Azo-L-Glu doped PMMA film when pumping light is on and off. The percentage concentration of the C_{12} -Azo-L-Glu's mass is 0.01 and pumping light intensity 60 mW; (b) Dependence of the amplitude of the photoinduced birefringence on laser intensity

的聚合物薄膜的双折射随氩离子激光的增强而增加,这是因为发生反式-顺式-反式异构过程的分子数随氩离子激光的增强而增加。光致双折射可用圆偏振光擦除,且擦除后可以重新写入。实验证明,经过多次写入-擦除-写入的循环后样品没有明显的疲劳现象,而且对线偏振光的响应时间快,可用作全息存储材料。

3.3 全息存储

全息光栅的写入过程由两束等强度且偏振方向相同的氩离子激光完成,每一束激光强度为 10~90 mW 之间,光栅的形成由一束线偏振氩激光监测。图 3(a)是全息光栅的形成和擦除过程,氩离子激光强度为 60 mW,光栅衍射信号是读出光经聚合物薄膜中形成的相位光栅发生衍射的结果。A 点和 B 点分别为打开和关闭记录光的时刻。打开记录光以后,衍射信号强度迅速增加并达到一个饱和值。这是因为两束记录光满足相干条件,在两光重叠区形成了明暗相间的干涉条纹。处于条纹亮区的偶氮苯分子吸收了光子而发生可逆的反-顺-反异构循环过

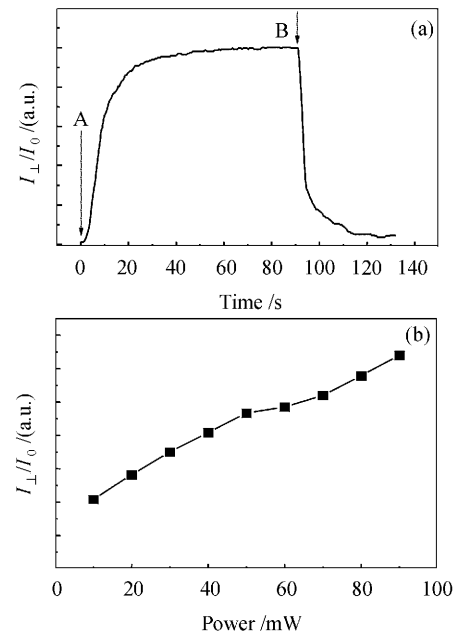


图 3

(a) 全息光栅的形成和擦除过程。染料的质量分数为 0.01,写入光的功率是 60 mW;(b) 信号光衍射效率随氩离子激光光强的变化关系

Fig. 3

(a) Recording and erasing process of grating when the recording beam is on and off at A, B, respectively. The intensity of one recording beam is 60 mW and the percentage concentration of the C_{12} -Azo-L-Glu's mass is 0.01; (b) Dependence of the amplitude of diffraction efficiencies on laser power

程,最终在线偏振光作用下分子重新取向,转向记录光的偏振方向;而干涉条纹暗区的偶氮分子几乎不变化,结果样品中分子的有序与无序排列导致了折射率的周期性变化,形成了相位光栅。在打开记录光的 0~50 s 内,单位时间内被线偏振光取向的分子数大于由取向排列的分子经顺-反异构而热弛豫到无序状态的分子数,故衍射信号强度随时间迅速增加;随着被取向分子数的增多,向无序状态热弛豫的分子数也会增加,所以,打开记录光 50 s 后,这两个可逆过程会达到动态平衡,因此可以观察到衍射信号强度达到饱和值。关闭其中一束记录光后,衍射信号先迅速降低。此时,另一束记录光的光强将均匀地分布在样品上,则原来条纹亮区的光强将相对变弱,动态平衡被破坏,原条纹亮区被取向分子经顺-反异构而热弛豫到无序状态的分子迅速增多,相位光栅迅速减弱,所以衍射信号强度在几秒内会迅速降低。而后衍射信号强度缓慢下降,最后达到一恒定值。这一现象可作如下解释:一方面,原来处于条纹暗区的分子吸收光后也会发生光异构和重新取向,结果使原条纹亮暗区的折射率趋于一致,折射率调制幅度逐渐减小,导致相位光栅的逐渐减弱。另一方面,在擦除过程中,始终伴随着被取向分子的热弛豫过程,随着擦除时间的增加,光斑内分子的取向和热弛豫两个可逆过程也会达到动态平衡,因此衍射信号缓慢下降直至达到一个稳定值。衍射信号的饱和值和记录光的强度有关,如图 3(b)所示,衍射效率随记录光强度增加而增加,这是由于随氩离子激光的增强,发生反式-顺式-反式异构过程的速度变快,光异构分子数增加所致。当全息光栅用光学或热学方法擦除后,可重新记录,并且在多次使用后能够达到相同的衍射效率。

4 结 论

将由生物材料氨基酸制备的手性偶氮分子应用

于全息光存储。实验结果表明,C₁₂-Azo-L-Glu 具有响应时间快,可擦重写、耐疲劳度高的光学性能,是一种较理想的实时存储材料,对于构建全息干涉元件和实现实时再现分析有重要意义。

参 考 文 献

- 1 Lu Wei, She Weilong, Zhang Lingzhi. Characterization of photoinduced birefringence in the azobenzene doped polymer films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **A29**(9):845~849
陆伟,余卫龙,张灵芝. 掺杂偶氮苯聚合物薄膜光致双折射特性[J]. *中国激光*, 2002, **A29**(9):845~849
- 2 Xu Yuke, Cai Zhigang, Zhang Lingzhi *et al.*. Optimized math's model of photoinduced birefringence in amorphous copolymer containing azobenzene groups [J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **A29**(9):841~844
徐宇科,蔡志岗,张灵芝等. 偶氮苯聚合物的光致双折射数学模型的优化[J]. *中国激光*, 2002, **A29**(9):841~844
- 3 Changshun Wang, Haosheng Fei, Yanqiang Yang *et al.*. Photoinduced anisotropy and polarization holography in azobenzene side-chain polymer [J]. *Opt. Commun.*, 1999, **159**:58~62
- 4 H. Ono, N. Kowatari, N. Kawatsuki. Holographic grating generation in thick polymer films containing azo dye molecules [J]. *Opt. Mater.*, 2001, **17**:387~394
- 5 K. Munakata, K. Harada, M. Itoh *et al.*. A new holographic recording material and its diffraction efficiency increase effect: the use of photoinduced surface deformation in azo-polymer film [J]. *Opt. Commun.*, 2001, **191**:15~19
- 6 G. S. Kumar, D. C. Neckers. Photochemistry of azobenzene-containing polymers [J]. *Chem. Rev.*, 1989, **89**:1915~1925
- 7 J. A. Delaire, K. Nakatani. Linear and nonlinear optical properties of photochromic molecules and materials [J]. *Chem. Rev.*, 2000, **100**:1817~1845
- 8 M. S. Vollmer, T. D. Clark, C. Steinem *et al.*. Photoswitchable hydrogen-bonding in self-organized cylindrical peptide systems [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, **38**(11):1598~1601
- 9 H. Asanuma, T. Ito, T. Yoshida *et al.*. Photoregulation of the formation and dissociation of a DNA duplex by using the *cis-trans* isomerization of azobenzene [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, **38**(16):2393~2395
- 10 M. Sano, D. Y. Sasaki, M. Isayama *et al.*. Interfacial and bulk structures of homologous series of azobenzene amphiphiles studied by scanning tunneling microscopy and X-ray diffraction [J]. *Langmuir*, 1992, **8**:1893~1902
- 11 L. M. Blinov, M. V. Kozlovsky, G. Cipparrone. Photochromism and holographic grating recording on a chiral side-chain liquid crystalline copolymer containing azobenzene chromophores [J]. *Chem. Phys.*, 1999, **245**:473~485