

新型含偶氮侧链聚合物中光致各向异性 及偏振全息记录*

王长顺¹⁾ 陈咏梅²⁾ 杨延强¹⁾ 魏振乾¹⁾ 费浩生¹⁾

1), 吉林大学物理系, 长春 130023

2), 北京化工大学应用化学系, 北京 100029

摘 要 研究了偶氮侧链聚合物中光致各向异性和偏振全息, 确认在这种聚合物中分析光致各向异性动力学过程时, 必须考虑光漂白效应的影响, 测量表明该聚合物具有大的光致双折射 ($\Delta n = 7.8 \times 10^{-3}$), 并在其中记录了高衍射效率 ($\eta = 19.3\%$) 的偏振全息图。

关键词 光致各向异性, 光致双折射, 衍射效率, 偶氮侧链聚合物。

1 引 言

具有光致各向异性的非线性光学材料, 由于其在全息记录和偏振全息方面的应用而引起了人们的极大关注。有关偏振敏感材料的研究已有很多报道, 早期的记录材料一般可归纳为如下几类: 含有各向异性色心的金属卤化物晶体^[1]; 光致变色玻璃或基于 AgCl 的乳剂^[2]; 具有亚稳三重态能级结构的有机体系^[3]; 以染料为基础的材料^[4], 这种材料受光照射后能在其中产生一定程度的有规立构。然而, 这些材料的光致各向异性较弱, 重复使用性差。近年来, 由于偶氮染料聚合物在光学存储方面的优越特性, 人们对其进行了广泛的研究^[5-10]。在偶氮分子吸收光后发生可逆的顺反异构基础上, 建立了偶氮分子的角度烧孔和角度重排两种机制来解释光致各向异性实验^[11], 并通过选择合适的作用光强度实现了光致各向异性的光学控制^[12]。本文报道一种新型的偶氮聚合物记录介质, 这种偏振敏感材料所包含的偶氮功能团是以共价键的形式接到聚合物主链上, 该样品表现出大的光致双折射, 在其中记录了高衍射效率的偏振全息图。我们在分析这种含偶氮基侧链聚合物中光致各向异性的测量结果时, 应当考虑光漂白效应的影响。

2 样 品

将 0.1 mol 的咪唑单体(P₁)、0.1 mol 的偶氮单体(P₂)、以及 0.8 mol 的甲基丙烯酸丁酯共溶于 100 ml 的四氢呋喃(THF)中, 加入 2% 的偶氮双异丁腈(AIBN)引发剂, 溶液加热到 60°C, 封管聚合 15 小时, 然后用甲醇沉淀、洗涤, 干燥后得到含偶氮基的三元聚合物。所得

* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1998-05-25; 收到修改稿日期: 1998-08-31

样品为红色粉末, 其分子结构如图 1 所示。三聚体中偶氮功能团是以共价键的形式接到聚合物主链, 差热分析数据显示它的玻璃化转变温度 (T_g) 为 50°C , 其可见-紫外吸收谱如图 2 所示。取样品粉末少许, 将其置于两块洁净的玻璃片之间, 在适当压力下加热至熔点 (80°C 左右), 然后快速冷却到样品玻璃化温度以下, 得到均匀的薄膜样品。薄膜样品的厚度约为 $10\ \mu\text{m}$ 。

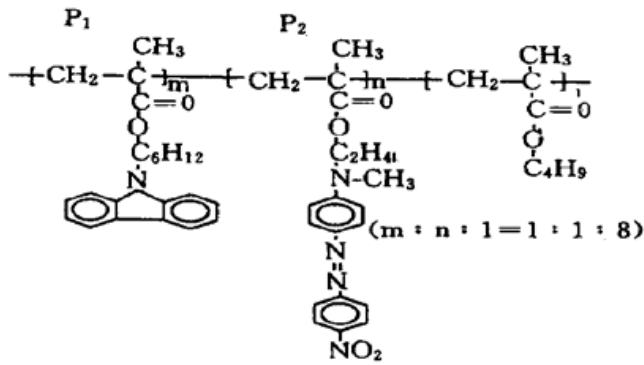


Fig. 1 The molecules structure of the tripolymer

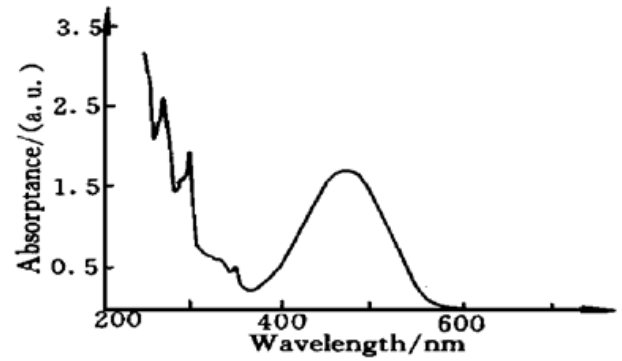


Fig. 2 The absorption spectrum of the investigated polymer

3 光致各向异性

众所周知, 偶氮染料存在反式(trans)和顺式(cis)两种结构。一般情况下分子以稳定的反式形式存在, 在吸收光条件下会发生光致异构化(trans-cis)变成顺式, 由于顺式分子的不稳定性, 在光或热的作用下发生光或热致异构重新回到反式状态。偶氮聚合物中的光致各向异性正是由于这种可逆的顺反异构过程, 用一束 $532\ \text{nm}$ 的激光(处于样品吸收带内)照射, 在样品中会发生反-顺-反(trans-cis-trans)周期异构循环, 如果作用光是线偏振光, 在样品中便可产生光致各向异性。

反式分子被假定是一维结构, 也即它们的极化张量仅有一个平行于分子轴向 z 的分量 α_z , 这种模型已成功用于解释偶氮分子的非线性光学特性^[13]。光致各向异性动力学行为的解释有两种机制^[11]: 偶氮分子的角度烧孔和角度重排。烧孔机制是基于分子从反式抽运到顺式的几率正比于 $\alpha \cos^2 \theta_p$, 其中 θ_p 为抽运光电场方向与分子轴向之间的夹角。因此, 平行于抽运光偏振方向的分子比其它分子更有效地被抽运, 这样在反式分子的角度分布中将有一个孔产生。由于顺式分子的极化率较反式小且吸收谱有所兰移, 光致各向异性或二向色性便可由反式状态各向异性消耗来说明。该机制预言: 在弱抽运条件下, 探测光折射指数或透过率的改变在抽运光偏振方向上是垂直方向上的 3 倍, 即 $\Delta n_{\parallel} = 3\Delta n_{\perp}$ 或 $\Delta T_{\parallel} = 3\Delta T_{\perp}$; 在强抽运条件下, 饱和效应将导致它们之间的比率趋向于 1, 因为几乎所有分子包括 θ_p 接近于 $\pi/2$ 的分子都被抽运了。分子的角度重排机制认为, 经过可逆的光致异构过程, 偶氮分子相对于原来的取向重新取向, 并且只要分子的电偶极矩在抽运光偏振方向上有分量, 偶氮分子将继续吸收抽运光, 产生可逆的顺反异构。经过多次循环后, 在抽运光偏振方向上丢失的分子必然出现在垂直的方向上。这个机制预言: $\Delta n_{\perp} = -\Delta n_{\parallel}/2$ 或 $\Delta T_{\perp} = -\Delta T_{\parallel}/2$ 。Todorov 的实验验证了这种关系^[5], 对于在聚乙烯醇中掺杂分散红的样品, 两种机制相互竞争, 导致 Δn_{\perp} 或 ΔT_{\perp} 可正可负^[11], Nikolava^[12] 等通过选择合适的抽运光强度在偶氮染料掺杂的介质中实现了光致各向异性的光学控制。

本文考察偶氮侧链聚合物中光致各向异性现象。用一束波长为 $532\ \text{nm}$ 的连续激光作为抽运光垂直照射到样品表面, 在不同抽运光强度下探测另一束强度弱、同一波长光的透过率

的改变。光学透过率各向异性改变的动力学行为如图 3 所示, 图中打开和关闭抽运光的时刻用箭头表示。实验结果表明: ΔT_{\perp} 小于 $\Delta T_{\parallel} / 3$, 且 ΔT_{\perp} 总为正值(即使在非常弱的抽运光强度下); 如果用圆偏振光抽运样品时, 探测光的光学透过率也增加。这些结果用上述两种机制无法准确解释, 我们认为在所研究的样品中, 上述两种机制相互竞争, 同时必须考虑光漂白效应^[14]带来的影响。这种光学漂白效应可解释为经过顺反过程, 一些偶氮分子在作用光束方向上排列, 这些分子的偶极矩方向将不在薄膜平面上, 而是指向或背离样品平面, 它们将不参与吸收透过样品的光波, 导致光学透过率增加。如果用圆偏振光时, 这种光漂白效应将更为显著。在图 3(c) 中, 用圆偏振光作为抽运光, 可明显地看到探测光透过率的增加。

如图 3 所示, 打开抽运光 20 s 后, 探测光的透过强度达到稳定值, 并且只要抽运光继续作用, 透过光强度将保持常数。当关闭抽运光后, 样品开始恢复, 光致各向异性将逐渐消失。这种弛豫过程不是指数型的, 弛豫过程的快慢可以通过热处理来改变, 并且在不同的样品中可以有很大的差异。

4 光致双折射和偏振全息记录

在样品中, 光致各向异性产生的同时, 也产生了光致双折射。光致双折射的大小用 633 nm 的光来探测, 样品放置在两块正交偏振片 P 和 A 之间, 用强度为 300 mW/cm^2 的抽运光(532 nm)照射样品, 抽运光的偏振方向与 P 或 A 的透过方向成 $\pm 45^\circ$, 由于抽运光在样品中所产生的双折射, 在检偏器 A 后将有 633 nm 信号光出现, 典型的光致双折射实验结果如图 4 所示。样品中产生的光致双折射可以用加热或光学的方法擦除, 擦除后还可以重新写入, 经过 300 多次写、读、擦的循环后, 没有发现样品有明显的疲劳现象。对于 633 nm 的探测光, 由于其波长在样品的吸收带之外, 透过信号完全是由于光致双折射所致。光致双折射的大小可以由公式

$$I_{\perp} = I_0 \sin^2(\pi \Delta n d / \lambda)$$

来确定, 其中, I_{\perp} 为透过检偏器 A 的光强度, I_0 为样品未被照射前透过平行放置的两偏振器的光强度, d 为样品厚度($10 \mu\text{m}$), Δn 为双折射值, 其值的大小与抽运光强度、样品中染料组份的多少以及材料的特性有关。由图 5 的数据可计算出 Δn 的大小约为 7.8×10^{-3} 。如此大的光致双折射值说明, 这种聚合物材料是一种较为理想的偏振敏感全息记录介质。

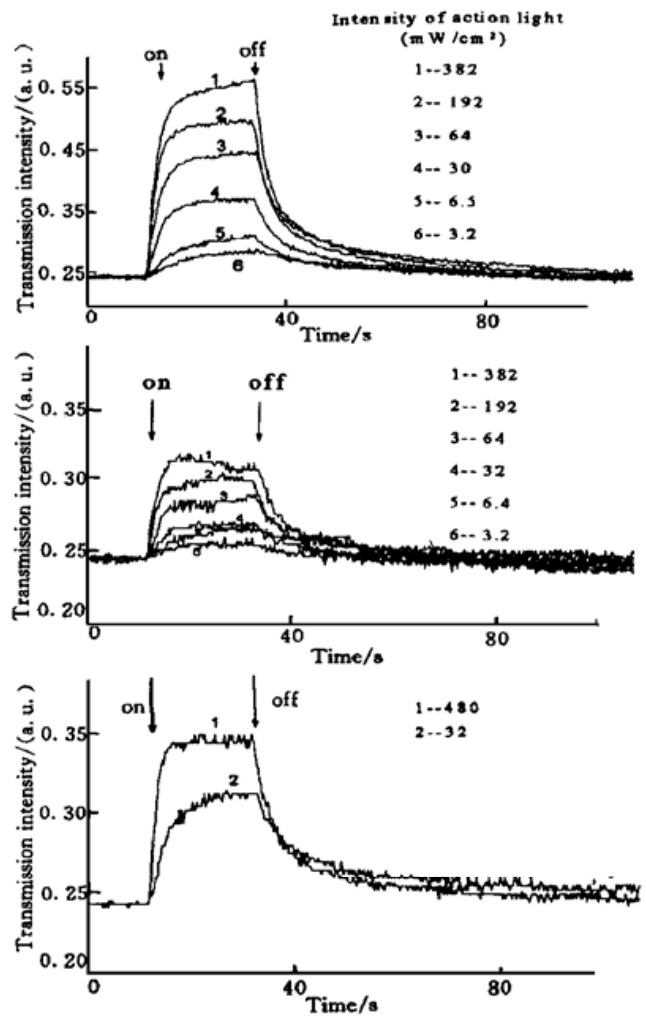


Fig. 3 The optical transmission changes at 532 nm with very low intensity under the action of the same wavelength light with several different intensities. (a) For parallelly polarized acting light, (b) For perpendicularly polarized acting light, (c) For circularly polarized acting light. The moments of switching on and off the acting light are marked with arrows

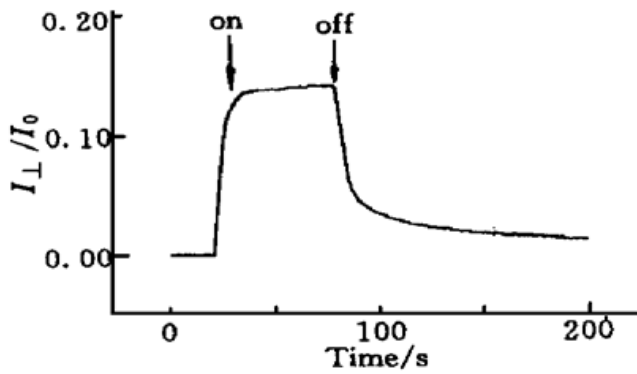


Fig. 4 Kinetics of the He-Ne light signal change after passing through a pair of crossed polarized. The moments of switching on and off of the acting light are marked with arrows. The intensity of acting light is about 300 mW/cm^2

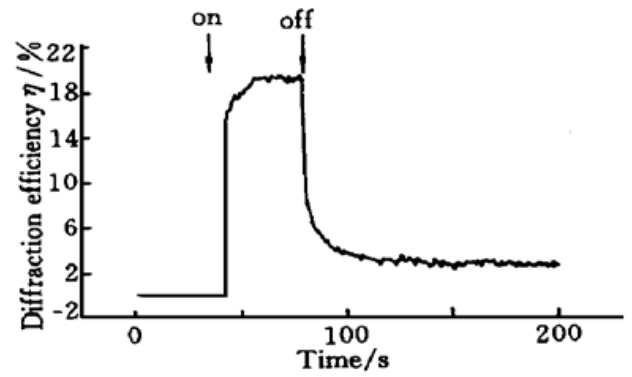


Fig. 5 Temporal behavior of the first-order diffraction efficiency change in polarization holographic recording

偏振全息记录由两束相互正交偏振、光强相等(200 mW/cm^2)、波长为 532 nm 的线偏振光来完成。在这种记录方式中,样品中的光场不是强度调制的,而仅是偏振调制,也即记录了一个偏振全息图。读光用一束波长在样品吸收带之外的 He-Ne 光,这样,读出的偏振全息图是相位型的。记录的偏振全息图对 633 nm 读光的衍射信号,包括 ± 1 级、 ± 2 级甚至 ± 3 级、 ± 4 级都可以观察到。图 5 示出了 ± 1 级衍射信号的时间特性。可以看到,信号强度在起始时迅速增加,然后逐渐达到一个稳定值,饱和衍射效率 η_s 为 19.3% 。而在相同条件下,对平行偏振记录的全息图,饱和衍射效率大约为 5% 。当关闭记录光后,信号强度有一快速下降过程,然后缓慢衰减,大约有 2.5% 衍射效率的信号可保持一个月左右不发生改变。衍射效率的饱和值依赖于抽运光强度和波长的选择,并与样品的厚度有关,在比较理想的条件下饱和衍射效率可以超过 30% 。样品允许多次使用,当记录的偏振全息图用热或光的方法擦除后,重新记录的偏振全息图可以产生相同衍射效率的信号。

结 论 研究了一种非晶态含偶氮基侧链聚合物,这种聚合物是一种高衍射效率的偏振全息记录材料,在其中可以产生大的光致双折射,样品多次使用后没有出现明显的疲劳。通过考察样品中光致各向异性,确认在解释实验结果时必须考虑光漂白效应的影响。

参 考 文 献

- [1] Blume H, Bader L, Luty F. Bi-directional holographic information storage based on the optical reorientation of F_A centers in KCl: Na. *Opt. Commun.*, 1974, **12**(2): 147~ 151
- [2] Borelli N F, Chodak J B, Hares G B. Optically induced anisotropy in photochromic glasses. *J. Appl. Phys.*, 1979, **50**(9): 5978~ 5987
- [3] Shankoff T A. Recording holograms in luminescent materials. *Appl. Opt.*, 1969, **8**(11): 2282~ 2284
- [4] Todorov T, Tomova N, Nikolova L. High-sensitivity material with reversible photoinduced anisotropy. *Opt. Commun.*, 1983, **47**(2): 123~ 126
- [5] Todorov T, Nikolova L, Tomova N. Polarization holography. 1: A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence. *Appl. Opt.*, 1984, **23**(23): 4309~ 4312
- [6] Nikola L, Todorov T. Diffraction efficiency and selectivity of polarization holographic recording. *Opt. Acta*, 1984, **31**(5): 579~ 558
- [7] Pham V P, Manivannan G, Lessard R A *et al.*. New azo-dye-doped polymer systems as dynamic holo-

- graphic recording media. *Appl. Phys. (A)*, 1995, **60**(3) : 239~ 242
- [8] Sekkat Z, Dumont M. Polarization effects in photoisomerization of azo dyes in polymeric films. *Appl. Phys. (B)*, 1991, **52**(2) : 121~ 123
- [9] Lee G J, Kim D, Lee M. Photophysical properties and photoisomerization processes methyl red embedded in rigid polymer. *Appl. Opt.*, 1995, **34**(1) : 138~ 143
- [10] Fei H, Wei Z, Wu P *et al.*. Biphoton holographic storage in methyl orange and ethyl orange dyes. *Opt. Lett.*, 1994, **19**(6) : 411~ 413
- [11] Sekkat Z, Dumont M. Photoassisted poling of azo dye doped polymeric films at room temperature. *Appl. Phys. (B)*, 1992, **54**(5) : 486~ 489
- [12] Nidolova L, Markovsky P, Tomova N *et al.*. Optically-controlled photo-induced birefringence in photo-anisotropic materials. *J. Mod. Opt.*, 1988, **35**(11) : 1789~ 1799
- [13] Page R H, Jurich M C, Reck B *et al.*. Electrochromic and optical waveguide studeie of corona-poled electro-optic polymer films. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1990, **7**(7) : 1239~ 1245
- [14] Rochon P, Gosselin J, Natansohn A *et al.*. Optically induced and erased birefringence and dichroism in azoaromatic polymers. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(1) : 4~ 5

Photoinduced Anisotropy and High-Efficiency Optical Storage in Azobenzene Side-Chain Polymer

Wang Changshun¹⁾ Chen Yongmei²⁾ Yang Yanqiang¹⁾
 Wei Zhenqian¹⁾ Fei Haosheng¹⁾

1), Department of Physics, Jilin University, Changchun 130023

2), Department of Applied Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029

(Received 25 May 1998; revised 31 August 1998)

Abstract An amorphous polymer containing azo-side groups has been investigated regarding to the photoinduced anisotropy and polarization holographic recording. Measurements reveal that the effect of photobleaching process should be taken into account in explaining the experimental results in the azobenzene side-chain polymer film and that the polymer possesses large magnitude of photoinduced birefringence ($\Delta n = 7.8 \times 10^{-3}$). A reversible polarization hologram with high efficiency (19.3%) is recorded with a CW 532 nm laser in this thin film.

Key words photoanisotropy, photobirefringence, diffraction efficiency, azo polymer.