

吡咯俘精酸酐的光致各向异性研究*

门克内木乐 姚保利** 王英利 郑媛 雷铭 董卫斌 陈国夫

(中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学技术国家重点实验室, 西安 710068)

陈懿 樊美公 韩勇 孟宪娟

(中国科学院物理化学技术研究所, 北京 100101)

摘要 将有机光致变色化合物—吡咯取代俘精酸酐掺杂于 PMMA 中形成薄膜. 在紫外光照射下, 薄膜由无色态转换为呈色态. 用 650 nm 线偏振激光照射薄膜, 在由呈色态转变为无色态时产生光致各向异性. 对 633 nm 的探测光具有正单轴晶体特性, 光轴方向平行于激发光振动方向, 光致二向色性率($D_{\perp} - D_{\parallel}$)可达 0.2, 光致双折射率($n_{\perp} - n_{\parallel}$)可达 2×10^{-3} . 实验还测量了光致各向异性与曝光量的特性曲线, 发现最佳曝光量为 13 ~ 20 J/cm², 理论分析了其原因. 这些结果为俘精酸酐材料在光信息处理方面的应用提供了实验数据.

关键词 俘精酸酐; 光致各向异性; 光致双折射; 光致二向色性; 光致变色

中图分类号 O484.4⁺1

文献标识码 A

0 引言

偏振光照射会使一些各向同性材料具有各向异性, 也会使一些各向异性材料的各向异性程度发生改变, 我们称此现象为光致各向异性. 被研究的材料包括: 色心晶体、光色玻璃、银和氯化银明胶、染料聚合物体系^[1]及生物分子材料^[2]等. 它们的这一特性被应用于图像处理、全息干涉计量、光信息存储、空间光调制器等领域^[3-6]. 其中有机光致变色材料掺杂的聚合物体系具有可擦写, 分子结构可调控, 成本低, 无需显影定影后处理等明显优点. 俘精酸酐(Fulgide)是一类有机光致变色材料, 有关其光致变色吸收光谱特性的研究, 及其在光存储中的应用研究已有较多的文章^[7-9]. 笔者在以前的文章中利用俘精酸酐的光致变色特性进行了图像光存储和全息光存储特性的研究^[10,11]. 但对俘精酸酐材料的光致各向异性方面的研究, 至今还未见有关报道. 本文对一种吡咯取代俘精酸酐/PMMA 薄膜的光致各向异性特性进行了实验研究.

1 材料

实验材料为一种有机光致变色化合物—吡咯取代俘精酸酐, 采用 Stobbe 缩合反应合成, 合成方法和步骤参见文献[8]. 吡咯俘精酸酐被均匀地溶

解于 PMMA 环己酮溶液中, 用涂布法制成厚度约 10 μm 聚合物透明薄膜, 基片为厚度 1 mm 的 K9 玻璃. 薄膜呈色前(无色态)略显淡黄色, 在紫外光照射下发生闭环反应生成呈色态, 显蓝色; 呈色态在 He-Ne 激光照射下发生开环反应再返回无色态. 在日本岛津 UV-3101PC 型紫外-可见-红外分光光度计上测量了吡咯俘精酸酐/PMMA 薄膜呈色前后的吸收光谱. 呈色态的吸收峰在 626 nm, 无色态的吸收峰在 373 nm. 实验先使用紫外灯使样品呈色, 然后用波长 650 nm 的线偏振半导体激光作为激发光, 波长 633 nm 的氩氦激光作为探测光进行光诱导各向异性实验.

2 光致各向异性的测量方法与结果

在线偏振光作用下, 俘精酸酐分子发生光致变色(光致异构)反应, 伴随这一过程, 它的偶极矩发生空间有序的变化, 分子沿垂直于光场的偏振方向上极化取向, 在偏振方向产生光轴. 这样就产生了光吸收和折射的各向异性. 光致各向异性分为光致二向色性和光致双折射两种. 大多数材料都是二者兼有, 只是一种占主导地位, 并且在不同波长光的读出下, 二向色性率和双折射率的大小与比值不同. 二向色性是指材料对光的吸收系数因光的振动方向不同而发生改变. 双折射是指材料对光的折射率因光的振动方向不同而发生改变. 本文将二向色性率 ΔD 定义为^[2]

$$\Delta D = D_{\perp} - D_{\parallel} = -2 \lg(T_{\perp}/T_{\parallel}) \quad (1)$$

式中 T_{\perp} 、 T_{\parallel} 分别指偏振方向垂直和平行与光轴的光的透过率. 将双折射率以折射率差 $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ 表示. 其中 n_{\perp} 、 n_{\parallel} 分别指偏振方向垂直和平行与

*国家自然科学基金(批准号:60337020), 国家重点研究计划“973”(批准号:G1999033004)、中国科学院创新方向性研究(40001043)资助项目

** Tel: 029-88472069 Email: yaobl@opt.ac.cn

收稿日期: 2003-06-17

光轴的光的折射率.

测量光致各向异性的实验光路如图 1 所示,以 650 nm 半导体激光器为激发光源,水平(0°)偏振,光强为 100 mW/cm². 以 633 nm 线偏振氦氖激光器为探测光源,光强为 0.1 mW/cm². 待测薄膜放置在起偏器(P)和检偏器(A)中间. 快门用来控制曝光时间. 数字功率计(美国 United Detector Technology Inc 公司生产, 11A Photometer/Radiometer)实时测量透过 P-Fulgide-A 系统的光功率随记录时间的变化.

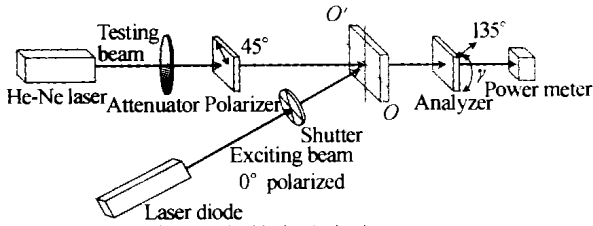


图 1 测量光致各向异性实验光路
Fig. 1 Experimental setup for measuring the photoinduced anisotropy

2.1 光致二向色性测量

测量光致二向色性时激发和探测同时进行,光路中撤去检偏器 A,调节起偏器 P,将探测光偏振方向分别置于水平(0°)及竖直(90°)方向,分别实时测量样品在这两个方向的透过率 T_{\parallel} 、 T_{\perp} . 实验结果如图 2 所示,可以看出当曝光量为 13 ~ 25 J/cm² 时透过率之差和透过率之比都比较大,且透过率大小也近饱和,数值较大,称之为最佳曝光范围. 当曝光量为 19 J/cm² 时: $T_{\parallel} = 37.3\%$, $T_{\perp} = 29.5\%$. 故在 633 nm 处,材料具有正单轴晶体特性,二向色性率可达: $\Delta D = 0.2$.

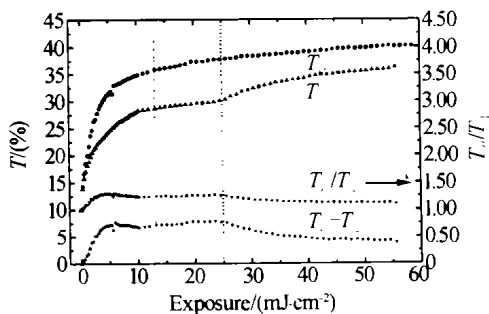


图 2 光致二向色性随曝光量的变化曲线
Fig. 2 Dependence of the dichroism on the exposure

2.2 光致双折射率的测量

测量光致双折射时光路中加上检偏器 A,将 P、A 偏振方向为分别调到 45°和 135°. 先用水平偏振半导体激光激发 200 s. 激发前 P-Fulgide-A 系统没有透射光输出. 激发后,由于光致双折射,o 光与 e 光(偏振方向分别垂直和平行与光轴)的折射率出现差异 $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} = n_e - n_o$,引起位相差 $\Delta\varphi$. 故 45°线偏振入射光经光致各向异性薄膜后成椭圆偏振光,一部分光将透过检偏器 A. 转动 A,当其偏振

方向转到垂直于椭圆偏振光长轴方向的位置时透射光最弱,测此时的转角 γ ,则可算出椭圆长轴方向与光轴方向的夹角 $\theta = 45^\circ - \gamma$ (参见图 3). 最后撤去 A,调节 P 偏振方向分别置于水平及竖直方向,分别测量样品此时的 T_{\parallel} 、 T_{\perp} . 由 T_{\parallel} 、 T_{\perp} 和 θ 可以算出 $\Delta\varphi$,再由 $\Delta\varphi$ 算出 Δn . 它们的关系分析如下:

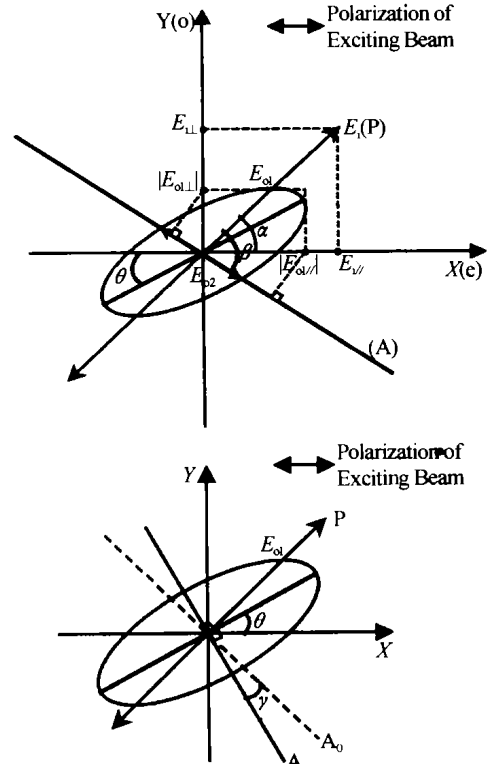


图 3 光经过 P-Fulgide-A 系统时偏振状态变化情况分析图
Fig. 3 The polarization state of the light through the P-Fulgide-A system

$$\Delta\varphi = \varphi_{\parallel} - \varphi_{\perp} = 2\pi(n_{\parallel} - n_{\perp})d/\lambda$$

(d 为样品厚度) (2)

光经过 P-Fulgide-A 系统时偏振状态变化情况如图 3 所示, X 轴(e 轴)和 Y 轴(o 轴)分别为激发后 fulgide 薄膜的主方向, X 轴亦为诱导偏振光的振动方向. P 与 X 轴夹角为 α , A 与 P 夹角为 β .

$$\text{光经过 P 后成线偏振光 } E_i; E_{i\parallel} = E_i \cdot \cos \alpha; E_{i\perp} = E_i \cdot \sin \alpha$$

$$\text{经过薄膜后成为椭圆偏振光 } E_{o1}; E_{o1\parallel} = T_{\parallel}^{1/2} \cdot E_{i\parallel}; E_{o1\perp} = T_{\perp}^{1/2} \cdot E_{i\perp} \cdot \exp(j\Delta\varphi) \text{ 经过 A 后成为线偏振光 } E_{o2}; E_{o2} = E_{o1\parallel} \cdot \cos(\beta - \alpha) - E_{o1\perp} \cdot \sin(\beta - \alpha); I_o = |E_{o2}|^2$$

$$\text{对于 } P \perp A, \text{ 即 } \beta = 90^\circ, \text{ 则 } E_{o2} = \sin 2\alpha \cdot [T_{\parallel}^{1/2} \cdot E_i - T_{\perp}^{1/2} \cdot E_i \cdot \exp(j\Delta\varphi)]/2$$
 (3)

$$I_o = |E_{o2}|^2 = \sin^2 2\alpha \cdot [(T_{\parallel}^{1/2} \cdot E_i - T_{\perp}^{1/2} \cdot E_i)^2 + 4T_{\parallel}^{1/2} \cdot T_{\perp}^{1/2} \cdot E_i^2 \sin^2(\Delta\varphi/2)]/4$$
 (4)

当 $\alpha = 45^\circ$ 时,透过光强 I_o 有极大值,故 P-Fulgide-A 系统中,均使 $\alpha = 45^\circ$.

由偏振光学可知椭圆长轴方向与光轴方向的夹角 θ 满足如下关系^[12]

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} 2\theta &= 2(|E_{0\parallel}| \cdot |E_{0\perp}| / (|E_{0\parallel}|^2 - \\ & |E_{0\perp}|^2)) \cdot \cos \Delta\varphi \xrightarrow{\alpha=45^\circ} 2 \cos \Delta\varphi \cdot \\ & (T_{\parallel} \cdot T_{\perp})^{1/2} / (T_{\parallel} - T_{\perp}) \end{aligned} \quad (5)$$

所以通过测量角度 θ 和透过率 T_{\parallel} 、 T_{\perp} 来算出相位差大小 $|\Delta\varphi|$ ，再算出 $|\Delta n|$ 。

其中测定 $\Delta\varphi$ 的方向时用典型的 $\lambda/4$ 片和检偏器的方法，即在 A 之前放一个 $\lambda/4$ 片，使波片快轴方向与 Y 轴相一致。旋转 A 使透射光最强，若此时 X 的偏振方向与 X 轴角为负，则证明样品后椭圆光为右旋， $\Delta\varphi$ 为正，A、X 夹角为正，则为左旋， $\Delta\varphi$ 为负。

转角 γ 的平均测量值为 3.6° ，所以 $\theta = 45^\circ - \gamma = 45^\circ - 3.6^\circ = 41.4^\circ$ ，测得此时 $T_{\parallel} = 37.5\%$ ， $T_{\perp} = 29.2\%$ 。由式(5)可算出 $\cos \Delta\varphi = 0.981$ 。用 $\lambda/4$ 片和检偏器的方法测得 $\Delta\varphi$ 为正，所以 $\Delta\varphi = 11.2^\circ$ ，由式(2)求得双折射率为 $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} = 1.97 \times 10^{-3}$ ，样品具有正单轴晶体特性。

2.3 光致各向异性测量

由式(4)可知，两个正交偏振器中观察样品，最后透射光与样品的光致二向色性和光致双折射都有关。所以通过测量 P-Fulgide-A 系统的透射率便可测出样品的光致各向异性综合效应 ($P \perp A$, $\alpha = 45^\circ$)。测量光路如图 1，激发与探测同时进行，激发光始终采用水平线偏振光，光强为 100 mW/cm^2 ，探测光为 45° 线偏振光，光强为 0.1 mW/cm^2 ，检偏器为 135° 。实时测量透过 P-Fulgide-A 的光功率。结果如图 4，可看出最佳曝光范围为 $13 \sim 20 \text{ J/cm}^2$ 。与前面的实验数据基本符合， $T_{\text{P-Fulgide-A}}$ 最大可达 0.46% 。

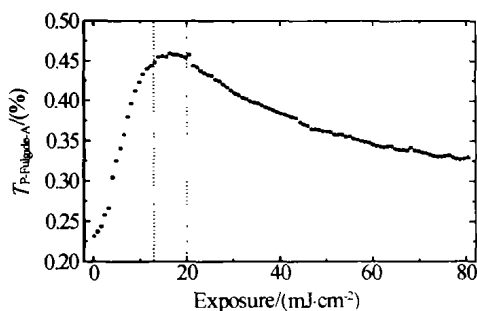


图 4 光致各向异性随曝光量的变化曲线

Fig. 4 Dependence of the photoinduced anisotropy on the exposure

我们认为具有最佳曝光量(范围)是由于光照引起热能使一部分极化取向的分子又无序化，刚开始参加光致变色反应的分子多，而产生的热能也少，所以极化取向的现象优于无序化现象，而后来则相反。但激发到最佳曝光量后停止激发，其各向异性在室温下可以保存 1~2 天。如果用垂直与原偏振

方向上的光或圆偏振光照射时，则各向异性消失。当样品中存储的信息被彻底擦除后，光致各向异性可重新产生，且多次使用后，这种材料没有表现出明显疲劳现象。

3 结论

在线偏振光作用下，俘精酸酐分子发生光致变色(光致异构)反应，伴随这一过程，它的偶极矩也发生空间有序的变化，分子沿垂直于光场的偏振方向上极化取向，在偏振方向产生光轴，这样就产生了光吸收和折射的各向异性。实验证明此种吡咯俘精酸酐/PMMA 薄膜经偏振光诱导后在 633 nm 处具有正单轴晶体特性，光轴方向平行与激发光振动方向，光致二向色性率 ($D_{\perp} - D_{\parallel}$) 可达 0.2 ，光致双折射率 ($n_{\parallel} - n_{\perp}$) 可以达 2×10^{-3} ，最佳曝光范围 $13 \sim 20 \text{ J/cm}^2$ 。这种各向异性在室温下可以保存 1~2 天。用垂直与原偏振方向上的光或圆偏振光的照射可使各向异性消失。当样品中存储的信息被彻底擦除后，光致各向异性可重新产生，材料表现出较好的抗疲劳特性。本实验结果为俘精酸酐的光致各向异性应用提供了实验依据。

参考文献

- 1 张齐, 于美文, 马春荣. 一种高衍射效率的偏振全息记录介质的研究. *光学学报*, 1990, **10**(1): 42~46
Zhang Q, Yu M W, Ma C R. *Acta Optica Sinica*, 1990, **10**(1): 42~46
- 2 Korchemskaya E Ya, Stepanchikov D A, Fyukova T V. Photoinduced anisotropy in chemically-modified films of bacteriorhodopsin and its genetic mutants. *Optical Materials*, 2000, **14**: 185~191
- 3 Juchem T, Hamp N. Reflection-type polarization holograms in bacteriorhodopsin films for low-light recording. *Opt Lett*, 2001, **26**(21): 1702~1704
- 4 Henriot M P, May M. Image deblurring methods using the Weigert effect. *Appl Opt*, 1981, **20**(12): 2060~2065
- 5 Calixto S, Solano C, Lessard R A. Real-time optical image processing and polarization holography with dyed gelatin. *Appl Opt*, 1985, **24**(18): 2941~2947
- 6 Imam H, Lindvold L R, Ramanujam P S. Photoanisotropic incoherent-to-coherent converter using a bacteriorhodopsin thin film. *Opt Lett*, 1995, **20**(2): 225~227
- 7 Yokoyama Y. Fulgides of memories and switches. *Chem Rev*, 2000, **100**(5): 1717~1739
- 8 于联合, 樊美公, 明阳福, 等. 光致变色俘精酸酐的制备及其在光信息存储中的应用. *中国科学(B辑)*, 1995, **25**(8): 799~803
Yu L H, Fan M G, Ming Y F, et al. *Science in China (Series B)*, 1995, **25**(8): 799~803

- 9 Liao N F, Gong M L, Xu D Y, *et al.* Single-beam two-photon three-dimensional optical storage in a pyrrolyl-substituted fulgide photochromic material. *Chinese Science Bulletin*, 2001, **46**(22): 1856 ~ 1859
- 10 王英利, 姚保利, 雷铭, 等. 吡咯俘精酸酐的图像光存储特性. *光学学报*, 2003, **23**(5): 616 ~ 618
Wang Y L, Yao B L, Lei M, *et al.* *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(5): 616 ~ 618
- 11 门克内木乐, 姚保利, 王英利, 等. 可擦写俘精酸酐/PMMA 薄膜的全息记录特性研究. *光子学报*, 2003, **32**(7): 819 ~ 822
- 12 郁道银, 谈恒英. *工程光学*. 北京: 机械工业出版社, 2002, 第十章
Yu D Y, Tan H Y. *Engineering Optics*. Beijing: Press of Mechanic Industry, 2002, Chapter 10

Photoinduced Anisotropy in Pyrrolylfulgide/PMMA Film

Menke Neimule, Yao Baoli, Wang Yingli, Zheng Yuan, Lei Ming, Dong Weibin, Chen Guofu
*State Key Laboratory of Transient Optics Technology, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710068*

Chen Yi, Fan Meigong, Han Yong, Meng Xianjuan
Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101

Received date: 2003-06-17

Abstract A new organic photochromic compound - pyrrolylfulgide is prepared as a film in PMMA. Under UV light, the film converts from the bleach state into colored state. After the irradiation of linearly polarized 650 nm light, the film shows the characteristic of the positive uniaxial crystal at 633 nm, the optical axis is parallel to the vibration direction of the exciting light beam, and the photoinduced dichroism ($D_{\perp} - D_{\parallel}$) is above 0.2, and the photoinduced birefringence ($n_{\parallel} - n_{\perp}$) is 2×10^{-3} . From the changing curve of the photoinduced anisotropy with the exposure, the best exposure scale 13 ~ 20 J/cm² was found, and the reason was theoretically analyzed. These results have given the experimental data for the fulgides to be used in the optical information processing.

Keywords Fulgide; Photoinduced anisotropy; Photoinduced birefringence; Photoinduced dichroism; Photochromism



Menke Neimule was born in January 1980, in Inner Mongolia, China. She graduated from technical physics department of Xidian University and got B. S. degree in 2000. She is working towards the Ph. D. degree in the State Key Laboratory of Transient Optics and Technology, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences. Her research is in the area of optical storage of organic photochromic materials.