

文章编号: 0258-7025(2005)05-0689-05

激励态向列微滴散射理论的修正及其参量拟合

黄子强¹, 杨文君¹, 曾 勃², 夏都灵³

(电子科技大学¹光电信息学院,²物理电子学院,³微电子与固体电子学院, 四川 成都 610054)

摘要 用反常衍射(ADA)理论与实验数据优化拟合方法分析了聚合物分散液晶(PDLC)微滴在 633 nm 激光照射下的散射特性与微滴尺寸、聚合物折射率的关系。在聚合物分散液晶中除了液晶微滴本身的散射以外,还有例如界面散射、杂质散射、材料折射率不均匀等附加散射因子,考虑这些因素以后对反常衍射散射理论进行了修正,提出用参量拟合来测量聚合物分散液晶中聚合物折射率、微滴半径以及液晶体积百分数等参量的方法。测量了微滴的直径在 2 μm 左右聚合物分散液晶的参量。结果表明,对聚合物分散液晶聚合物折射率的误差在 5% 以内,而对液晶体积分数的测试误差较大,达到 10% 左右。

关键词 材料; 液晶物理; 参量拟合; 光散射; 聚合物分散液晶; 微滴

中图分类号 O436.2 **文献标识码** A

Modification of Scattering Theory on Powered Nematic Droplets and Parameter Fitting

HUANG Zi-qiang¹, YANG Wen-jun¹, ZENG Bo², XIA Du-lin³

(¹ Opto-Electronic Information School, ² Physical Electronics School, ³ Micro-Electronics and Solid-Electronic School, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 610054, China)

Abstract Parameter fitting between anomalous diffraction approach (ADA) theory and experimental data is applied to analyze scattering properties, which related with droplet size, refractive index of polymer in polymer dispersed liquid crystal (PDLC). Besides scattering from liquid crystal droplets, there are additional scattering factors, such as interface scattering, impurity scattering, and the scattering caused by non-uniform refractive index of the polymer matrix, so ADA model is modified. Parameter fitting approach is proposed to measure refractive index of polymer, radii of droplet, as well as volume percentage of liquid crystal, to measure the parameters of four types of PDLC, in which the diameter of the droplet is about 2 μm . The result indicates that the error of the test for refractive index of polymer is less than 5%, while for volume percent of liquid crystal, the maximum error reaches about 10%.

Key words material; liquid crystal physics; parameter fitting; light scattering; polymer dispersed liquid crystal; droplet

1 引言

聚合物分散液晶(PDLC)是液晶微滴分散在聚合物基质的复合材料,它可以通过电场对光实施开关和可控制的衰减。其应用范围包括可开关的全息记录膜^[1]、相位光栅^[2,3]、分光膜、柔性显示屏、高清晰度电视、电控散射型可调光衰减器等许多方面^[4~6]。

聚合物分散液晶的电光性质与液晶微滴的密度和尺寸、聚合物的折射率、液晶的寻常光折射率和非寻常光折射率以及其薄膜厚度等因素有关。由于在形

成聚合物分散液晶的过程中相分离的不完全,所以上述参量与相应的纯物质状态的参量相比有所不同,而且无法测试。本文主要研究用非破坏的方法测量构成聚合物分散液晶的聚合物材料和液晶材料的折射率,以便为进一步研究聚合物分散液晶打下基础。

聚合物分散液晶中向列微滴的反常衍射(ADA)理论是本测量方法的基础^[7,8]。在理论模型的基础上,根据聚合物分散液晶在单色光下的散射理论和实验结果,本文提出在斜入射激光照射下测

收稿日期: 2004-09-08; 收到修改稿日期: 2004-11-05

基金项目: 国家自然科学基金(90201030)资助项目。

作者简介: 黄子强(1956—),男,成都人,电子科技大学副教授,主要从事光学、光电子技术、液晶材料及液晶光电子器件方面的研究。E-mail: zqhuang@uestc.edu.cn

量聚合物分散液晶的透过率来测量其微滴尺寸、聚合物折射率、微滴的体积比等材料参量和结构参量的方法。按照反常衍射模型,聚合物分散液晶在斜入射下的透光率与微滴的密度和散射截面有关,后者是其材料参量和结构参量的函数。若测出聚合物分散液晶在不同入射角度下的单色光透过率,通过优化搜寻反常衍射模型中的聚合物分散液晶的材料参量和结构参量的值,使理论曲线与实测数据达到最佳拟合,即获得聚合物分散液晶的材料参量和结构参量的值。

2 原 理

聚合物分散液晶由分散于聚合物中的微小的液晶微滴所构成。在激励态下,可以看作是均匀而一致地沿电场方向取向。聚合物分散液晶在单色光照射下的透过率与微滴的散射截面、微滴的密度等因素有关。将入射激光视为单色光的垂直偏振分量 V 和水平偏振分量 H 之和,当收集角很小时,聚合物分散液晶的透过率可以写成^[7]

$$T_0 = \frac{I}{I_0} = \frac{1}{2} [\exp(-\beta\sigma_{sv}d) + \exp(-\beta\sigma_{sh}d)], \quad (1)$$

式中 T_0 为透过率, I_0 和 I 分别为入射光和透射光强度, β 为微滴的密度, d 为光进入聚合物分散液晶所穿越的直线距离。 σ_{sv} 和 σ_{sh} 分别为 V 和 H 方向液晶微滴的散射截面。如果入射光为水平方向偏振的单色光, (1) 式的第 1 项为 0。

若不考虑液晶 / 聚合物基质分界区域散射, 以及聚合物分散液晶材料中杂质和其他因素的散射作用, 根据向列型微滴的反常衍射理论, (1) 式中微滴的散射截面由下式确定^[8]

$$\sigma_s = 2\sigma_0 [\cos^2\alpha_0 H(v_e, 0) + \sin^2\alpha_0 H(v_o, 0)], \quad (2)$$

式中

$$H(v_o, 0) = 1 - \frac{2}{v_o} \sin v_o + \frac{2}{v_o^2} (1 - \cos v_o), \quad (3)$$

$$H(v_e, 0) = 1 - \frac{2}{v_e} \sin v_e + \frac{2}{v_e^2} (1 - \cos v_e),$$

$$v_e = 2kr \left[\frac{n_e(\theta)}{n_p} - 1 \right]; \quad (4)$$

$$v_o = 2kr \left[\frac{n_o(\theta)}{n_p} - 1 \right],$$

$$\frac{1}{n_e^2(\theta_0)} = \frac{\cos^2\theta_0}{n_{\perp}^2} + \frac{\sin^2\theta_0}{n_{\parallel}^2}; \quad n_o = n_{\perp} \quad (5)$$

$$k = 2\pi/\lambda, \quad (6)$$

α_0 为入射光的偏振角。若入射光为水平偏振的单色光, 则 $\alpha_0 = 0$, 此时 (2) 式第 2 项为 0。 θ_0 为激光入射

角, n_p 为包覆液晶微滴的聚合物的折射率, n_{\perp} 和 n_{\parallel} 分别为液晶的寻常光折射率与非常光折射率, λ 为入射光波长, r 为微滴半径, σ_0 为微滴的几何截面。

计及入射角 θ_0 与聚合物分散液晶薄膜内的折射角 θ 之间的关系, 激光穿越聚合物分散液晶的长度 d 按 (7) 式修正 (如图 1 所示)。

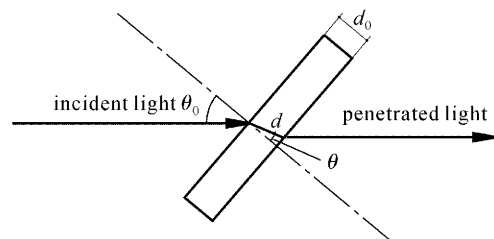


图 1 聚合物分散液晶中折射角和光行轨迹的改变
Fig. 1 Change of refractive angle and length of path in PDLC

由 $\sin\theta = \sin\theta_0/n_p$, 得 $d = d_0/\cos\theta$, 即:

$$d = d_0 / \sqrt{1 - \sin^2\theta_0/n_p^2}, \quad (7)$$

为了认识聚合物分散液晶材料、结构参量对激励态透光率的影响, 在固定了微滴与聚集体积比、厚度等材料参量和结构参量以后, 以微滴半径为参量计算了饱和电压激励下聚合物分散液晶的透过率与角度的关系。图 2 表示水平偏振的波长为 633 nm 单色光照射下扣除界面反射时聚合物分散液晶的斜入射透过率的计算结果, 其中液晶的寻常光折射率 n_o 为 1.523。

图 2 所示曲线中, 微滴与聚集体积比为 0.5, 聚合物分散液晶厚度为 25 μm , n_{\perp} 和 n_{\parallel} 分别设置为 1.523 和 1.753, 与向列型液晶 YM8 (烟台万润精细化工公司) 的寻常光折射率和非常光折射率相对应; n_p 在图 2(a)~(c) 的取值分别对应于聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、紫外固化树脂 NOA65 (Noland Co. Ltd.) 和热固化环氧树脂 8075A/B (四川晨光化工研究院) 固化以后的折射率。

3 实验与模型修正

样品 1: 将 PMMA 与 YM8 的混合物按 1:1 的质量比混合, 以 TIPS (Thermally Induced Phase Separation) 制成聚合物分散液晶。控制冷却速率可控制微滴的尺寸。以下简称 PMMA 系。样品 2: 在 PMMA 加入质量分数为 5% 的聚苯乙烯, 以调节聚合物的透过率, 混合均匀以后再以 1:1 的质量比与 YM8 混合, 以 TIPS 制成聚合物分散液晶。以下简

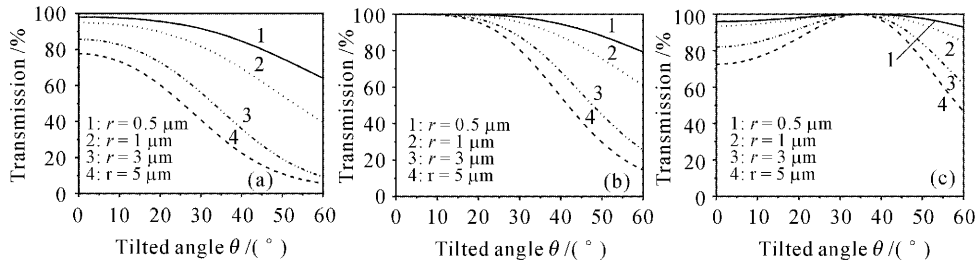


图 2 聚合物分散液晶的斜入射透过率随微滴半径和聚合物折射率 n_p 而变化的理论值

Fig. 2 Calculated tilted transmission of PDLC with different radii of the droplets

(a) $n_p=1.500$; (b) $n_p=1.523$; (c) $n_p=1.550$

称 PMMA-PST 系。样品 3: 将 NOA65 与 YM8 的混合物按 1:1 的质量比混合, 在紫外光下以 PIPS (Polymerization Induced Phase Separation) 制成聚合物分散液晶。调节紫外光的强度和聚合反应的温度可以控制微滴的大小。以下简称 NOA65 系。样品 4: 将 8075A/B 与 YM8 按 1:1 的质量比混合, 以 PIPS 方法制成聚合物分散液晶。在 80~120 °C 之间调节固化的温度可以控制微滴的大小。以下简称 8075 系。

考虑到微滴的均匀度, 以上样品中的微滴平均直径都控制在 2 μm 左右。样品透过率的测量装置如图 3 所示。直径为 0.8 mm 氩氦激光束通过透光轴在水平方向的偏振片以后进入样品, 从样品出来的光经过孔径角为 2.5° 的光阑限制后, 被硅光电池探测器接收, 再经电流放大器放大。样品安装在可旋转的载物台上, 以改变入射角。用夹有聚合物的两片玻璃置样品的位置作为 100% 透过率来校准放大器, 以此抵消玻璃表面的反射对测量数据的影响。

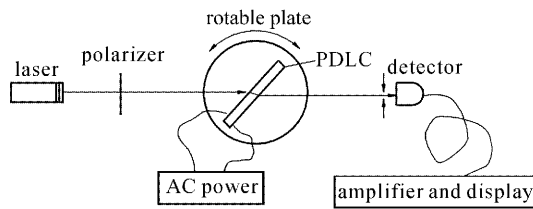


图 3 测试单色偏振光斜入射下传输特性的设备

Fig. 3 Configuration of facilities for polarized coherent light transmission testing

测试结果如图 4 所示。将图 4 与图 2 比较可以发现, PMMA 系和 NOA65 系的聚合物分散液晶的斜入射透过率与理论值有较好的一致性, 虽然 PMMA 系的聚合物分散液晶的透过率与理论值有一定差距, 但不如 8075 系和 PMMA-PST 系的差别大。

有意义的是, 8075 系和 PMMA-PST 的聚合物

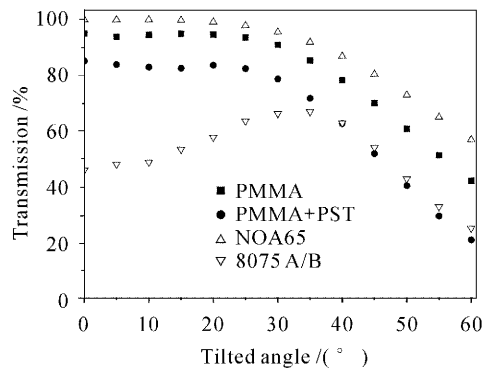


图 4 斜入射透过率测试结果

Fig. 4 Tested tilted transmission of PDLC

分散液晶的透过率曲线与相应的理论透过率曲线相似, 测量曲线似乎是理论曲线向下平移的结果。从本意来说, PMMA 中加入 PST 是为了调节聚合物的折射率, 使之与液晶的寻常光折射率匹配。然而数据表明 PST 的添加似乎使 PMMA 中增加了另外的散射因子, 最后使聚合物分散液晶的透过率与理论值相差一常数。作为计算模型, 引起聚合物分散液晶光传输衰减的所有附加散射因子的作用, 无论大小都可归结为透过率衰减, 以常数 ΔT 表示。对于入射光为水平偏振的单色光, 有

$$T = T_0 - \Delta T = \frac{1}{2} \exp(-\beta \sigma_{sh} d) - \Delta T, \quad (8)$$

其中 ΔT 为附加散射而引起的透过率损失。由 (2) 式可知, 散射截面为如下参量的函数: 入射光的偏振角 α_0 , 空气中的光的入射角 θ_0 , 包覆液晶微滴的聚合物折射率 n_p , 液晶的寻常光折射率 n_{\perp} 与非寻常光折射率 n_{\parallel} , 入射光波长 λ , 微滴半径 r , 以及微滴的几何截面 σ_0 的函数, 所以 (8) 式也可以写成

$$T = T'_0(\alpha_0, \theta_0, n_p, n_{\perp}, n_{\parallel}, \lambda, r, \sigma_0, \beta, d) - \Delta T, \quad (9)$$

考虑到 $\alpha_0, \lambda, n_{\perp}, n_{\parallel}, \sigma_0 = \pi r^2$ 以及 d 为可以预先测定的已知量, (9) 式可写为

$$T = T_0(\theta_0, n_p, \beta, r) - \Delta T, \quad (10)$$

样品 1, 2, 3, 4 的斜入射透过率的测试数据与(10)式的拟合结果如图 5 所示。其中(a)为 PMMA 系 1 与 PMMA+PST 系 2 的测试数据与参量拟合结果, (b)为 NOA65 系 3 与 8075 系 4 的测试数据与参量拟合的结果。优化拟合以 ΔT 最小为目标,

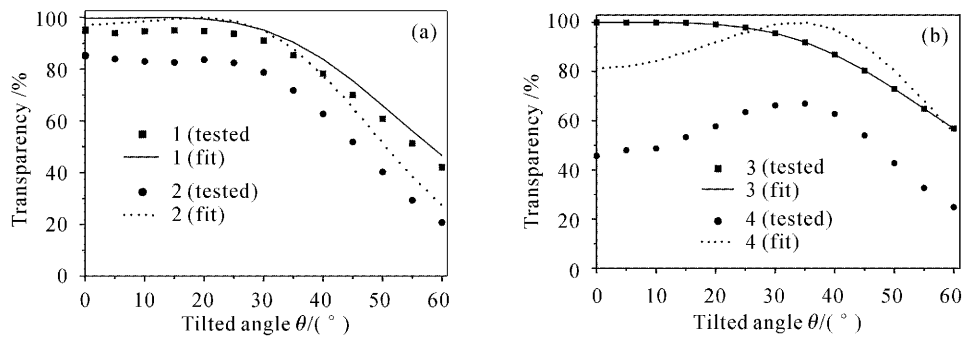


图 5 (10)式确定斜入射透过率与测试数据的参量拟合结果

Fig. 5 Tilted transmission according to formula (10) fits to the tested data

表 1 聚合物分散液晶中聚合物折射率、液晶体积比分数、微滴半径、透过率衰减常数的实测值及其测量误差

Table 1 Results of the test and error of refractive index, liquid crystal volume ratio, radii of droplets and transmission decay constant for PDLC

	PMMA	Error / %	PMMA-PST	Error / %	NOA65	Error / %	8075A/B	Error / %
n_p	1.527	1.8	1.532	0.5	1.525	0.1	1.549	0.1
LC / %	0.454	9.2	0.55	10	0.501	0.2	0.454	9.2
$r / \mu\text{m}$	0.8	—	0.96	—	0.360	—	1.51	—
$\Delta T / \%$	5	—	20.4	—	0.023	—	30.4	—

由测量结果可知:

1) PMMA 系和 8075 系中有大约 5% 液晶没有析出而存在于聚合物中, 使 PMMA 系聚合物的折射率由 1.50 上升至 1.525; 8075 系聚合物的折射率保持在 1.55 左右基本没有变化, 原因在于 8075 本身有较高折射率, 存在于聚合物中的液晶对 8075 折射率的上升没有贡献。

2) 除 NOA65 系以外, 其他系列聚合物分散液晶中均存在明显的附加散射因子, 分别引起 5%, 20.4%, 30.4% 的透过率衰减。

3) 从偏光显微镜下观察到的微滴半径与最佳拟合参量中的半径大致相符合。因为微滴尺寸有一定的分散性, 且不是标准的球形, 准确测量较为困难, 所以没有将测量误差列出。

4 结 论

根据附加散射因子为各向同性的特点引入透过率衰减常数, 修正了反常衍射散射模型。为了拟合聚合物分散液晶体系的光散射数据, 采用单纯形优

以聚合物分散液晶及其微滴的参量 $n_p, \beta, r, \Delta T$ 为可变搜索量, 以单纯形法作优化搜索。

对应于图 5 最佳拟合的一组参量值 ($n_p, \beta, r, \Delta T$) 及其误差列于表 1。为了直接获得聚合物中液晶的量, 程序在搜寻到最优的 β 值以后将其直接转化为液晶体积分数。

化方法搜寻了聚合物分散液晶的 4 个参量, 使理论曲线与实测数据实现最佳拟合, 搜寻到的 4 个参量即为其测量值。对于聚合物网络的折射率测量误差在 5% 以下, 对液晶体积分数的测量误差较大, 最大达到 10%。考虑到聚合物分散液晶中存在于聚合物中的液晶不可能完全析出, 上述测量结果与实际聚合物分散液晶的情况相符合。

测量结果的进一步优化及实用化计算程序的工作正在进行之中。

参 考 文 献

- Zheng Jihong, Chen Gang, Gu Lingjuan *et al.*. Analysis of the major factors affecting the efficiency of H-PDLC volume grating [J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(6): 524~528
郑继红, 陈刚, 顾玲娟等. 影响聚合物分散液晶体全息光栅衍射效率因素的分析 [J]. *中国激光*, 2003, **30**(6): 524~528
- Ruan Shengping, Ma Ji, Liu Yonggang *et al.*. Preparation of novel polymer dispersed liquid crystal grating [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(3): 369~372
阮圣平, 马骥, 刘永刚等. 新型聚合物分散液晶相位光栅的制备 [J]. *光学学报*, 2004, **24**(3): 369~372
- Zheng Jihong, Cheng Gang, Gu Lingjuan *et al.*. A novel electrically swichable holographic polymer dispersed liquid crystal Bragg grating [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(4): 491~495
郑继红, 陈刚, 顾玲娟等. 新型聚合物分散液晶材料研制的电

控体全息光栅 [J]. 光学学报, 2003, 23(4): 491~495

4 D. R. Cairns, S. P. Gorkhali, S. Esmailzadeh *et al.*. Conformable displays based on polymer-dispersed liquid-crystal on flexible substrates [J]. *J. SID*, 2003, 11(2): 289~295

5 A. Manni, L. Gobbi, F. Simoni. Novel PDLC films based on a photoactive polymer binder [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2003, 398: 281~291

6 H. Kikuchi, T. Fujii, M. Kawakita *et al.*. High-definition

imaging system based on spatial light modulators with light-scattering mode [J]. *Appl. Opt.*, 2004, 43(1): 132~142

7 J. B. Whitehead, Jr., S. Zumer, J. W. Doane. Light scattering from a dispersion of aligned nematic droplets [J]. *J. Appl. Phys.*, 1993, 73(3): 1057~1065

8 S. Zumer. Light scattering from nematic droplets: anomalous-diffraction approach [J]. *Phys. Rev. A*, 1988, 37(10): 4006~4015

大功率连续锁模皮秒激光器单端输出超过 5 W*

近年来,国际上采用半导体可饱和吸收镜 (SESAM)进行被动锁模以获得大功率皮秒脉冲激光的技术已经日趋成熟。平均输出功率在几 W 到 10 W 的大功率皮秒脉冲激光在激光显示技术和自由电子激光等方面有潜在的应用价值。但是,通常的锁模光路由于在折叠镜处输出使得锁模激光具有两个输出方向,而应用时通常仅能使用其中一个方向的激光。这样就使得在同样功率需求下需将抽运功率提高两倍以上,这无疑大大增加了激光系统的造价以及系统的不稳定性。

天津大学激光与光电子研究所使用中国科学院半导体研究所研制的 1 μm 半导体可饱和吸收镜进行掺钕钒酸钇激光器被动锁模研究,曾经获得了双端激光输出功率共 5.3 W 的结果。目前,我们研究了一种新型结构的激光腔,实现了单端连续锁模 (CWML)输出,平均输出功率高于 5 W。该激光器采用 6 镜折叠腔结构,如图 1 所示。

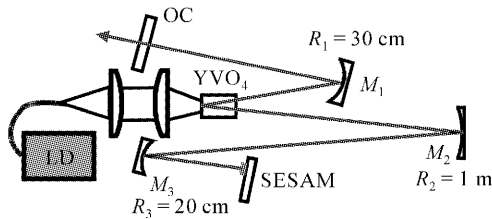


图 1 谐振腔结构示意图
Fig.1 Schematic of laser setup

光纤耦合输出的 808 nm 抽运光经聚焦耦合器单向端面抽运 Nd:YVO₄ 晶体,腔长约 165 cm。Nd:YVO₄ 晶体尺寸为 3 mm×3 mm×6 mm,掺杂原子数分数为 0.5%,腔镜的一面镀 1064 nm 高反膜和 808 nm 增透膜,另一面镀 1064 nm 减反膜。对 1064 nm 高反的折叠镜曲率半径分别为 1 m 和 30 cm,平面输出镜对 1064 nm 的透过率约 20%,锁模激光脉冲从该输出镜单向输出。最终在注入功率为 16 W 时,获得了平均功率超过 5.3 W 单端输出

的连续锁模脉冲,长时间运转没有观察到半导体可饱和吸收镜的破坏现象,其输出功率和锁模脉冲序列如图 2 和图 3 所示。

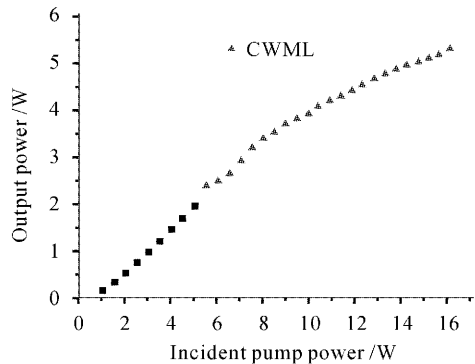


图 2 输出功率曲线图

Fig.2 Output power as a function of incident pump power

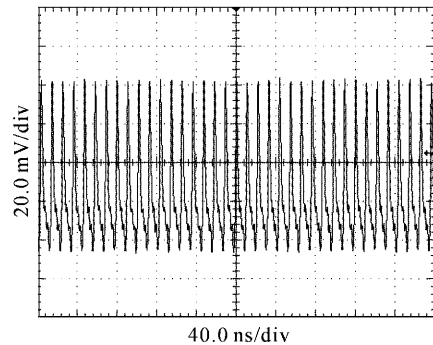


图 3 连续锁模脉冲序列

Fig.3 Continuous wave mode-locked train of the Nd:YVO₄ laser with SESAM

蔡志强¹, 温午麒¹, 王勇刚^{2,3}, 马晓宇³,
张志刚², 丁欣¹, 王鹏¹, 姚建铨¹

¹天津大学精密仪器与光电子工程学院激光与光电子研究所,天津 300072

²天津大学精密仪器与光电子工程学院超快激光实验室,天津 300072

³中国科学院半导体研究所,北京 100083

* 国家 863 计划(2002AA311190)资助项目