

文章编号: 0258-7025(2002)09-0841-04

# 偶氮苯聚合物的光致双折射数学模型的优化

徐宇科<sup>1</sup>, 蔡志岗<sup>1</sup>, 张灵芝<sup>1, 2</sup>, 齐晓玲<sup>1</sup>, 梁兆熙<sup>2</sup>

(中山大学<sup>1</sup> 超快激光光谱学国家重点实验室<sup>2</sup>; 高分子研究所, 广东广州 510275)

**提要** 通过计算机模拟对含偶氮苯生色团的无定型共聚物的光致双折射进行研究, 分析其光致双折射的写入、弛豫特性, 对光致双折射的产生机制提出了一个新的数学模型。通过改变理论模型的参数, 用穷举法求出具有不同参数的理论模型与实验数据之间误差的最小值, 从而求出最理想数学模型的参数。

**关键词** 偶氮苯, 光致双折射, 光致异构, 计算机模拟

中图分类号 O 484.4+1 文献标识码 A

## Optimized Math's Model of Photoinduced Birefringence in Amorphous Copolymer Containing Azobenzene Groups

XU Yu-ke<sup>1</sup>, CAI Zhi-gang<sup>1</sup>, ZHANG Ling-zhi<sup>1, 2</sup>,  
QI Xiao-ling<sup>1</sup>, LIANG Zhao-xi<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>State Key Laboratory of Ultrafast Laser Spectroscopy, <sup>2</sup>Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou, Guangdong 510275)

**Abstract** The photoinduced birefringence was investigated in an amorphous copolymer containing azobenzene groups. And the characteristics of writing and relaxation of photoinduced birefringence were analyzed. A new modified mechanism model of the photoinduced birefringence was established and simulated by computer. The minimums of the error between the experiment data and math's model were calculated by changing the parameters of the math's model, and the best parameter values were obtained thereby.

**Key words** azobenzene, photoinduced birefringence, photo-isomerization, computer simulation

## 1 引 言

偶氮苯功能聚合物作为一种优良的光学材料, 具有典型的光致双折射效应<sup>[1, 2]</sup>及光刻表面光栅效应<sup>[3, 4]</sup>。我们研究组已经在偶氮苯聚合物薄膜上做出光致表面微结构<sup>[5, 6]</sup>, 而且此微结构能长期保存。为了更好地研究此类材料的光记录特性和材料稳定性, 通过计算机模拟对偶氮苯聚合物光致双折射的写入、弛豫过程进行了研究, 根据前期工作对光致双折射的产生机制提出了一个新的数学模型。这里通过改变理论模型的参数, 用穷举法求出理论模型与实验数据之间误差的最小值, 从而求出最理想的数学模型的参数。

## 2 实验样品和装置

实验中所使用的偶氮苯侧键功能聚合物是由中山大学高分子所提供的, 化学制备及化学方面的有关性质请参考文献<sup>[7]</sup>。实验装置详见文献<sup>[8]</sup>。

用激光激发之前, 样品是各向同性的, 当受到具有一定偏振取向的绿光激发之后, 样品将产生双折射效应, 于是通过后一块检偏棱镜的透过率不再为零。通过测量这个透过率, 我们就能知道样品光致双折射  $\Delta n$  的大小。实验中, 0 ~ 264 s 是写入过程; 265 ~ 420 s 关上激光, 是弛豫过程; 421 ~ 500 s 用圆偏振光照射原来的记录点, 是擦除过程。实验数据曲线如图 1 所示。由于实验条件所限, 我们难以作

收稿日期 2001-06-17; 收到修改稿日期 2001-09-13

基金项目 国家自然科学基金(No. 19604015)与广东省自然科学基金(No. 980279, No. 001249 和 No. 980346)资助项目。

作者简介 徐宇科(1978.3—), 男, 广东高要人, 硕士, 主要从事信息光子学的研究。E-mail: horsexyk@163.net

出不同激发波长、功率和偏振度等条件的实验结果。

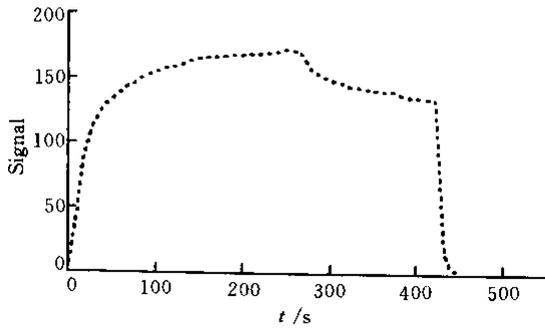


图 1 双致双折射实验数据曲线

Fig.1 Experimental data of birefringence

### 3 结果与讨论

当激发光被挡住后,光致双折射就会衰减,这就是弛豫过程。用单指数函数无法拟合这个弛豫过程的曲线,需要使用双指数衰减函数<sup>[7]</sup>

$$\varphi(t) = a_0 + a_1 e^{-(t-t_0)/\tau_1} + a_2 e^{-(t-t_0)/\tau_2}$$

对弛豫过程进行拟合,其中,  $a_0, a_1, a_2, \tau_1, \tau_2$  为常数。双折射的衰减存在一个极限,当  $t$  趋于无穷时,双折射趋于  $a_0$ 。

这个弛豫过程也可以用 KWW 函数<sup>[9]</sup>

$$\varphi(t) = \varphi_0 + a \exp\left[-\left(\frac{t-t_0}{\tau}\right)^\beta\right] \quad (1)$$

进行描述,其中,  $\tau, \beta, \varphi_0, a, t_0$  是参数。当  $t$  趋于无穷时,双折射也趋于一个常数。这就说明,我们所作的偶氮苯功能聚合物表面微结构是可以长期保存的。事实上,我们所作的记录点的微结构在三年之后也没有明显的衰减。

KWW 函数与双指数相比少一个参量,此函数将被应用到新的理论模型中。

### 4 数学模型

Zhang 等以 Natanshon 等的模型和最新光致双折射动力学实验为基础,提出一个模型<sup>[8]</sup>,主要观点是反式、顺式和主链单元对双折射都有贡献。在激发光的辐射下,光致异构和(或)局部热效应会使偶氮分子团自由度增加。当激发光关上后,此效应将慢慢衰减。因此,透过率信号和 trans, cis 及分子链段取向的关系如下

$$S = \sum_i [k_1 [T]_i + k_2 [C]_i + k_3 [M]_i] \sin 2\phi_i \quad (2)$$

$[T]_i, [C]_i, [M]_i$  分别为 trans, cis 和主链单元在  $i$  方向上的含量,  $k_1, k_2, k_3$  分别为它们的比例系数。 $\phi_i$

为  $i$  方向与探测光偏振方向的夹角,  $\phi_i = \theta_i - 45^\circ$ 。 $\theta_i$  为  $i$  方向与激发光偏振方向的夹角。

Zhang 等认为<sup>[8]</sup>,关上激发光后,自由度呈指数衰减,因此可得顺式与它们相邻方向的转换率  $\omega_{hji}$  为

$$\omega_{hji} = k_h I \exp\left(\frac{t_1 - t}{\tau}\right) \quad (3)$$

这里,  $I$  为光强,  $k_h$  为比例系数,  $\tau$  是偶氮苯生色团自由度衰减的时间常数,  $t_1$  是激发光关上时刻。以上模型所得曲线如图 2 虚线为实验数据曲线,实线为理论曲线(下同)( $k_1 = 0.55, k_2 = 0.40, k_3 = 0.05, \tau = 6$ )。有关圆偏振光的写入和擦除过程的讨论见文献<sup>[8]</sup>。

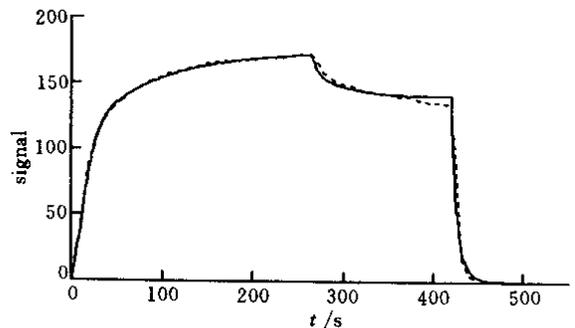


图 2 旧模型的理论曲线和实验数据的比较图

Fig.2 Comparison curves of the previous model and the experimental result

在时间 0 到  $t_1$  之间,曲线吻合得较好;但在  $t_1$  之后的弛豫过程的理论曲线的弯曲度与实际不同,这是由于我们在模型中使用了单指数来表示弛豫过程,这与实验不符。因此,参照 KKW 函数<sup>[9]</sup>修改了(3)式,加上了指数  $\beta$ ,得到

$$\omega_{hij} = k_h I \exp\left[-\left(\frac{t-t_1}{\tau}\right)^\beta\right] \quad (4)$$

而弛豫过程衰减的快慢则可以用平均弛豫时间  $\tau$ <sup>[9]</sup>来表示

$$\tau = \left(\frac{\tau}{\beta}\right) \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right) \quad (5)$$

其中  $\Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right) = \int_0^\infty x^{\frac{1}{\beta}-1} e^{-x} dx$ , 即伽马函数,亦即第二类欧拉积分。

由于模型所内含的方程组无解析解,用最小二乘法求解比较麻烦,需用数值计算求解,因此考虑使用穷举法。穷举法的特点是可以求出一定范围内的极值。由于 Zhang 等对写入过程的拟合还不错,我们只需在原来的  $k_1, k_2, k_3$  附近找出写过程中最佳

值,方法是用穷举法求出实验数据点与理论模型相应点误差的平方的总和,如下

$$\text{Error}_{\text{sum}} = \sum_i (ex_i - \text{theory}_i)^2$$

上述总和的最小值所对应的  $k_1, k_2, k_3$  就是所求。可得  $k_1 = 0.53, k_2 = 0.42, k_3 = 0.05$ 。

接着,由于从旧模型的参数可估计到最小值点的大概位置,因此可再使用穷举法。先求出  $\beta = 0.1, 0.2, 0.3, \dots, 1.0; \tau = 0.5, 1.0, 1.5, \dots, 5.0$  时,实验

数据与理论模型的误差总和的值。误差分布见图3和表1。误差分布图中,可以清楚地看出误差分布,误差曲线存在多个极值点,不能用简单的递推方法找到最佳值。从表1可以看到,在极值点两侧(黑体的数字为极值点),总的误差值是单调递增的,说明在这一范围内,误差最小值在  $\beta = 0.3, \tau = 1.0$  附近。然后用类似的方法,在这附近寻找,就发现最佳值为:  $\beta = 0.231, \tau = 0.373$ , 所得曲线见图4。

表1 误差分布表

Table 1 Distribution table of error

$\tau \backslash \beta$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
0.5	16050	1079	578	1977	2624	2915	3071	3166	3230	3276
1.0	20490	3648	<b>41.82</b>	882.9	1726	2183	2440	2598	2703	2776
1.5	23320	6068	406.4	294.1	1037	1553	1865	2060	2190	2279
2.0	25430	8238	1184	<b>86.32</b>	557	1046	1374	1588	1731	1829
2.5	27120	10190	2169	162.5	264.9	661.1	972.2	1187	1334	1437
3.0	28530	11960	3262	451.5	<b>139.3</b>	392.6	658.9	858.8	1001	1102
3.5	29750	13750	4408	901.5	159.5	233.1	430.8	602.3	731.6	826.2
4.0	30820	15060	5575	1474	306.2	<b>174.9</b>	284.1	415	523.8	607
4.5	31780	16440	6744	2139	562.6	210.1	<b>214.7</b>	294.4	375.8	443.4
5.0	32640	17730	7905	2876	913.7	331.2	218.5	237.7	285.8	333.5

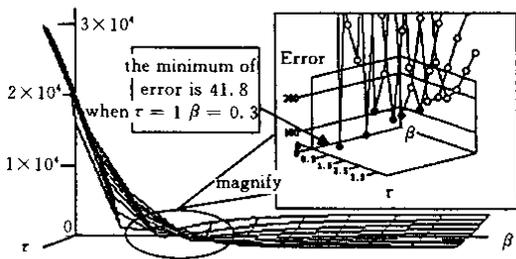


图3 误差分布图

Fig.3 Distribution of error

可见,所得理论曲线和实验曲线已经比较吻合了,所作的修改是可行的。新模型说明,几个参数最佳值为:比例系数  $k_1 = 0.53, k_2 = 0.42, k_3 = 0.05$ ; 衰减时间常数  $\tau = 0.373$ , 衰减指数  $\beta = 0.231$ 。

比较(3)和(4)可得,Zhang等的模型<sup>[8]</sup>实际上就是  $\beta = 1$  的情况。所以,可计算出平均弛豫时间<sup>[9]</sup>,  $\tau = 6.0$ 。而当  $\tau = 0.373, \beta = 0.231$  时,  $\tau = 14.9$ 。由此可知,我们得出的新的  $\tau$  和  $\beta$  的值说明弛豫过程中自由度的衰减并没有 Zhang 等的模型所预示的那么快,这与从图2和图4中看到的图线相符。

新模型的建立有利于对偶氮苯功能聚合物光致双折射的写入,尤其是弛豫特性的研究,为其将来

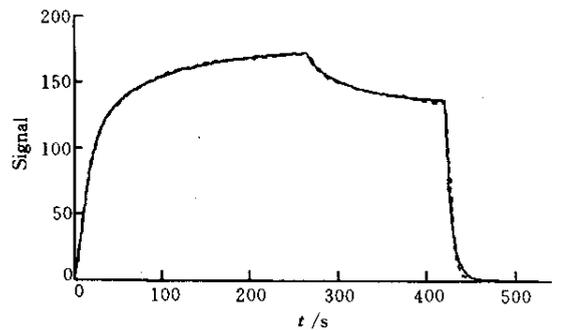


图4 新模型的理论曲线与实验数据曲线比较

Fig.4 Comparison of the new model curve and the experiment data

的应用打下基础。

## 5 结论

通过计算机模拟,对实验数据进行分析,建立了一个新的数学模型。通过改变理论模型的参数,用穷举法求出具有不同参数的理论模型与实验数据之间误差的最小值,从而求出最理想的数学模型的参数,解决了旧模型的弛豫过程的理论曲线与实验曲线不符的缺陷,得到了令人满意的结果。模型的提

出,对今后样品的研制,实验条件的控制都有一定的参考意义,也有利于对偶氮苯功能聚合物光致双折射的写入和弛豫特性的研究。通过对弛豫过程的研究,说明被写入的微结构能长期地保存下来。这一性能说明了偶氮苯聚合物是一种良好的光存储材料,有着良好的应用前景。

### 参 考 文 献

- 1 T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova. Polarization holography. 1: a new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence [ J ]. *Appl. Opt.*, 1984, **23** ( 23 ) :4309 ~ 4312
- 2 T. Todorov, N. Tomova, L. Nibolova. High-sensitivity material with reversible photo-induced anisotropy [ J ]. *Opt. Comm.*, 1983, **47** ( 2 ) :123 ~ 126
- 3 Changshun Wang, Haosheng Fei, Yong Qiu. Photoinduced birefringence and reversible optical storage in liquid-crystalline azobenzene side-chain polymers [ J ]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74** ( 1 ) :19 ~ 21
- 4 J. A. Couture, R. A. Lessard. Modulation transfer function

- measurement for thin layers of azo dyes in PVA matrix used as an optical recording materials [ J ]. *Appl. Opt.*, 1992, **27** ( 16 ) 3368 ~ 3374
- 5 Li Zhen, Xu Zeda, Liang Lizhen *et al.*. A novel method to fabricate periodic microstructure [ J ]. *Chinese J. Lasers* ( 中国激光 ), 2001, **A28** ( 4 ) 379 ~ 381 ( in Chinese )
  - 6 Xu Ze-Da, Li Zhen, Ninulescu Valerica *et al.*. Geometry control of photo-induced microstructures in an azobenzene polymer film [ J ]. *Chinese Physics Letters*, 2001, **18** ( 3 ) :379 ~ 381
  - 7 P. Rochon, E. Batalla, A. Natansohn. Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films [ J ]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66** ( 2 ) :136 ~ 138
  - 8 Zhang L. Z., Cai Z. G., Valerica Ninulescu *et al.*. Photoinduced birefringence and numerical solution of a new dynamic model in a amorphous copolymer containing azobenzene groups [ J ]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2001, **19** ( 3 ) 255 ~ 263
  - 9 Zhang Lingzhi, Cai Zhigang, Yang Peiqing *et al.*. Effects of the short-range structure on second harmonic generation relaxation behavior in nonlinear optical epoxy polymers. *Journal of Functional Polymers* ( 功能高分子学报 ), 1999, **12** :362 ~ 365 ( in Chinese )

## 《中国激光》在 INSPEC 数据库收录的中国期刊中名列第三

最新的统计研究结果表明,1989-2000 年的 INSPEC Ondisc 数据库(科学文摘)共收录中国期刊 138 种,《中国激光》被收录的论文数达 2651 篇,位居第三。共有 22 种中国期刊在 1989 ~ 2000 年间始终被该数据库收录,《中国激光》是其中之一。2000 年,同时被 INSPEC 数据库和 EI(工程无引)收录的中国期刊有 32 种,《光学学报》和《中国激光》榜上有名。

(中国科学院上海光学精密机械研究所  
信息管理中心供稿)

注:作为世界六大检索系统之一的 INSPEC 数据库是物理学、电子工程、电子学、计算机科学及信息技术领域的权威性文摘索引数据库,是理工学科最重要、使用最频繁的数据库之一,由英国电机师学会(IEE)编辑,主要收录世界范围内出版的 4000 多种期刊,2000 多种会议录以及科技报告、图书等文献的文摘信息,与 INSPEC 相对应的印刷本检索刊物是 SA(Science Abstracts),它包括如下三个分辑:A:Physical Abstracts;B:Electrical and Electronics Abstracts;C:Computer and Control Abstracts.