

基于丙烯酸酯的全息聚合物分散液晶光栅 的动力学理论研究*

郑致刚¹⁾²⁾ 马 骥¹⁾²⁾ 宋 静¹⁾²⁾ 刘永刚¹⁾ 胡立发¹⁾ 宣 丽¹⁾

1) 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 应用光学国家重点实验室, 长春 130033)

2) 中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2005 年 11 月 25 日收到 2006 年 2 月 20 日收到修改稿)

采用一维无限长模型分析法对全息聚合物分散液晶(HPDLC)做了动力学方面的研究,给出了相关的扩散动力学方程和聚合动力学方程,并与折射率调制度 Δn 相结合获得了光栅衍射效率的表达式,对 HPDLC 光栅性能的改变提供了理论上的指导.

关键词:全息聚合物分散液晶,扩散动力学,衍射效率

PACC: 0520D, 4240E

1. 引 言

全息聚合物分散液晶(holographic polymer dispersed liquid crystal, HPDLC)光栅是一种新型功能型光学器件,由于其衍射效率具有电场调谐性,被广泛应用于反射式平板显示^[1]、变焦透镜^[2]、光学数据存储^[3]以及光通讯^[4]等诸多领域. HPDLC 是由向列相液晶、光敏单体的混合物在激光干涉场中定域光聚合形成的^[5,6]. 在干涉场的亮条纹区域,单体发生自由基光聚合使该区域单体的浓度减小,浓度梯度的变化导致暗条纹处的单体向亮条纹扩散,同时液晶反方向扩散到暗条纹区域,形成富聚合物层与富液晶层周期排列的 HPDLC 光栅.

在光聚合过程中,由于制备条件或使用材料的不同,导致材料的分子动力学行为不同,从而较大地影响了光栅的衍射效率和驱动电压^[7,8]. 为了得到 HPDLC 良好的光电特性,其形成过程中的动力学研究就显得尤为重要. 目前,有关这方面的报道很多,例如, Bowley 和 Crawford 在研究材料官能度对光栅表面形貌的影响时给出了 HPDLC 的唯象浓度扩散方程^[9]; Sutherland 等人将扩散模型细化,从理论上得到了与实验较为符合的动力学方程^[10]. 本文在前人工作的基础上,建立了 HPDLC 的光引发、光聚合、

分子扩散过程的动力学模型,给出了实时的单体分子和液晶分子的浓度扩散方程以及聚合物的聚合方程,并将扩散方程与衍射效率表达式相结合,从理论上探讨了提高 HPDLC 光栅衍射效率的有效途径.

2. 理论模拟与实验

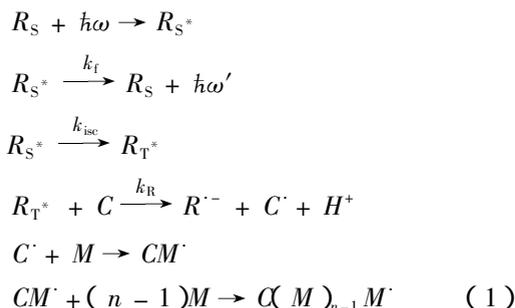
HPDLC 的材料体系一般由丙烯酸类单体和向列相液晶的混合物组成,同时添加了少量的光引发剂和共引发剂,有时还添加一定的交联剂. 在相干激光的照射下发生相分离过程. 这一过程主要包含了单体的光聚合、单体分子与液晶分子的扩散两个动力学行为.

2.1. 自由基引发光聚合过程

在激光作用下,光引发剂吸收光子能量从基态跃迁至单重激发态. 单重激发态上的粒子处于不稳定状态,可能通过荧光发射跃迁到基态或从单重激发态跃迁至三重激发态^[11]. 处于三重激发态上的光引发剂易与共引发剂作用发生电子转移产生初级自由基 C^{\cdot} , 初级自由基能和单体中的碳碳双键加成,产生单体自由基 CM^{\cdot} . 由于单体自由基具有很高的反应活性^[12,13],可以与单体继续发生加成反应,生成含有更多单体单元的链自由基 $C(M)_{n-1}M^{\cdot}$. 上述

* 国家自然科学基金(批准号: 60277033, 50473040, 19974046, 59973020)和吉林省科委基金(批准号: 20020603)资助的课题.

的一系列过程可以通过如下方式表达出来:



此处 R_S 表示处于基态的光引发剂分子, R_{S^*} 表示处于单重激发态的光引发剂分子, R_{T^*} 表示处于三重激发态的光引发剂分子, C 表示共引发剂分子, M 表示分子中至少含有一个 $C=C$ 双键的单体分子, k_f 和 k_{isc} 分别表示光引发剂的荧光发射速率常数和隙间穿越速率常数, k_R 表示自由基产生速率常数。

2.2. 干涉激光的光强分布

HPDLC 是在两束强度和初始位相都相等的相干激光照射下形成的, 该干涉光场的光强 I 的分布形式可表示如下:

$$I = 2I_0(1 + \cos K \cdot Z), \quad (2)$$

其中 I_0 为一束激光的光强, K 为波矢。

2.3. 自由基光聚合动力学分析

在自由基光聚合过程中, 光引发剂吸收光能量由基态跃迁到单重激发态, 该部分能量可用 Lambert-Beer 公式来表示^[11]. 设处于基态的光引发剂浓度是 ϕ_S , 处于单重激发态的光引发剂浓度是 ϕ_{S^*} , 被光引发剂所吸收的光能为 I_a . 结合 (2) 式有

$$\begin{aligned}
 I_a &= \frac{d\phi_{S^*}}{dt} = K(1 - 10^{-\epsilon(\lambda)\phi_S l}) \\
 &= 2I_0(1 + \cos K \cdot Z) \{1 - 10^{-\epsilon(\lambda)\phi_S l}\}, \quad (3)
 \end{aligned}$$

此处 ϵ 为摩尔消光系数, 其数值与照射光波长 λ 相关; l 为光在介质中的光程。

由 (1) (3) 式, 单重激发态的光引发剂浓度 ϕ_{S^*} 为

$$\phi_{S^*} = 2I_0(1 + \cos K \cdot Z) \{1 - 10^{-\epsilon(\lambda)\phi_S l}\} t, \quad (4)$$

这里的 t 表示时间。

处于单重激发态的光引发剂一部分通过荧光发射跃迁到基态, 另一部分跃迁至三重激发态. 由于参与反应生成初级自由基 C^{\cdot} 的那部分光引发剂主要来自三重激发态, 为了表达这部分光引发剂的浓度, 引入三重态量子产率 σ_T ,

$$\sigma_T = \frac{k_{isc}}{k_f + k_{isc}}, \quad (5)$$

其中 k_f 为荧光发射速率常数, k_{isc} 为隙间穿越速率常数. 则处于三重激发态的光引发剂浓度 ϕ_{T^*} 为

$$\phi_{T^*} = \sigma_T \times 2I_0(1 + \cos K \cdot Z) \{1 - 10^{-\epsilon(\lambda)\phi_S l}\} t. \quad (6)$$

结合 (1) 和 (6) 式并考虑到引发效率可以得到初级自由基的浓度. 引发效率表示成与光强 I 和温度 T 有关的函数 $\Delta(I, T)$, 那么所产生的初级自由基浓度 $\phi_{C^{\cdot}}$ 为

$$\begin{aligned}
 \phi_{C^{\cdot}} &= \Delta(I, T) \times \sigma_T \times 2I_0(1 + \cos K \cdot Z) \\
 &\times (1 - 10^{-\epsilon(\lambda)\phi_S l}) t. \quad (7)
 \end{aligned}$$

在光引发产生自由基的过程中, 由于自由基产生的时间极短, 将该过程可以看成准静态过程. 初级自由基的产生导致链自由基 $(CM)_{n-1}M^{\cdot}$ 的生成, 这时可以认为初级自由基的产生速率与链自由基产生速率相等. 在链自由基的反应过程中, 当自由基浓度达到动态平衡时, 链自由基的产生速率与其终止速率相等^[10], 因此有如下关系:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \phi_{C^{\cdot}}}{\partial t} &= k_R \phi_{T^*} \phi_{C^{\cdot}} = k_i \phi_{C^{\cdot}} \phi_M = k_t \phi_{(CM)_{n-1}M^{\cdot}}^2 \\
 &= 2I_0(1 + \cos K \cdot Z) \sigma_T \Delta(I, T) \\
 &\times (1 - 10^{-\epsilon(\lambda)\phi_S l}), \quad (8)
 \end{aligned}$$

其中 k_i 为初始反应速率常数; k_t 为终止反应速率常数; k_R 为自由基产生速率常数; $\phi_{C^{\cdot}}$ 为共引发剂浓度; $\phi_{C^{\cdot}}$ 为初级自由基浓度; $\phi_{(CM)_{n-1}M^{\cdot}}$ 为链自由基浓度; ϕ_M 为单体浓度。

由 (8) 式, 可以得到链自由基浓度为

$$\begin{aligned}
 \phi_{(CM)_{n-1}M^{\cdot}} &= \sqrt{\frac{2I_0(1 + \cos K \cdot Z) \sigma_T \Delta(I, T) \{1 - 10^{-\epsilon(\lambda)\phi_S l}\}}{k_t}}. \quad (9)
 \end{aligned}$$

随着链自由基的增长, 消耗了等物质的量的单体分子. 那么自由基光聚合动力学方程可以表示为

$$\frac{\partial \phi_M}{\partial t} = -k_i \phi_{C^{\cdot}} \phi_M - k_p \phi_M \phi_{(CM)_{n-1}M^{\cdot}}. \quad (10)$$

由于 $k_i \ll k_p$ ^[13] (k_i 为初始反应速率常数; k_p 为聚合速率常数), 所以

$$\frac{\partial \phi_M}{\partial t} = -k_p \phi_M \phi_{(CM)_{n-1}M^{\cdot}} = -\frac{\partial \phi_P}{\partial t}. \quad (11)$$

减少的单体转化为聚合物, 单体和聚合物产生随时间演化的动力学方程可以表示为

$$\frac{\partial \phi_M}{\partial t} = -k_p \phi_{M0} \sqrt{\frac{2I_0(1 + \cos K \cdot Z) \sigma_T \Delta(I, T) (1 - 10^{-\epsilon(\lambda) \phi_S^l})}{k_t}}, \quad (12)$$

$$\frac{\partial \phi_P}{\partial t} = k_p \phi_{M0} \sqrt{\frac{2I_0(1 + \cos K \cdot Z) \sigma_T \Delta(I, T) (1 - 10^{-\epsilon(\lambda) \phi_S^l})}{k_t}}, \quad (13)$$

ϕ_{M0} 为初始时刻的单体浓度。

2.4. 扩散动力学方程分析

通常 HPDLC 光栅的扩散动力学模拟采用 Zhao 所提出的模型, 然后进行傅里叶分析来获得单体、聚合物的浓度变化关系^[14]。本文采用一种新的模型来进行模拟, 设光栅常数为 Λ , 理想情况下, 单体分子(液晶分子)从暗(亮)条纹中心扩散到相邻的亮(暗)条纹中心, 因此扩散长度是 $\frac{\Lambda}{2}$ 。HPDLC 的制备时间一般在 100s 以内^[15], 混合材料体系的扩散常数 D 在 10^{-10} — 10^{-15} cm^2/s 的范围内^[16], 取 $\Lambda = 0.50$ μm ^[17], 那么在这样的情况下满足 $\frac{\Lambda}{2} > 4 \sqrt{Dt}$, 因此本文将 HPDLC 中的扩散按一维无穷长模型进行处理。设 D_M 是单体的自扩散系数; Z 为分子扩散长度, 运用菲克扩散条件^[18]则有

$$\frac{\partial \phi_M(Z, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial Z} \left(D_M \frac{\partial \phi_M(Z, t)}{\partial Z} \right). \quad (14)$$

$$\beta = \frac{Z}{2\sqrt{D_M t}},$$

$$\text{erf}(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta, \quad (17b)$$

$$\phi_M = k_p \phi_{M0} \sqrt{\frac{2I_0(1 + \cos K \cdot Z) \sigma_T \Delta(I, T) (1 - 10^{-\epsilon(\lambda) \phi_S^l})}{k_t}} t.$$

但是在光栅形成的实际情况中, D_M 随着单体浓度产生小范围的变化。考虑 D_M 与单体浓度的关系, 利用侯野方法对边界条件(16)进行修正^[18],

$t = 0$ 时,

$$\phi_M(Z) = \phi_{M0} - \phi_M(Z \geq 0),$$

$$\phi_M(Z) = \phi_{M0}(Z < 0);$$

$t > 0$ 且 $Z = \infty$ 时,

$$\left. \frac{d\phi_M}{dZ} \right|_{z=\infty} = 0 \quad (0 \leq \phi_M \leq \phi_{M0}). \quad (18)$$

由此可以得到 D_M 与单体浓度 ϕ_M 的相关函数,

为了获得方程(14)的解, 先假设 D_M 与单体浓度无关, 则(14)式可以改写成

$$\frac{\partial \phi_M(Z, t)}{\partial t} = D_M \frac{\partial^2 \phi_M(Z, t)}{\partial Z^2}. \quad (15)$$

设扩散界面在 $Z = 0$ (定义 $Z = 0$ 为某一亮暗区域的分界面), 在一维无穷长模型下边界条件为,

$t = 0$ 时,

$$\phi_M(Z) = \phi_{M0} - \phi_M(Z \geq 0),$$

$$\phi_M(Z) = \phi_{M0}(Z < 0);$$

$t > 0$ 时,

$$\phi_M(Z) = \phi_{M0} - \phi_M(Z \rightarrow +\infty),$$

$$\phi_M(Z) = \phi_{M0}(Z \rightarrow -\infty), \quad (16)$$

得到方程(15)的解为

$$\phi_M(Z, t) = \phi_{M0} - \frac{\phi_M}{2} [1 + \text{erf}(\beta)], \quad (17a)$$

其中

$$D_M(\phi_M) = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dZ}{d\phi_M} \right) \int_{\phi_M}^{\phi_M'} Z d\phi_M', \quad (19)$$

(19)式中的 ϕ_M' 为积分变量。

D_M 除了与浓度有关以外还与扩散温度变化 (ΔT)、扩散活化能变化 (ΔQ) 有关^[18], 引入唯象因子 $\chi(\Delta T, \Delta Q)$ 表达两者对 D_M 的影响, $\chi(\Delta T, \Delta Q)$ 满足当 $\Delta T = 0, \Delta Q = 0$ 时, $\chi(\Delta T, \Delta Q) = 1$ 。综合该条件, 扩散方程(17a)的解析解可表达为

$$\phi_M(Z, t) = \phi_{M0} - \frac{\phi_M}{2} [1 + \text{erf}(\beta)] - \alpha \quad (20a)$$

其中

$$\beta = \frac{Z}{2\sqrt{\chi(\Delta T, \Delta Q)D_M t}},$$

$$\text{erf}(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta,$$

$$\phi_M = k_p \phi_{M0} \sqrt{\frac{2I_0(1 + \cos \mathbf{K} \cdot \mathbf{Z})\sigma_T \Delta(I, T) [1 - 10^{-\epsilon(\lambda)\phi_s I}]}{k_i}} t. \quad (20b)$$

对(20a)式作如下说明,由于 D_M 与浓度相关,为了简单起见,把单体浓度对 D_M 的影响概括进(20a)式,即 $\phi_M(Z, t) = \phi_{M0} - \frac{\phi_M}{2}[1 + \text{erf}(\beta)] - \alpha$,其中 α 定义为单体浓度变化所致的扰动参数,它的值很小.规定了 α 之后, D_M 按定值处理.

考虑聚合物的浓度.在此模型下,由于聚合物的分子质量极大,分子的扩散是非常不易的,因此,假定聚合物不参与扩散,那么,聚合物的浓度表达式就是(13)式.

接下来考虑液晶因素对动力学过程的影响.如果体系没有加入液晶,光聚合过程中仅含有单体分子与聚合物,由于液体的不可压缩性,液态反应体系中体积守恒.那么 $\phi_p(Z, t) + \phi_M(Z, t) = \text{const}$,但从

(20a)和(13)式第一式可以看出

$$\phi_p(Z, t) + \phi_M(Z, t) = \phi_{M0} + \frac{\phi_M}{2}[1 - \text{erf}(\beta)] - \alpha. \quad (21)$$

(21)式右侧第二项是关于 Z, t 的式子,说明随 Z, t 的变化. Qi等人通过实验也证明了这种现象的存在^[16].据分析,在光聚合反应之前,单体分子之间是以范德华力相作用的,聚合反应发生后,单体之间相互反应最终以碳碳共价键相结合.在液态的情况下,碳碳共价键键长比范德华键键长短50%^[12],那么单体分子与链自由基或两个链自由基之间缔合时,键长的变短引起体系总体积变小.称该部分体积的空缺所造成的总浓度的增加为空洞浓度 ϕ_H ,则单体与聚合物的扩散方程就表示成

$$\phi_M(Z, t) = \phi_{M0} - \frac{\phi_M}{2}[1 + \text{erf}(\beta)] - \alpha + \frac{\phi_M}{\phi_M + \phi_P} \phi_H,$$

$$\phi_P = k_p \phi_{M0} \sqrt{\frac{2I_0(1 + \cos \mathbf{K} \cdot \mathbf{Z})\sigma_T \Delta(I, T) [1 - 10^{-\epsilon(\lambda)\phi_s I}]}{k_i}} t + \frac{\phi_P}{\phi_M + \phi_P} \phi_H, \quad (22)$$

$$\phi_H = \frac{\phi_M}{2}[1 - \text{erf}(\beta)].$$

如果考虑液晶也参与到该体系中,那么加入液晶后的体系满足 $\phi_M(Z, t) + \phi_p(Z, t) + \phi_H(Z, t) = 1 - \phi_{LC}(Z, t)$.设体系中液晶含量为 W ,那么空位的

浓度方程(22)应相应地乘上一个因子 $(1 - W)$.那么由以上分析,考虑液晶的参与,整个体系的动力学方程为

$$\phi_M(Z, t) = \left\{ \phi_{M0} - \frac{\phi_M}{2}[1 + \text{erf}(\beta)] - \alpha \right\} (1 - W) + \frac{\phi_M}{\phi_M + \phi_P} \phi_H,$$

$$\phi_P = k_p \phi_{M0} \sqrt{\frac{2I_0(1 + \cos \mathbf{K} \cdot \mathbf{Z})\sigma_T \Delta(I, T) [1 - 10^{-\epsilon(\lambda)\phi_s I}]}{k_i}} t (1 - W) + \frac{\phi_P}{\phi_M + \phi_P} \phi_H, \quad (23)$$

$$\phi_H(Z, t) = \frac{\phi_M}{2}[1 - \text{erf}(\beta)](1 - W),$$

$$\phi_{LC}(Z, t) = 1 - \phi_M(Z, t) - \phi_p(Z, t) - \phi_H(Z, t).$$

对于(23)式第三式做如下分析. Z, t, D_M 三个因子的数量与前文相同, 即 $Z = 0.50 \times 10^{-4} \text{ cm}$, $t = 100 \text{ s}$, $D_M = 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, 并假设反应过程中的温度与扩散活化能均不变, 即 $\gamma(\Delta T, \Delta Q) = 1$, 由 $\beta =$

$\frac{Z}{2\sqrt{\gamma(\Delta T, \Delta Q)D_M t}}$ 得到 $\beta \approx 1.677$. 将 β 的数值代

入(23)式第三式, 可以得到 $\phi_H(Z, t) = 0.03(1 - W)$, 所以 $\phi_H(Z, t) < 3\%$. Qi 等人的实验和相关文献也证明了 $\phi_H(Z, t)$ 的浓度非常小^[16], 一般只有 2%—4%^[16, 19]. 结合(23)式第三式对空位在一个光栅常数内的浓度变化进行数值模拟, 设定参数 $\phi_{M0} = 0.6$, $I_0 = 5 \text{ mW}/\text{cm}^2$, $\Delta(I, T) = 0.8$, $\sigma_T = 0.8$, $\phi_S = 0.005$, $\epsilon(\lambda)l = 80\%$, $\frac{k_P}{\sqrt{k_1}} = 0.07$, $D_M = 1 \times 10^{-11}$

cm^2/s , $\Delta = 0.5 \mu\text{m}$, 浓度扰动参数 $\alpha = 0.05$. 如图 1 所示为曝光 10s 和 20s 的空位浓度变化曲线.

通过图 1 得到光照 10s 后产生空位的平均浓度约为 3%, 光照 20s 后产生空位的平均浓度约 5%.

基本与文献[16, 19]的结论符合. 那么(23)式中的第一、第二、第四式的最后一项对整体的影响相对较小, 可以忽略. 这样(23)式就表达成一种较为简单的形式,

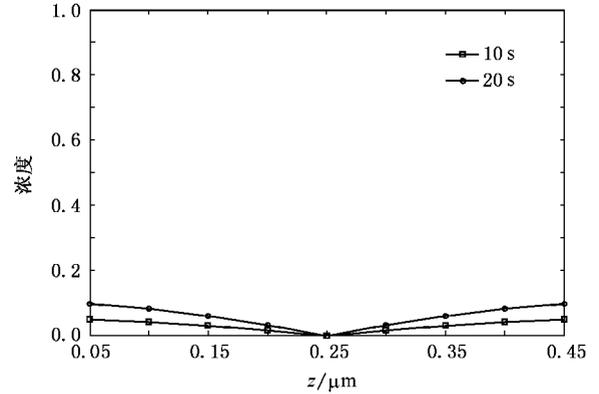


图 1 光照 10s 20s 后所产生的空位在 1 个光栅常数范围内的浓度分布情况

$$\phi_M(Z, t) = \left\{ \phi_{M0} - \frac{\phi_{M0}}{2} [1 + \text{erf}(\beta)] - \alpha \right\} (1 - W),$$

$$\phi_P = k_P \phi_{M0} \sqrt{\frac{2I_0(1 + \cos \mathbf{K} \cdot \mathbf{Z}) \sigma_T \Delta(I, T) (1 - 10^{-\epsilon(\lambda) \phi_S t})}{k_1}} (1 - W), \quad (24)$$

$$\phi_{LC}(Z, t) = 1 - \phi_M(Z, t) - \phi_P(Z, t).$$

(24) 式即本文在一维无限长的情况下, 引入保野边界条件, 综合空位、液晶等参数得到的整个体系的实时动力学方程表达式.

运用上述动力学方程对 HPDLC 光栅形成过程中单体、聚合物、液晶的浓度分布情况进行了实时模拟. 模拟结果与文献中采用 Zhao 模型所得的结果基本符合^[10]. 图 2(a)(b)(c)(d) 分别是曝光 10s, 20s, 40s, 60s 时单体、聚合物、液晶分子在 1 个光栅周期内的浓度分布模拟结果. 由图 2 可见, 随着曝光时间的延长, 聚合物的浓度逐渐上升. 亮条纹区的单体浓度下降很快, 这是亮区光聚合反应, 单体被大量消耗的结果. 暗条纹区的单体浓度也有少量的降低, 这主要是由于单体向亮区的扩散及暗场条件下的微弱光聚合所致. 液晶的浓度一般介于聚合物与单体之间, 而且暗条纹区液晶的浓度相对初始液晶浓度提高了, 这是由于光聚合过程中液晶分子的反向扩散引起的.

2.5. 衍射效率方程与动力学方程的相关性

HPDLC 光栅的衍射效率采用 Montemezzani 和 Zgonik 给出的表达式^[20]

$$\gamma(d) = \sin^2 \left(\frac{\pi d \Delta n}{\lambda (\cos \theta_s \cos \theta_p)^2} \right) e^{-2\gamma d}, \quad (25)$$

其中 Δn 为折射率调制度, d 为介质厚度, γ 为介质吸收系数, θ_s, θ_p 表示光栅矢量与 S 波、P 波能量传播方向的夹角, 满足 $\cos \theta_s = \mathbf{K} \cdot \mathbf{u}_s$, $\cos \theta_p = \mathbf{K} \cdot \mathbf{u}_p$. 结合动力学方程(24)来探讨浓度与衍射效率中的折射率调制度的关系. 定义 $\Delta n = \frac{(\bar{n}_{LC-Rich} - \bar{n}_{P-Rich})}{2}$ ^[21].

以一组聚合物/液晶层为计算对象, 假定富聚合物层中心位置为 $Z = 0$, 则富液晶层中心位置为 $Z = -\frac{\Delta}{2}$. 富聚合物层的成分包括聚合物、少部分未参加反应的单体分子以及被禁锢在聚合物网络中未来得及扩散出去的液晶分子; 富液晶层则聚集了大量液

晶分子,同时伴随少量由于微弱光聚合而产生的聚合物和本身未扩散的单体分子.由于每个区域内液

晶、单体、聚合物的浓度存在微小涨落,所以引入平均浓度来表示某一区域内各组分浓度的均值.由

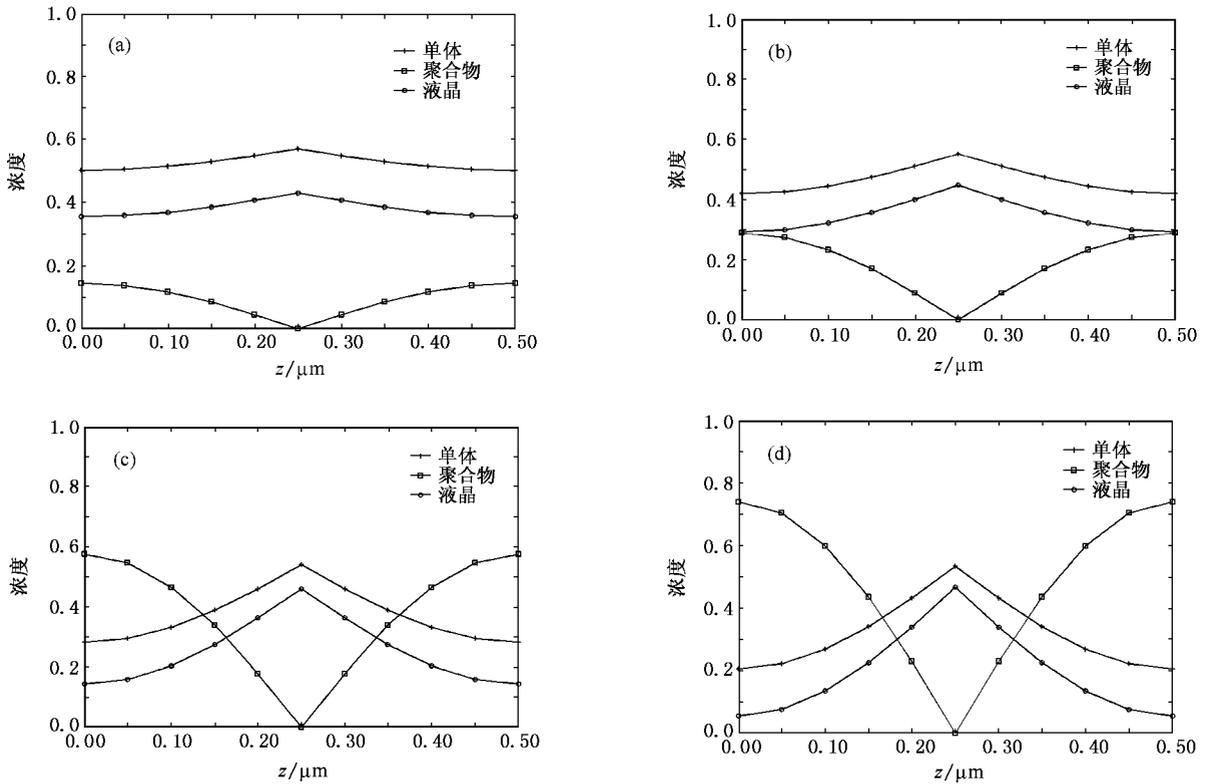


图2 单体、聚合物、液晶分子在1个光栅周期之内的浓度分布情况 (a)曝光10s (b)曝光20s (c)曝光40s (d)曝光60s(十字叉为单体,方格为聚合物,圆圈为液晶)

(24)式求出每个区域中各组分的总浓度,在区域宽度范围内求平均值就得到如下结果.在富液晶层,液晶、单体以及聚合物的平均浓度满足

$$\begin{aligned}\bar{\phi}_{LC} &= \frac{2}{\Lambda} \int_{-\frac{3}{4}\Lambda}^{-\frac{1}{4}\Lambda} \phi_{LC}(Z, t) dZ, \\ \bar{\phi}_M &= \frac{2}{\Lambda} \int_{-\frac{3}{4}\Lambda}^{-\frac{1}{4}\Lambda} \phi_M(Z, t) dZ, \\ \bar{\phi}_P &= \frac{2}{\Lambda} \int_{-\frac{3}{4}\Lambda}^{-\frac{1}{4}\Lambda} \phi_P(Z, t) dZ.\end{aligned}\quad (26)$$

在富聚合物层,液晶、单体以及聚合物的平均浓度满足

$$\begin{aligned}\bar{\phi}'_{LC} &= \frac{2}{\Lambda} \int_{\frac{1}{4}\Lambda}^{\frac{3}{4}\Lambda} \phi_{LC}(Z, t) dZ, \\ \bar{\phi}'_M &= \frac{2}{\Lambda} \int_{\frac{1}{4}\Lambda}^{\frac{3}{4}\Lambda} \phi_M(Z, t) dZ, \\ \bar{\phi}'_P &= \frac{2}{\Lambda} \int_{\frac{1}{4}\Lambda}^{\frac{3}{4}\Lambda} \phi_P(Z, t) dZ.\end{aligned}\quad (27)$$

(26)(27)式中 $\phi_P(Z, t)$, $\phi_{LC}(Z, t)$, $\phi_M(Z, t)$ 的形式与(24)式中的相同; $\bar{\phi}$ 和 $\bar{\phi}'$ 分别表示富液晶层与富聚合物层的平均浓度.那么

$$\bar{n}_{LC-Rich} = [n_{LC}^2 \bar{\phi}_{LC} + n_M^2 \bar{\phi}_M + n_P^2 \bar{\phi}_P]^2, \quad (28)$$

$$\bar{n}_{P-Rich} = [n_{LC}^2 \bar{\phi}'_{LC} + n_M^2 \bar{\phi}'_M + n_P^2 \bar{\phi}'_P]^2, \quad (29)$$

于是得到光栅折射率调制度 Δn 的表达式,即

$$\Delta n = \frac{n_{LC}^2 (\bar{\phi}_{LC} - \bar{\phi}'_{LC}) + n_M^2 (\bar{\phi}_M - \bar{\phi}'_M) + n_P^2 (\bar{\phi}_P - \bar{\phi}'_P)}{\mathcal{X} \sqrt{n_{LC}^2 \bar{\phi}_{LC} + n_M^2 \bar{\phi}_M + n_P^2 \bar{\phi}_P} + \sqrt{n_{LC}^2 \bar{\phi}'_{LC} + n_M^2 \bar{\phi}'_M + n_P^2 \bar{\phi}'_P}}. \quad (30)$$

假定干涉光场暗区(富液晶层)足够暗,则 $\bar{\phi}_P \approx 0$. (30)式变为

$$\Delta n = \frac{\Delta \phi_{LC} + M^2 \Delta \phi_M - N^2 \bar{\phi}'_P}{n_{LC} (\sqrt{\bar{\phi}_{LC} + M^2 \bar{\phi}_M} + \sqrt{\bar{\phi}'_{LC} + M^2 \bar{\phi}'_M + N^2 \bar{\phi}'_P})}, \quad (31)$$

其中 $\Delta\phi_{LC} = \bar{\phi}_{LC} - \bar{\phi}'_{LC}$, $\Delta\phi_M = \bar{\phi}_M - \bar{\phi}'_M$, $M = \frac{n_M}{n_{LC}}$, $N = \frac{n_P}{n_{LC}}$.

$\Delta\phi_{LC}$ 和 $\Delta\phi_M$ 分别为富液晶层和富聚合物层之间液晶和单体的浓度差.

对不同曝光时间情况下折射率 n 的数值模拟结果(如图 3)说明随着曝光时间的延长,聚合程度的增加,伴随着单体与液晶分子的扩散,亮暗区域之间的折射率差 Δn 逐渐增加.暗区由于液晶分子的聚集导致该区域的平均折射率上升,亮区由于聚合物的生成以及单体分子的聚集导致该区域内的平均折射率下降.

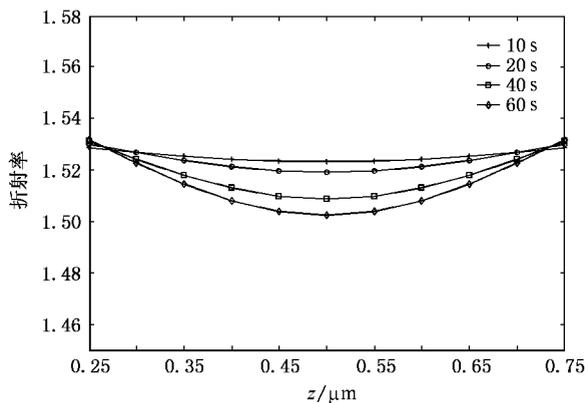


图 3 曝光 10s, 20s, 40s, 60s 后光栅折射率随 z 的变化(十字叉为曝光 10s, 圆圈为曝光 20s, 方格为曝光 40s, 菱形为曝光 60s)

比较衍射效率方程(25),当介质厚度、光波长以及 θ 都一定的条件下,衍射效率 η 仅与折射率调制度 Δn 有关.由(31)式又可发现 Δn 是一个关于 $\bar{\phi}_{LC}$, $\bar{\phi}_M$, $\bar{\phi}_P$, $\bar{\phi}'_{LC}$, $\bar{\phi}'_M$, $\bar{\phi}'_P$ 的表达式,说明液晶、单体、聚合物的浓度大小实际上与衍射效率是密切相关的.那么,通过研究聚合扩散动力学方程可以提出提高衍射效率方法.

由动力学方程可以对衍射效率的实时变化进行模拟.图 4 给出了由开始曝光到曝光 55s 的光栅衍射效率变化曲线.从模拟结果可知,在曝光开始的 2—3s 内,光栅的衍射效率没有明显的上升,原因在于光聚合初始是自由基引发阶段,在这个过程中主要产生自由基,引发速率比聚合速率小得多,所以没有明显的 Δn 产生,衍射效率上升很慢.大约从曝光 5s 开始,衍射效率迅速上升,这主要由于亮条纹区域光聚合反应剧烈,在亮暗区域产生显著的 Δn ,同时伴随单体与液晶分子的扩散, Δn 不断增大,导致

衍射效率不断上升,这个趋势维持到曝光 40s 停止.此后,衍射效率有略微的下降,之后逐渐趋于稳定.衍射效率的下降可能是由于光栅形成后,内部的液晶分子对入射光的散射而造成的^[22].

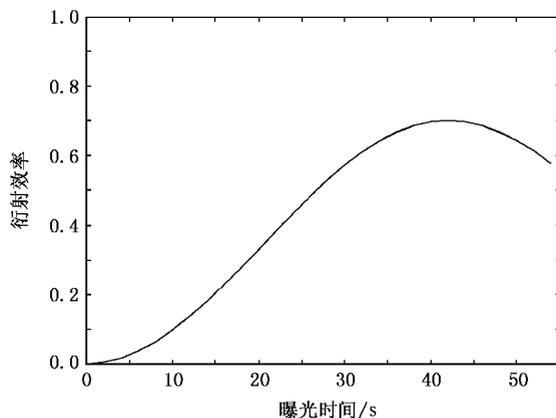


图 4 光栅衍射效率随时间变化的数值模拟结果

2.6. 实验结果

为了证明上述模拟结果的可靠性,有必要对衍射效率的实时变化进行实验.

实验所用的向列相液晶为 TEB30A ($\Delta n = 0.17$, 其中 $n_o = 1.5221$ 40wt%).所选的单体为具有五官能度的二季戊四醇羟基五丙烯酸酯(DHPHA 29wt%)和具有二官能度的新戊二酸二丙烯酸酯(NPGDA 29wt%).另外材料中再添加 0.5wt% 的玫瑰红(RB)作为光引发剂, 2wt% 的 N-苯基甘氨酸(NPG)作为共引发剂.将混合物在一定温度下充分搅拌使其混合均匀,然后注入具有 ITO 导电膜的液晶盒内,盒厚控制在 $10\mu\text{m}$.以输出波长为 532nm 的 YAG 倍频激光为曝光光源,控制入射光强 5mW,对样品进行曝光,同时用光功率计记录一级衍射光强,得到曝光 55s 内的衍射效率实验结果,并用 ORIGIN 软件对实验结果进行多项式拟和.实验光路和实验结果分别如图 5、图 6 所示.对比图 4 和图 6,模拟结果与实验结果取得了较好的一致性,从而证明了理论的可靠性.

2.7. 扩展与讨论

通过对 HPDLC 的扩散、聚合动力学方程、衍射效率方程、折射率调制方程的综合分析,可以从理论上获得适合的光栅制备条件,提出提高衍射效率的方法.

由衍射效率方程(25),提高衍射效率可以通过

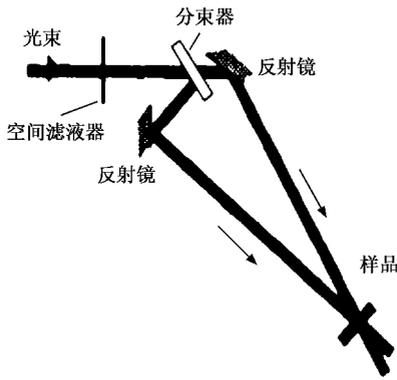


图5 实验基本光路

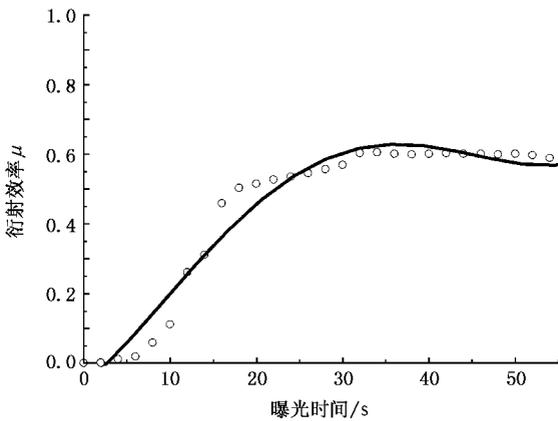


图6 衍射效率随时间变化的实验结果

提高介质折射率调制度 Δn 来实现.

分析方程(31),要获得较大的 Δn 有以下几种方法:

1)降低记录光强,减小光反应速率.使富聚合物层中聚合物的浓度小一些.由(24)式第二式知, $\phi_i(Z, t) \propto (I_0)^2$,所以适当降低记录光强,这时光聚合反应速率下降,则可以降低 $\phi_i(Z, t)$,提高折射率调制度 Δn .另外,通过(23)式第三式,如果光强小些,聚合过程中产生的空位浓度就相应减小,这将降低所形成光栅的收缩程度,使光栅谱线平移量减小,提高衍射光色纯度.

2)配比材料时应尽量提高液晶的含量,减小单体的含量.选择折射率较大的液晶材料.在一般情况下 $n_{LC} \geq n_M$,由(29)式,若使 $\phi_{LC}(t) > \phi_M(t)$,可以增加 Δn .由体积守恒式 $\phi_{LC}(t) + \phi_M(t) + \phi_p(t) = 1$,得到

$$\phi_{LC}(t) = 1 - \phi_M(t) - \phi_p(t) \geq \phi_M(t), \quad (32)$$

故 $\phi_M(t) \leq \frac{1 - \phi_p(t)}{2}$.在聚合反应之前 $\phi_p(t) = 0$,那么 $\phi_M(t) \leq \frac{1}{2}$, $\phi_{LC}(t) \geq \frac{1}{2}$.由(24)式第三式也能得出相同的结论, Caputo 等人通过理论推算也获得了与本文相近的结果^[21].

3)选择自扩散系数不高的材料,增加干涉光场对比度,增加光聚合反应程度.从方程(31)知,增加富液晶层和富聚合物层之间液晶的浓度差或单体的浓度差,即增加 $\Delta\phi_{LC}$ 或 $\Delta\phi_M$ 能起到提高 Δn 的作用.分析动力学方程(24)知,在扩散长度范围内 $(-\frac{\Lambda}{2} < Z < 0)$ 满足 $\frac{\partial\phi_{LC}(Z, t)}{\partial Z} < 0$, $\frac{\partial\phi_M(Z, t)}{\partial Z} < 0$, $\frac{\partial\phi_p(Z, t)}{\partial Z} > 0$.通过守恒方程 $\phi_{LC}(t) = 1 - \phi_M(t) - \phi_p(t)$ 得到 $\frac{\partial\phi_{LC}(Z, t)}{\partial Z} = -\frac{\partial\phi_M(Z, t)}{\partial Z} - \frac{\partial\phi_p(Z, t)}{\partial Z}$.要使液晶和单体的浓度梯度增加,则要减小 $\frac{\partial\phi_{LC}(Z, t)}{\partial Z}$ 和 $\frac{\partial\phi_M(Z, t)}{\partial Z}$ 的值,那么 $\frac{\partial\phi_p(Z, t)}{\partial Z}$ 的数值要相应增加才能使上述等式成立. $\frac{\partial\phi_p(Z, t)}{\partial Z}$ 的增

加可以通过增大干涉光场明暗对比度或增加材料的聚合反应程度来实现.再分析动力学方程(24)的第一式, $\phi_M(Z, t) = \{\phi_{M0} - \frac{\phi_M}{2}[1 + \text{erf}(\beta)] - \alpha X(1 - W)\}$, 得到在扩散长度范围内 $(-\frac{\Lambda}{2} < Z < 0)$ $\frac{\partial^2\phi_M(Z, t)}{\partial Z\partial\beta} < 0$, 则 $\frac{\partial\phi_M(Z, t)}{\partial Z}$ 与 β 成

反比,适当增加 β 可使 $\frac{\partial\phi_M(Z, t)}{\partial Z}$ 降低.通过相应减小单体材料自扩散系数来达到此目的.自扩散系数的减小导致材料黏度的增大,暗条纹区的单体不宜扩散至亮条纹发生聚合,单体在暗条纹处堆积,在亮条纹处被消耗,增加了亮暗条纹之间单体的浓度梯度.除减小材料本身的自扩散系数外,适当降低记录过程中材料温度可保持较小的扩散系数.

综合以上分析,应尽量选择扩散系数不高,光聚合速率小,聚合反应程度高的单体材料进行全息记录.这与 DeSarkar 等人的实验结果符合^[23].

3. 结 论

本文通过对 HPDLC 光栅的动力学方程及衍射效率的分析、综合,从材料本身、外部环境、记录条件

等多个角度获得了提高光栅衍射效率的理论方案. 分析的结果表明,要产生高衍射效率,单体的自扩散系数应该小些,光聚合程度大些.材料中液晶含量应当高于单体含量.全息记录的同时材料温度不宜太

高.另外记录光强不宜过高,激光干涉场对比度要好.通过这些结论希望能为 HPDLC 电光性能的改善提供一些理论依据.

- [1] Tanaka K , Kato K , Date M 1999 *Jpn . J . Appl . Phys .* **38** L277
- [2] Popovich M , Sagan S 2000 *SID International Symposium Digest of Technical Papers* **31** 1060
- [3] Fiske T G , Silverstein L D , Colegrove J , Yuan H 2000 *SID International Symposium Digest of Technical Papers* **31** 1134
- [4] Domash L H , Crawford G P , Ashmead A C , Smith R T , Popovich M M , Storey J 2000 *SPIE* **4107** 46
- [5] Natarajan L V , Sutherland R L , Tondiglia V P , Bunning T J , Adams W W 1994 *Appl . Phys . Lett .* **64** 1074
- [6] Sutherland R L , Natarajan L V , Tondiglia V P 1993 *Chem . Mater* **5** 1533
- [7] Sutherland R L , Natarajan L V , Tondiglia V P 1995 *SPIE* **2404** 132
- [8] Zhang B , Liu Y J , Jia Y , Xu K S 2003 *Acta Phys . Sin .* **52** 91 (in Chinese)[张 斌、刘言军、贾 瑜、徐克 2003 物理学报 **52** 91]
- [9] Bowley C C , Crawford G P 2000 *Appl . Phys . Lett .* **76** 2235
- [10] Sutherland R L , Tondiglia V P , Natarajan L V , Bunning T J 2004 *J . Appl . Phys .* **96** 951
- [11] Wu S K 2003 *Macromolecule Photochemistry Introduction* (Beijing : Science Press) p10 (in Chinese)[吴世康 2003 高分子光化学导论 (北京 : 科学出版社) 10]
- [12] Wang J F 2004 *Macromolecule Chemistry* (Harbin : HITP) p63 (in Chinese)[王久芬 2004 高分子化学 (哈尔滨 : 哈尔滨工业大学出版社) 63]
- [[13] Pan Z R 2003 *Macromolecule Chemistry* (Beijing : CIP) p36 (in Chinese)[潘祖仁 2003 高分子化学 (北京 : 化学工业出版社) 36]
- [14] Zhao G , Mouroulis P 1994 *J . Mod . Opt .* **41** 1929
- [15] Colvin V L , Larson R G , Harris A L , Schilling M L 1997 *J . Appl . Phys .* **81** 5913
- [16] Qi J , DeSarkar M , Warren G T , Crawford G P 2002 *J . Appl . Phys .* **91** 4795
- [17] Bunning T J , Natarajan L V , Tondiglia V P , Sutherland R L 1996 *SPIE* **2651** 44
- [18] Zhang L M , Huang X H , Song X L . 2004 *Fundamentals of Materials Science* (Wuhan : WUTP) p395 (in Chinese)[张联盟、黄学辉、宋晓岚 2004 材料科学基础 (武汉 : 武汉理工大学出版社) 395]
- [19] Luo S J , Liu G D , He Q S , Wu M X , Jin G F 2004 *Chin . Phys .* **13** 1428
- [20] Montemezzani G , Zgonik M 1997 *Phys . Rev . E* **55** 1035
- [21] Caputo R , Sukhov A V , Tabiryan N V , Umeton C 1999 *Chem . Phys .* **245** 463
- [22] Zhang B , Liu Y J , Xu K S 2004 *Acta Phys . Sin .* **53** 1850 (in Chinese)[张 斌、刘言军、徐克 2004 物理学报 **53** 1850]
- [23] DeSarkar M , Gill N L , Whitehead J B , Crawford G P 2003 *Macromolecules* **36** 630

Kinetics theory investigation of holographic polymer dispersed liquid crystal based on acrylate^{*}

Zheng Zhi-Gang^{1 2)} Ma Ji^{1 2)} Song Jing^{1 2)} Liu Yong-Gang¹⁾ Hu Li-Fa¹⁾ Xuan Li¹⁾

1) *State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China*

2) *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

(Received 25 November 2005 ; revised manuscript received 20 February 2006)

Abstract

Holographic polymer-dispersed liquid crystal (HPDLC) is formed by the diffusion of monomers and liquid crystals as a kind of switchable volume holography. The kinetics investigation of HPDLC is very important to improve the diffraction efficiency and optimize the formation conditions of HPDLC. Fourier analysis is widely adopted as analytical method of kinetics. In this paper, we make use of the one-dimensional infinite-length analytical method to develop a kinetics simulation for the real-time formation of the grating. Simultaneously, corresponding diffused kinetics equations and polymeric kinetics equations are given. Then, we find the relationship between these equations and refractive index modulation Δn , and obtain a diffraction efficiency equation which is appropriate for transmission Bragg volume grating. Finally, the ways of increasing diffraction efficiency of HPDLC is discussed. Our theoretical study should provide some useful guidance to improve the properties of HPDLC.

Keywords : holographic polymer dispersed liquid crystal, diffusion kinetics, diffraction efficiency

PACC : 0520D, 4240E

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation (Grant Nos. 60277033, 50473040, 19974046, 59973020) and by the Science Foundation of Jilin Province (Grant No. 20020603).