

# 偶氮苯液晶薄膜相位共轭的光学记录研究\*

魏 雄<sup>a</sup> 颜星中<sup>b</sup> 林位株<sup>a</sup> 莫 党<sup>a</sup> 梁兆熙<sup>c</sup>

a, 中山大学物理系, 广州 510275  
b, 中山大学国家超快激光光谱重点实验室, 广州 510275  
c, 中山大学高分子研究所, 广州 510275

**摘 要** 利用简并四波混频研究了一种偶氮苯液晶聚合物的相位共轭和光学记录特性。在近共振条件下, 用低功率 Nd:YAG 倍频激光得到高效率的相位共轭光和高阶衍射光。当光强达到  $10 \text{ W/cm}^2$  量级时, 薄膜显示出光记录效应, 即在撤掉写入光之后, 相位共轭波并不消失。进一步增大光强到  $10^3 \text{ W/cm}^2$  量级时, 出现三组分别只与前向泵浦光、后向泵浦光和信号光有关的高阶衍射光。其中观察到第三阶衍射光。且在撤掉任两束光后, 所剩一束光的各阶衍射光效率保持不衰减。通过四波混频实验之后, 薄膜上出现可长久保存的明亮的全息光斑。用光致异构和光致分子取向重组解释了相位共轭波特性和永久记录效应, 并在实验上用可见—紫外吸收光谱证实分子新的取向的存在及其具有的稳定性。

**关键词** 光学记录, 相位共轭, 偶氮苯液晶。

近十多年来, 偶氮苯聚合物的非线性光学及其在光学全息、光信息储存和集成光学等方面的应用引起了越来越多的注意, 并且已完成了大量的工作<sup>[1~4]</sup>。偶氮苯生色团具有反式(trans)和顺式(cis)两种结构, 分子在一般情况下处于反式。在共振或近共振光吸收条件下, 会产生光致异构化(trans-cis), 并且在偏振光的作用下, 分子取向会重组。具有“推-拉”取代基的偶氮苯分子不仅可产生分子内电荷转移, 而且光致异构速率更快, 因此这类材料的二阶非线性光学特性研究和利用光诱导双折射实现光信息处理成为偶氮苯聚合物研究的重点<sup>[1]</sup>, 而对于三阶非线性光学的研究比较少<sup>[5, 6]</sup>。

本文利用简并四波混频(DFWM)研究了一种带有“推-拉”取代基的偶氮苯液晶聚合物薄膜的相位共轭波和光学记录特性。用光致异构化和光致分子取向重组解释了相位共轭波特性和光学永久记录效应。

## 1 样品与实验

将聚[4'-二(N, N 氧亚乙基)氨基-4-硝基偶氮苯己二酰]均匀溶解在丙酮中, 然后用旋转涂膜法涂布在光洁的玻璃表面, 待溶剂挥发后, 在  $60^\circ\text{C}$  真空烘箱中干燥 6 小时以上, 得到了

\* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1995 年 5 月 1 日; 收到修改稿日期: 1995 年 7 月 18 日

约  $3 \mu\text{m}$  厚的均匀薄膜。其玻璃化转变温度  $T_g = 63^\circ\text{C}$ , 晶化温度为  $78^\circ\text{C}$ , 可见-紫外吸收谱有一对应反式  $\pi-\pi^*$  与  $N-\pi^*$  的交叠宽带吸收, 吸收峰为  $454 \text{ nm}$ , 如图 1 所示。

光源采用 Nd:YAG 线偏振倍频光 ( $0.53 \mu\text{m}$ ), 调 Q 重复频率为  $7 \text{ kHz}$ , 主动锁模脉宽为  $100 \text{ ps}$ , 光斑半径为  $0.5 \text{ mm}$ , 用功率计来测量脉冲的平均功率。本文所提光强指经过换算之后脉冲的峰值光强, 四波混频实验装置如图 2 所示, 其中  $I_1 \approx I_2 = I_{\text{pump}}$ ,  $I_p < I_1$ ,  $I_{\text{pc}}$  通过 BS 反射之后由光电倍增管接收、放大, 然后由记录仪记录其大小。 $I_1$  与  $I_p$  之间夹角为  $12.7^\circ$ 。由于偶氮苯侧链型聚合物光栅形成和弛豫时间在秒量级, 所以在简并四波混频中不用延迟技术。

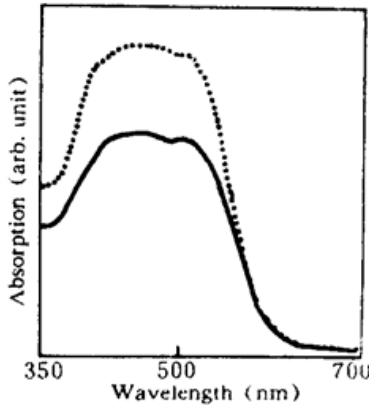


Fig. 1 Absorption of liquid-crystal polymer film. --- absorption of the film without bleaching, — absorption of the brilliant spot produced by DFWM

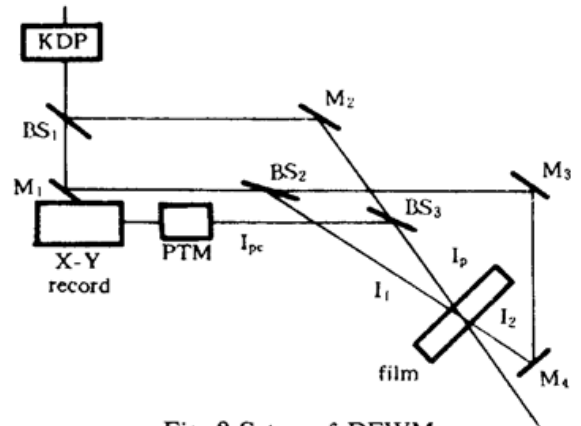


Fig. 2 Setup of DFWM

## 2 结果和讨论

### 2.1 饱和吸收和相位共轭波

光强较弱时 ( $\text{W}/\text{cm}^2$  量级), 就有比较强的相位共轭波产生, 撤掉  $I_1$ 、 $I_2$ 、 $I_p$  中任一束光, 相位共轭波就消失。其中相位共轭光  $I_{\text{pc}}$  与泵浦光  $I_{\text{pump}}$  和信号光  $I_p$  的关系如图 3、图 4 所示。当光强进一步增大到达  $10 \text{ W}/\text{cm}^2$ , 且在撤掉  $I_2$  之后, 相位共轭光立刻消失, 撤掉  $I_1$ 、 $I_p$  中任一束或两完全撤掉时, 相位共轭光强度有所下降, 但不消失。在图 4 中信号光减到零时相位共轭波仍然存在。此时介质已显示出记录特性。由于测试频率位于液晶的宽带吸收内, 饱和效应十分强烈。偶氮苯生色团在偏振光作用下, 在顺式和反式之间进行光致异构, 构成四能级饱和系统<sup>[7]</sup>, 导致相位共轭光随泵浦光的变化出现一个饱和峰和一个待出现的峰 (图 3),

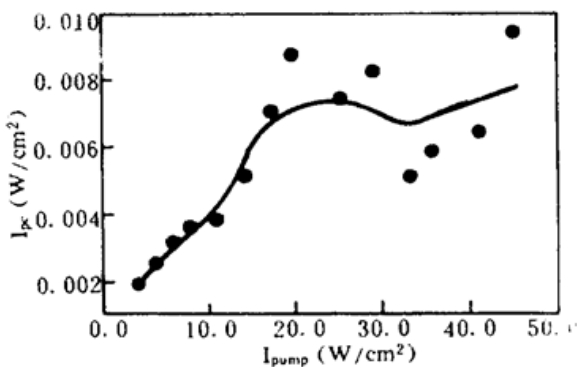


Fig. 3 Curve of phase conjugated beam vs the pump beam ( $I_{\text{pump}}$ )

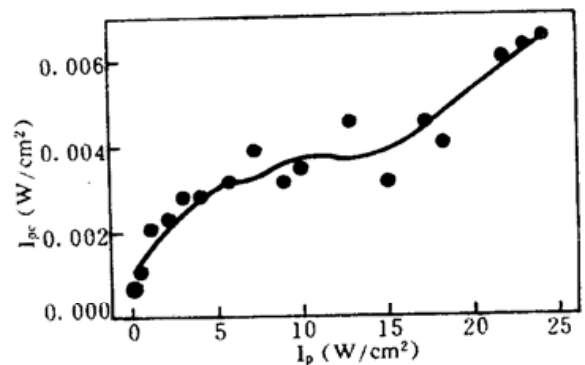


Fig. 4 Curve of phase conjugated beam vs the beam of signal ( $I_p$ )

及相位共轭光随信号光的变化为一平台(图 4)。这是由于顺式和反式构体分别有一饱和光强,此两饱和光强使得相位共轭光的变化有双峰或平台结构。

## 2.2 光学记录过程

如上所述,当光强达到  $10 \text{ W/cm}^2$ , 撤掉  $I_2$  之后, 相位共轭光立刻消失, 但撤掉  $I_1$ 、 $I_p$  中任一束或两束完全撤掉时, 相位共轭光强度有所下降, 但不消失。此时介质已显示出记录特性。

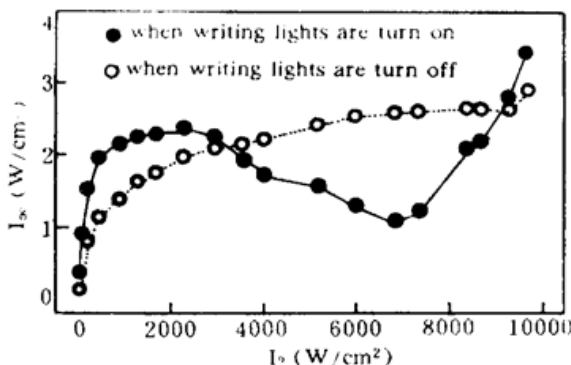


Fig. 5 Chang of  $I_{pc}$  with  $I_2$  while (1) writing lights ( $I_1$  and  $I_p$ ) are turn on, (2) writing lights are turn off

光强达  $10^3 \text{ W/cm}^2$  时, 出现多组前向、背向衍射光, 且任一组衍射光只与  $I_1$ 、 $I_2$ 、 $I_p$  中某一束光有关, 即在去掉其他两束光之后, 此组衍射光仍然存在, 强度并不发生衰减。在实验中详细研究了背向衍射光, 当三束光  $I_1$ 、 $I_2$ 、 $I_p$  都作用在样品上时, 背向出现三组衍射光, 其中一组只与  $I_2$  有关(相位共轭光亦在此组内), 而在去掉  $I_1$ 、 $I_p$  之后, 此组衍射光强度不衰减, 且能长久保持。相位共轭波随  $I_2$  的变化如图 5 所示。在开始阶段相位共轭波的变化在  $I_1$  和  $I_p$  存在与  $I_1$  和  $I_p$  撤掉时无明显差异, 随后前者表现出单饱和过程, 而后者则表现出一个饱和峰和一正等出现的峰。这是  $I_1$  和  $I_p$  存在时饱和程度高造成的。

上述光学永久记录是光致异构和分子聚向重组造成的。激光光强较弱时( $\text{W/cm}^2$ ), 薄膜中的偶氮苯生色团会产生光致异构(trans-cis), 而不发生分子取向重组, 当光强增大时( $10 \text{ W/cm}^2$ ), 就会进行反式-顺式-反式的光致异构化, 并且部分分子取向重组, 且在撤掉写入光之后, 仍有部分分子保持新的分子取向而显示出记录效应(图 4)。当光强达到  $10^3 \text{ W/cm}^2$  时, 这时参与光致异构化的分子基本上位于新的分子取向, 并且在取掉写入光之后, 基本上全部分子都“冻结”在新的状态, 使得信息被永久记录下来且不衰减(图 5)。导致光学记录的光致各向异性过程在下面将进一步讨论。

## 2.3 光致异构和各向异性

本文讨论的材料反式有以  $454 \text{ nm}$  为峰的一宽带吸收, 因此在 Nd:YAG 倍频光作用下, 会发生结构上的转变, 即反式→顺式→反式的光致异构化。偶氮苯聚合物光致异构化包括三个过程: 1) 反式偶氮苯分子吸收光子通过分子转动成顺式分子; 2) 顺式通过热弛豫或光致异构回到反式状态; 3) 偶氮苯分子在偏振光作用下重新取向, 分子取向重组的偶氮苯分子轴向垂直于偏振光方向<sup>[4, 8, 9]</sup>。这种反式-顺式-反式分子异构化和分子取向重组在偏振光的作用下产生饱和, 当撤掉写入光之后, 有一部分偶氮苯分子被“冻结”在新的分子取向, 从而表现出宏观的二向性<sup>[4, 8~10]</sup>。在弱光作用下进行反式-顺式或顺式-反式光致异构, 而在光强较大时会有反式-顺式-反式导致分子取向重组, 可用下面方程组描述这一过程<sup>[10, 11]</sup>:

$$d[C]/dt = \sum \omega_{ci}[T]_i - \sum \omega_{ci}[C] \quad (1)$$

$$d[T]_i/dt = -\omega_{ci}[T]_i + \omega_{ci}[C] + \sum \omega_{ji}[T]_j - \sum \omega_{ij}[T]_i \quad (2)$$

其中  $[C]$  是处于顺式的分子浓度,  $[T]_i$  为处于反式  $i$  取向的分子浓度,  $\omega_{ci}$  是顺式向反式  $i$  取向转变速率,  $\omega_{ji}$  是反式  $j$  取向转为  $i$  取向的速率,  $\omega_{ij}$  是反式  $i$  取向转为  $j$  取向的速率。在线偏振光的作用下, 所有的  $\omega$  与光强有关, 并且分子向与偏振方向垂直的取向转变占优势。当分子位于与偏振方向垂直的取向时, 将不再参与此过程。光强越大, 参与光致异构的分子转向垂

直偏振方向的速率越快,在此方向的分子浓度越大。实验证明,在弱光作用下分子取向重组十分弱,而在强光作用下达到平衡时,在与偏振方向垂直的取向的分子浓度很高,并且在去掉写入光之后,新的分子取向能够维持,即分子被“冻结”在新的分子取向<sup>[2, 8, 10]</sup>。

在弱光条件下,忽略反式各向异性与取向重组,光致异构动力学满足<sup>[12]</sup>:

$$d[C]/dt = \omega_{tc}[T] - \omega_{ct}[C] \quad (3)$$

$$d[T]/dt = \omega_{ct}[C] - \omega_{tc}[T] \quad (4)$$

达到平衡时,

$$[C]_{\infty}/[T]_{\infty} = \alpha_t I_{t \rightarrow c} / \alpha_c I_{c \rightarrow t} \quad (5)$$

$\alpha_t$  为反式的吸收系数,  $\alpha_c$  为顺式的吸收系数,  $I_{t \rightarrow c}$ 、 $I_{c \rightarrow t}$  是光致转化效率。在简并四波混频中,光强光栅导致异构光栅,其衍射效率可表示为<sup>[12]</sup>:

$$I_m/I_0 = \text{const. } J_m^2(k\Delta n) \quad (6)$$

其中  $\Delta n \sim [C](n_c - n_t)$ ,  $J_m$  为贝塞尔函数。对于一阶衍射光,在开始时满足<sup>[12]</sup>:

$$I_1/I_0 \sim I_w^2 I_{t \rightarrow c}^2 \quad (7)$$

其中  $I_w$  为写栅光。在低功率条件下 ( $\text{W}/\text{cm}^2$ ), 观察到一阶衍射光在开始的变化基本上满足此关系(图 3、图 4)。

当光强较强时,光致异构导致分子取向重组,在最终达到平衡态时,所有参与光致异构的分子处于新的取向,与保持原有取向的分子形成一种取向光栅。此光栅一经写入,不会发生弛豫,用近共振光来读时,衍射光会出现饱和(图 5)。

本文所研究的偶氮苯侧链型聚合物,在光强较低时 ( $\text{W}/\text{cm}^2$ ), 相互干涉,  $I_1$ 、 $I_p$  在样品中产生光致异构化,并且在达到动态平衡之后最终产生异构偶氮苯分子光栅,即反式-顺式光栅,光栅周期为 2.4 nm,  $I_2$  作为再现光对此光栅进行衍射,产生包含相位共轭光在内的一组衍射光(图 3、图 4)。当进一步增大光强 ( $10 \text{ W}/\text{cm}^2$ ) 并且达到动态平衡时,偶氮苯分子不仅存在异构化光栅,而且存在分子取向光栅。取向光栅的存在,使得分子具有记录效应,即在撤掉  $I_1$ 、 $I_p$  之后,仍然会有相位共轭光和衍射光,但其强度有所衰减。当光强达到  $10^3 \text{ W}/\text{cm}^2$ , 参与光致异构化的偶氮苯分子基本上全部实现了分子取向组成,因而在样品中形成了取向光栅。此时在样品中存在三组分子取向光栅,并且是稳定的。在去掉写栅光之后,信号无明显衰减,即无衰减永久光学记录已经实现(图 5)。

## 2.4 高阶衍射光

光强达  $10^3 \text{ W}/\text{cm}^2$  时,出现多组前向、背向衍射光,在背向衍射光中,其中只与  $I_2$  有关的一组已在 2.2 节中作了详细描述,同样也有与  $I_1$ 、 $I_p$  相对应的两组前向背向衍射光,在撤掉写栅光之后,此两束光的衍射光也保持不变。实验中,观察到与  $I_2$  有关的前向衍射光最高阶为二阶且衍射光位置不随样品位置变化而变化;与  $I_1$  有关的背向衍射光高达三阶,其位置随样品与  $I_1$  的相对位置的变化而变化,形成以  $I_1$  在样品表面的反射光  $I'_{\infty 0}$  为中心的等角衍射光组。同样与  $I_p$  有关的背向衍射光最高为三阶,其衍射光形成以  $I_p$  的反射光  $I''_{\infty 0}$  为中心的等角衍射光组,如图 6 所示。改变样品的位置,会使两组衍射光的位置改变。分别研究了与  $I_1$ 、 $I_2$ 、 $I_p$  有关的衍射光在去掉与其无关的两束光之后与  $I_1$ 、 $I_2$ 、 $I_p$  的关系,发现  $I_p$  的衍射效率最高,如图 7 所示,  $I_2$  的衍射效率最低。

此时在样品中存在三组分子取向光栅:  $I_2$  与  $I_1$  和  $I_p$  形成的光栅进行衍射,产生了包括相位共轭光的一组衍射光;  $I_1$  与  $I_2$  和  $I_p$  形成的光栅进行衍射,产生了以  $I_1$  在样品表面的反射光

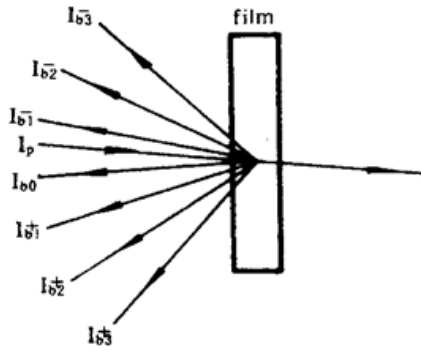


Fig. 6 Scheme of backward diffraction beams produced by  $I_p$  when  $I_1$  and  $I_2$  were turn off

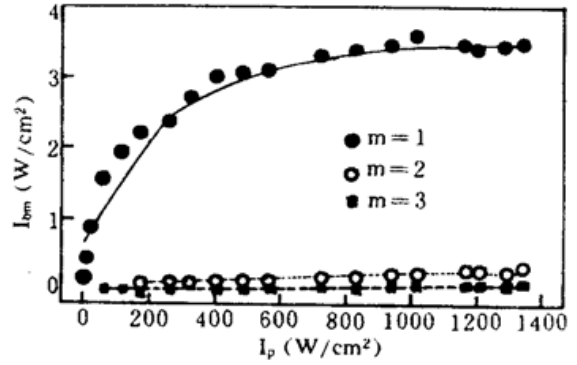


Fig. 7 Chang of diffraction beam  $I_{bm}$  vs  $I_p$  while  $I_1$  and  $I_2$  are turn off

$I_{b0}$  为中心的背向等角衍射光；而  $I_p$  与  $I_1$  和  $I_2$  形成的光栅进行衍射，产生了以  $I_p$  在样品表面的反射光  $I_{b0}$  为中心的背向等角衍射光。因此当  $I_1$ 、 $I_2$ 、 $I_p$  同时存在时，它们分别与其对应的光栅进行衍射，就有三组衍射光的出现。其中  $I_1$  和  $I_p$  作为再现光与反射光栅作用，因此所产生的衍射光的位置与样品相对于  $I_1$  或  $I_p$  的位置有关。而  $I_2$  作为再现光与透射光栅作用，所产生的衍射光与样品的位置无关。在撤掉写栅光之后，分子基本上全部保持新的取向，即“冻结”在这种取向状态，因此衍射光信号不衰减，并且各衍射光的变化显示出一个稳定的饱和过程。这时  $I_1$ 、 $I_2$ 、 $I_p$  分别有一组只与本身有关的衍射光，说明  $I_1$ 、 $I_2$ 、 $I_p$  既是写栅光，又是再现信号光。以背向衍射来说，与  $I_1$  有关的衍射光高达三阶，与  $I_2$  有关的高达二阶，与  $I_p$  有关的高达三阶。其中与  $I_1$ 、 $I_p$  作用的光栅应为反射光栅，与  $I_2$  作用的光栅是透射光栅。从实验结果来看反射光栅的衍射效率高于透射光栅的衍射效率，并且与  $I_p$  作用的光栅衍射效率最高。

### 2.5 稳定的光致二向色性

经过简并四波混频实验之后，样品上形成一个十分明亮的全息光点，在白天或光线下清晰可见，此全息点可长期保持(已达 120 天)。并且用低功率 Nd:YAG 倍频光(不调 Q，不锁模，光强为  $10^{-3} \text{ W/cm}^2$ )照在此光点上，就会产生前向、背向高阶衍射光，其衍射效率监测 100 天以上无明显衰减。值得一提的是，再现光与样品成任意角度都会产生衍射光，只是在与简并四波混频实验中角度一致时，衍射光光强度最大，而偏离此角度，光强逐渐减弱。

上述实验结果表明样品中三组分子取向光栅是相当稳定的，基本上不发生弛豫。也就是对偶氮苯分子来说，不仅有光致异构化，而且同时存在着两种稳定的结构或状态。用可见-紫外吸收谱研究了经过简并四波混频之后产生的全息光斑和没有全息光斑的位置的吸收谱，发现其吸收谱有很在差异(图 1)。这进一步证实了简并四波混频实验中形成的光栅确实是分子取向光栅，而且分子新的取向是一种完全稳定的状态。在低功率条件下容易实现在一种材料中同时存在两种稳定的结构或状态，说明本文研究的偶氮苯侧链型聚合物是光学信息处理和集成光学的理想介质。

**结 论** 本文研究了一种带有“推-拉”取代基的偶氮苯聚合物薄膜的相位共轭和永久光学记录特性。在光强达  $10^3 \text{ W/cm}^2$  时，由于光致异构作用使得在简并四波混频实验中，偶氮苯聚合物薄膜中形成分子取向光栅，这种光栅被永久地记录在样品，在撤掉写栅光之后，参与光致异构化的分子基本全部保持新的取向状态，使得被记录的信号不衰减而能保持 100% 的信息，因此利用此样品进行光学信息处理不丢失信息，也不会失真，且在一般条件下能永久保持。用简并四波混频手段，会有三组高阶衍射光，包含着丰富信息。因此本文所研究的偶氮

苯侧链聚合物在光信息处理和集成光学方面有着广泛的应用前景。

### 参 考 文 献

- [1] S. Xie, A. Natanwhn, P. Rechon, Recent developments in aromatic azo polymers research. *Chem. Mater.*, 1993, **5**(5): 403~411
- [2] Yongpiang Shi, William H. Steier, Luping Yu, etc., Large stable photoinduced refractive index change in a nonlinear optical polymer with disperse side groups. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**(11): 1131~1133
- [3] P. Rochon, D. Bissonnette, A. Natansohn *et al.*, Azo polymers for reversible optical storage III. *Appl. Opt.*, 1993, **32**(35): 7277~7280
- [4] T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova, Polarization holography. *Appl. Opt.*, 1984, **23**(23): 4309~4312
- [5] T. V. Jomov, B. Vanwonderghem, A. S. Dvornikov, *et al.*, Degenerated four-wave mixing in azo-dye-doped polymer films. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1991, **8**(7): 1477~1482
- [6] E. Mohajeran, E. Whale, G. R. Mitchell, Polarization sensitive optical phase conjugation in novel polymer. *Opt. Commun.*, 1992, **92**(4~6): 403~410
- [7] R. C. Lind, D. G. Steel, G. J. Dunning, Phase conjugation by resonantly enhanced degenerated four-wave mixing. *Opt. Engng.*, 1982, **21**(2): 190~196
- [8] P. R. Chon, J. Gosselin, A. Natansohn, *et al.*, Optical induced and erased birefringence and dichroism in azoaromatic polymers. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(1): 4~5
- [9] A. Natansohn, S. Xie, P. Rochon, Azo polymer for reversible optical storage 2. *Macromolecules*, 1992, **25**(20): 5531~5532
- [10] A. Natansohn, P. Rochon, J. Gosselin, *et al.*, Azo polymers for reversible optical storage 1. *Macromolecules*, 1992, **25**(8): 2268~2273
- [11] T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova *et al.*, Photoinduced anisotropy in rigid dye solution for transient polarization holography. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1986, **QE-22**(8): 1262~1267
- [12] Manfred Eick, Joachim Wendorff, Laser-induced gratings and spectroscopy in monodomain of liquid-crystalline polymers. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1990, **7**(8): 1428~1436

## Properties of Phase Conjugation and Optical Storage in Liquid-Crystal Polymer Film

Wei Xiong<sup>a</sup> Yan Xingzhong<sup>b</sup> Lin Weizhu<sup>a</sup> Mo Dang<sup>a</sup> Liang Zhaoxi<sup>c</sup>

*a*, Department of physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275  
*b*, State Key Lab of Ultrafast Laser Spectroscopy, Zhongshan University, Guangzhou 510275  
*c*, Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275

(Received 1 May 1995; revised 18 July 1995)

**Abstract** Phase conjugation (PC) and optical storage in a liquid-crystal polymer film were studied by degenerated four-wave mixing. On the basis of resonant absorption, high-efficiency phase conjugated beam was obtained while low-intensity incident waves were used. When intensities of the waves increased to the order of  $10 \text{ W/cm}^2$ , the film showed a behavior of optical storage and high-order diffraction was observed. As intensities of the incident waves reached the order of  $10^3 \text{ W/cm}^2$ , three groups of backward and forward high-order diffraction beams were detected. The highest-order diffraction beam was the 3rd-order one. After turning off two of the incident waves, the high-order diffraction produced by the remained wave didn't decrease obviously. After the bleaching, a brilliant hologram spot was observed on the film and could be maintained over 120 days under general storage conditions.

**Key words** optical storage, phase conjugation, liquid-crystal polymer.