

文章编号: 0253-2239(2002)03-0266-06

掺杂有机给体与受体分子的向列相液晶的光折变研究*

施 磊¹⁾ 赵有源¹⁾ 闵 克²⁾ 汪长春²⁾

(1), 复旦大学信息学院光科学与工程系, 先进光子学材料与器件国家重点实验室, 上海 200433
(2), 复旦大学高分子科学系, 教育部聚合物分子工程重点实验室, 上海 200433

摘要: 制备了一种掺杂有机给体和受体分子的向列相液晶(nematic liquid crystals)材料。掺杂的给体和受体分子使液晶材料的光折变性能大为提高。用此材料做成的夹心器件进行了能量二波耦合、简并四波混频等实验。在外加低直流电场(0.5 kV/cm)条件下, 观察到了光折变增益 Γ 为 441 cm^{-1} , 二波能量耦合实验中观察到的衍射光束达到 6 级, 简并四波混频中最大衍射效率达到 58%, 写入混合物材料的信号光栅线已可保存数小时而无明显衰减。

关键词: 光折变效应; 聚合物稳定液晶; 二波能量耦合; 相位共轭四波混频

中图分类号: TN204 文献标识码: A

1 引 言

光折变材料在很多光学器件领域具有广泛的应用潜力, 例如高密度光学信息存储、光学图像处理、相位共轭、动态全息和其他光信号处理技术^[1-3]等。光折变效应是由于非线性光学材料中光致电荷的产生和迁移而引起折射率变化的现象。

近数十年来, 有关光折变材料的研究取得了长足的进步。人们首先在 LiNbO_3 、 BaTaO_3 等无机晶体和半导体材料中发现并研究了这种效应。目前人们已对无机晶体中光折变效应的微观机制有了较清楚的认识。光生载流子的产生、光生载流子的输运、空间电荷场的建立以及折光指数的电光调制被普遍认为是实现光折变效应的四个环节。1990 年, Sutter 等人^[4]报道了掺有四氰基对醌二甲烷(TCNQ)的有机晶体 2-环辛胺基-5-硝基吡啶(COANP)中的光折变现象。此后, 有机光折变的研究工作迅速发展起来, 原因是高分子材料非常易于掺杂多种功能组分, 化学方法将功能组分键接到高分子骨架上也较易实现。此外, 高分子材料加工性能优良, 也可根据要求制成薄膜、体状、波导等所需形态。特别是现在有机材料的光折变品质因数已经超过了无机材料相应的性质, 如低成本、易加工、大光学非线性等。但这些材料一般需要外加高的直流电场(50 V/ μm ~100 V/ μm), 如果

一个器件膜厚 50 μm 的话, 就需外加电压 6 kV 左右, 这样使用不方便。1994 年, Khoo 等人^[5-7]发现向列相液晶体系在低直流电压驱动下具有良好的光折变性质。较其他掺杂双折射生色团的高聚物而言, 该材料全是由狭长的棒状分子构成, 因而能够产生更大的双折射效应。此外, 虽然向列相液晶具有一定黏度, 但它的方向性仍可保证在空间电荷场中产生较大的取向位移。近期, 人们在向列相液晶中掺杂了少量的聚合物单体, 在外加低直流电压下即可形成一种透明的、各向异性的凝胶状材料, 这种新型的光折变材料称之为聚合物稳定液晶(polymer-stabilized liquid crystals)^[8,9]。它不仅具有液晶的大双折射以及重取向等优良性能, 而且由于掺杂的给体和受体的离子传输以及陷阱形成的作用, 在向列相液晶内形成了折射率光栅, 这使之成为一种极具发展潜力的新型光折变材料。

本文报道了掺杂有机给体和受体分子的向列相液晶体系优良的取向光折变性质, 研究和分析了这种材料在光波能量二波耦合和相位共轭四波混频等实验中的光折变效应。我们观察到掺杂给体和受体的混合物在外加一定直流电压时出现了最大达 6 级的衍射波, 并测量了该材料产生的光栅衍射随外加电压的变化以及动态响应曲线。在简并四波混频实验中, 我们在该材料中测量了新产生的第四束相位共轭波及其衍效率, 并且测量了它的时间响应曲线等, 初步实验发现该材料在二波作用下形成的栅格能够维持稳定数小时而无明显衰减。

* 国家自然科学基金(69888001、19834030)资助课题。

收稿日期: 2001-03-21; 收到修改稿日期: 2001-05-18

2 实 验

实验中所用的样品主要是由向列相液晶(a)辛酯氧氟基联苯[4'-(n-octyloxy)-4-cyanobiphenyl]和(b)奔梯耳氧氟基联苯[4'-(n-pentyl)-4-cyanobiphenyl]混合组成,然后掺杂了(c)苝(perylene)作为材料中的给体分子,和我们合成的(d)二辛基萘酰胺(N,N' -dioctyl-1,4:5,8-naphthalenediimide)和(e)侧基上带有 C_{60} 基团的聚苯乙烯作为电子受体,它们能较好地溶解在液晶混合物中。各成分质量分数为0.3500、0.6400、0.0007、0.0043、0.0050。

测试样品的液晶池由两块清洁的氧化铟锡玻璃基板组装而成,池的厚度有 $30\ \mu\text{m}$ 、 $50\ \mu\text{m}$ 和 $80\ \mu\text{m}$ 几种,由聚四氟乙烯(teflon)薄膜作为间隔。事先我们对氧化铟锡玻璃基板清洁处理后,利用LB拉膜方法在基板表面涂覆了一层垂直取向的有机分子膜octadecyltrichlorosilane^[10];然后把它放置于 $150\ ^\circ\text{C}$ 的烘箱内保持24 h,封装液晶池并在干燥的室温环境下保存。

二波能量耦合以及相位共轭四波混频实验装置如图1所示。

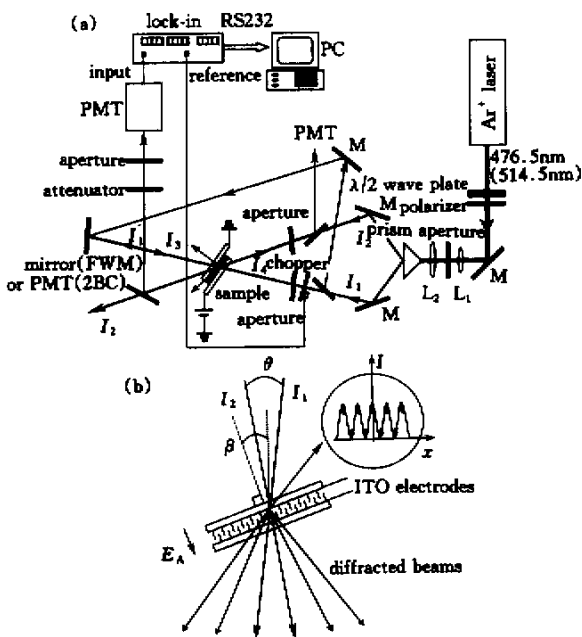


Fig.1 Schematic of the experimental geometry. (a)

Experimental setup for two-beam coupling and four-wave mixing; (b) The sample is tilted at an angle $\beta = 35^\circ$ relative to the bisector of the two beams

其中图1(a)为具体实验装置图,使用输出波长为 $476.5\ \text{nm}$ 或 $514.5\ \text{nm}$ 的 Ar^+ 激光作为连续相干

入射光,经过 $\lambda/2$ 波片以及偏振片后成为实验所需的p偏振光,透镜系统(L_1 、小孔光阑和 L_2)将激光束扩束,经过棱镜分为两束光 I_1 和 I_2 ,再由反射镜以及光阑调制后将其引入样品,如图1(b)中所示,样品的法平面与入射光的夹角 β 为 35° 左右,强度均为 $5\ \text{mW}/\text{cm}^2$,外加可调直流电压($0\sim 3\ \text{V}$),两束透射光信号衰减后分别由光电倍增管探测(图中标出了 I_2 的测量光路),经锁相放大器处理后由计算机记录。图中 E_A 为外加电场, I 代表两束光在样品中的强度分布情况。

当进行四波混频实验时,原先探测写入光 I_1 的光电倍增管位置由一块反射镜替代,而光束 I_1 经过一块半反镜后,分出一部分光,调节光路使之与 I_1 相反方向入射到样品上,称之为 I_3 ,光电倍增管探测新产生的第四束光 I_4 。

3 结果与讨论

我们测量了样品Perylene和聚苯乙烯- C_{60} 的吸收谱。图2显示了其中的给体受体吸收谱(实线)、荧光谱(虚线)及分子结构图。可看出在 $411\ \text{nm}$ 和 $438.8\ \text{nm}$ 有吸收峰,其宽度约 $25\ \text{nm}$,因而 Ar^+ 激光器某些波长是适合的。图中的虚线是相应的荧光谱,从此光谱图中我们可以看出给体分子能较好地吸收 Ar^+ 激光器工作波长的能量,并在光作用下,电子受到激发产生电荷转移。

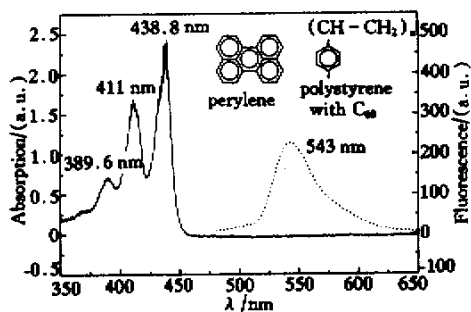


Fig.2 The absorption spectrum (solid line) and fluorescence spectrum (dot line) of perylene and polystyrene with C_{60} in the side group and molecular structure

我们在二波能量耦合实验中观察到了多级衍射并测量了能量耦合,图3是光束夹角 θ 为 $1.7 \times 10^{-2}\ \text{rad}$ 左右,样品厚度为 $30\ \mu\text{m}$,外加电压为 $1.5\ \text{V}$ 、 $1.6\ \text{V}$ 时分别拍摄的衍射图样。本文主要讨论厚度为 $30\ \mu\text{m}$ 的样品,在其他厚度样品中同样可观测到折射率光栅的形成,主要区别在于外工作

电压不同。另外当折射率光栅形成后,如果在适当的入射角度下,外加一束 He-Ne 光,经过样品后也会形成一级衍射光斑。开始无外加电场时,样品中没有形成折射率光栅,在外加电场作用下,掺杂在向列相液晶中的给体和受体载流子开始移动,由于液晶本身的介电常数和电导率等各向异性,液晶受到一种使分子轴取向改变的作用力,导致了液晶分子的转向和移动,而两束写入光在样品中相干干涉,结果形成了一个正弦形式的光强分布,在与外加电场协同作用下,样品中掺杂的离子沿着波矢平面移动,形成了一个与光强分布形式类似的空间电荷场。空间电荷场和外加电场两者叠加为总的调制电场,在此作用下,1 V 左右时折射率光栅逐渐形成,透射光开始分散变弱并逐渐显现出行射光斑;在 1.5 V 时可观测到清晰的第一级衍射光并持续数十分钟而无明显衰减,如图 3(a) 继续外加电压至 1.6 V 时,衍射光愈来愈清晰并开始形成了多级衍射光,实验中我们观测到了 6 级衍射光,如图 3(b)。当电压继续增加直至 2.0 V 时,达到了液晶材料的阈值电压,这时,掺杂载流子对液晶分子的作用力超过了液晶的弹性界限,产生了湍流,视野开始模糊,衍射光逐渐模糊并消失在背景光中。此外,如图 3(c) 所示,当样品中折射率光栅形成后,我们外加一束 632.8 nm 的 He-Ne 激光束通过样品光栅,观察到这束光产生了一级衍射。这就说明,当折射率光栅写入形成后,可利用另一种波长的光作为读取光,在一定的角度下,再一级衍射。

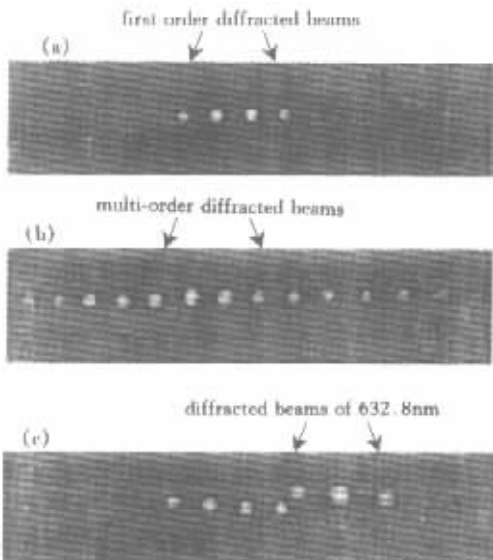


Fig. 3 Diffraction pattern with different applied dc voltage and He-Ne laser beams. (a) Applied dc voltage was 0.05 V/μm; (b) Applied dc voltage was 0.053 V/μm; (c) Applied another He-Ne laser beam

我们在二波能量耦合实验中测量了样品的光折变增益系数。 I'_{12} 为没有外加写入光 I_2 时写入光 I_1 经过样品后的强度, I'_{12} 是外加写入光 I_2 时写入光 I_1 经过样品后的强度,同理可定义 I'_{21} 、 I'_{21} ,而耦合率分别为 I'_{12}/I'_{11} 和 I'_{21}/I'_{22} ,它和外加电压的关系如图 4 所示。由图中我们可以看到,当外加电压为 1.60 V 时,写入光 I_2 的耦合率 I'_{21}/I'_{22} 最大,为 1.67,得到能量增益为 61%;在 1.60 V 时,写入光 I_1 的耦合率 I'_{21}/I'_{11} 最小,能量损失为 60%,两者符合得相当好,这表明在样品中形成的取向光栅的作用下,写入光 I_1 的能量基本耦合转移到了 I_2 上。

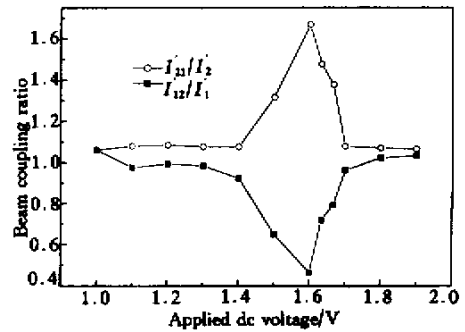


Fig. 4 Beam-coupling ratio versus applied dc voltage

二波能量耦合实验中,可由无量纲参数 Q 定义光栅属于拉曼-奈斯(Raman-Nath)光栅还是布拉格光栅,如(1)式:

$$Q = \frac{2\pi D \lambda}{\Lambda^2 n}, \quad (1)$$

其中 λ 为写入光波长,折射率 n 为 1.5, D 为光栅厚度($D = d/\cos\beta = 30 \mu\text{m}/\cos 35^\circ \approx 37 \mu\text{m}$, d 为样品厚度), Λ 为光栅常数($\Lambda = (\lambda/2) \sin(\theta/2)$),本实验为 $36 \mu\text{m}$ 。当 $Q \ll 1$ 时,光栅属于拉曼-纳特区,会发生多级衍射。而 $Q \gg 1$ 时,则属于布拉格区,只有一级衍射存在。就我们的样品而言,经计算 $Q \ll 1$,属于拉曼-纳特衍射,可发生多级衍射。这与我们观察到的现象相符。

(2)式^[8]给出了样品中净光折变增益 Γ 的计算公式:

$$\Gamma = \frac{1}{D} \left[\ln \frac{I'_{21}}{I'_{22}} - \ln \left(2 - \frac{I'_{21}}{I'_{22}} \right) \right] - \alpha, \quad (2)$$

其中 α 为样品的吸收率。实验中 α 为 0.5 cm^{-1} ,在仅产生 1 级衍射时,我们可用(2)式直接计算增益 Γ 。对于多级衍射光的情况,由于 I'_{22} 中部分能量耦合到了更高级次的衍射波中, I'_{22} 的值需作一定修正^[8],如(3)式所示:

$$I'_2 = I_0(1 - \eta_t), \quad (3)$$

其中 I_0 为无衍射时的写入光 I_2 经过样品后的光强, η_t 为折射率光栅总的衍射效率, 修正后根据 (2) 式, 我们得到该样品的光折变增益 Γ 为 441 cm^{-1} 。

我们进一步测量了二波能量耦合实验中的动态响应曲线。

测量的原理是: 当样品上外加电压后, 如果两束写入光没有同时照射到样品上的话, 样品中不会形成衍射光栅, 从而无法产生衍射光; 只有当两束写入光同时照入并形成相干时, 才会形成光栅而产生衍射。这样两束光的耦合使光能相互转移, 会使其中一束光的能量增加而另一束光的能量减少, 即变化值为 $\Delta I'_1 = (I'_{12} - I'_1)$ 或 $\Delta I'_2 = (I'_{21} - I'_2)$ 。我们通过测量这些光束能量增加值或减少值, 就可知道形成折射率光栅的质量及能量耦合的效果。根据锁相放大器只对强度受到调制的信号有放大接收作用的原理, 当两束写入光同时照射到样品上并形成光栅后, 若斩波器调制写入信号光 I_2 , 则我们在 I'_1 光束中仅会测到被调制的 I_2 光束的一级衍射信号, 即光束 I_2 耦合转移到 I'_1 的光能增加(或减少)值 $\Delta I'_1$, 同理也可测量光束 I_1 耦合到 I'_2 中的能量变化值 $\Delta I'_2$ 。

如图 5 所示, 以光束 I'_2 的测量结果为例, 当只有 I_1 入射时, 样品中没有形成折射率光栅, 在样品中的 I_1 的能量没有耦合到 I'_2 中, I'_2 信号无变化, 改变值为 0; 当两束写入光都照射到样品上时, 光栅开始形成, 光束 I_1 的能量耦合到 I'_2 中, 探测信号出现; 当关闭写入光 I_2 , 探测信号迅速回复到 0 点位置。由此进一步表明了掺杂有机给体和受体分子的向列相液晶的光折变性质。若两束光通过材料未能进行相干耦合的话, 是测不到该信号的。这样我们可以精确测量到两束光之间能量的转移。即使调制的光束照射样品产生弱光散射, 利用这种方法也

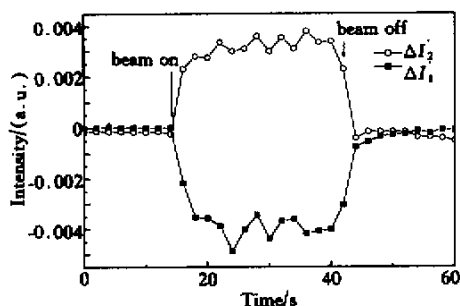


Fig. 5 Kinetics of two-beam coupling

可测出弱散射光背景的信号强度并消除此背景, 而获得清晰的纯衍射光的信号强度。

在简并四波混频实验中, 我们首先测量了总的一级衍射效率随外加电压的变化关系。正如我们在第 2 部分中所说, 如果按图 1 中的四波混频实验装置, 当 I_1 、 I_2 和 I_3 三束光同时照射到样品的同一位置时, 会在写入光 I_2 的同轴相反方向上产生新的第 4 束光 I_4 。按照四波混频理论, 产生的四波混频信号由三阶非线性电极化强度描述, 只有当第 1、第 2 和第 3 波全存在时, 才会有第 4 波信号, 它也有赖于介质的三阶非线性极化率。可见四波混频是一个实时显示信号存储系统。四波混频光 I_4 与探测光 I_3 的比值也实时反映了形成的光栅衍射效率。如图 6 所示, 我们测得衍射效率随外加电压的增加而变化, 在 1.6 V 左右时达到最大值 58%, 而后随电压增加而减少。

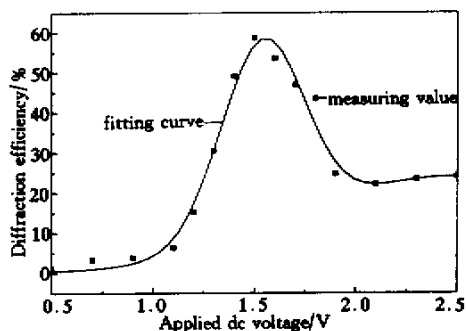


Fig. 6 Electric field dependence of the diffraction efficiency

当外加电压维持在衍射效率最大的工作电压时, 在写入光 I_1 和 I_2 共同作用下, 样品中会形成稳定的折射率光栅, 这时, 若我们将写入光 I_1 、 I_2 同时撤消, 只留探测光 I_3 , 则发现在该条件下衍射波 I_4 依旧存在, 并且维持数小时而不明显衰减, 图 7 为测试中前 30 min 内衍射效率的变化情况。一开始 I_1

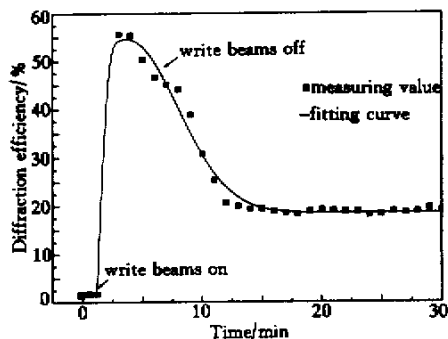


Fig. 7 Time dependence of the diffraction efficiency

和 I_2 不工作而只有探测光 I_3 经过样品, 则无 I_4 存在, 衍射信号为 0; 第 2 分钟时, 外加两束写入光后, 折射率光栅迅速形成, 探测到第四束光 I_4 , 其衍射效率最大值达到 56%, 而后缓慢衰减; 第 5 分钟左右, 我们关闭两束写入光, 只有探测光 I_3 时, 测量到 I_4 依旧存在并长时间稳定在 20% 左右。这表明了这种掺杂有机给体和受体的向列相液晶材料具有稳定的一定持久性的折射率光栅。

二波能量耦合以及相位共轭四波混频实验结果充分表明了掺杂有机给体和受体分子的向列相液晶材料良好的光折变性质, 而其中掺杂的给体和受体分子对材料的光折变性质有很大的影响, 其主要原因是, 掺杂以后的材料经光激发后, 在外加电场中产生了更多可自由移动的阴离子和阳离子, 如图 8 所示, 从而使得液晶中的空间电荷场要比非掺杂情况下更加容易形成而且要大得多, 空间电荷场的大小可由类似的公式(4)式^[9]描述:

$$E_{sc} = \frac{\kappa_B T \Lambda}{4\pi e_0} \frac{D^+ - D^-}{D^+ + D^-} \frac{\sigma_{ph}}{\sigma_{ph} + \sigma_d} \sin \frac{\Lambda x}{2\pi}, \quad (4)$$

其中 D^+ 和 D^- 分别为阳离子和阴离子的扩散系数, κ_B 为玻尔兹曼常数, e_0 为质子电荷, T 为样品中温度, σ_{ph} 为光电导率, σ_d 为暗电导率, 该式假设 $I_1 = I_2$ 。从中可以看出, 决定空间电荷场大小的主要因素有两方面, 首先是样品中光电导和暗电导的比例, 其次是阳离子和阴离子的扩散系数, 据此可以提供掺杂有机给体和受体分子对向列相液晶光折变性质改善的理论依据。另外, 我们所合成掺杂的给体是一种很好的光电导分子, 提高了材料中的光电导性能。我们知道, 光电导性能主要取决于可移动载流子产生的量子效率 φ 以及离子的迁移率 μ , 而光电导率 σ_{ph} 正比于 φ 和 μ 得到, 材料中的给体和受体分子在入射光作用下碰撞后会产生离子对, 而后又在外加电

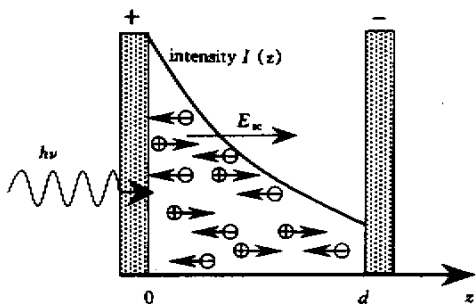


Fig. 8 Space charge distribution inside the sample

场下移动并进一步形成空间电荷场, 较大地提高了原有材料中的载流子产生的量子效率和迁移率, 从而导致了材料电导率的提高。在这个基础上, 掺杂的有机给体和受体分子大大提高了向列相液晶材料的光折变性质。

结论 对掺杂有机给体和受体分子向列相液晶的光折变性能进行了二波耦合、四波混频等各方面的实验研究。实验表明, 这种聚合物稳定液晶材料, 在掺杂的给体和受体的作用下, 改变了单纯液晶材料中离子传输和陷阱等特征, 同时又保持了液晶材料本身所具有的大的取向双折射效应, 只须在外加低电场和强度较低入射光条件下, 即可形成持久的稳定的折射率光栅, 它的衍射效率达到 58%, 是一种很有发展潜力的光学功能材料, 在光信息科学和器件领域内, 如全息光信息存贮等, 有良好的研发前景。

参 考 文 献

- [1] Feinberg J. Photorefractive nonlinear optics. *Physics Today*, 1988, **41**(10):46~52
- [2] Giuliano C R. Applications of optical phase conjugation. *Physics Today*, 1981, **34**(4):27~35
- [3] Gunter P, Huignard J P. *Photorefractive Materials and Their Applications 1. Fundamental Phenomena*. Berlin: Springer-Verlag, 1988. 1~2
- [4] Sutter K, Hullinger J, Gunter P Z. Photorefractive effects observed in the organic-crystal 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine doped with 7, 7, 8, 8-tetracyanoquinodimethane. *Solid State Commun.*, 1990, **74**(8):867~870
- [5] Khoo I C, Li H, Liang Y. Observation of orientational photorefractive effects in nematic liquid crystals. *Opt. Lett.*, 1994, **19**(21):1723~1725
- [6] Khoo I C. New lights on liquid crystal mystery-orientational photo refractivity. *Optics and Photonics News*, 1994, **6**(12):12~13
- [7] Khoo I C, Guenther B D, Wood M V et al.. Coherent beam amplification with a photorefractive liquid crystal. *Opt. Lett.*, 1997, **22**(16):1229~1231
- [8] Wiederrecht G P, Yoon B A, Wasielewski M R. High photorefractive gain in nematic liquid crystals doped with electron donor and acceptor molecules. *Science*, 1995, **270**(5273):1794~1797
- [9] Wiederrecht G P, Wasielewski M R. Photorefractivity in polymer-stabilized liquid crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**(13):3231~3236
- [10] Khoo I C. *Physical Properties and Nonlinear Optical Phenomena, Liquid Crystals*. New York: Wiley, 1995. 15~19

Study of Photorefractivity in Nematic Liquid Crystals Doped with Electron Donor and Acceptor Molecules

Shi Lei¹⁾ Zhao Youyuan¹⁾ Min Ke²⁾ Wang Changchun²⁾

(1), *State Key Laboratory for Advanced Photonic Materials and Devices, Optical Science and Engineering Department, Fudan University, Shanghai 200433*
(2), *Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433*

(Received 21 March 2001 ; revised 18 May 2001)

Abstract : The orientational photorefractive effects were observed in nematic liquid crystals doped with electron donor and acceptor organic molecules. This kind of materials exhibits significantly their enhanced photorefractive performance. Two-beam coupling and four-wave mixing experiments are performed to characterize the photophysics of these novel materials. Polymer stabilization alters the charge transport and trapping characteristics of LCs, resulting in persistent lived gratings. Furthermore, the net photorefractive gain (Γ) of 441 cm^{-1} in two-beam coupling, and the diffraction efficiency of 58% in four-wave mixing were also measured.

Key words : photorefractivity ; polymer-stabilized nematic liquid crystals ; two-beam coupling ; four-wave mixing