

文章编号: 0253-2239(2008)06-1021-05

光诱导液晶中偶氮聚合物形成相光栅的研究

董毓芳 李海燕 徐则达

(北京航空航天大学物理系, 北京 100083)

摘要 报道了一种新型偶氮聚合物掺杂液晶的复合体系。该体系中的偶氮聚合物在光诱导下发生顺反式异构形成与液晶分离的相光栅。通过建立多指数模型研究该相光栅在 He-Ne 光的辐照下折射率的变化情况,并且通过对聚合物掺杂液晶的样品加上连续变化的电压来研究其对电场的响应过程。同时研究了聚合物的单体掺杂液晶后随光场和电场的变化情况。结果表明,光诱导下聚合物掺杂液晶的样品折射率改变值经 45 s 达到饱和,弛豫时间为 10 min;单体掺杂时,饱和时间与弛豫时间分别为 0.17 s 和 0.9 s。外加电场在 1.0 V、1.4 V、2.6 V 和 4.0 V 时光栅的衍射效率会突然下降,而单体在变化的外电场下衍射无明显变化。

关键词 信息光学; 聚合物掺杂液晶; 光诱导; 相光栅

中图分类号 O438.1 **文献标识码** A

Phase Gratings Formed in Photoinduced Azo-Polymer in Liquid Crystal

Dong Yufang Li Haiyan Xu Zeda

(Department of Physics, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract A new composite system of azo polymer doped liquid crystal is reported. In this system, phase grating is formed after photoinduced trans-cis isomerization occurs on azo polymer and it separates with the liquid crystal. Through the establishment of a multi-exponential model the refractive index changes of phase grating in the He-Ne laser irradiation are studied. And through adding continuously variable voltage to polymer-doped liquid crystal sample, its response to the electric field is studied. At the same time, the evolution of monomer doped liquid crystal with light and electric fields is studied. The results have shown that the refractive index change in sample of photoinduced polymer doped liquid crystal is saturated after 45 s and the relaxation time is 10 min. The saturation and relaxation time are respectively 0.17 s and 0.9 s when the sample is monomer-doped liquid crystal. The grating diffraction efficiency will suddenly drop down when the electric field reaches 1.0 V, 1.4 V and 2.6 V and 4.0 V, while that of monomer presents no significant changes.

Key words information optics; polymer-doped liquid crystal; photoinduced; phase grating

1 引 言

液晶器件作为显示器,由于其超薄、平面化、低功耗、便携等特点在日常生活的电视、电脑的显示器上存在着广泛的应用。目前,聚合物掺杂液晶薄膜形成的相光栅由于对液晶器件具有良好的改性作用而引起了人们极大的兴趣。这类光栅不仅制作方法简便,驱动电压低^[1],而且其光学特性具有电场可调性。同时由于不同聚合物掺杂有着不同的衍射特性,对于同一种聚合物来说,掺杂的浓度和曝光时间不同其衍射特性也不同,因而,为了提升液晶相光栅

的性能,探究不同聚合物以不同浓度掺杂液晶就显得十分必要^[2~12]。

目前,聚合物掺杂液晶的样品是通过光固化的预聚物材料和液晶按一定比例混合制得的,本实验所采用的偶氮苯侧链型聚合物^[3]由于其在光作用下会发生可逆的顺反异构过程使得它不需要光固化而在光场诱导下直接形成聚合物与液晶分离的相光栅,在除去光场后,聚合物和液晶慢慢弛豫到最初的状态。这类以向列相液晶为基体,聚合物分散其中的复合体系呈现出自组装结构的多样性,如线性链、

收稿日期: 2007-08-14; 收到修改稿日期: 2007-12-13

基金项目: 北京航空航天大学理学院科研基金(0514)资助课题。

作者简介: 董毓芳(1984—),女,硕士研究生,主要从事液晶光学方面的研究。E-mail: dyf@ss.buaa.edu.cn

导师简介: 徐则达,男,副教授,主要从事光子晶体、光波导等方面的研究。E-mail: xuzd@buaa.edu.cn

各向异性的团簇、层错等^[4]。相分离光栅目前也得到了广泛的研究和应用,通过相分离复合材料薄膜(Phase-separated composite film, PSCOF)的制备方法能够制备多层结构,比如垂直于基底形成一个均一的相邻的可电控的液晶与聚合物层等,该技术能够减少机械损耗和高阻抗,光程长可以灵活调制^[5]。此外,相分离光栅在制作偏振光分束器等光学器件上是非常重要的^[6]。

实验研究了此类聚合物及其单体与液晶材料的复合体系形成相分离光栅的特殊过程,并研究该光栅在外电场和光场作用下的衍射过程特征,以期了解并研究提升这一类聚合物形成的相光栅的性质,制作出光电性能更好的相分离光栅。

2 实 验

实验所采用的该聚合物样品为:PAZ-胆固醇。它的分子结构如图 1 所示。

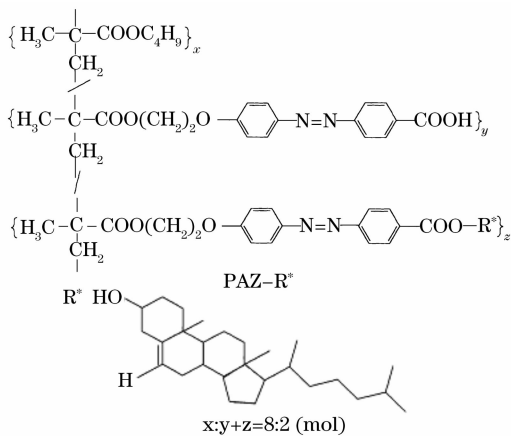


图 1 PAZ-胆固醇的结构式

Fig. 1 Structure of PAZ-cholesterol

该聚合物分子直径约为 $2.3 \mu\text{m}$, M_n 为 56000, M_w 为 130000。实验在氧化铟锡玻璃基板上旋涂一层聚酰亚胺,经过摩擦形成向列相排列的液晶盒,盒厚约 $7 \mu\text{m}$,将聚合物以 6% 的掺杂浓度掺入液晶后注入液晶盒中形成样品。样品在没有被光辐照之前分散在液晶中且在偏光显微镜下观察不到聚合物;该聚合物分子的侧链是一个很长的链,呈棒状结构,能溶于同样为棒状结构的 5CB(4-正戊基-4'-氰基联苯)向列相液晶。当光辐照这个复合体系时,聚合物侧链发生顺式异构,棒状结构发生弯曲,形态与 5CB 向列相液晶有较大的不同而从液晶中析出,与液晶初步形成相分离;同时聚合物侧链由于其侧链的异构而团聚成一个个直径在微米量级的微球,这些微球在光辐照下光轴取向一致,液晶与聚合物分离,相光栅正是由这

种折射率不同的周期结构产生的,如图 2 所示。

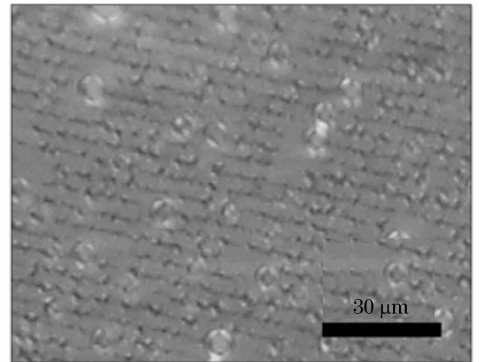


图 2 光排聚合物形成的相光栅

Fig. 2 Phase gratings formed by photoinduced polymer

从图 2 看出,颗粒较小的微球在光场力的作用下形成很长的具有高度取向性的链,在这种聚合物与液晶的混合介质中,形成了宏观的相分离^[7]。图中一些粉色的大颗粒是未溶于液晶的聚合物颗粒,它们对于光栅的形成及衍射效率没有大的影响,另外由于质量较大,光场的作用力无法使它们迁移,因而它们零散地分散在液晶中。

实验装置如图 3 所示,从 Ar^+ 激光器发出的两束等幅相干光($\lambda=514.5 \text{ nm}$, $I_1=I_2=44.8 \text{ mW}$)照射到聚合物与液晶的混合物上。两束光夹角为 6° ,写入光的偏振态分别为左右圆偏振光。在写入光栅的同时,用一束探测光($\lambda=632 \text{ nm}$, $I_0=2.658 \text{ mW}$)探测,并且用与计算机相连的双通道示波器接收+1 级衍射光。此时,计算机记录从写入光栅到关闭写入光直至衍射消失的整个过程。

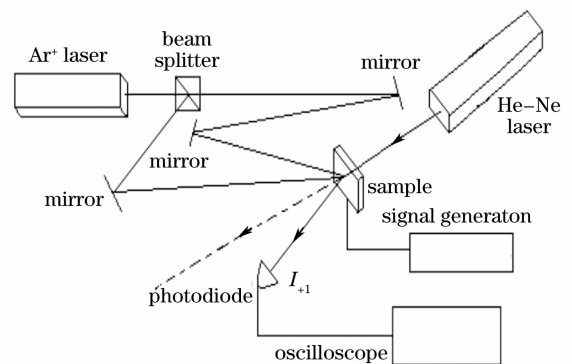


图 3 实验光路图

Fig. 3 Setup used in experiment

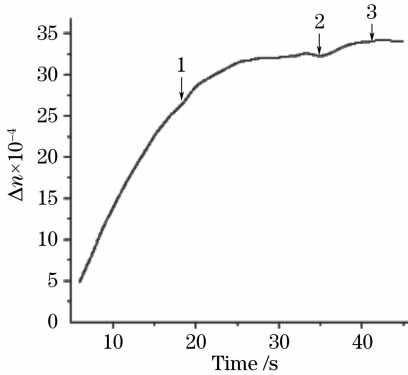
3 结果与讨论

3.1 液晶与聚合物形成相光栅过程中的相位延迟随时间变化

形成相光栅过程中折射率变化为 $\Delta n = n_{\perp} -$

$n_{//}$, 即液晶与聚合物的折射率之差。实验中我们通过示波器可以得到 I_{+1} (一级衍射光光强) 与时间 t 的函数变化关系, 可通过如下公式表示:

$$\Delta n = \frac{\lambda_{\text{probe}}}{\pi d} \arcsin \sqrt{I/I_0}, \quad (1)$$



其中 I_0 为探测光的总光强, d 为样品厚度。可以转换为 Δn 与 t 的关系, 结果如图 4(a)、4(b) 所示, 分别表示为 Ar^+ 激光写入与关闭时 Δn 随时间的变化曲线。

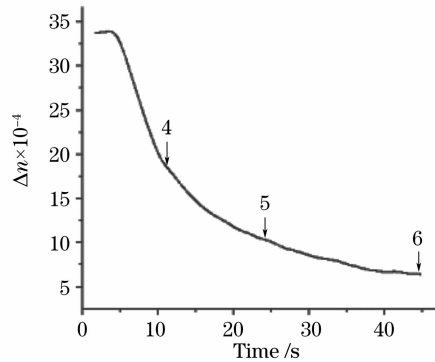


图 4 (a) Ar^+ 激光写入时 Δn 随时间的变化曲线, (b) 关闭 Ar^+ 激光 Δn 弛豫过程

Fig. 4 (a) varying curve of birefringence Δn in pace with Ar^+ laser excitation, (b) relaxation of Δn after Ar^+ laser shuts down

从图 4 可以看出, 在 Ar^+ 激光器出射的两束相干光的辐照下, 样品的折射率变化 Δn 值逐渐上升至饱和, 整个过程时间约为 45 s。饱和之后, 将写入光关闭, 探测到液晶聚合物相光栅的弛豫过程。可以看出, Δn 与 t 的关系不满足某一单一的指数关系, 所以我们对其衍射过程建立如下多指数模型^[8]:

$$\Delta n = a_0 + \sum_{i=1}^N a_i [1 - \exp(-t/\tau_i)], \quad (2)$$

其中 τ_i 为稳态时 Δn 的饱和时间。拟合结果如下, 其中 a_i 正值表示光折变 Δn 的上升过程, 负值表示光折变的弛豫过程。

表 1 中饱和时间的变短表明该相光栅在光辐照下的多稳态是不断趋于稳定的, 而在关闭辐照光后的弛豫时间的不断变长 (实验测得约为 10 min) 表

明聚合物作为大分子对于光辐照的响应较慢。实验在相光栅完全消失后观察了该混合物的偏光图片, 如图 5 所示。

表 1 图 4(a)、图 4(b) 数据的多指数模型拟合得到的参量
Table 1 Parameters retrieved from the multi-exponential fit of the data presented in Fig. 4(a), Fig. 4(b)

i	$a_i/10^{-3}$	τ_i/s	i	$a_i/10^{-3}$	τ_i/s
1	6.03	39.1	4	-2.79	31.6
2	4.72	38.5	5	-3.26	44.8
3	6.26	21.2	6	-2.30	71.8

图 5 中可以看到一些黑色的聚合物颗粒, 由透过率公式 $T \sim \left| \sin \frac{\Gamma}{2} \times \sin 2\theta \right|^2$ 可以知道这些颗粒的光轴方向可能垂直于膜面或者平行于偏光显微镜中的某一偏振片, 这样透过率为零, 故微球呈黑色。

3.2 液晶与单体形成相光栅过程中的相位延迟随时间变化

为了进一步与该聚合物掺杂液晶的特殊特性相比较, 我们将同样浓度的单体 (单体不是聚合物, 聚合物也不是单体) 掺杂到液晶中进行探测和研究。单体的分子结构式如图 6 所示, 采用对聚合物同样的研究方法, 得到 Δn 与 t 的关系以及拟合出的参量分别如图 7 和表 2 所示。

表 2 图 7 数据的多指数模型拟合后的参量

Table 2 Parameters retrieved from the multi-exponential fit of the data presented in Fig. 7

i	$a_i/10^{-3}$	τ_i/ms	i	$a_i/10^{-3}$	τ_i/ms
1	2.07	170	2	-0.48	90

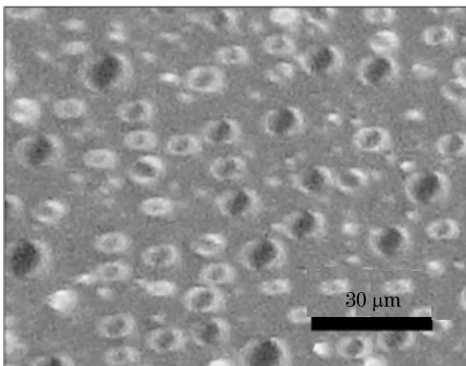


图 5 相光栅完全消失后的混合物图

Fig. 5 Picture of mixture when the phase gratings disappear

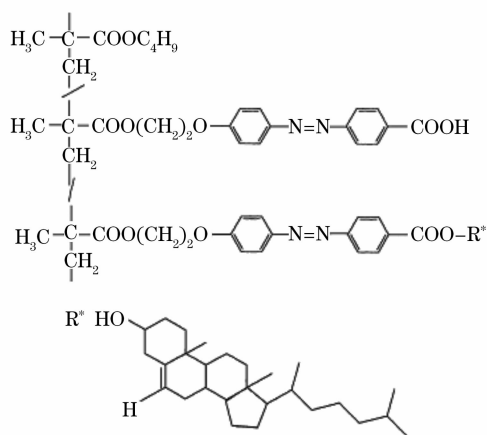


图 6 单体结构式

Fig. 6 Structure of monomer

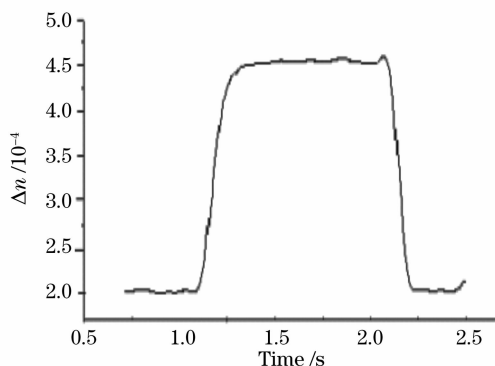


图 7 光诱导单体形成液晶相光栅的动力学过程

Fig. 7 Dynamics of photoinduced liquid crystal birefringence in monomer

从表 2 中可以看出单体掺杂的液晶形成的相光栅是一个瞬态光栅,在光辐照时折射率改变的饱和时间为 0.17 s,弛豫时间约为 0.9 s,与聚合物相比,单体对光场更加敏感。从拟合得出的单一参量可以看出,单体掺杂聚合物形成的相光栅的上升和弛豫过程都是一个稳态的过程。我们可以推测,光辐照单体时其与液晶的相互作用力较小,容易达到平衡状态;而对于聚合物大分子,它与液晶的相互作用力随光场的变化而不断变化,不易于达到稳定状态。

3.3 电控相光栅的动力学过程

光栅衍射效率的可调性是光学信息处理和光通信器件的关键因素,因此在研究了光场作用后进一步认识电场对该复合材料的作用。用信号发生器给该样品加上频率为 1 kHz,电压在 0.9~11.7 V 之间可调,观测该体系的电控过程。实验中,电场越大就越能够驱动聚合物或单分子光轴沿电场取向,此时的光栅就越难形成,当电场减小到对聚合物光轴取向没有影响时,光栅形成并达到稳定。实验得到

如图 8 所示的折射率变化值 Δn 随时间变化图。

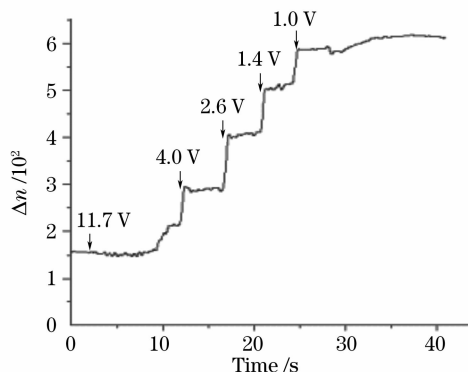


图 8 在外加电场时聚合物掺杂液晶折射率变化值的变化图

Fig. 8 Dynamics of birefringence for different applied voltages for the polymer doped liquid crystal

从图 8 可以看到,电压在 1.0 V、1.4 V、2.6 V、4.0 V 左右时,光栅的衍射效率有一个突变。可以推测这与相光栅的形成与弛豫过程均为多稳态过程有关,这样使得加在其上的电压并不能使其光折变值迅速降低到几乎为零的位置^[9],而是呈现出几段下降的过程。根据这个结论,可以改变电压值来控制该聚合物掺杂液晶材料的衍射效率和折射率变化。Eunje Jang 等^[10]利用控制光的偏振态来控制光栅的衍射效率,也出现了几个衍射效率突变的过程,我们用电压控制也有同样的现象。同样,我们也研究了单体掺杂液晶在外电场下衍射效率的变化,得到折射率变化情况,如图 9 所示。从图 9 可以看到单体受外电场影响不明显,形成的是稳态光栅,而且其饱和时间和弛豫时间都很短。

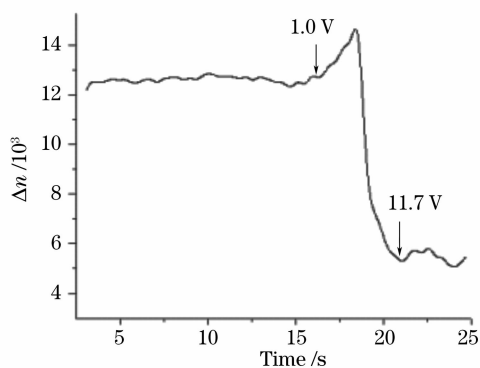
图 9 外加电场时单体掺杂液晶折射率变化值的变化图。
(两 ↓ 之间加连续电压)

Fig. 9 Dynamics of birefringence for different applied voltages for the monomer doped liquid crystal (continuously variable voltage between two ↓)

4 结 论

本实验所介绍的新型聚合物与液晶材料的复合体系,能够通过光排聚合物及其单体来实现偏振全息光栅。如果选择在液晶中溶解度较大的聚合物,提高其掺杂浓度,就能获得更好衍射性能的相光栅,此类聚合物是未来本领域的一个重要研究方向。

参 考 文 献

- 1 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
- 2 Zheng Jihong, Chen Gang, Gu Lingjuan *et al.*. A novel electrically switchable 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
- 3 Dong Hongchen, Xu Zeda, Fan Xinghe *et al.*. Holography grating of azopolymer films containing achiral end group[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2003, (1): 143~146
董红晨,徐则达,范星河等. 含手性末端基偶氮聚合物膜的全息光栅研究[J]. 高分子学报, 2003, (1): 143~146
- 4 Igor Mušević, Miha Škarabot, Uroš Tkalec *et al.*. Two-dimensional nematic colloidal crystals self-assembled by topological defects[J]. *Science*, 2006, **313**(5789): 954~958
- 5 Valery Vorflusev, Satyendra Kumar. Phase-separated composite films for liquid crystal display[J]. *Science*, 1999, **283**(5409): 1903~1905
- 6 Jea-Hong Park, Lam Choon Khoo, Chang-Jea Yu *et al.*. Formation of binary phase gratings in photopolymer-liquid crystal composites by a surface-controlled anisotropic phase separation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(2): 021906
- 7 Jean-Christophe Loudet, Philippe Barois, Philippe Poulin. Colloidal ordering from phase separation in a liquid-crystalline continuous phase[J]. *Nature*, 2000, **407**: 611~613
- 8 Ralf Hildebrandt, Manuel Hegelich, Hans-Martin Keller. Time-resolved investigation of photoinduced birefringence in azobenzene side-chain polyester films[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **81**(25): 5548~5551
- 9 Jaroslaw Mysliwiec, Dorota Jarzab, Krzysztof Janus. Study of self-diffraction process in photoconducting polymer-nematic liquid crystal hybrid structure[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(12): 121120
- 10 Eunje Jang, Hak-Rin Kim, Yu-Jin Na *et al.*. Multistage optical memory of a liquid crystal diffraction grating in a single beam rewriting scheme[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(7): 071109
- 11 Zheng Jihong, Zhong Yangwan, Cai Mingrong *et al.*. Fabrication of electrical-controlled polymer dispersed liquid crystal switchable-focus holographic lens[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(6): 1107~1110
郑继红,钟阳万,蔡明荣等. 电控聚合物分散液晶变焦全息透镜制作[J]. 光学学报, 2007, **27**(6): 1107~1110
- 12 Zheng Jihong, Gu Lingjuan, Zhuang Songlin *et al.*. Design and simulation of dynamic gain equalizer based on holographic polymer dispersed liquid crystal volume grating[J]. *Chin. J. Lasers*, 2006, **33**(8): 1087~1091
郑继红,顾玲娟,庄松林等. 基于全息聚合物液晶光栅的动态增益均衡器的设计与模拟[J]. 中国激光, 2006, **33**(8): 1087~1091