

文章编号 : 0253-2239(2001)06-0679-04

新型偶氮化合物的光致双折射及双波长 图像共存研究*

杨庆鑫¹⁾ 魏振乾¹⁾ 张娅娜¹⁾ 孙桂娟¹⁾ 李 峰²⁾

(1), 吉林大学物理系, 长春 130023)
(2), 吉林大学化学系, 长春 130023)

摘要: 合成了新型偶氮分子 4-硝基-3-偶氮-9-乙基-吡唑 (ANECz) 将其掺入聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 中制成薄膜器件。实验结果表明, 样品具有极大的光致双折射 ($\delta n = 1.8 \times 10^{-2}$)。还利用四波混频 (DFWM) 技术实现了双波长光点及图像的共同存储, 给出了相应的光电记录曲线和摄影记录, 并分析了双波长共存中的竞争机制。

关键词: 偶氮化合物; 光致双折射; 四波混频; 双波长共存

中图分类号: TN204 文献标识码: A

1 引 言

1984 年 Todorov 开拓性地研究偶氮化合物以来^[1], 包括小分子、掺杂聚合物和侧链液晶等含有偶氮基团的有机物越来越广泛地应用于光致双折射及光存储方面的研究^[2~4]。对极性不强的有机分子, 能实现光存储的一个重要原因就是偶氮基的光致异构化过程导致在偏振光下的分子重排, 实现光致各向异性, 并在一定条件下得以保存。对于远离共振区的红光, 也可利用双光子抽运来实现光存储^[5]。

本文采用新型双功能有机分子 4-硝基-3-偶氮-9-乙基-吡唑为实验样品, 进行了光致双折射及双波长图像共存的研究。这是一种双功能光折变模型分子^[6], 它同时含有偶氮侧基和吡唑基团, 吡唑基使其具有良好的空穴导电能力和一定的电子导电能力, 而偶氮基的存在又使其具有优越的光学存储特性。

2 样品制作及其光谱特性

实验样品的制作过程为: 在 $0^\circ\text{C} \sim 5^\circ\text{C}$ 条件下, 对硝基苯胺、亚硝酸钠、浓盐酸的水溶液搅拌 1 h, 再逐次加入十二烷基苯磺酸钠和乙基吡唑的二氯甲烷溶液, 常温搅拌 24 h, 蒸出二氯甲烷, 将粗产物通过柱层析方法提纯, 得到纯净物。该分子的结构由 Varian Unity-400HNMR 型光谱仪和 Shimadzu UV-

3100 型紫外可见光谱仪确定。样品结构式和紫外光谱如图 1。其中, 在 $\lambda = 430 \text{ nm}$ 处的吸收峰是偶氮基团 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁所致, 而其它三个吸收峰则归因于吡唑基团的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁。

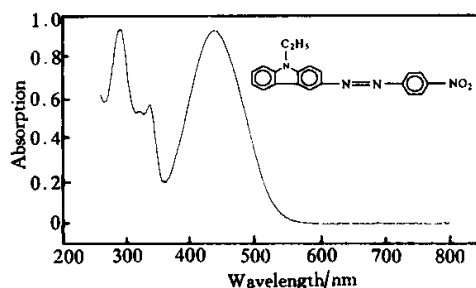


Fig. 1 The molecular structure and absorption (Abs) spectrum of ANECz

将纯净物溶于聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的氯仿溶液中, 掺杂质量比为 1:10。最后利用旋转涂敷方法将溶液放在盖玻片上成膜, 用干涉显微镜测得膜厚约 $1.6 \mu\text{m}$ 。薄膜样品为橙黄色, 具有良好的透光性和均匀性。

3 光致双折射

偶氮基团是产生光致双折射的主要来源。众所周知, 偶氮类染料分子存在顺式和反式两种分子结构。通常情况下, 反式更稳定, 是分子存在的主要状态。而在吸收光子的条件下, 反式会发生光致顺-反异构化变成分子取向不同的顺式结构。顺式分子具有光或热不稳定性, 而又重新回到反式状态, 这是一个可逆的动态变化过程。当作用光为共振吸收线偏

* 国家自然科学基金 (597900501) 资助项目。

收稿日期: 2000-03-13; 收到修改稿日期: 2000-04-17

振光时,由于分子取向状态对吸收截面的影响,分子在顺-反异构的可逆变化中,不断改变取向状态,直到更倾向垂直于抽运光偏振方向(吸收最小)排列而达到新的动态平衡。这样便产生了光致各向异性,有了光致双折射效应。实验基本采用了文献 1 的方法,用远离共振区的 He-Ne 光(633 nm)作为探测光,依次作用于起偏器 P、样品薄膜和检偏器 A。其中 P、A 的偏振方向相互正交,此时透过光强为 $I_0 = 0$ 。用一束光强密度约为 200 mW/cm^2 、偏振方向和 P、A 分别成 $\pm 45^\circ$ 的 Ar^+ 激光(488 nm)同时以小角度照射在样品的同一区域,此时,由于光致双折射效应,透过的 He-Ne 光强为 $I = I_0 \sin^2(\pi \delta n d / \lambda)$,其中 I_0 为 P、A 偏振方向平行时 He-Ne 的透过光强, d 为样品厚度, λ 为探测光波长(633 nm)。光致双折射的动力学记录见图 2。计算可知,实时双折射值可达 $\delta n = 1.8 \times 10^{-2}$ 。

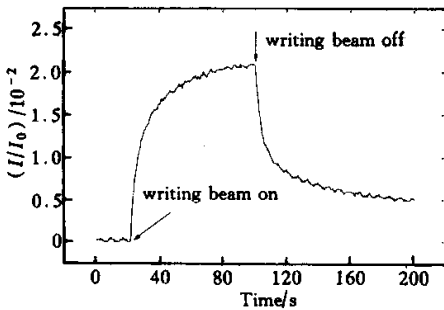


Fig. 2 He-Ne laser signal change after passing through a pair of crossed polarizers P and A. The intensity of acting beam (488 nm) is about 200 mW/cm^2 . The acting beam is linearly polarized at $\pm 45^\circ$ with respect of the directions of P and A. The moments of writing on and off of the acting light are marked with arrows

图 2 中,注意到光致双折射信号在关掉抽运光时迅速衰减,但是最终保持在一个较稳定的高值状态,其值为 $\delta n = 8.2 \times 10^{-2}$ 。这表明样品具有良好的永久光存储功能。这来源于光诱导情况下取向发生一致的分子只能部分地恢复到无序状态,而掺杂在聚合物聚甲基丙烯酸甲脂系统中的另一部分分子则可以“冻结”在新的位置。当然,这种光存储可通过圆偏振光抽运或加热的方法来彻底擦除。

4 双波长共存

采用简并四波混频系统(DFWM)对样品的双波长共存特性进行研究。实验装置如图 3 所示。氩离子激光器和 YAG 激光器均输出单波长连续水平线偏振光,工作波长分别为 488 nm(或 514.5 nm)

和 532 nm。每一波长简并四波混频光路可单独产生信号,也可以让两波长简并四波混频光路共同作用在样品的同一区域,分别产生简并混频信号,以实现双波长共存。

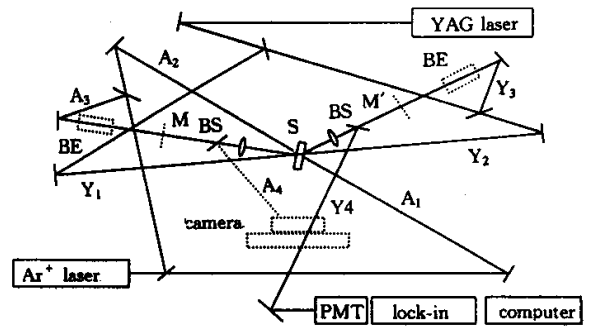


Fig. 3 Experimental setup for bicolor storage by degenerate four-wave mixing (DFWM) technique. BS: beam splitter; BE: beam expander; M(M'): image mask

四波混频技术是非线性光学领域的一个重要内容。如图 3 光束 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 构成典型的简并四波混频光路。其中 Y_1 、 Y_2 为对打抽运光束, Y_3 为探测光束,经扩束后,通过图像模板、透镜,经取样分束镜聚焦在样品上。在光栅理论解释中, Y_2 和 Y_3 为写光束,在样品中形成实时全息光栅, Y_1 为读光束,读出衍射信号。按照简并四波混频理论,当各光波满足动量守恒和相位匹配条件时,可以产生与探测光反向传播、相位共轭的信号波,信号波 Y_4 由取样分束镜取出。产生简并四波混频信号的三阶非线性电极化强度为

$$P_4^{(3)}(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(3)} A_1 A_2 A_3^* \exp[i(\omega t - k z)]$$

式中 ω 为光波频率, ϵ_0 为真空介电常数, $\chi^{(3)}$ 为三阶非线性极化率, A_1 、 A_2 、 A_3^* 分别为对打抽运光和探测光的复振幅, k 为信号光的波矢, z 为传播距离。可见,四波混频是一个实时存储系统,它来源于介质的三阶非线性极化。一般认为,在含偶氨基样品体系中,这主要和光致顺-反异构所导致的光致折射率变化有关。

严格来说,光存储信号可分为两种:一种是存储与读取同时进行的实时存储,它反映存储和消除的动态平衡行为。另一种是永久存储,即读取信号时已不再有写光束作用,它反映存储的消除过程。下文将研究样品的双波长实时共存及其竞争现象。

采用图 3 所示(含虚线部分)的两路四波混频光路,严格选择和调节各光学元件,使两路对打光和探测光准确作用在样品的同一区域。当只打开一路简并四波混频光路时,分别得到 488 nm(或 514 nm)

和 532nm 光的单波长实时图像存储。然后同时打开 488 nm 和 532 nm 光,固定 532 nm 光的强度,而改变 488 nm 光的强度。当 488 nm 光强由小到大变化时,分别得到的双波长共存图像,如图 4(a)~图 4(d)所示。

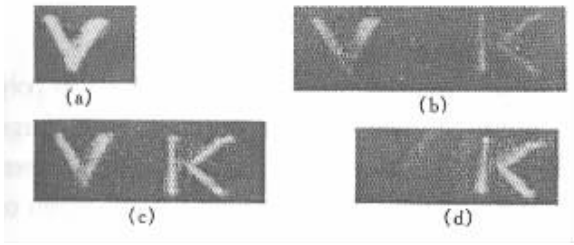


Fig. 4 The diffraction images of 488 nm (“K”) and 532 nm (“V”): adjust the intensity of 488 nm laser beam with the relative ratio (a):(b):(c):(d)=0:0.8:1.0:1.2 while maintaining the intensity of 532 nm laser beam

从图 4 可以看出,532 nm 单波长存储信号最强,见图 4(a)。当双波长共同存储时,两者相对光强的关系对存储信号起着决定性的作用。仔细调节 488 nm 光到某一合适强度值时,得到的 532 nm 实时存储图像“V”和 488 nm 实时存储图像“K”的亮度基本相同,见图 4(c)。设此时光强比值为 1,增加 488 nm 光强至相对值 1.2 时,图像“V”变弱,而图像“K”变强,见图 4(d)。减小 488 nm 光强到相对值 0.8 时,图像“V”变强,图像“K”变弱,见图 4(b)。这三种图像强度的变化既表明两种波的光可以在样品同一区域进行实时共同存储,又表明这两种波长的简并四波混频实时共存有着明显的竞争。同样地,把氩离子激光器的工作波长调到 514.5 nm,重复上面实验,也得到类似的实验结果。

为了动态记录双波长共存的竞争行为,把图 3 所示(不含虚线部分)532 nm 光的简并四波混频信号引入光电倍增管,通过锁相放大器,经计算机处理得到信号光强的变化曲线。如图 5 所示,0~70 s 为 532 nm 光的简并四波混频实时存储信号,在第 70 s 时打开 488 nm 光的简并四波混频光路,信号产刻受到抑制,在第 170 s 时关掉 532 nm 光路的读光束 Y_1 ,则没有信号输出。

在本样品材料中,实时存储信号的强弱主要取决于光致顺反异构引起分子重排与恢复的动态平衡状态。在双波长共存中,影响这一平衡状态的有两个因素:一是粒子数的竞争。由于两波长均可以被直接吸收,这样,一波长的实时存储行为会导致单位体积内可被另一波长利用的基态或三重态粒子相对减少,造成信号减弱。光强越强则信号减弱越多。

二是二波长分别建立自己的分子取向光栅,这种体光栅重叠也会彼此抑制。图 4 和图 5 均反映了这一竞争机制。

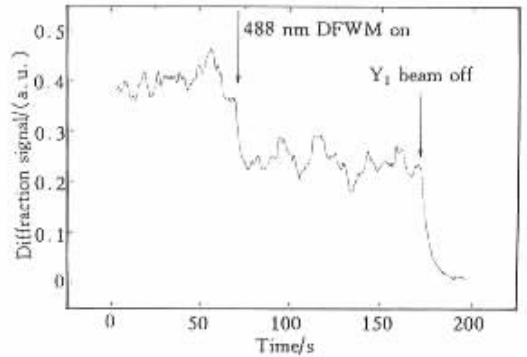


Fig. 5 Kinetics of DFWM diffraction signal of 532 nm YAG laser beam: 0~70 s, 532 nm alone; 70 s~170 s, both 488 nm Ar^+ laser beam and 532 nm laser beam on; 170 s~200 s, reading beam Y_1 off

虽然存在着激烈的双波长竞争,双波长共存图像仍然可以在样品中得以永久存储,可用非破坏性的红光读取,并发现这种存储时间可达几个星期。

结论 合成了新型偶氮分子 4-硝基-3-偶氮-9-乙基-吡唑,并掺入聚合物聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中制成薄膜器件,获得了极大的光致双折射效应, δn 可达 1.8×10^{-2} 。同时,在双波长简并四波混频光路中实现了双波长光点和图像存储,记录了实时和永久存储。研究表明,光强不同是引起双波长实时存储相互竞争的主要因素。

参 考 文 献

- [1] Todorov T, Nikolova L, Tomova N *et al.*. Polarization holography. 1: A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence. *Appl. Opt.*, 1984, **23**(23):4309~4312
- [2] Tomov I V, Vanwonderghem B, Dvornikov A S *et al.*. Degenerate four-wave mixing in azo-dye-doped polymer films. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1991, **8**(7):1477~1485
- [3] Eich M, Wendorff J H, Reck B *et al.*. Reversible digital and holographic optical storage in polymeric liquid crystals. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1987, **8**:59~63
- [4] Wang C, Fei H, Xia J *et al.*. Optically controlled image storage in azobenzene liquid-crystalline polymer films. *Appl. Phys. (B)*, 1999, **68**(6):1117~1120
- [5] 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
- [6] Ho M S, Barrett C, Paterson J *et al.*. Synthesis and optical properties of poly { [4-nitrophenyl] [3-[N-(methacryloyloxy) ethyl]-carbazolyl] } diazene }. *Macromolecules*, 1996, **29**:4613~4618

Photo-Induced Birefringence and Bicolor Image Storage in Azo-Doped Polymer Film

Yang Qingxin¹⁾ Wei Zhenqian¹⁾ Zhang Yana¹⁾ Sun Guijuan¹⁾ Li Feng²⁾

(1), *Physics Department, Jilin University, Changchun 130023*
(2), *Chemistry Department, Jilin University, Changchun 130023*

(Received 13 March 2000 ; revised 17 April 2000)

Abstract : A new type molecule [3-azo-(4'-nitro)] (9-ethyl)-carbazole (ANECz) doped in poly (methyl methacrylate) (PMMA) was synthesized and studied. The polymer film possesses large magnitude of photo-induced birefringence ($\delta n = 1.8 \times 10^{-2}$). Bicolor image storage has been performed by degenerate four-wave mixing (DFWM) technique. The competition mechanism of bicolor storage was analyzed. Both photoelectric and image storage records were presented.

Key words : azo compound ; photo-induced birefringence ; degenerate four-wave mixing ; bicolor storage