光折变聚合物 PVK:5CB: C_{ω} 中生色团动态取向的研究*

袁保红 姜永远 孙秀冬 裴延波 王 健 周忠祥

(哈尔滨工业大学应用物理系 哈尔滨 150001) (2001年7月22日收到 2001年9月12日收到修改稿)

考虑到聚合物基体对生色团的取向的阻尼作用,以及外电场对生色团的极化作用,在已有的生色团气体取向 模型基础上,建立了非气体取向模型.并利用数值计算方法求解了这一非气体取向模型方程.讨论了外加电场、温 度对生色团取向的动态过程和稳态分布的影响,比较了两模型的计算结果.采用椭圆偏振法,测量了光折变聚合物 PVK:5CB:C₆₀中的生色团 5CB 在聚合物基体 PVK 中动态取向过程.给出了生色团的稳态和动态取向参量随外加电 场和温度的变化关系.理论与实验的比较,进一步证明了非气体取向模型的合理性.

关键词:光折变聚合物,生色团,取向模型 PACC:4240,4270G

1.引 言

在 20 世纪后 30 多年里,人们对光折变效应已 经有了相当深入的研究^[1-5]. 自从 1991 年 Ducharme 等6³在聚合物系统中首次发现了光折变效应以来, 人们对有机物聚合物光折变效应的研究无论在材料 方面还是光折变效应的机理方面都已经取得了巨大 的进展^[78].有机聚合物光折变机理研究包括两个方 面:1)空间电荷场的形成过程:2)所形成的空间电荷 场通过线性电光效应和双折射效应改变材料折射率 的过程,关于聚合物中空间电荷场的形成已经有了 比较详细的研究^[9-14]. 1994 年 Moerner 等^[15]为了解 释在具有低玻璃转变温度的光折变聚合物系统中的 过大的衍射效率 将前人关于电光聚合物的研究成 果运用到光折变聚合物中^{16,17]}提出了"取向增强效 应 '理论, 取向增强效应的基本思想是: 生色团小分 子的取向有序度在空间上被总电场(包括外加电场 和空间电荷场 调制 导致折射率改变量的空间上的 调制 从而增强了原有的由电光效应所产生的折射 率调制光栅,因此生色团的稳态取向程度将对光折 变光栅的稳态衍射效率有很大的影响,而生色团的

取向速率将对光折变光栅的动态响应时间有较大的 影响.所以研究生色团分子在光折变聚合物中的取 向问题成为一个重要课题.

2. 旋转扩散方程和非气体取向模型的 建立

通常用于描述生色团取向动态过程的方程称为 旋转扩散方程¹⁶¹根据连续性方程可得到

$$\frac{\partial \mathcal{O}(\Omega, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot J, \qquad (1)$$

式中 (Ω_{t}) 为在 t 时刻、立体角为 Ω 内生色团的 个数.如果令单位体积内生色团的总数为单位 1,这 样 (Ω_{t}) 就是在 t 时刻,立体角为 Ω 内找到生色 团概率.t 表示时间 ∇ 为劈型算子 J 表示生色团旋 转扩散流 $\nabla \cdot J$ 表示流的散度 ,负号表示 $G(\Omega_{t})$ 随时间的变化与流的散度的负值成正比关系.

当外界广义力存在时,根据广义 Fick 扩散第一 定律可知,生色团的旋转扩散流 J 可写为

$$J = D\left[-\nabla Q(\Omega, t) + \frac{Q(\Omega, t)}{k_{\rm B}T}F\right], \quad (2)$$

式中 D 为生色团旋转扩散系数 , $\nabla G(\Omega, t)$ 代表 $Q(\Omega, t)$ 随立体角变化的梯度 ,F 为外界广义力 , k_{R}

^{*} 国家自然科学基金(批准号 159878006)和哈尔滨工业大学校基金(批准号 991190-014)资助的课题.

[†]E-mail :optics@hope.hit.edu.cn

为玻耳茲曼常量,T为绝对温度.这样旋转扩散方程 可写为

$$\frac{\partial \mathcal{A}(\Omega, t)}{\partial t} = D\nabla \cdot \left[\nabla \mathcal{A}(\Omega, t) - \frac{\mathcal{A}(\Omega, t)}{k_{\rm B}T}F\right].$$
(3)

下面我们考虑如下一个模型:选择一个半径为 R 球 面,在没有外加电场施加到样品上时,由于生色团分 子此时是杂乱无序的排列,所以我们认为此时生色 团均匀的分布在这个球面上.当外加电场沿某个方 向施加到样品上时,在电场力、阻力的共同作用下, 生色团分子向此方向旋转,从而形成漂移流.这样就 导致此球面上生色团分子分布不均匀,从而在热扩 散机理产生扩散流.在这两种因素的共同作用下生 色团分子最终在此球面上达到一个稳定分布.在此 过程中生色团取向只与 θ 角有关(θ 为杆状生色团 分子的轴与外加电场方向间的夹角).因此选择球坐 标系处理问题是比较方便的.

由于取向分布函数只与 *θ* 角有关 ,所以根据坐标变换可知 ,在球坐标系下有

$$\nabla \cdot J = \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} (J\sin\theta), \qquad (4)$$

$$\nabla Q(\theta, t) = \frac{\partial}{\partial \theta} Q(\theta, t), \qquad (5)$$

这样可得到

$$\frac{\partial \mathcal{Q}(\theta, t)}{\partial t}$$
$$= D \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left\{ \sin\theta \left[\frac{\partial \mathcal{Q}(\theta, t)}{\partial \theta} - \frac{\mathcal{Q}(\theta, t)}{k_{\rm B}T} F \right] \right\}. (6)$$

下面我们先讨论上式中的广义力 *F* 的表达形式.以 往的文献^[16]通常采用气体取向扩散模型,即认为生 色团仅受外加电场的广义作用力(实际上是力矩的 量纲),从而有 $F = -\frac{\partial U}{\partial \theta}$.其中 *U* 为生色团分子在 外加电场中电势能,并且有 $U = -E\mu_0\cos\theta$.其中 *E* 为外加电场的电场强度, μ_0 为生色团分子的固有基 态偶极矩.事实上对于光折变聚合物而言,生色团分 子通常处于聚合物基体中,它们的取向要受到基体 对其所产生的广义阻力的作用(对于取向旋转应是 阻力矩的作用).我们认为这种广义阻力与外加电场 所产生的广义力成正比(即阻尼力矩正比于外加电 场对生色团分子所产生的力矩,这是通过多次试验 得到的结果).因此

$$F = f_{\mathbb{B}\mathcal{B}} + f_{\mathbb{B}\mathcal{D}}$$
$$= -\frac{\partial U}{\partial \theta} + f_{\mathbb{B}\mathcal{D}}$$

$$= - E\mu\sin\theta + k'E\mu\sin\theta$$
$$= - E\mu\sin\theta(1 - k'), \qquad (7)$$

式中 k'为广义阻力的比例系数,它随温度的增加而减小.需要说明的是 $f_{\mu\phi} = - E_{\mu}\sin\theta$ 为负值,所以阻力项前面取正号.

在此我们考虑偶极子的极化,认为 $\mu = \mu_0 + \chi E \cos\theta$,其中 χ 为一阶极化率系数,其国际制单位为 Fm².这样在外电场存在的情况下,偶极子的电势能为 $U = - E\mu_0 \cos\theta - \chi E^2 \cos^2\theta$.所以由外电场所产生的广义力为

 $f_{\text{电场}} = -\frac{\partial U}{\partial \theta} = -E\mu_0 \sin\theta - 2\chi E^2 \cos\theta \sin\theta.(8)$ 这样总的广义力可表示为

 $F = -\sin\theta (E\mu_0 + 2\chi E^2 \cos\theta) (1 - k'). \quad (9)$ $\Re \pm \exists (\lambda, 6) \exists (\theta) = D + k = 0 \quad \forall (\theta) = D \quad \forall (\theta) = 0 \quad \forall (\theta) \in (\theta) \in (\theta) \in ($

式中 $u = \frac{E\mu_0}{k_B T}$, $b = \frac{2\chi E^2}{k_B T}$. 将上式作 $x = \cos\theta$ 的变量 代换可得到

$$\frac{\partial Q(x,t)}{\partial t} = -D \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \left(x^2 - 1 \right) \left[\frac{\partial Q(x,t)}{\partial x} \right] - Q(x,t) \left(u + bx \left(1 - k' \right) \right] \right\},$$
(11)

即

$$\frac{\partial \mathcal{O}(x,t)}{D\partial t} = -(x^2 - 1)\frac{\partial^2 \mathcal{O}(x,t)}{\partial x^2} + [(x^2 - 1) + (x^2 - 1)] + (bx + u)(1 - k') - 2x]\frac{\partial \mathcal{O}(x,t)}{\partial x} + (1 - k')(3bx^2 + 2ux - b)]\mathcal{O}(x,t).$$
(12)

通过求解上式就可了解生色团在光折变聚合物基体 中的动态取向分布过程.只是上述方程不能解析求 解,只能对一些特殊情况采取近似求解或者进行数 值求解.

通常分布函数 *C*(*θ*,*t*)可分解为以勒让德多项 式为基函数的级数形式^{16]},即

$$O(\theta_{n}t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2n+1}{2} A_{n}(t) P_{n}(\cos\theta), \quad (13)$$

式中系数 $\frac{2n+1}{2}$ 为归一化系数 ,P_n($\cos\theta$)为第 n 阶

勒让德多项式, $A_n(t)$ 为展开系数,它是时间的函数.可以证明由生色团取向分布所造成材料呈现双 折射的大小与上式中的二阶系数 $A_n(t)$ 成正比^[17].

将(13)式代入(12)式 ,Sekkat 等^{16]}采用迭代近 似方法 ,忽略 $A_3(t)$ 及三阶以上的高阶系数 ,近似求 得了 b = k = 0时的 $A_2(t)$ 的解析表达式为

$$A_{2}(t) = A_{2}^{\infty} \left\{ 1 - \frac{\tau_{1}}{\tau_{1} - \tau_{2}} \exp(-t/\tau_{1}) - \left(1 - \frac{\tau_{1}}{\tau_{1} - \tau_{2}}\right) \exp(-t/\tau_{2}) \right\}, (14)$$

式中 $A_2^{\infty} = \frac{u^2}{15 + u^2}$, $\tau_{1,2} = [2D(2 \mp \sqrt{1 - u^2/5})]^{-1}$, D

为扩散系数.这种近似解析解的适用范围比较小,首 先它们要求 b = k' = 0 成立,即它们仅适用于气体取 向模型.其次,只有当外加电场较小时这两个近似解 才成立.

在光折变聚合物基体中生色团的取向显然不满 足条件 b = k' = 0,而且外加高电场也是很常见的, 因此我们选择数值计算方法,先求解分布函数 Q(x,t),然后再利用(13)式通过积分求得二阶系数 $A_2(t)$.事实上有

$$A_{2}(t) = \int_{-1}^{1} P_{2}(x) Q(x,t) dx = \langle P_{2}(x) \rangle ,$$
(15)

式中 < $P_x(x)$ > 表示 $P_x(x)$ 的统计平均.

3. 计算结果与讨论

首先我们具体讨论一下初始条件 :如前所述 ,考 虑一个半径为 *R* 球面 ,当没有外加电场存在时 ,生 色团分子均匀的分布在此球面上. 假设球面上的分 子的总数为单位 1 ,则在面元 ds = *R*d θ ·*R*sin θ d φ 上 存在分子的概率为 ds/4 π *R*². 由于分子取向过程仅 与 θ 角有关 ,所以我们对水平角 φ 在 0—2 π 内积 分 ,则有 ds = 2 π *R*²sin θ d θ . 这样球面上分子分布概 率函数 *F*(θ ,0)随 θ 角($0 \le \theta \le \pi$)变化关系式为 *F*(θ ,0)= $\frac{\sin\theta}{2}$ d θ ,则所对应的概率密度函数为 $Q(\theta,0) = \frac{\sin\theta}{2}$. 根据概率理论 ,不难求得以 $x(-1 \le x \le 1)$ 即 cos θ)为自变量时的概率密度函数为一个 均匀分布 即 $Q(x,0) = \frac{1}{2}$.

采用有限差分法可以不难实现上述算法.下面 分别给出取向分布函数 G(x,t)及其二阶展开系数 A₂(t)的计算结果并对它们进行讨论.

3.1. 取向分布函数 Q(x,t)

图 1 给出了分布函数 G(x,t)随 x 及时间 t 的 变化曲线图.计算所用各参量为(基本符合实际情况): $\mu_0 = 5$ Debye(1Debye = 3.336×10⁻³⁰ C·m),其他 参量均已在图 1 中标出.生色团分子的一阶极化率 系数取为 $\chi = 10^{-39}$ F·m²,图 1(a)和(b)分别对应外 加电场为 100 和 200V/ μ m,它们对应的参量 u 分别 为 0.4154 和 0.8307,对应的参量 b 分别为 0.0050 和 0.0199.从图 1 中可以看出,初始时刻分布函数随 x均匀分布,随着时间的增加分布函数的左侧部分逐 渐减小,而右侧部分相应的逐渐增大.并且当增加相



图 1 取向分布函数动态曲线(k = 0.3, T = 18°C, $\chi = 10^{-39}$ Fm²) (a)为 $E = 100V/\mu$ m (b)为 $E = 200V/\mu$ m

等的时间间隔(0.15s),在初始时刻,取向分布函数 变化比较剧烈.随着时间的增加,变化程度逐渐减 弱,并最终达到一个稳定的分布.这表明生色团分子 在外电场的作用下逐渐的向小 *θ* 角度方向(即电场 方向)靠拢,并达到稳态分布.可以发现每条曲线和 *x* 轴所围成区域的面积基本上都等于单位 1,其物 理意义是单位体积内生色团总数为一定值,这是符 合实际物理模型的要求的.比较两图可以发现,电场 的增加对分布函数的稳态和动态结果都有影响.

需要说明的是,其他参量对取向分布函数也有 影响.事实上从(12)式可以看出,扩散系数 D 只影 响分布函数的变化速率,并不影响最终的稳态分布 结果.计算表明参量 k 和 χ 对分布函数的影响远没 有电场对其影响大,但是对分布函数的微弱影响可 能导致对二阶展开系数 $A_2(t)$ 有一定的影响.下面 将讨论与 $A_2(t)$ 相关的问题.



图 2 不同电压和不同极化率 χ 下的 $A_2(t)$ 随时间的变化曲线

3.2. 外加电场对 A₂(t)的影响

只要知道了分布函数 *G*(*x*,*t*),就可以利用勒 让德多项式的正交性,计算出分布函数的各阶展开 系数.利用(15)式可计算出二阶展开系数 *A*₂(*t*).图 2 给出了 *A*₂(*t*)随时间变化的曲线图.图 2 中下面三 条曲线对应外加电场为 *E* = 100V/ μ m,上面三条曲 线对应外加电场为 *E* = 200V/ μ m.其他参量已示于 图 2 中.可以看出二阶展开系数 *A*₂(*t*)随时间的增 加单调增加,最终达到一个稳定值.随着生色团的一 阶极化率 *χ* 的增加,*A*₂(*t*)值也相应的增大.随着电 场的增高, *χ* 对 *A*₂(*t*)的影响也越来越明显,因此考 虑 *χ* 是必需的.

3.3. 温度对 A₂(t)的影响

为了研究温度对二阶展开系数 $A_2(t)$ 的影响, 我们在图 3 中给出了温度分别为 18,40,80°C时, $A_2(t)$ 随时间的变化曲线图.通常对于在金属基体 中扩散其他元素的扩散过程,扩散系数 D 是温度的 指数增加函数.对于生色团分子在聚合物基体中的 旋转扩散过程,其扩散系数随温度的函数形式比较 复杂,涉及到的影响因素也比较多.但由于此处温度 的变化幅度比较小,所以在计算中用线性函数做了 近似,即近似为 $D = \frac{273 + T}{273 + 40}$.阻尼系数 k'为温度的 减函数,但是扩散系数 D 只影响 $A_2(t)$ 的形成速率 (这一点可以从基本方程(12)中看出),而参量 k'不 仅影响 $A_2(t)$ 的动态过程,同时还对 $A_2(t)$ 的稳态值 有较大的影响.正是由于这一原因,我们对扩散系数 D 随温度变化的函数形式的简化对 $A_2(t)$ 的稳态结 果并无影响.另外,由于我们无法精确知道阻尼系数 k'及其随温度变化的函数关系,所以为了计算的需 要,只能根据实际情况人为地取一些参量,具体取值 已在图 3 中给出.



图 3 不同温度下, $A_2(t)$ 随外加电场变化的关系曲线($E = 100V/\mu m, \chi = 10^{-39} \text{ Fm}^2$)

当温度分别取 18 A0 ,80 °C时,对应阻尼系数 k 分别取为 0.30 0.20 0.05.从图 3 中可以发现,随温 度的升高, $A_2(t)$ 的稳态值也在增高.此外,通过曲 线拟合可以证明 $A_2(t)$ 的响应速率也在随温度的升 高而增大.图 4 给出了三个温度下的二阶展开系数 的稳态值 $A_2^{sr}(t)$ 随外加电场 E 的关系图.可以看 到,二阶展开系数的稳态值随着温度的升高而增大, 尤其在高电场下更明显,这与后面的实验结果相符 合.但是由解析解(14)式给出的二阶展开系数的稳 态值 $A_2^{sr}(t)$ 却是温度的减函数(见图 5),这与实验 结果是矛盾的.这也正体现了气体取向模型的局限 性,也正是这一点促使我们对基本模型进行了修正.

3.4. 数值解与近似解析解的比较

因为近似解(14)式是针对气体扩散模型,即b = k' = 0的情况,所以我们首先也令b = k' = 0,数值



图 4 不同温度下 ,A2(t)的稳态值随外加电场变化的关系曲线



图 5 近似解析解所给出的 A₂(t)的稳定值随温度的变化曲线 (E = 100V/µm)

计算结果在图 (a)中用实线绘出,同时用虚线给出 (14)式的计算结果.可以发现,当参量 u 取值较大 时,解析解与数值解有较大的差别,而 u 取较小值 时,两者之间几乎没有差别.这说明对于气体模型而 言,外加电场 E 或生色团固有偶极矩 μ_0 较小时,解 析解近似得很合理,但是当外加电场 E 或生色团固 有偶极矩 μ_0 较大时(14)式就不再适用.另外,还可 发现解析解相对数值解所得结果都偏大,这主要应 归因于在求解解析解时忽略了如 $A_3(t),A_4(t)$ 等高 阶展开系数项.

对于非气体扩散模型, $(\gtrsim \chi = 10^{-39} \text{ F} \cdot \text{m}^2)$ 即 $b \neq 0$), k' = 0.2 ($T = 40^{\circ}$), 计算结果示于图 (b).比较图 (a)与(b)可发现,对于非气体扩散模型,两种方法所得结果的偏差明显大于由气体扩散模型所得结果.可以推断,如果阻尼系数 k'进一步增大,即温度进一步降低,或生色团分子的极化系数 χ 进一步增大,两种方法所得结果的偏差将进一步增大.



图 6 近似解析解(---)与数值解(----)所给出的 $A_2(t)$ 随时 间变化曲线图的比较 (a)为 $D = 1s^{-1}$ (b)为 $D = 1s^{-1}$, $\chi = 10^{-39}$ Fm², k = 0.2





4.实验

生色团的动态取向过程可以利用所谓的动态椭 偏技术从实验上进行间接观察^[18,19].图 7 给出了实 验光路图.一束 He-Ne 激光束,波长为 $\lambda = 632.8$ nm, 光强为 I = 47mW·cm⁻²,通过一个起偏器,使得光束 的偏振方向为竖直方向.起偏器后放置一个半波片, 通过旋转此半波片使得光束的偏振方向与竖直方向 呈 45°夹角.同样,令样品的法线方向与光束的入射 方向呈 45°夹角.样品的后面放置一个四分之一波 片,作为 π/2 相移偏置器.一个检偏器置于四分之一 波片之后,其偏振方向与样品前光束的偏振方向垂 直.探测器置于检偏器之后.可以证明^{16,18]},对于此 光路图可以通过透射光强的变化间接的反映出生色 团动态取向过程.

采用聚乙烯咔唑 PVK) 液晶 5CB , C_{ω} 三种成分的光折变复合物样品 即 PVK:5CB: C_{ω} .其中作为生 色团的 5CB 的重量比含量约为 40wt% ,作为敏化剂 的 C_{ω} 的重量比含量约为 0.2wt% .样品厚度大约为 100 μ m ,其玻璃转化温度大约为 45 $\mathbb{C}^{[20]}$.



图 8 不同外加电场时 透射光强随时间变化的关系曲线 I₀ = 47mW/cm²) (a)为 T = 18℃ (b)为 T = 40℃

图 & a)和(b)分别给出了温度为 18 和 40℃时 透射光强随时间变化曲线图.从图 & a)和(b)中可 以看出,在初始时刻,即 t=0时,突然加上一个外电 场,透射光强开始上升,并最终达到一个稳定值.当 透射光强开始迅速衰减,并最终恢复到零.光强随电场 的这一变化过程反映了生色团分子 5CB 在聚合物 基体聚乙烯咔唑中的取向和松弛过程.



图 9 不同温度下 稳态透射光强随外加电场变化的关系曲线

实验中,电压从2000V一直增加到9000V.可以 明显地看出随外加电压的增加透射光强的稳态值也 在增加.图9给出了不同温度下透射光强的稳态值 随外加电压的关系图.可以发现两者之间存在非线性的递增关系.并且随着温度的升高 稳态值不断上升.我们采用下式对图 8 中的曲线进行数值拟合可得到取向响应时间常量 τ_1 和 τ_2 :

$$A_{2}(t) = A_{2}^{\infty} [1 - P_{1} \exp(-t/\tau_{1}) - (1 - P_{1}) \exp(-t/\tau_{2})]. \quad (16)$$

图 10 给出了利用上式所拟合出的响应时间常量 τ_1 和 τ_2 .可以看出两个的响应时间常量都随外加电压 的增加而减小.其中 τ_2 随外加电场的衰减速率比 τ_1 随外加电压的衰减速率要小一些.



图 10 透射光强动态响应时间常量随外加电场变化的关系曲线

为了与理论结果进行比较,一方面利用数值计 算方法,我们先计算出 $A_2(t)$ 随时间的变化曲线,然 后利用(16)式拟合这些曲线,从而得到理论计算的 响应时间 τ_1 和 τ_2 .另一方面,根据(14)式可以求得 由近似解析解所给出的响应时间 τ_1 和 τ_2 .图11和 图 12 分别给出了两种方法所得到的结果.从图11 可以看出随着外加电场的增大, τ_1 减小.而 τ_2 起初 略微增大,随后几乎保持一个恒定值.与实验结果图 10 比较可以发现, τ_1 随电场变化规律与实验结果相 符合 ,而 τ₂ 随电场的变化规律与实验结果存在差 异.比较图 12 与实验结果图 10 可以发现 ,对于解析 解而言 τ₁ 随电场变化规律与实验结果相矛盾 ,而 τ₂ 随电场的变化规律在一定程度上与实验结果相 符合.对与修正后的模型而言 ,虽然 τ₂ 随外加电场 的变化规律与实验有一定的误差 ,但是相对气体模 型而言 ,修正后的模型与实验结果更符合.另外 ,对 于两种方法而言 ,两个响应时间常量都随温度的增 加而减小 这一结果是容易理解的.



图 11 利用数值求解方法所得到 $A_2(t)$ 的响应时间常量随外加电场的变化曲线 (a)为 $\tau_1(b)$ 为 τ_2



图 12 解析解方法所给出的 $A_2(t)$ 的响应时间常量随外加电场的变化曲线 (a)为 τ_1 (b)为 τ_2

为了得到扩散系数和阻尼系数的具体值,我们 用改进的旋转扩散方程的数值解来拟合实验曲线 (每个温度下选择7000和5000V两个电压),可得出 每个温度下的参量值.结果如下:

 $T = 17^{\circ}$ C, D = 0.17, k' = 0.92; $T = 37^{\circ}$ C, D = 0.3, k' = 0.90.

可见, D 随温度的增高而增大, k' 随温度的增高 而减小. 它们的变化规律和 D 值的大小与我们所预 想的一致. k'比我们预想的要大许多.这说明聚合物中生色团受到的阻尼力是很大的.

5.结 论

考虑到聚合物基体对生色团的取向的阻尼作用,以及外电场对生色团的极化作用,我们建立了生 色团取向的非气体取向模型.数值计算结果表明,聚 合物基体对生色团取向的阻尼作用必须考虑.在高 的外加电场下,电场对生色团分子的极化作用必须 考虑.温度和外加电场的越高,生色团的稳态取向有 序度也越高.生色团取向两个响应时间常量随温度 而减小,但是随外加电场的升高,其中一个减小,另 一个稍有增加.利用椭圆偏振法,测量了光折变聚合 物 PVK:5CB:C₆₀中生色团 5CB 在外加电场的作用下 的动态取向过程.结果发现生色团取向的稳态结果 A2(t)不仅为外加电场的非线性递增函数,同时还 随温度的升高而增大.这一结果是气体取向模型无 法解释的.另一方面,生色团取向的两个响应时间常 量都随外电场的增加而减小,但是其衰减速率是不 同.理论与实验结果的比较进一步证明了我们对模 型所进行的修正具有一定的合理性.

- [1] Ashkin A, Boyd G D and Dziedzik J M 1966 Appl. Phys. Lett. 9 72
- [2] Günter P 1982 Phys. Rep. 93 199
- [3] Guo R, Liu S M, Ling Z F and Zhang G Y 1997 Acta Phys. Sin.
 46 1681 (in Chinese) [郭 儒、刘思敏、凌振芳、张光寅 1997 物理学报 46 1681]
- [4] Liu Y W, Liu L R, Guo Y C and Zhou C H 2000 Acta Phys. Sin.
 49 880 (in Chinese] 刘友文、刘立人、郭迎春、周常河 2000 物 理学报 49 880]
- [5] Feng Y W, Zhou Z X, Jiang Y Y, Sun X D and Xu K B 1998 Acta Phys. Sin. 47 598 (in Chinese] 冯玉文、周忠祥、姜永远、孙秀 冬、许克彬 1998 物理学报 47 598]
- [6] Ducharme S , Scott J C and Twieg R J 1991 Phys. Rev. Lett. 66 1846
- [7] Meerholz K , Volodin B L and Sandalphon 1994 Nature 371 497
- [8] Moerner W E and Silence S M 1994 Chem. Rev. 94 127

- [9] Schildkraut J S and Buettner A V 1992 J. Appl. Phys. 72 1888
- [10] Schildkraut J S and Cui Y 1992 J. Appl. Phys. 72 5055
- [11] Yuan B H , Sun X D and Hou C F 2000 J. Appl. Phys. 88 5562
- [12] Yuan B H , Sun X D and Jiang Y Y 2001 J. Mod. Opt. 48 1161
- [13] Yuan B H , Sun X D and Hou C F 2001 J. Appl. Phys. 89 5881
- [14] Herlocker J A, Ferrio K B and Hendrickx E 1999 Appl. Phys. Lett. 74 2253
- [15] Moerner W E , Silence S M and Hache F 1994 J. Opt. Soc. Am. B 11 320
- [16] Sekkat Z , Knoll W and Bunsenges B 1994 Phys. Chem. 98 1231
- [17] Wu J W 1991 J. Opt. Soc. Am. B 8 142
- [18] Sanddalphon, Kippelen B and Meerholz K 1998 Appl. Opt. 35 2346
- [19] Shi W, Fang CS and Pan W Q 2000 Acta Phys. Sin. 49 266 (in Chinese)[史 伟、房昌水、潘奇伟 2000 物理学报 49 266]
- [20] Zhang J and Singer K D 1998 Appl. Phys. Lett. 72 2948

Study of chromophore orientation dynamics in photorefractive polymer PVK:5CB:C₆₀ *

Yuan Bao-Hong Jiang Yong-Yuan Sun Xiu-Dong Pei Yan-Bo Wang Jian Zhou Zhong-Xiang

(Department of Applied Physics , Harbin Institute of Technology , Harbin 150001 , China)

(Received 22 July 2001; revised manuscript received 12 September 2001)

Abstract

Based on the gas-model , a non-gas-model for the reorientation of chromophores in photorefractive polymers was established by considering the effect of polymer on the reorientation of chromophores and the effect of applied electric field on the chromophores. A numerical method was used to solve the model equation. The influences of the applied electric field and temperature on the dynamic and steady-state reorientation of chromophores were discussed according to the computation results. Also , the results given by non-gas-model are compared with those by gas-model. Using the transient ellipsometry techniques , we studied the dynamic orientation behaviour of chromophores 4 A '-n-pentylcyanobiphenyl (5CB) in the photorefractive composite consisting of the polymer (N-vinylcarbazole) (PVK) doped with 5CB and C₆₀. The dependencies of the orientation parameters on the applied electric field and temperature are measured. Comparisons between the theoretical and the experimental results showed that the non-gas-model is reasonable.

Keywords : photorefractive polymers , chromophore , reorientation model PACC : 4240 , 4270G

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69878006), and by the Foundation of Harbin Institute of Technology, China (Grant No.991190-014).