

偶氮液晶聚合物中的非线性光致双折射^{*}

梁忠诚^{1,2)} 明海¹⁾ 王沛¹⁾ 章江英¹⁾ 龙云泽¹⁾ 夏勇¹⁾ 谢建平¹⁾ 张其锦¹⁾

¹⁾中国科学技术大学物理系,合肥 230026)

²⁾南京师范大学物理系,南京 210097)

(2001 年 6 月 2 日收到,2001 年 7 月 10 日收到修改稿)

介绍了在偶氮液晶聚合物薄膜 P-CN 中发现的非线性光致双折射现象,给出了非线性光致双折射实验的具体结果.采用 Z-扫描技术验证了光致双折射的非线性过程本质,测量了 P-CN 介质薄膜的非线性吸收系数.讨论了光致双折射涉及的异构化微观机理,并在此基础上提出了非线性光-光异构化实现光致双折射的方法.

关键词:液晶聚合物,光致双折射,光致异构化

PACC:7820F

1 引 言

近十年来,偶氮液晶聚合物以其独特的光学性质而在光子学领域中得到越来越多的重视和应用^[1-3].偶氮化合物的分子结构是在两个芳环之间以 N=N 双键连接为特征,在光和热的作用下,偶氮化合物能产生在顺式(cis)和反式(trans)之间的异构化反应,它既有光色效应又有光致双折射效应.通过采用不同波长 λ_1 和 λ_2 ($\lambda_2 > \lambda_1$) 的光束对偶氮基团进行照射,可以使其可逆地在 cis 和 trans 两个异构体间进行转变,从而导致吸收特性的变化(光色效应).由于偶氮基团的 cis 构型呈香蕉状弯曲,轴径比较小,不能作为介晶基元,而 trans 是轴径比较大的棒状基团,可以作为介晶基元,通过基团的 trans-cis-trans 的异构化循环过程可以使介质产生从玻璃态到液晶态的转变(光致双折射效应).偶氮基团的这些特性,使得通过光照就可以实现信息的储存和擦除.由于 cis 基团没有 trans 基团稳定,在室温下会自发进行热异构化,从 cis 返回 trans 构型,热异构化时间常量为 10s 量级,故光色效应的寿命很短.而光致双折射可以因分子间的相互作用而保持数十年,因此通常利用偶氮化合物的光致双折射效应进行信息存储^[4-6].

迄今为止,在偶氮化合物中激发光致双折射的方法仍局限于线性光学过程,其选择激发光源波长位于材料的线性吸收带内.前不久,我们在偶氮液晶聚合物薄膜中发现了非线性光致双折射现象^[7],实验所用的激光波长位于材料的线性吸收带之外.本文介绍了非线性光致双折射实验的具体结果,验证了光致双折射的非线性过程本质,讨论了光致双折射涉及的异构化微观机理,并在此基础上提出了非线性光-光异构化实现光致双折射的方法.由于非线性过程具有时空分辨率高的优点,非线性光致双折射现象和方法可望在光信息领域获得实际应用.

2 实 验

实验所用材料为偶氮苯聚合物 poly[2-(4-(4-cyanophenyl)diazanyl phenyloxy)ethoxyl methacrylate],简称 P-CN. P-CN 是一种侧链型液晶聚合物,在 110 至 166℃ 之间呈现向列相.制备样品时,首先将 P-CN 溶于四氢呋喃(THF)配成 1% 浓度的溶液,然后滴在清洁的玻璃基片上,自然干燥后形成厚度约为 1 μ m 的固体薄膜样片.图 1 是 P-CN 的四氢呋喃(THF)溶液样品的紫外-可见吸收光谱.由于有足够的自由体积,溶液中偶氮苯侧链基团绝大部分处于 trans 构型,因此溶液吸收谱主要反映 trans 基团的吸收特征,其吸收峰值位于 255 和 360nm.

光致双折射的实验描述如下:采用 Nd:YVO₄ 激

^{*} 国家重点基础研究发展规划项目(批准号:G19990330)资助的课题.

[†] 通讯地址.

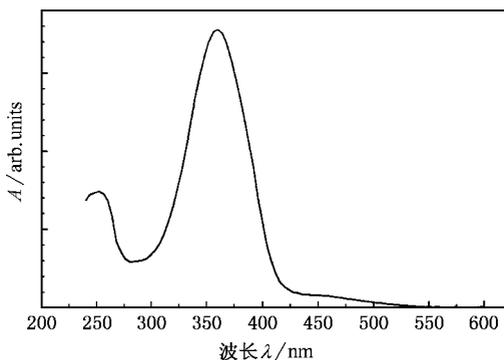


图1 P-CN 的紫外可见吸收谱

光器两倍频 532nm 连续光输出作为抽运光源,通过一起偏振片后垂直照射于薄膜样品.样品被置于起偏振片与检偏振片之间.探测光源为半导体激光器,波长为 650nm 远离聚合物样品的吸收带.探测光通过置于正交偏振片之间的样品后由功率计检测并送微机记录.实验在 20℃ 室温中进行,远在 P-CN 薄膜样品的玻璃化相变温度 $T_g = 110^\circ\text{C}$ 以下.

当抽运光强度足够大时,可以观察到聚合物薄膜产生明显的双折射.图 2 给出探测光透过率随抽运光照射时间变化的实验曲线,抽运光功率分别为 2—6mW 均匀照射于面积为 $A = 0.314\text{cm}^2$ 的样品区域上.抽运光功率小于 2mW 时,探测光几乎不随时间改变.当抽运光功率大于 3mW 时,透射率随时间迅速增大并趋于渐近值.产生双折射的光强度阈值小于 $3\text{mW}/A (\sim 9.55\text{mW}/\text{cm}^2)$.

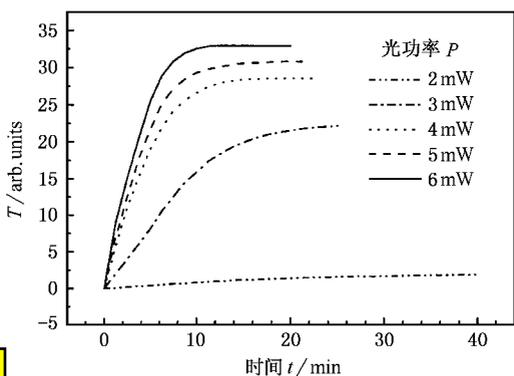
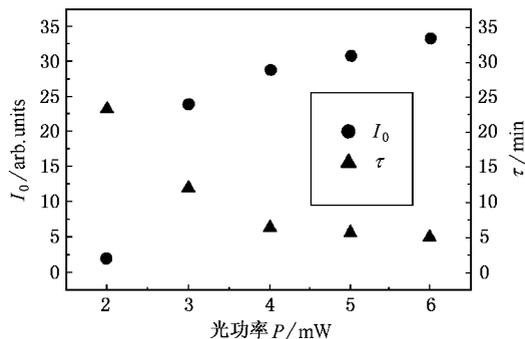
图2 不同激发光功率下探测光透过率 T 随时间 t 变化情况

图 2 中的透射率随时间的变化可以用双曲正切函数 $I(t) = I_0 \tanh(t/\tau)$ 很好地拟合,其中 I_0 为探测光渐近值, τ 为光致双折射的时间常量.图 3 给出了不同抽运光功率下 I_0 和 τ 的值,可见渐近值随光强

增加而加大,而时间常量则随光强增大而减小.

图3 透射光渐近值 I_0 和时间常量 τ 随激发光功率 P 的变化关系

将抽运光照射后的薄膜样品放在偏光显微镜下,当旋转样品台时,观察到闪图现象.记录正交偏振观察时透射率随样品台转角 φ 的变化,发现透射率正比于 $\sin^2 2\varphi$,表明偶氮苯基团排列在平行于薄膜表面的平面内.薄膜中的光致双折射显现出良好的时间稳定性.样品被置于室温和室内自然环境中近一年,至今未见双折射现象的衰减.

为了验证 P-CN 光致双折射过程的非线性本质,我们采用 Z -扫描技术测量了薄膜的非线性吸收系数. Z -扫描的实验装置与 Sheik-Bahae^[8] 最早描述的类型,激光束由一焦距为 $f = 11\text{cm}$ 的凸透镜聚焦于 $z = 0$ 处,薄膜样品可沿光束方向从焦点的一侧向另一侧移动,测量光束通过样品后的透过率随样品位置的变化可得 Z -扫描曲线.实验所用激发光源为小型 Nd:YVO₄ 固体倍频激光器,工作波长为 532nm,光束平均功率为 41mW,焦点光强为 $I_c = 2120\text{W}/\text{cm}^2$.图 4 给出了无孔 Z -扫描实验数据,在 $z = 0$ 处很深的凹陷显示了样品吸收依赖于光强的特性,说明在样品存在着显著的非线性光吸收.

理论上归一化无孔 Z -扫描透射率可以表示为

$$T(z) = \frac{\ln[1 + q_0(t)(1 + x^2)]}{q_0(t)(1 + x^2)} \quad \text{对于 } |q_0| < 1, \quad (1)$$

其中 $x = z/z_0$, $q_0(t) = \beta I_c(t) L_{\text{eff}}$, β 为非线性吸收系数, I_c 为激光束焦点处强度,

$$L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)]/\alpha_0$$

为薄膜有效厚度, α_0 为样品线性吸收系数, z_0 为光束的衍射长度, z 为样品位置.根据(1)式拟合的曲线同时示于图 4,结果所得非线性吸收系数为 $\beta = 40\text{cm}/\text{W}$. P-CN 如此大的非线性吸收系数

可以归因于偶氮苯基团的共轭结构和对 532nm 波长激光的二次谐波共振吸收.

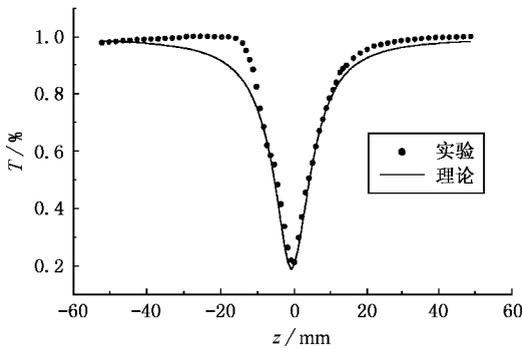
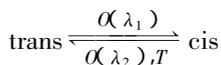


图4 开孔 z -扫描结果 实心圆点是实验数据,实线是理论曲线

3 讨 论

偶氮液晶光致双折射涉及的微观机理比较复杂,尽管目前为止还没有一个普遍接受的理论模型,但公认的是光致双折射起源于介晶基团垂直于入射光偏振方向的统计取向,其微观过程涉及偶氮基团的 *trans-cis-trans* 异构化循环,同时伴随着基团的新取向^[9].异构化循环过程可以表示如下:



在第一个异构化环节中, *trans* 异构体通过吸收短波长的光子(波长 λ_1 通常在紫外光区)异构化为 *cis* 形式.在第二个异构化环节中, *cis* 异构体可以吸收长波长光子(波长 λ_2 通常在可见光区)重新异构化为 *trans* 形式.由于 *cis* 没有 *trans* 稳定,第二个异构化环节也可以通过热异构化过程自发完成.在 *trans-cis-trans* 循环过程中, *trans* 介晶基团的方向会发生变化.由于 *trans* 基团具有偏振方向选择吸收性,其吸收概率与偏振方向和基团方向夹角的余弦平方成正比,因此在线偏振光作用下, *trans* 基团将不断调整方向,直至与激发光的偏振方向垂直,从而导致样品的宏观双折射.一般的线性光致双折射过程是选用波长 λ_1 附近的光源激发 *trans-cis* 异构化,然后通过热过程进行 *cis-trans* 异构化,从而完成一个 *trans-cis-trans* 循环.由于热异构化过程比光异构化过程慢几个量级,上述光-热循环的响应速度主要取决于 *cis-trans* 异构化时间,通常为数秒的量级.

在我们的实验中,光源波长不处于材料 *trans* 基

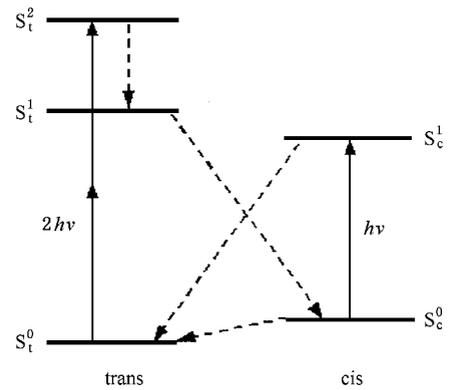


图5 P-CN非线性异构化过程示意图

团的线性吸收带之内,因此其光致双折射机理不同于上述光-热异构化循环过程. P-CN 溶液样品吸收谱(图1)给出其 *trans* 基团的线性吸收峰值波长为 255 和 360nm.由时间分辨吸收谱分析可知,弱推拉型含氟取代基的偶氮聚合物中 *cis* 基团的线性吸收峰值在 550nm 附近^[10,11].因此, P-CN 中光致异构化过程可以用图5所示的 Jablonsky 图加以详细说明.在第一个异构化环节中, *trans* 通过非线性光吸收异构化为 *cis* 构型,具体路径为 $S_t^0 \rightarrow S_t^2 \rightarrow S_t^1 \rightarrow S_c^0$, 其中 $S_t^0 \rightarrow S_t^2$ 为双光子吸收或激发态吸收跃迁过程, $S_t^2 \rightarrow S_t^1$ 是无辐射跃迁过程, $S_t^1 \rightarrow S_c^0$ 为化学异构过程.在第二个异构化环节中, *cis* 通过单光子吸收重新异构化为 *trans* 构型,具体路径为 $S_c^0 \rightarrow S_c^1 \rightarrow S_t^1$, 其中 $S_c^0 \rightarrow S_c^1$ 为单光子吸收激发跃迁, $S_c^1 \rightarrow S_t^1$ 为化学异构化过程.在上述循环过程中,两个异构化环节均有光激发参与,因此属于光-光异构化循环类型.在 *cis-trans* 环节中同时伴随着自发的 $S_c^0 \rightarrow S_t^0$ 热异构化,但与光异构化相比,热异构化速率要小 3 个量级左右,故光异构化的作用是主要的,热异构化的作用可以忽略.

在光-光异构化循环过程中,由于两个异构化环节都由光致激发,光-光循环的响应速度远大于光-热循环的响应速度.光-光异构化循环过程可以应用于实时全息和光学调制器^[12,13].由于 *trans* 和 *cis* 成分的吸收特性不同,在有关的研究报道中,激发光源均采用双波长,分别位于 *trans* 和 *cis* 的线性吸收峰附近.从实用观点看,这样做既不方便,也不经济.在本文介绍的实验中,由于在循环过程中引入了 *trans-cis* 非线性异构化环节,只用 532nm 的单一波长的光源即可实现光-光异构化循环.同时,因为材料的非线性吸收具有较高的空间分辨率,这种非线性光-光异构化循环过程可以应用于光数据记录,以降低成

本,提高存储密度.

上述分析可用于指导偶氮聚合物光存储材料的选择.如在弱推拉型或非推拉型偶氮聚合物材料中,trans 构型的吸收极大 λ_m 位于紫外区,可见光区无吸收,而 cis 构型的吸收带位于可见光区.可以通过选择光源波长 λ 位于 cis 的吸收带,同时 $\lambda/2$ 接近 λ_m .当波长为 λ 的弱光照射样品时介质中只有 cis 构型吸收光子,发生 cis-trans 异构化.由于缺少 trans-cis 环节,异构化循环过程不能完成.当光强足够大时,trans 基团可以通过双光子过程吸收光子,异构化为 cis,接着 cis 可以再通过光吸收返回 trans,从而完成一个异构化循环过程.这一方法也可推广应用于一般光色存储材料的筛选.

4 结 语

本文介绍了非线性光致双折射现象,给出了采

用 532nm 单一波长低功率光源在侧链型偶氮苯液晶聚合物 P-CN 中实现光致双折射的实验结果.采用 Z-扫描技术验证了光致双折射的非线性过程本质,测量了 P-CN 介质薄膜的非线性吸收系数高达 10cm/W 的量级.讨论了光致双折射涉及的异构化微观机理,异构化过程包含一个由非线性光吸收激发的 trans-cis 环节和一个由线性光吸收激发的 cis-trans 环节.在此基础上提出了非线性光-光异构化循环实现光致双折射的方法,并用于指导光色存储材料的筛选.由于非线性过程具有时空分辨率高的优点,非线性光致双折射现象和方法可望在光信息领域获得实际应用.

-
- [1] W. M. Gibbs, P. J. Shannon, S. T. Sun *et al.*, *Nature*, **351** (1991), 49.
- [2] T. Ikeda, O. Tsutsumi, *Science*, **268**(1995), 1873.
- [3] H. Bach, K. Anderle, T. Fuhrmann *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **100**(1996), 4135.
- [4] N. C. R. Holme, P. S. Ramanujam, S. Hvilsted, *Opt. Lett.*, **21**(1996), 902.
- [5] S. Xie, A. Natanuhn, P. Rechon, *Chem. Mater.*, **5**(1993), 403.
- [6] C. S. Wang, G. J. Chen, Y. M. Chen *et al.*, *Chin. Phys. Lett.*, **16**(1999), 665.
- [7] Z. C. Liang, H. Ming, J. Y. Zhang *et al.*, *Chin. J. Lasers*, **B9**(2000), 254.
- [8] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei *et al.*, *IEEE J. Quant. Electron.*, **26**(1990), 760.
- [9] T. G. Pederson, P. M. Johanson, *Phys. Rev. Lett.*, **79**(1997), 2470.
- [10] Y. L. Wu, Y. Demachi, O. Tsutsumi *et al.*, *Macromol.*, **31**(1998), 4457.
- [11] Th. Geue, A. Ziegler, J. Stumpe, *Macromol.*, **30**(1997), 5729.
- [12] P. F. Wu, L. Wang, J. R. Xu *et al.*, *Phys. Rev.*, **B57**(1998), 3874.
- [13] P. F. Wu, D. V. G. L. N. Rao, B. R. Kimball *et al.*, *Opt. Lett.*, **24**(1999), 841.

NONLINEARLY OPTICAL-INDUCED BIREFRINGENCE IN AZO LIQUID CRYSTAL POLYMERS*

LIANG ZHONG-CHENG^{1,2)} MING HAI¹⁾ WANG PEI¹⁾ ZHANG JIANG-YING¹⁾ LONG YUN-ZE¹⁾
XIA YONG¹⁾ XIE JIAN-PING¹⁾ ZHANG QI-JIN¹⁾

¹⁾*Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)*

²⁾*Department of Physics, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)*

(Received 2 June 2001 ; revised manuscript received 10 July 2001)

ABSTRACT

We introduce the experimental results of nonlinearly optical-induced birefringence in azo liquid crystal polymer P-CN. The nonlinear nature of the photochemical process in P-CN was verified by the use of *Z*-scan technique. Based on the analysis of the photo-isomerization mechanism, a nonlinearly optical method is proposed to induce the birefringence in azo liquid crystal polymers by optical-optical isomerization cycle.

Keywords : liquid crystal polymer, optical-induced birefringence, photo-isomerization

PACC : 7820F

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. G19990330).