

文章编号: 0253-2239(2001)04-491-04

偶氮苯聚合物薄膜光致六角对称微结构*

李 真 徐则达 梁丽珍 蔡志刚 周建英

(中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室, 广州 510275)

张灵志 梁兆熙

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘要: 利用前向简并四波混频光路, 在偶氮苯聚合物薄膜表面制作出六角对称的晶体微结构。观察到多个相位共轭波, 当三束入射光都处在 p 偏振态时, 在样品表面可得到一维光栅; 当三束入射光中有一束在 p 偏振态, 另两束在 s 偏振态时, 在样品表面上得到的是六角对称微结构。这一结果表明, 光场强度周期性变化及光场偏振态对晶格微结构的形成非常重要。

关键词: 前向简并四波混频; 光致异构; 光致微结构

中图分类号: O782+.9 文献标识码: A

1 引 言

由于在光作用下会发生可逆的顺反异构过程, 偶氮苯分子(群)具有光致取向的特性。人们利用这一特性制作取向光栅^[1,2]。最近有文献报道可利用 Ar⁺ 激光束在偶氮苯聚合物薄膜上直接“写入”表面凸起光栅^[3,4], 并且通过原子力显微镜观测到光栅起伏大于 300 nm^[5]。当存放环境温度低于玻璃化转变温度(T_g)时, 这种光栅很稳定, 并可以利用光学方法“擦去”^[6]。偶氮苯聚合物上述独有的性质引起了许多学者的兴趣。我们则利用上述性质成功地在偶氮苯聚合物薄膜上制作出二维六角对称晶体微结构。本文阐述了该结构的形成过程, 并对其成因进行了简要分析。

2 样品制备及实验装置

实验中使用的偶氮苯聚合物膜由中山大学高分子所提供^[7], 此聚合物薄膜的典型厚度约为 2 μm , 玻璃化温度为 115 $^{\circ}\text{C}$ 。该偶氮苯聚合物薄膜有关参数测量及制作工艺详见文献[7]。

实验光路示意图如图 1。用 Ar⁺ 激光器(SPECTRA PHYSICS CW-164)输出的波长 514 nm 的激光为光源, 该光束经过反射镜和分束片后, 被分

成三束入射光, 在图 1 中分别被标记为光束 1、光束 2 和光束 3(由观察屏上光斑标号来定义)。三束入射光在样品上形成的光斑完全重合, 并且任意两束光之间的夹角大小相等(这种光路被称为 boxcars 几何构型的前向四波混频光路^[8])。实验中取夹角大小为 3 $^{\circ}$, 每束入射光的强度为 $9 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$ 。通过在任一入射光的光路中加入半波片来改变该光束的偏振态。

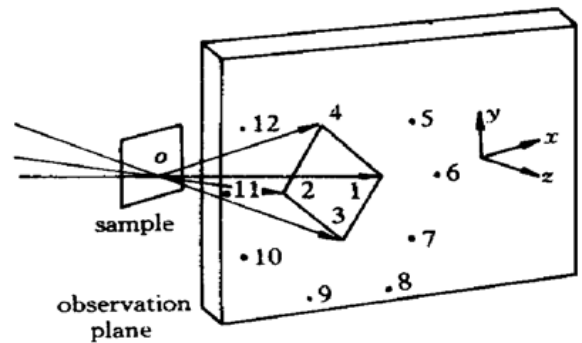


Fig. 1 Light beam geometry for experiment of degenerate four-wave mixing. The three input beams are labeled 1, 2 and 3, and the angle between two beams is 3 $^{\circ}$. Nine signal beams are generated and they are labeled from 4 to 12 in the observation plane

3 实验结果及分析

3.1 三阶非线性光学信号

坐标轴选取如图 1, 则三束入射光可表达为

$$E_1 = E_1 \exp(i\omega t) \exp[-i(k_z z + k_x x)], \quad (1)$$

$$E_2 = E_2 \exp(i\omega t) \exp[-i(k_z z - k_x x)], \quad (2)$$

* 国家自然科学基金(19604015)和广东省自然科学基金(980346)资助项目。

$$E_3 = E_3 \exp(i\omega t) \exp[-i(k_z z - k_y y)], \quad (3)$$

其中 ω 为光频率, k_x, k_y, k_z 为光波矢 \mathbf{k} 在坐标轴方向上的分量, 并且有 $|k_x| = |k_y|$ 。三束入射光在样品中相互交叉, 由三阶非线性光学过程, 产生九束信号光: 光束 4 至光束 12 (由在观察屏上光斑标号来定义, 如图 1 所示), 图 2 为实验时用相机拍摄的相片。信号光中光束 4、光束 7 和光束 10 是相位匹配信号, 而其余的六条信号光束的相位是不匹配的^[9]。



Fig. 2 The photograph of the beams 1~3 and signal beams 4~12 on the observation plane

根据动量守恒定律, 图 1 中的光束 4、光束 7 和光束 10 的波矢量应满足以下三式:

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4, \quad (\mathbf{k}_9 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3) \quad (4)$$

$$\mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_7, \quad (\mathbf{k}_7 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_2) \quad (5)$$

$$\mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_{10}, \quad (\mathbf{k}_{10} = \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1) \quad (6)$$

其中 $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4, \mathbf{k}_7, \mathbf{k}_{10}$ 为其角标对应光束的波矢量。

假设偶氮苯聚合物薄膜的三阶非线性系数为 $\chi^{(3)}$, 可以写出信号光束的近似表达式。以相位匹配信号光束 4 为例, 可表达为

$$E_4 \propto \chi^{(3)} E_1 E_2 E_3^* \exp(i\omega t) \exp[-i(k_z z + k_y y)]. \quad (7)$$

显然信号光束 4 是入射光束 3 的前向相位共轭波。同样信号光束 7 是入射光束 2 共轭光, 信号光束 10 是入射光束 1 共轭光。

对于非相位匹配信号光束, 以光束 5 为例, 可得下式:

$$E_5 \propto \chi^{(3)} E_1 E_3^* E_2^* \exp(i\omega t) \times \exp[-i(k'_z z + 2k_x x - k_y y)], \quad (8)$$

其中

$$k'_z = k_z \left[1 - \frac{2k_x^2}{k_z} \right]. \quad (9)$$

相位失配角为:

$$\Phi = (k_z - k'_z) d = \frac{2k_x^2 d}{k_z}, \quad (10)$$

其中 d 为光束与样品相互作用长度。

根据上述分析可得, 在样品中入射光束诱导的非线性极化强度可写作

$$P_{(\omega)}^{(3)} = \chi_{(\omega)}^{(3)} (E_1 E_2 E_3^* + E_3 E_1 E_2^* + E_2 E_3 E_1^* + E_1 E_3^* E_2^* + E_1 E_2^* E_3^* + E_3 E_2^* E_1^* + E_3 E_1^* E_2^* + E_2 E_1^* E_3^* + E_2 E_3^* E_1^*). \quad (11)$$

(11) 式等号右边的项与三束入射光之间的相互作用有关, 也与入射光和信号光之间的相互作用有关, 其中前三项与相位匹配信号相对应, 剩余六项与非相位匹配信号对应。

3.2 二维六角对称微结构

三束入射光共点入射到样品上, 相互干涉, 光场强度在光斑重叠区内的空间周期性变化便形成光学格子, 如图 3 所示, 图中黑点是干涉图样中的亮点。在格点处的光场强度很强, 从而该点处的偶氮苯分子发生顺反异构过程, 在此处样品表面有明显的凸起形成^[3,4]; 而非格点处光强较弱, 偶氮苯分子没有发生顺反异构过程, 或者该过程即便发生, 但很不明显, 样品表面无凸起形成。由于光场强度呈图 3 所示的格子状分布, 所以偶氮苯分子明显发生顺反异构后形成凸起的位置也呈图 3 所示的格子状分布, 样品表面出现了六角对称微结构。

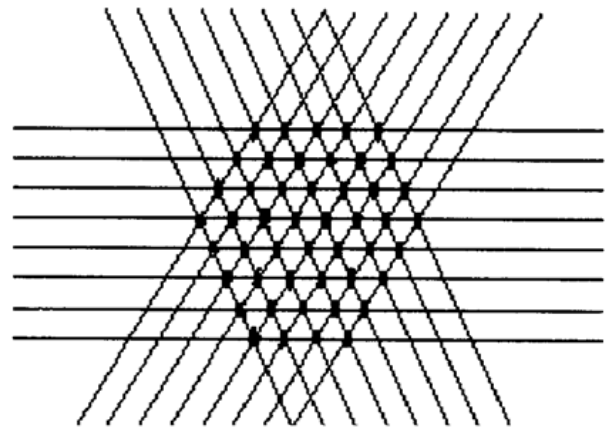


Fig. 3 Hexagonal symmetrical optical lattices formed by the interference of the three input beams

为了分析入射光偏振态对光致微结构的影响, 我们设计了下述两个实验方案, 并进行了实验演示。

在第一个实验方案中, 选择半波片位置, 使得三束入射光都呈 p 偏振态 (沿 x 轴方向)。通过高倍光学显微镜, 我们观察到样品表面形成的微结构是一维光栅, 光栅槽线沿着 y 轴方向, 如图 4 所示。经分析, 我们认为光斑处叠加光场 $E = E_1 + E_2 + E_3$ 的偏振方向显然平行于 x 轴, 则偶氮苯生色团发生异构, 且其取向垂直于入射光的偏振方向^[10], 即垂直于 x 轴。光束 1 和光束 2 相互干涉, 将在样

品表面“写入”其槽线垂直于 $k_1 - k_2$ 的光栅, 将该光栅称之为光栅 1。同样, 光束 2 和光束 3、光束 1 和光束 3 干涉形成相对应的光栅 2(槽线垂直于 $k_2 - k_3$)、光栅 3(槽线垂直于 $k_3 - k_1$)。叠加光场 E 沿着 $k_2 - k_3$ 和 $k_3 - k_1$ 方向的分量约为 $E^* = E \sin 30^\circ < E$, 而叠加光场 E 却与 $k_1 - k_2$ 方向平行, 则偶氮苯生色团光致异构沿垂直于 $k_1 - k_2$ 方向的变化程度比沿垂直于 $k_2 - k_3$ 、 $k_3 - k_1$ 方向剧烈, 所以光栅 1 的起伏程度明显大于光栅 2 和光栅 3 的起伏程度。通过高倍光学显微镜(OLYMPUS BH-2), 仅能在样品表面观察到一维光栅结构, 如图 4 所示 ($\times 400$)。

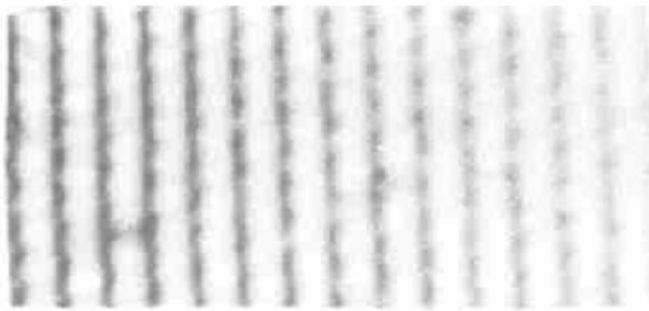


Fig. 4 The photograph of the one dimension grating on the azobenzene polymer film ($\times 400$)

在另一个实验中, 三束光同样共点入射在样品上, 其中光束 1 和光束 2 是 s 偏振态(沿 y 轴方向, 坐标轴如图 1 所示), 而光束 3 的光路中插入一个半波片后, 使其偏振态变为 p(沿 x 轴方向)。波长为 514 nm 的入射光使偶氮苯生色团发生可逆顺反异构, 并且使其取向垂直于入射光的偏振态方向。此时三束入射光既有 s 偏振态, 也有 p 偏振态。我们认为偶氮苯生色团的取向既垂直于 x 轴, 又垂直于 y 轴, 即其取向应垂直于样品表面, 沿着 z 轴方向。光斑处光场强度呈六角格子状分布, 并且沿 $k_1 - k_2$ 、 $k_2 - k_3$ 、 $k_3 - k_1$ 三方向变化程度差别不明显, 所以发生光致异构后, 取向为 z 轴的偶氮苯生色团的分布也应是六角对称格子状。在高倍光学显微镜下, 我们可看到在偶氮苯聚合物表面上形成的六角对称微结构, 如图 5(a) 所示。利用薄膜分析仪(The Field Management Company Alpha-Step 500 Surface Profiler)测量微结构区域内凸起起伏约为 200 nm。当六角对称微结构形成后, 在观察屏上得到的三束入射光的衍射图样如图 5(b) 所示。这种全息微结构可由其它波长激光束读出, 图 6 是一束 He-Ne 激光器照射光斑处得到的衍射图样。

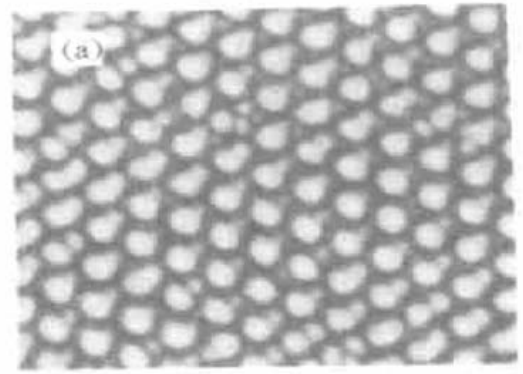


Fig. 5 (a) The photograph of the hexagonal symmetrical microstructure on the azobenzene polymer film ($\times 400$); (b) The steady-state far-field intensity distribution of three input Ar^+ laser beams containing more than 80 well-detectable spots



Fig. 6 The photograph of the diffraction pattern of the He-Ne laser beam on the observation plane

结论 我们成功地在偶氮苯聚合物薄膜表面制作出六角对称微结构。这将是一种既简便又实用的制作光子晶体的方法。实验中, 我们还发现入射光偏振态明显影响微结构的形成, 我们将对这种微结构形成机制做进一步的研究。

参 考 文 献

- [1] Bian S, Li L, Kumar J. Single laser beam-induced surface deformation on azobenzene polymer films. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(13): 1817~ 1819
- [2] Couture J A, Lessard R A. Modulation transfer function measurement for thin layers of azo dyes in PVA matrix used as an optical recording material. *Appl. Opt.*, 1988, **27**(16/17): 3368~ 3374

- [3] Rochon P, Batalla E, Vatansohn A. Optically induced surface gratings on azobenzene polymer film. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(1): 136~ 138
- [4] Kim D Y, Li L, Kumar J *et al.*. Laser-induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer film. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(10): 1166~ 1168
- [5] Ramanujam P S, Hoime N C R, Hvilsted S. Atomic force and optical near-field microscopic investigations of polarization holographic in a liquid crystalline azobenzene side-chain polyester. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(10): 1329~ 1331
- [6] Jiang X L, Li L, Kumar J *et al.*. Unusual polarization dependent optical erasure of surface relief gratings on azobenzene polymer film. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(20): 2502~ 2504
- [7] Zhang L Z, Cai Z G, Xu Z D *et al.*. Second order nonlinear optical interpenetrating polymer networks based on polyurethane or poly (methyl methacrylate) and epoxy polymer. *Polym. Int.*, 1999, **48**(1): 467~ 472
- [8] Saha S K Jr. Polarimetric study of the phase conjugate wave in an isotropic medium. *J. Mod. Opt.*, 1992, **39**(9): 1823~ 1827
- [9] Samoc M, Samoc A, Luther-Davies B. Femtosecond Z-scan and degenerate four-wave mixing measurements of real and imaginary parts of the third-order nonlinearity of soluble conjugated polymers. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1998, **15**(2): 817~ 825
- [10] Wang Changshun, Fei Haosheng, Wei Zhenqianb. Photoinduced birefringence and reversible optical storage in liquid-crystalline azobenzene side-chain polymer. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(1): 19~ 21

Photoinduced Hexagonal Symmetry Microstructure in Azobenzene Polymer Films

Li Zheng Xu Zeda Liang Lizhen Cai Zhigang Zhou Jianying

(State Key Laboratory of Ultrafast Laser Spectroscopy, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Zhang Lingzhi Liang Zhaoxi

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

(Received 27 March 2000; revised 15 May 2000)

Abstract: A method for laser induced hexagonal symmetry microstructures in an azobenzene containing polymer film is presented based on forward degenerate four-wave mixing. Multiple forward phase conjugate waves are observed. Three p-polarized input laser beams induce only one-dimensional gratings, but using a proper combination of s-polarized and p-polarized laser beams, hexagonal symmetry microstructures can be induced in the azobenzene polymer film. The experimental results indicate that both the periodic variations of light field intensity and the alternation of the resultant electric field polarization in the film are essential to the formation of the microstructures in the crystal.

Key words: forward degenerate four-wave mixing; photoisomerization; photoinduced microstructure