DOI:10.19789/j.1004-9398.2017.06.008

偶氮聚合物的光致各向异性研究*

赵付丽
(上海电机学院数理教学部,上海 201306)

摘 要

研究了一种偶氮聚合物的光致各向异性,在泵浦光作用下,样品薄膜的面内有序度可以达到0.53,光致双折射在室温下可以达到10^{-2}量级.泵浦光强对样品的各向异性有较大影响,特别是光致双折射,泵浦光强过高引起的热效应可以破坏已有的分子排序,导致双折射信号的降低.在存储应用中,为了最大限度地利用材料的各向异性,需要选择合适的泵浦光强和泵浦作用时间.

关键词: 光致双折射,光致各向异性,二向色性.
中图分类号: O438.1

0 引 言

寻找各向异性强、响应快、重复性好的光敏材料是光存储领域一个非常重要的研究方向.决定材料(特别是有机聚合物材料)的光敏性好坏的因素很多,但是材料本身的因素,比如材料分子结构、分子环境等,是其光敏性响应特性的决定因素.有机光敏材料,特别是偏振敏感材料的研究已经有很多报导,如金属卤化物晶体[1-2]、光致变色玻璃[3]、基于AgCl的乳剂[4]等,这些材料的光致各向异性很弱,重复使用性也比较差.近年来,偶氮染料聚合物的光存储性能吸引了人们的极大兴趣[5-9].

偶氮类材料分子的基本结构特征是在两个苯环之间含有一个 $-N=N-$ 双键,分子存在顺式(cis)和反式(trans)两种异构体[10-11].一般情况下,偶氮分子都会以稳定的反式形式存在,当在适当波长的线偏振光作用下,反式分子会发生异构,变成顺式分子,而顺式分子不稳定,会通过光致或者热致异构重新回到反式状态.异构过程,当反式分子被激发到第一激发态,紧接着会衰变到稳定的反式基态,或具有亚稳特性的顺式基态.在室温下,后者会自发弛豫到反式,弛豫的速率与周围环境有关.偶氮分子这种可逆的顺反异构性能,是这类材料最基本的特征,也是偶氮分子及其衍生物的光致各向异性和非线性光学响应的基础.偶氮聚合物材料在光致异构化过程中,除了分子构型转变外,还伴随着两种异构体的折射率、吸收谱、介电常数、偶极矩等性质的变化.基于以上特殊性能,偶氮聚合物材料还可以作为新型功能化聚合物材料应用于光通讯、光开关、光波导、光放大、光学传感器件、偏振成像、电光调制、集成光学等领域[12-14],对偶氮聚合物分子特性的研究将对光科学以及信息化产业的发展产生深远的影响.

收稿日期:2017-01-04
* 上海电机学院学科建设项目资助(16JCXK02).

1 光在各向异性材料中的传播

当一种材料是光学各向异性的时候,它的介电系数就是一个张量,结果就会导致在其中传播的光的波阵面不是球形的,而是椭球形的.在其中传播的光波是由这个椭球的椭圆截面来决定的.光在这类材料传播中,有两种本征模,分别具有不同的偏振态和传播速度.在只有线双折射的材料中,这两种本征模是相互垂直的线偏振光,偏振方向与材料的光轴相关.利用琼斯矢量表示法,在与材料光轴一致的坐标轴中,单色平面光波的本征模可以分别表示为:

$$\boldsymbol{E}_1 = \begin{bmatrix}1\\0\end{bmatrix}\exp\left(-\mathrm{i}\frac{2\pi}{\lambda}n_1 z\right), \quad (1)$$

$$\boldsymbol{E}_2 = \begin{bmatrix}0\\1\end{bmatrix}\exp\left(-\mathrm{i}\frac{2\pi}{\lambda}n_2 z\right), \quad (2)$$

其中z是传播方向,λ是波长,n_1和n_2是对应两种本

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

征模的两个折射系数.

当光经过透明的双折射介质时,它的偏振态往往会改变. 这与光的入射方向、初始偏振态、波长以及介质厚度等因素有关. 我们假设一束强度为 I,偏振角为 θ 的光经过双折射物质,入射光束会被分成两个波:

$$\boldsymbol{E}_1 = \sqrt{I}\begin{bmatrix}\cos\theta\exp\left(-\dfrac{\mathrm{i}2\pi n_1 z}{\lambda}\right)\\ 0\end{bmatrix}, \tag{3}$$

$$\boldsymbol{E}_2 = \sqrt{I}\begin{bmatrix}0\\ \sin\theta\exp\left(-\dfrac{\mathrm{i}2\pi n_2 z}{\lambda}\right)\end{bmatrix}, \tag{4}$$

则出射光变为:

$$\boldsymbol{E}_{\mathrm{out}} = \begin{bmatrix}\cos\theta\exp\left(-\dfrac{\mathrm{i}2\pi n_1 d}{\lambda}\right)\\ \sin\theta\exp\left(-\dfrac{\mathrm{i}2\pi n_2 d}{\lambda}\right)\end{bmatrix}, \tag{5}$$

其中 d 是材料厚度. 通常情况下出射的光是椭圆偏振的,他的椭偏率以及方位角与 θ,d,λ,以及 n_1,n_2 的差值相关.

琼斯提出过一种简洁的表示光通过一个光学器件后偏振态以及强度发生变化的方法. 根据这种方法,出射光的琼斯矢量可以通过将入射光的琼斯矢量乘以一个 2×2 的矩阵 $\boldsymbol{T}$ 后得到:

$$\boldsymbol{E}_{\mathrm{out}} = \boldsymbol{T}\boldsymbol{E}_{\mathrm{in}}, \tag{6}$$

其中

$$\boldsymbol{T} = \begin{bmatrix}t_{11} & t_{12}\\ t_{21} & t_{22}\end{bmatrix} \tag{7}$$

叫做琼斯矩阵. 通常情况下它的系数 t_{ij} 为复数. 它们与材料的光学系数有关,包括吸收率,二项色性系数,双折射系数,厚度等等. 它们也与入射光波长以及坐标系的选取有关. 如果入射光连续地经过 N 个光学系统,相应的我们可以得到一系列 $T_i(i=1,2,\cdots,N)$,则出射光可以表示成:

$$\boldsymbol{E}_{\mathrm{out}} = \boldsymbol{T}_N,\boldsymbol{T}_{N-1}\cdots\boldsymbol{T}_2,\boldsymbol{T}_1\boldsymbol{E}_{\mathrm{in}}. \tag{8}$$

2 光致各向异性的测量

在线偏振光的照射下,偶氮分子通过反复的顺反循环异构化作用,最终取向垂直于作用光的偏振方向. 从宏观上来看,偶氮分子薄膜呈现光学各向异性.

对于光致各向异性吸收,可以采用 Perkin-Elmer lambda 750 型号的吸收光谱仪配合步进电机控制的格兰泰勒棱镜. 样品在没有泵浦之前,先检测样品对不同线偏振态的入射光的吸收. 如果样品是各向同性的,则样品在各个偏振方向的吸收应该相同; 若样品是各向异性的,则表现出对不同偏振态的光有不同的吸收. 泵浦之后,再对样品的偏振吸收进行测量. 泵浦光的波长根据样品的吸收峰位置而选择. 样品的各向异性的大小可以用面内取向度来表示 S[15],

$$S = \frac{A_\perp - A_\parallel}{A_\perp + A_\parallel}, \tag{9}$$

这里 $A_\perp$ 和 $A_\parallel$ 分别代表样品在垂直于泵浦光偏振态和平行于泵浦光偏振态方向上的吸收.

对于波长在吸收带以外的入射光来说,薄膜表现出纯相位调制作用,即双折射效果. 光致双折射的大小定量地表征了偶氮类材料的光致各向异性特性. 我们在讨论测量原理时首先假设样品薄膜在光照前没有固有的双折射,即各向同性. 如图 1 所示,样品薄膜位于 X-Y 平面内,厚度为 d. 取泵浦光的偏振方向平行于 X 轴. 在泵浦光作用下,样品中偶氮分子的取向将平行于 Y 轴,此时薄膜中折射率椭球的长轴和短轴方向分别沿 X 轴和 Y 轴方向. 设介质折射率椭球长轴方向的折射率为 n_x,短轴方向的折射率为 n_y. 令强度为 I_0 的探测光 E 垂直于样品的表面入射,其偏振方向与 X 轴的夹角为 θ. 由于所探测的样品已具有光致双折射,那么探测光透过样品后其偏振状态将发生变化,不再是线偏振光,而变为椭圆偏振光.

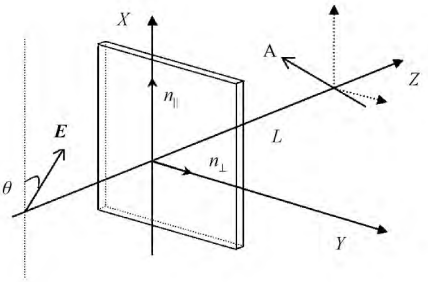


图 1 光致双折射测量原理图

在样品表面($Z=0$),探测光在 X 轴和 Y 轴方向上的分量分别为

$$\boldsymbol{E}_x(0) = \boldsymbol{E}\cos\theta\exp[\mathrm{i}(\varphi_0+\omega t)], \tag{10}$$

$$\boldsymbol{E}_y(0) = \boldsymbol{E}\sin\theta\exp[\mathrm{i}(\varphi_0+\omega t)]. \tag{11}$$

其中,φ_0 为探测光在样品前表面($Z=0$)处的初相位,ω 是探测光的圆频率. 当探测光透过样品薄膜后,其在 X 轴和 Y 轴方向的场分量分别为

$$\boldsymbol{E}_x(d) = \boldsymbol{E}\cos\theta\exp[\mathrm{i}(\varphi_0+\omega t-2\pi n_x d/\lambda)-\kappa_x d/2], \tag{12}$$

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$$\boldsymbol{E}_y(d) = \boldsymbol{E}\sin\theta\exp\left[\mathrm{i}(\varphi_0 + \omega t - 2\pi n_y d/\lambda) - \kappa_y d/2\right]. \quad (13)$$

上两式中，k_x 和 k_y 分别为 X 轴和 Y 轴方向上样品对探测光的吸收率. 如果在样品后面放置一检偏器 A，并要求其偏振透过方向与探测光的偏振方向垂直，那么，透过检偏器的光场为

$$\boldsymbol{E}_A = [\boldsymbol{E}_x(d)\sin\theta - \boldsymbol{E}_y(d)\cos\theta]\exp(-\mathrm{i}2\pi L/\lambda), \quad (14)$$

其中 L 是样品后表面与检偏器之间的距离. 那么透过检偏器的光强可由 $I = |\boldsymbol{E}|^2$ 得到，即

$$I_T = \frac{I_0}{4}\sin^2(2\theta)\left[\exp(-\kappa_x d) + \exp(-\kappa_y d) - 2\exp\left(-\frac{\kappa_x + \kappa_y}{2}d\right)\cos(\Delta\varphi)\right]. \quad (15)$$

其中，$\Delta\varphi = 2\pi(n_x - n_y)d/\lambda = 2\pi\Delta nd/\lambda$，这就是由于样品薄膜双折射导致的相位差. 如果样品对探测光的吸收是各向同性的，则 $k_x = k_y = k$，那么上式可简化为

$$I_T = I_0\sin^2(2\theta)\sin^2\frac{\Delta\varphi}{2}\exp(-\kappa d), \quad (16)$$

上式中 I_T，I_0，θ，κ 都可以直接测量，于是 Δn 或 $\Delta\varphi$ 之值便可求得.

在实际测量中，为了使测量信号较大，一般取 $\theta = 45°$. 这样 $I = I_0\exp(-\kappa d)$ 就为样品未经泵浦光作用前探测光透过样品后的光强. 若探测光波长处于样品吸收带之外，那么 $\kappa = 0$，则 $I = I_0$. 这种情况下，检测到的光信号强度可表示为

$$I_T = I_0\sin^2(\pi\Delta nd/\lambda), \quad (17)$$

继而光致双折射值 Δn 为

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d}\arcsin\sqrt{I_T/I_0}. \quad (18)$$

这是测量偶氮材料光致双折射时常采用的一种便捷有效的方式，仅通过测量 I_T 和 I_0，便可方便地求得光致双折射值 Δn.

3　偶氮聚合物的光致各向异性

实验中我们采用的是一种偶氮聚合物，聚合物薄膜是将 30 mg/ml 的聚合物溶液(溶剂为氯仿)旋涂在石英玻璃基底上而制成，旋涂速度为 2 000 rpm，旋涂时间为 20 s. 薄膜厚度约为 300 nm，通过台阶仪测得. 样品薄膜的紫外 - 可见吸收光谱在图 2.

光致二向色性表现为样品对探测光不同偏振态的吸收不一样. 在本实验中，偶氮离子液晶聚合物表现出很强的二向色性. 我们采用 488 nm 的氩离子激光器作为泵浦光源，用焦距为 30 cm 透镜将整个光束扩展到直径为 15 mm 大小的光斑，以确保整个样品薄膜都可以被照射到. 实验中采用的泵浦光强为 160 mW/cm^2，泵浦时间为 20 min. 图 3 是样品在泵浦后的各向异性曲线，样品表现出明显各向异性吸收. 在垂直于泵浦光偏振态的方向上，样品的吸收明显增强，相反，在平行于泵浦光偏振态的方向上，样品的吸收明显减小，这表明泵浦之后有相当数量的聚合物分子在垂直于泵浦光偏振态的方向取向了. 利用公式(18)，样品的光致二向色性的大小可以计算为 0.53. 对于厚度为 300 nm 的薄膜来说，这个二向色性的值比之前报道的很多材料都大[16].

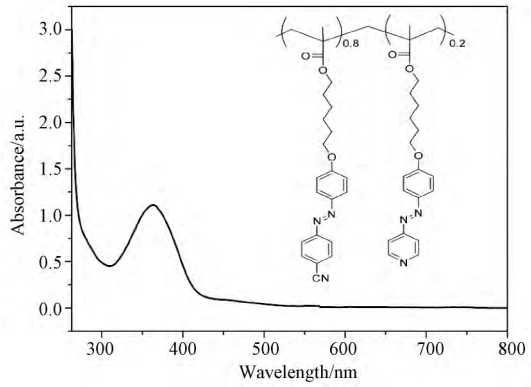


图 2　偶氮聚合物薄膜紫外可见吸收光谱. 插图是聚合物的分子结构

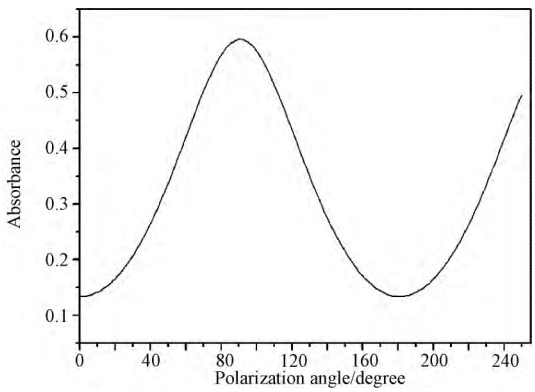


图 3　偶氮聚合物在泵浦后的偏振吸收光谱. 泵浦光波长: 488 nm，泵浦时间: 20 min

图 4 是偶氮样品在不同光强的泵浦光作用下的实时双折射信号，开启与关闭泵浦光的时刻已经用箭头标出. 从图中可以看出，当泵浦光开启时，光致双折射信号迅速建立，在 10 s 内达到了 50%，在 100 s内达到了 90% 的饱和. 达到一定的饱和值后，信号上升变得缓慢. 整个双折射的建立过程与泵浦光强直接相关，我们可以看到，当泵浦光强小于

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

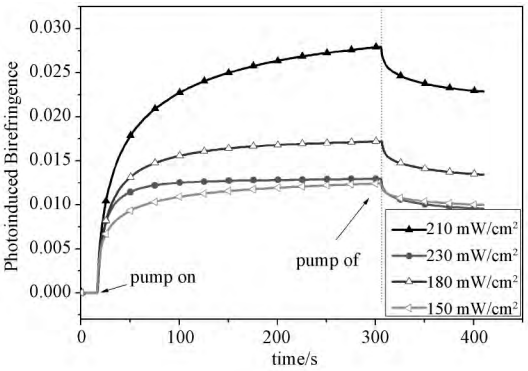


图4 偶氮样品薄膜在不同泵浦光强作用下的双折射实时曲线

200 mW/cm² 时,双折射的饱和值随着光强的增加而逐渐增大. 这是因为更高的泵浦能量会产生更高浓度的顺式分子,从而产生更高的顺反异构速度,这样就导致了更高的双折射饱和值. 当泵浦光强超过 200 mW/cm² 时,双折射的饱和值开始下降,这是因为过高的泵浦能量会引起热效应,分子的无规则运动增强,与偶氮分子的光致取向运动发生竞争,扰乱了一部分已经取向的分子,导致最终双折射饱和值的降低. 有部分偶氮液晶材料,在分子取向后,关闭泵浦光,分子还会继续自发的进行取向,增大已有的双折射值,这主要是由于材料的液晶自组织效应引起的[17]. 在光存储应用中,为了最大限度的利用材料的各向异性,可以选择合适的泵浦光强和泵浦作用时间,本实验中最佳泵浦光强为 200 mW/cm²,关闭泵浦光之前获得的最大双折射饱和值为 $\Delta n = 3 \times 10^{-2}$.

4 结 论

本文研究了一种偶氮聚合物材料的各向异性特性. 实验结果表明,在泵浦光作用下,样品薄膜的面内有序度可以达到 0.53,而光致双折射在室温下可以达到 10^{-2} 量级. 泵浦光强对样品的各向异性有较大影响,特别是光致双折射,泵浦光强过高引起的热效应可以破坏已有的分子排序,导致双折射信号的降低. 在存储应用中,为了最大限度的利用材料的各向异性,可以选择合适的泵浦光强和泵浦作用时间.

参 考 文 献

[1] Blume H,Bader T,Luty F. Bi-directional holographic information storage based on the optical reorientation of F_A centers in KCl:Na [J]. Optics Communications,1974,12(2):147 - 151.

[2] Nikolova L,Todorov T,Stefanova P. Polarization sensibility of the photodichroic holographic recording [J]. Optics Communications,1978,24(1):44 - 46.

[3] Tick P A,Nolan D A. Polarization effects in stretched copper cadmium chloride photochromic glasses [J]. Journal of Non-Crystalline Solids,1979,33(3):383 - 390.

[4] Jonathan J M C,May M. Anisotropy induced in a silver-silver chloride emulsion by two coherent and perpendicular light vibrations [J]. Optics Communications,1979,29(1):7 - 12.

[5] Lefin P,Fiorini C,Nunzi J M. Anisotropy of the photoinduced translation diffusion of azo-dyes [J]. Optical Materials,1998,9(1 - 4):323 - 328.

[6] Armstrong J A,Bloembergen N,Ducuing J,et al. Interactions between light waves in a nonlinear dielectric [J]. Phys Rev,1962,127(6):1918.

[7] Bloembergen N,ShenY R. Quantum-theoretical comparison of nonlinear susceptibilities in parametric media,lasers,and Raman lasers [J]. Phys Rev,1964,133(1A):A37.

[8] Ducuing J,Bloembergen N. Statistical fluctuations in nonlinear optical processes [J]. Phys Rev,1964,133(6A):A1493.

[9] Kojima Y,Matsuoka T,Takahashi H,et al. Optical limiting property of polystyrene-bound C_{60} [J]. Macromolecules,1995,28(26):8868 - 8869.

[10] Buffeteau T,Lagugné Labarthet F,Pézolet M,et al. Photoinducedorientation of azobenzene chromophores in amorphous polymers as studied by real-time visible and FTIR spectroscopies [J]. Macromolecules,1998,31(21):7312 - 7320.

[11] Buffeteau T,Lagugné Labarthet F,Pézolet M,et al. Dynamics of photoinduced orientation of nonpolar azobenzene groups in polymer films. Characterization of the cis isomers by visible and FTIR spectroscopies [J]. Macromolecules,2001,34(21):7514 - 7521.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[12] Ikeda T, Tsutsumi O. Optical switching and image storage by means of azobenzene liquid-crystal films [J]. Science, 1995, 268(5219): 1873 - 1875.

[13] Ono H, Takahashi F, Emoto A, et al. Polarization holograms in azo dye-doped polymer dissolved liquid crystal composites [J]. Journal of Applied Physics, 2005, 97(5): 053508.

[14] Lee K M, Smith M L, Koerner H, et al. Photodriven, flexural - torsional oscillation of glassy azobenzene liquid crystal polymer networks [J]. Advanced Functional Materials, 2011, 21(15): 2913 - 2918.

[15] Fukumoto H, Nagano S, Kawatsuki N, et al. Photo-alignment behavior of mesoporous silica thin films synthesized on a photo-cross-linkable polymer film [J]. Chemistry of materials, 2006, 18(5): 1226 - 1234.

[16] Uchida E, Kawatsuki N. Photoinduced optical anisotropy and reorientation in copolymers containing 4-methoxyazobenzene side groups and methyl methacrylate units using linearly polarized 633 nm light [J]. Polymer, 2006, 47(7): 2322 - 2329.

[17] Pan X, Wang C S, Zhang X Q. Inverse relaxation of photoinduced birefringence in a liquid-crystalline azobenzene side-chain polymer [J]. Chin Phys Lett, 2008, 25(9): 3227 - 3230.

Photoinduced Anisotropy in an Azobenzene-Containing Polymer

Zhao Fuli

(Department of Mathematics and Physics, Shanghai Dianji University, Shanghai 201306)

Abstract

The photoinduced anisotropy of an azobenzene-containing polymer is investigated. The polymer possesses large photoinduced dichroism and birefringence (10^{-2}). Stable value of the in-planeorder parameter of 0.53 has been achieved in this materialat room temperature. As the pump intensity increases, the saturation value of the birefringence reaches a maximum during the irradiation period. Over the optimal pump intensity, the thermal effect caused by the high intensity of the pump light can destroy the existing molecular ordering, which leads to the decrease of the birefringence signal. In storage applications, in order to maximize the use of material anisotropy, we should select the appropriate pumpintensity and pump time.

Key words: photoinduced birefringence, photoinduced anisotropy, dichroism.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net