第 48 卷 第 12 期 1999 年 12 月
1000-3290/1999/48(12)/2283-06

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol. 48, No. 12, December, 1999
c 1999 Chin. Phys. Soc.

掺染料向列型液晶薄膜的光学相位共轭性质

徐则达[1)] 刘焰发[2)] 项 颖[1)] 杨 杰[2)] 游石基[3)] 佘卫龙[2)]

[1)](中山大学物理系,广州 510275)

[2)](中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室,广州 510275)

[3)](石家庄实力克液晶材料有限公司,石家庄 050071)

(1998 年 12 月 10 日收到;1999 年 5 月 24 日收到修改稿)

用简并四波混频的实验手段,分析了掺染料 5CB 液晶分子转动的机理.给出了简明的物理图象,理论与实验是自洽的.在应用领域中将有重要的作用.

PACC: 6130; 4265F; 4265

1 引 言

液晶在显示、存贮等领域有重要的应用价值和广阔的前景.其中一个核心问题是液晶分子的取向[1].其手段有电场取向,磁场取向,传统的沿玻璃面打磨的方法及用光场取向,其中最令人有兴趣的是光场取向的方法[2],特别是用低功率的连续光来驱动液晶分子,使其分子轴(单位指向矢量)按人们的要求转动是最有价值的课题之一[3].例如若能用一束连续的低功率的 He-Ne 光对液晶分子取向(使其分子轴转动),或用一束低功率的 Ar^+ 激光器产生的连续光使液晶分子取向,便意味着在液晶的应用领域里有着重要的应用前景.

2 基本原理

1. 实验中所用的偶氮染料的分子结构如图 1 所示,图 1(a)为其 Trans 态(亦为向列态)是低能态,(b)为其 Cis 态(无序态)是高能态或不稳定态.两者互为几何异构态.所用染料的吸收谱如图 2 所示.

当一束相关波长的光其电场方向平行于 Trans 态轴方向入射到该染料分子时,染料分子从 Trans 态跃迁到 Cis 态,即光致几何异构[4].Cis 态为其不稳定态,当加热或用另一束不同波长光辐射到染料分子时,其分子便可从 Cis 态返回到 Trans 低能态[5].

2. 实验中的 5CB 液晶样品的几何结构如图 3 所示.

纯液晶总能量为弹性能加电磁能即

$$F = \frac{1}{2}\int_V [K_{11}(\Delta \cdot \boldsymbol{n})^2 + K_{22}(\boldsymbol{n} \cdot \Delta \times \boldsymbol{n})^2 + K_{33}(\boldsymbol{n} \times \Delta \times \boldsymbol{n})^2$$

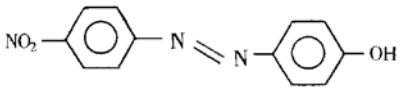
$$+ \varepsilon_a(\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{n})(\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{n})]\,\mathrm{d}V, \tag{1}$$

K_{11}, K_{22}, K_{33}分别为展曲(splay)、扭曲(twist)、弯曲(bend)形变弹性常量, $\varepsilon_a=(\varepsilon_{\parallel}-\varepsilon_{\perp})$为各向异性介电常量. 在实验的几何结构中 $\boldsymbol{n}=(0\boldsymbol{i},\cos\theta\boldsymbol{j},\sin\theta\boldsymbol{k})$. 经计算

$$F=\frac{1}{2}\int_V\left[(K_{33}\cos^2\theta+K_{11}\sin^2\theta)\left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}z}\right)^2-\varepsilon_a E^2\sin\theta\cos\theta\right]\mathrm{d}V. \tag{2}$$

由欧拉-拉格朗日方程有

$$(K_{33}\cos^2\theta+K_{11}\sin^2\theta)\left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}z}\right)^2+\varepsilon_a E^2\sin\theta\cos\theta=\text{const.} \tag{3}$$



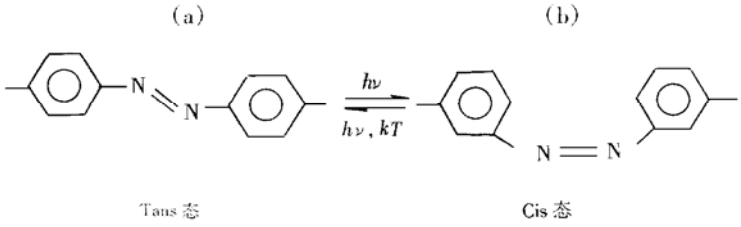


图 1 染料分子结构式及光致几何异构的机理

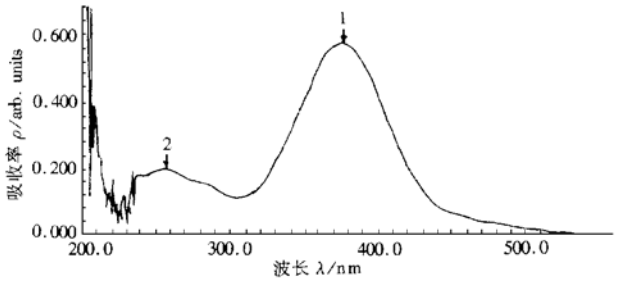


图 2 为染料分子的 UV-可见光吸收谱 1 为 377.5 nm 峰位; 2 为 257.50 nm 峰位

解此方程归结为求椭圆积分. 对应 $z=0$ 时, $\theta=\theta_m$(最大转角), 当 $\theta_m=0$ 时对应使液晶分子转动的光场阈值为

$$I_{\mathrm{th}}=\frac{cK_{33}\varepsilon_{\parallel}}{N\varepsilon_a}\left(\frac{\pi}{d}\right)^2, \tag{4}$$

其中 c 为光速, d 为盒厚, n 为液晶折射率, 光场强度 $I=\frac{1}{2}\varepsilon_0 ncE^2$. 5CB 液晶的有关常量在文献[6]中给出. 计算知 $I_{\mathrm{th}}\approx 5\times10^4\ \mathrm{W/cm^2}$($d\approx10\ \mu\mathrm{m}$).

于是可知, 使指向矢转动的光场强度的功率值为 5×10^4 W/cm^2. 可见要使纯 5 CB 液晶分子转动(即用光场对液晶取向) 是要较强的激光功率. 从以下的实验结果可知, 当掺少量的偶氮染料溶于液晶中后(1wt% 比) 在适当取向的光场作用下, 液晶分子可在较弱的连续光的作用下转动(即用低功率的连续光取向) . 当光子通过各向异性的透明介质后, 其动量便会变化, 于是光场对液晶分子便产生一个作用力矩[7]. 另一方面, 当入射光的电场方向平行于染料(Trans 态) 的轴向(长轴方向) 时, 便会发生几何异构, 从 Trans 态跃迁到 Cis 态, 其转动方向是垂直于入射光的电场方向[5], 而染料分子又与 5CB 液晶分子之间有强关联作用[8], 于是便带动了液晶分子的转动. 等效于光场辐射到染料之后产生了一个光诱生力矩[9].

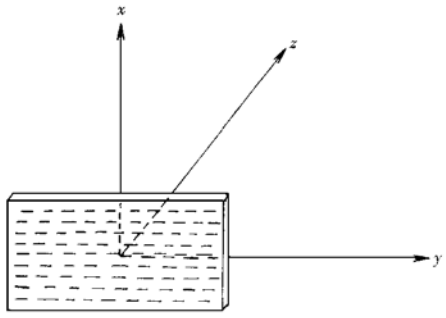


图 3　实验中液晶分子的排列方式及液晶盒的几何放置

3　实　　验

所用的 5 CB 液晶由石家庄实力克液晶材料有限公司提供, 将一个 10 μm 厚度的聚酯膜片放在平行打磨的两片 ITO 玻璃中间, 充以 1% 偶氮染料+ 5CB 便成为一个平行排列的 5CB 液晶盒. 其排列是否有序. 用以下方法检验. 如图 4 转动液晶盒使打磨方向平行于起偏器时, 屏上为黑的, 转到某个角度时, 屏上出现最亮点(起偏与检偏正交) .

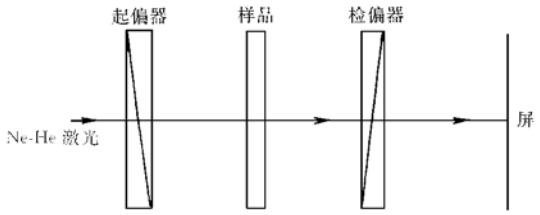


图 4　检验液晶盒中 5 CB 分子的排列状况

所用激光器为连续锁模 cw-100 型 82 MHz 的 YAG 激光器, 光路图如图 5 所示. 图 5 中光束 1 的强度为 I_1= 20 mW/cm^2, 光束 1, 2, 3 的强度比为 I_1: I_2: I_3= 1: 1: 0. 25, 光束 1 为前向抽运光, 光束 2 为后向抽运光, 光束 3 为探测光, 光束 4 为信号光, 用纯 5 CB 液晶样品作简并四波混频实验时, 无论 $\boldsymbol{E}$ 与 $\boldsymbol{n}$ 成任何角度, 都无共轭光信号, 即无 5 CB 分子取向. 当用染了偶氮染料的液晶盒做简并四波混频实验时便产生了共轭光, 共轭信号光的图形如图 6 所示. 共轭光信号随 $\boldsymbol{E}$ 与 $\boldsymbol{n}$ 间的夹角的关系如图 7 所示.

在掺染料的 5CB 液晶盒被 532 nm 光辐照的过程中发现, 共轭光信号在衰减, 于是便将样品取下加热, 再做简并四波混频实验, $\boldsymbol{E}$ 与 $\boldsymbol{n}$ 间夹角从 0° —90° 的变化过程中重复了

图 7 的实验结果.

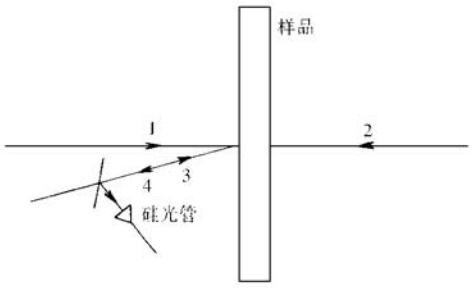


图 5 简并四波混频的示意图

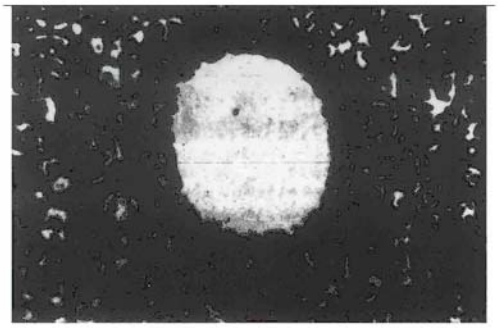


图 6 共轭光的信号图

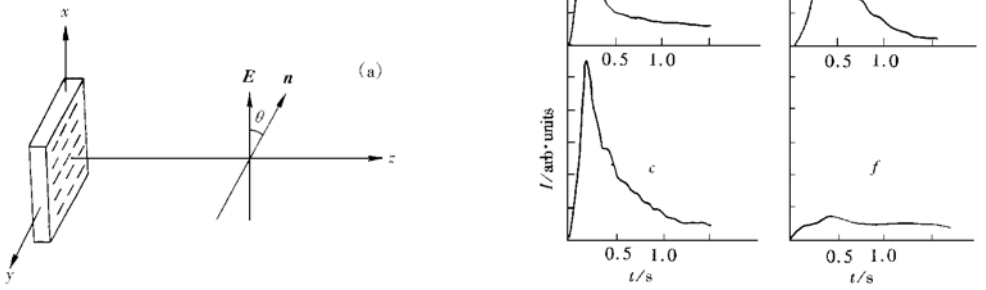


图 7 (a) 液晶盒的几何放置(光场 $\boldsymbol{E}$ 及指向矢 $\boldsymbol{n}$ 平行于 x-y 面) 及(b) 光场 $\boldsymbol{E}$ 与液晶分子指向矢 $\boldsymbol{n}$ 之间的夹角 θ 取不同值时的信号光的动态响应过程 a 为 θ= 0°; b 为 θ= 5°; c 为 θ= 10°; d 为 θ= 20°; e 为 θ= 45°; f 为 θ= 90°

4 讨 论

当 $\boldsymbol{E} \parallel \boldsymbol{n}$ 时, 即图 7(b) 之 a. 光场使液晶分子产生的形变为弯曲(bend) 形变[6], 即 $\boldsymbol{n}$ 在 z-y 平面内沿 $\boldsymbol{E}$ 方向发生了弯曲形变, 在 $z = \pm d/2$ 时, 5 CB 分子被钉札在边界面上不发生转动, 在 $z = 0$ 时形变达到最大值. 对应的弹性常量 $K_{33} = 0.9 \times 10^{-11}$ N. 当 $\boldsymbol{E} \perp \boldsymbol{n}$ 时, 即图 7(b) 之 f 图, 此时光场使液晶分子产生的形变为扭曲形变 $K_{22} = 0.5 \times 10^{-11}$ N.

由于 $K_{33} \approx 2K_{22}$, 故理应是 $\boldsymbol{E} \perp \boldsymbol{n}$ 时较 $\boldsymbol{E} \parallel \boldsymbol{n}$ 时, 光场更容易对液晶分子取向, 但我们的实验结果恰好相反, 即 $\boldsymbol{E} \perp \boldsymbol{n}$ 时, 5 CB 液晶分子取向了, 即有共轭光信号; 而 $\boldsymbol{E} \perp \boldsymbol{n}$ 时反而没有共轭光信号, 即没有使 5 CB 液晶分子动起来. 这是由于如下的机理所致[10, 11]: 偶氮染料从 Trans 态向 Cis 态转变时, 从平行于 $\boldsymbol{E}$ 方向向垂直于 $\boldsymbol{E}$ 方向发生了几何异构, 由于染料分子和液晶分子, 及液晶分子之间有着强关联的作用[8], 于是便带动了液晶分子的转动. 此时作用在液晶分子上的力矩为光场力矩加上染料分子发生几何异构的诱生力矩即

$$\varepsilon_a(\boldsymbol{E} \cdot \boldsymbol{n})(\boldsymbol{E} \times \boldsymbol{n}) + \text{染料诱生力矩.}$$

染料诱导力矩 $\tau = \xi\varepsilon_0(\boldsymbol{E} \cdot \boldsymbol{n})(\boldsymbol{E} \times \boldsymbol{n})$. 从文献[9]可知, ξ 是一个与染料分子结构有关的无量纲常量, $\xi = 100$. 从偶氮染料的吸收谱可知, 532 nm 不在其吸收范围内, 但是其在 257 nm 处有个吸收峰, 所以是文献[12]所述的双光子吸收过程, 偶氮染料的双光子吸收从 Trans 态到 Cis 态. 从实验中发现, 光打在样品上 5 min 以后共轭光信号从强到弱, 是由于处在 Trans 态的染料分子渐渐跃到 Cis 态, 故带动 5 CB 液晶分子转动的力矩从强到弱, 我们知道 Cis 态不稳定, 当加热时(无 532 nm 光打在样品上), Cis 态回到 Trans 态, 即当重复做实验时, 得到可重复的如图 7 的实验结果.

5 CB 液晶的热效应与分子转动效应的弛豫时间分别为[13] 几个纳秒至几个毫秒; 几个毫秒至秒范围. 我们也做了纯的偶氮侧链液晶聚合物的简并四波混频实验[14], 结果表明, 5CB+ 1wt% 偶氮的共轭光信号强度几乎强于纯偶氮侧链聚合物液晶的共轭光信号强度. 这也说明了在 5CB+ 1% 偶氮染料的四波混频实验中, 观察到的确是 5CB 分子转动的结果.

从以上实验中及机理分析中, 我们知道在掺杂染料后, 使液晶分子取向的光场力矩大大地减低了, 其转动的动态过程显示出 5CB 液晶分子转动的典型响应时间为 250 ms 左右, 我们目前进一步的目标是再降低使液晶分子转动的激光功率和提高液晶分子的响应速度, 将另文报道.

[1] Suhhmal C. Jain and Heinz-S. Kitzerow, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 2946.

[2] X. Zhang, D. Wilk, L. Marrucci and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.*, **75**(1995), 2144.

[3] Kunihiro Ichimura *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **63**(1993), 449.

[4] J. F. Raben, Photochemistry and Photophysics (CRC. Boca Raton. FL, 1990), p. 120.

[5] Hoso Auhi *et al.*, *Langmuir*, **8**(1992), 1007.

[6] Y. R. Shen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990), 1377.

[7] Y. R. Shen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **57**(1986), 2423.

[8] W. M. Gibbons *et al.*, *Nature*, **351**(1991), 49.

[9] Z. Janossy, *Phys. Rev.*, **E49**(1994), 2957.

[10] Cliff Jones, *Nature*, **351**(1991), 15.

[11] Takuhiro Sechi *et al.*, *Langmuir*, **9**(1993), 211.

[12] P. X. Ye, *Appl. Phys.*, **B59**(1995), 377.

[13] H. J. Eichier *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **67**(1990), 2666.

[14] Z. D. Xu, submitted to *Appl. Phys. Lett.*

OPTICAL PHASE CONJUGATION PROPERTY IN AZO-DOPED NEMATIC LIQUID-CRYSTAL FILM

XU ZE-DA[a] LIU YAN-FA[b] XIANG YING[a] YANG JIE[b] YOU SHI-JI[c] SHE WEI-LONG[b]

[a] (*Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou* 510275)

[b] (*State Key Laboratory of Ultrafast Laser Spectroscopy, Zhongshan University, Guangzhou* 510275)

[c] (*Shijiazhuang Silike Liquid-crystal Meterial Co. Ltd., Shijiazhuang* 050071)

(Received 10 December 1998; revised manuscript received 24 May 1999)

ABSTRACT

A method of generating optical phase conjugation by degenerate four-wave mixing in azo-doped nematic liquid crystal is proposed. The mechanism of liquid-crystal reorientation is analyzed. A simple physics picture is given, the theory is consistent with experiment results. The experiment results will have potential applications in nonlinear optics and other fields.

PACC: 6130; 4265F; 4265