

存在光致异构化情况下掺杂液晶 非线性增强因子的微观形式*

邓罗根† 罗丽媛

(北京理工大学学院物理系, 北京 100081)
(2006 年 3 月 18 日收到, 2006 年 7 月 10 日收到修改稿)

针对偶氮染料掺杂向列型液晶的光学重新取向问题, 采用一个与实际光致异构化过程更为接近的染料分子四能级模型, 并通过微观分析方法求解四能级速率方程组, 得到了与系统分子参数有关的增强因子微观表达式. 该表达式说明了偶氮染料掺杂液晶取向光学非线性增强的根源, 揭示了在存在光致异构化和不存在光致异构两种情况下液晶取向光学非线性增强的内在特点和机理. 从四能级模型增强因子出发, 通过合并其中某些参数, 或使其中某些参数为零, 推得了三能级模型下增强因子的形式和入射光波长不处于顺式吸收带内时增强因子的表达式. 通过比较分析, 说明了用四能级模型解释偶氮染料掺杂向列型液晶非线性增强机理具有优越性. 并指出, 当入射光波长不处于顺式吸收带时, 在快速响应条件下, 理论与 Marrucci 针对葱醌染料掺杂液晶提出的修正理论具有一致性.

关键词: 四能级模型, 偶氮染料掺杂液晶, 光学重新取向, 光致异构化

PACC: 6130G, 4265B, 6470M, 4270D

1. 引 言

染料掺杂向列型液晶的光致分子重新取向问题是过去十几年来人们广泛研究的课题之一^[1-6]. Janossy 等人最早报道了葱醌染料掺杂向列相液晶的光致 Freedericksz 转变阈值比透明液晶显著降低的现象^[1,2]. Janossy 提出了一种可以解释这一现象的分子模型^[3]. 该模型认为, 在向列相宾-主液晶系统中, 光激发后处于激发态的染料分子与液晶分子的相互作用能不同于处于基态的染料分子与液晶分子的相互作用能. 这种不平衡作用诱导了一个作用于液晶分子的“染料感生力矩”. 当入射光强度较低时, Janossy 证实了染料感生力矩 τ_{dye} 与直接光学矩 τ_{opt} 有下列关系, $\tau_{\text{dye}} = \eta \tau_{\text{opt}}$, 其中 $\tau_{\text{opt}} = (4\pi)^{-1} \epsilon_a (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}) (\mathbf{n} \times \mathbf{E})$, $\tau_{\text{dye}} = (4\pi)^{-1} \zeta (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}) (\mathbf{n} \times \mathbf{E})$, ϵ_a 是光学介电各向异性, ζ 是一个材料参数, \mathbf{n} 是液晶指向矢, \mathbf{E} 是光电场矢量. 两个力矩的比值 $\eta = \zeta / \epsilon_a$ 被称为增强因子. Marrucci 和 Paparo^[7] 针对 Janossy 分子模型的不足, 提出了一个修正模型, 并指出 τ_{dye} 是一

种分子摩擦力矩. 这样的摩擦对应于由分子相互作用引起的旋转分子与相邻分子间角动量的转移, 并且强调基态和激发态染料分子旋转迁移率的差别对染料感生力矩的增强也有贡献. 在光强较低、染料浓度较小的情况下, 他们推出了材料参数 ζ 的微观表达式为

$$\zeta = \frac{16}{15} \pi \sigma N_d S \frac{\tau_e N_h}{1 + 6 D_e \tau_e} \times \left(u_{\text{ch}} - \frac{D_e}{D_g} u_{\text{gh}} \right) + \mathcal{O}(u_{\text{ch}} S)^2, \quad (1)$$

式中 σ 是一个与吸收有关的分子常数, N_d 和 N_h 分别是染料分子和液晶基质分子的数密度, S 是液晶基质的有序参数, τ_e 是染料分子激发态的寿命, D_g , D_e 分别是基态和激发态染料分子的旋转扩散常数, u_{gh} , u_{ch} 分别是基态和激发态染料分子与液晶分子的取向相互作用强度系数, $\mathcal{O}(u_{\text{ch}} S)^2$ 是高阶小量. 根据这个微观模型, 光激发改变了基态和激发态上的染料分子布居, 产生了与分子取向有关的分布各向异性. 分子间相互作用强度和旋转扩散常数的不同都可以导致非零的 ζ , 从而产生取向光学非线性

* 国家自然科学基金(批准号:10474006)资助的课题.

† E-mail: luogen@bit.edu.cn

的增强.

在研究偶氮染料掺杂液晶取向光学非线性性质的过程中,人们观察到不同于蒽醌染料掺杂液晶的异常现象^[8],即染料感生力矩随入射光波矢量 k 和液晶指向矢 n 之间夹角的变化而改变符号.一般认为这一现象是由偶氮染料受到光激发作用后发生光致异构化所引起的. Janossy 对这一现象进行了研究^[9-12].在文献^[9]中,他把反式和顺式异构体看作两种不同的染料,假设它们独立地对增强因子作贡献,总的增强因子是两种异构体贡献的叠加,即

$$\eta = X\eta_C + (1 - X)\eta_T, \quad (2)$$

式中 X 表示顺式分子在总染料分子中所占的份额, η_C 和 η_T 分别表征单位份额的顺式异构体和反式异构体对总增强因子的贡献.虽然关系式(2)在一定条件下与实验结果符合^[9],但是它是一个假设的唯象关系式,在理论上尚缺少有说服力的根据.能不能从偶氮染料光致异构化的微观过程出发,从理论上推导出增强因子 η 的具体表达式,使之既能反映一般染料掺杂液晶取向非线性增强的共性,又能解释偶氮染料掺杂液晶光学非线性增强中出现的特殊现象,是人们一直想探讨和解决的问题.由于偶氮染料光致异构化是一个很复杂的能级跃迁过程,涉及到的能级远多于二能级.因此,对偶氮染料掺杂液晶而言,使用过去人们针对蒽醌染料而建立的二能级分子模型来解释有关的光诱导分子重新取向现象必然有其局限性.系统地解释偶氮染料掺杂液晶光学非线性增强中出现的特殊现象必须有赖于与实际跃迁过程更为相符的多能级新模型的建立.从这个观点出发,本文通过详细分析偶氮染料光致异构化过程的能级结构和内部跃迁过程,在合理假设和简化的基础上,建立了一个四能级模型,并从微观过程出发,推得了增强因子 η 的微观表达式.从该表达式出发,本文还讨论了在三能级模型和顺式分子不吸收入射光等情况下增强因子的简化形式,统一了目前现有的理论表达式.

2. 理论模型

2.1. 偶氮染料光致异构化过程

到目前为止,虽然偶氮染料的光致异构化机理仍在争论当中,但是人们普遍认为偶氮苯类型的染料光致异构化机理主要有两种,其一为—N=N—

受激发后具有了单键的性质,然后经过旋转达到异构化目的;其二是通过—N—C—单键反转实现异构化. Fisher 小组针对偶氮苯的光致异构化首先推出了 Jablonski 类型的能级图解^[13], Ronayette 等对这一工作进一步予以了完善^[14]. 参见图 1, 首先, 不论对反式还是顺式构型而言, 第一激发态都是 (n, π^*) 态, 第二激发态则是 (π, π^*) 态. 第二激发单态 S_2 上的分子可以一部分通过内转换无辐射跃迁到第一激发单态 S_1 , 另一部分通过系间串越跃迁到较高激发三重态 T_β^c 或 T_β^r , 这两个三重态再由内转换分别无辐射跃迁到各自的最低三重态 T_α^r 和 T_α^c , 另外, 处于第一激发单态 S_1 上的分子也可以通过系间串越跃迁到最低三重态. 其次, 反-顺或顺-反异构化都发生在它们的最低三重态 (T_α^r 和 T_α^c). 第三, 对反式而言, 三重态 T_β^r 有 95% 直接经非辐射跃迁回到反式自身的基态, 而只有 5% 实现从 $T_\beta^r \rightarrow T_\alpha^r$ 的转移. 然而就顺式构型而言, 其三重态 T_β^c 则是 100% 转化为最低三重态 T_α^c .

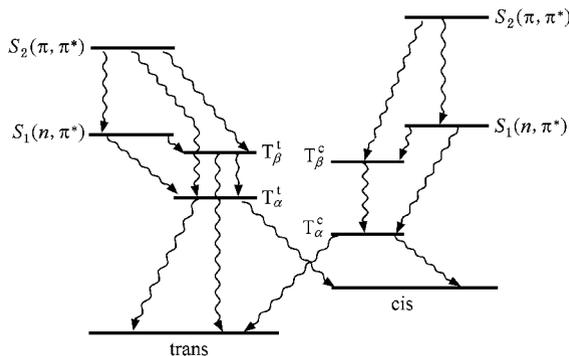


图 1 偶氮苯光致异构化 Jablonski 型图解

2.2. 四能级模型

现在考虑一束线偏振光通过掺少量偶氮染料的吸收型向列相液晶传播,假设系统空间均匀.样品未受到光照时,染料分子都处于呈棒状结构的反式状态.假设入射光波长既处于反式吸收带又处于顺式吸收带内,那么偶氮染料会发生双向光致异构化过程.对于这个过程的简化分析,已经有人提出了各种能级模型^[15-17].本文采用如图 2 所示的四能级模型来描述.在光场的作用下,反式分子从基态 g_T 以概率 p_T 跃迁到激发态 e_T 上, e_T 的寿命用 τ_{e_T} 表示.在 e_T 处反式分子发生核构型变化弛豫到能量最低,然后通过无辐射跃迁回到反式或异构化为顺式,其中

k_T 和 k_{TC} 分别是这两个过程的速率常数. 根据激发态寿命的定义有 $k_T + k_{TC} = \tau_{e_T}^{-1}$. 顺式结构是亚稳的, 它的寿命即热弛豫到反式的时间 τ_{g_C} 相对于液晶分子重新取向过程比较长, 其数值在几秒或更长的时间范围内. 同时, 此光致异构化过程具有可逆性, 顺式分子也可以吸收光子通过同样的方式异构化为反式分子. 图中 p_C 为顺式基态分子的跃迁概率, k_C 和 k_{CT} 分别是处于激发态 e_C 上的顺式分子通过无辐射跃迁回到顺式基态和异构到反式分子的速率常数, 并且 $k_C + k_{CT} = \tau_{e_C}^{-1}$. R_{CT} 是顺式基态分子到反式基态的热弛豫率, 并且 $R_{CT} = \tau_{g_C}^{-1}$. 在整个光致异构化过程中放出的荧光强度很弱, 且荧光的波长一般偏离反式和顺式基态的吸收带. 因此, 可以忽略荧光对整个过程的影响.

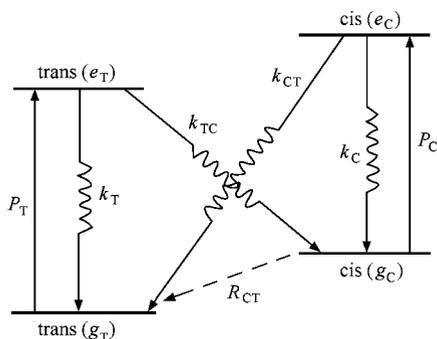


图2 偶氮染料光致异构过程四能级简化图

3. 四能级模型下增强因子的计算

下面将基于这个四能级模型来分析偶氮染料掺杂液晶重新取向过程. 设 t 时刻, 单位体积、单位立体角内取向在 s 方向的 α 类染料分子的数目为 $f_\alpha(s, t)$, 其中下标 $\alpha = g_T, g_C, e_T, e_C$. 单位体积 α 类染料分子的总数目 (即 α 类分子的数密度) 为 $N_\alpha = \int f_\alpha d\Omega$, 其中 $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ 是立体角元. 各类染料分子的总数目记为 N_d . 如果设反式分子数密度为 N_T , 顺式为 N_C , 那么 $N_T = N_{g_T} + N_{e_T}$, $N_C = N_{g_C} + N_{e_C}$. 总分子数密度 $N_d = N_T + N_C = N_{g_T} + N_{e_T} + N_{g_C} + N_{e_C}$. 液晶基质分子的数密度用 N_h 表示. 角空间连续性方程写为

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \mathbf{J}_\alpha = W_\alpha, \quad (3)$$

式中 $\bar{\nabla}$ 是通常的 ∇ 微分算符的角向部分, $\mathbf{J}_\alpha(s) = -D_\alpha \bar{\nabla} f_\alpha - \frac{D_\alpha}{kT} (\bar{\nabla} U_\alpha) f_\alpha$ 是旋转扩散流矢量, D_α 是旋转扩散常数, $U_\alpha = U_\alpha^{(i)} + U_\alpha^{(em)}$ 是取向势能, 包括描述分子间取向相互作用的势能 $U_\alpha^{(i)}$ 和由于外部电磁场而附加的势能 $U_\alpha^{(em)}$ 两部分. $W_\alpha(s)$ 为光感生 s 方向 α 类粒子的跃迁率与去除 s 方向 α 类粒子的跃迁率之差. 另外, 我们把基态上沿 s 方向取向的一个分子在单位时间内的吸收概率写为 $p_\beta(s) = A_\beta (s \cdot E)^2$, 式中 E 是光电场强度, 它的单位矢量为 e , 下标 $\beta = T, C$ 分别表示反式和顺式构型, A_β 是与吸收有关的染料分子常数. 四能级模型下 s 方向 α 类粒子的净跃迁率 $W_\alpha(s)$ 的表达式为

$$W_{e_T}(s) = p_T(s) f_{g_T} - k_T f_{e_T} - k_{TC} f_{e_T}, \quad (4a)$$

$$W_{e_C}(s) = p_C(s) f_{g_C} - k_C f_{e_C} - k_{CT} f_{e_C}, \quad (4b)$$

$$W_{g_T}(s) = -p_T(s) f_{g_T} + k_T f_{e_T} + k_{CT} f_{e_C} + R_{CT} f_{g_C}, \quad (4c)$$

$$W_{g_C}(s) = -p_C(s) f_{g_C} + k_C f_{e_C} + k_{TC} f_{e_T} - R_{CT} f_{g_C}. \quad (4d)$$

把上述各式带入(3)式即可得到一组连续性方程.

稳态时 $\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} = 0$. 如果不做任何近似, 解这组连续性方程非常困难. 为此, 我们利用类似文献[7]的近似方法, 设 $f_\alpha = f_\alpha^{(0)} + f'_\alpha$, 其中 $f_\alpha^{(0)} \approx N_\alpha \frac{e^{-U_\alpha/kT}}{\int e^{-U_\alpha/kT} d\Omega}$ 是

一组辅助的玻尔兹曼分布函数. 假定系统偏离平衡状态较小, 更精确地说, 我们要求 $f'_{e_T}, f'_{e_C}, f'_{g_T}, f'_{g_C}$ 与 $f_{g_T}^{(0)}$ 或 $f_{g_C}^{(0)}$ 相比非常小. 下列两种情况满足上述要求: 1) 对于任何光强值, 总的染料浓度都非常小, 即 $N_d \ll N_h$; 2) 对于任意的染料浓度, 特别是在纯光吸收液晶的情况下, 光强度很低, 以至于 f'_α 很小, 在计算平均场势能时, 它们可以完全被忽略. 另外, 光感生力矩也很小, 因此用来平衡光感生力矩的磁场很弱. 这意味着 $U_\alpha^{(em)}$ 与 $U_\alpha^{(i)}$ 相比也可以忽略. 因此, 近似式 $f_\alpha^{(0)} \approx f_\alpha^{(eq)}$ 是成立的, 其中 $f_\alpha^{(eq)}$ 为 α 类分子的平衡玻尔兹曼分布函数. 平均场 $U_\alpha^{(i)}$ 可以看成与其平衡时的数值相同. 使用平衡分布 $f_\alpha^{(eq)}$ 计算出的势能 $U_\alpha^{(i)}$ 与分布函数 f'_α 无关, 并可以认为是矢量 s 的已知函数. 由上述讨论, 并利用公式 $p_\beta(s) = A_\beta (s \cdot E)^2$ 的关系, 最后得到一组关于分布 $f'_{e_T},$

f'_{e_c} f'_{g_T} f'_{g_C} 的线性方程组为

$$D_{e_T} \nabla^2 f'_{e_T} + \frac{D_{e_T}}{kT} \nabla \cdot (f'_{e_T} \nabla U_{e_T}^{(i)}) = -f_{g_T}^0 A_T (\mathbf{s} \cdot \mathbf{E})^2 + k_T f'_{e_T} + k_{TC} f'_{e_T}, \quad (5a)$$

$$D_{e_C} \nabla^2 f'_{e_C} + \frac{D_{e_C}}{kT} \nabla \cdot (f'_{e_C} \nabla U_{e_C}^{(i)}) = -f_{g_C}^0 A_C (\mathbf{s} \cdot \mathbf{E})^2 + k_C f'_{e_C} + k_{CT} f'_{e_C}, \quad (5b)$$

$$D_{g_T} \nabla^2 f'_{g_T} + \frac{D_{g_T}}{kT} \nabla \cdot (f'_{g_T} \nabla U_{g_T}^{(i)}) = f_{g_T}^0 A_T (\mathbf{s} \cdot \mathbf{E})^2 - k_T f'_{e_T} - k_{CT} f'_{e_C} + R_{CT} f'_{g_C} \quad (5c)$$

$$D_{g_C} \nabla^2 f'_{g_C} + \frac{D_{g_C}}{kT} \nabla \cdot (f'_{g_C} \nabla U_{g_C}^{(i)}) = f_{g_C}^0 A_C (\mathbf{s} \cdot \mathbf{E})^2 - k_C f'_{e_C} - k_{TC} f'_{e_T} - R_{CT} f'_{g_C} \quad (5d)$$

设解的形式为 $f'_a = a_a + b_a (\mathbf{s} \cdot \mathbf{e})^2$, 分子间取向相互作用势能 $U_a^{(i)}$ 采用平均场势能的形式, 写为 $U_a^{(i)} =$

$-\frac{1}{2} u_{ch} S N_h (\mathbf{s} \cdot \mathbf{n})^2$, u_{ch} 是 α 类分子与液晶基质分子的相互作用强度. 染料各向异性较小的条件是在假定参数 $u_{ch} S$ 的截断展开式是小量时得到的. 在一级近似下计算函数 f'_a 时 (5) 式中的平均场势能 $U_a^{(i)}$

可完全忽略不计, $f_a^{(0)} = \frac{N_a}{4\pi}$. 在上述条件下, 求解 (5)

式方程组, 可求得参数

$$b_{e_T} = \frac{N_T}{4\pi} \frac{\tau_{e_T}}{1 + 6D_{e_T} \tau_{e_T}} A_T \mathbf{E}^2, \quad (6a)$$

$$b_{e_C} = \frac{N_C}{4\pi} \frac{\tau_{e_C}}{1 + 6D_{e_C} \tau_{e_C}} A_C \mathbf{E}^2, \quad (6b)$$

$$b_{g_T} = -\frac{D_{e_T}}{D_{g_T}} k_T \tau_{e_T} b_{e_T} - \frac{D_{e_C}}{D_{g_T}} k_{CT} \tau_{e_C} b_{e_C} - \frac{a_{g_C}}{2D_{g_T} \tau_{g_C}}, \quad (6c)$$

$$b_{g_C} = -\frac{D_{e_C}}{D_{g_C}} k_C \tau_{e_C} b_{e_C} - \frac{D_{e_T}}{D_{g_C}} k_{TC} \tau_{e_T} b_{e_T} + \frac{a_{g_C}}{2D_{g_C} \tau_{g_C}} \quad (6d)$$

式中 a_{g_C} 由下列表达式给出:

$$a_{g_C} = 2D_{g_C} \tau_{g_C} \frac{\tau_{g_C}}{1 + 6D_{g_C} \tau_{g_C}} \times \left[-\frac{N_C}{4\pi} A_C \mathbf{E}^2 + k_C b_{e_C} + k_{TC} b_{e_T} \right] + 2k_C D_{e_C} b_{e_C} \tau_{e_C} \tau_{g_C} + 2k_{TC} D_{e_T} b_{e_T} \tau_{e_T} \tau_{g_C}. \quad (7)$$

虽然 $N_T = N_{g_T} + N_{e_T}$ 为总的反式分子数密度, $N_C = N_{g_C} + N_{e_C}$ 为总的顺式分子的数密度, 但是对于低的光强, N_{e_T} 相对于 N_{g_T} 可以忽略不计, N_{e_C} 相对于 N_{g_C} 可以忽略不计. 因而在 (6) 式中我们已经假设 $N_T = N_{g_T}$, $N_C = N_{g_C}$. 根据文献 [7] 的推导, 这里的光感生力矩分子表达式可以写为

$$\tau_{dye} = \int d\Omega \mathbf{s} \times (f'_{e_T} \nabla U_{e_T}^{(i)} + f'_{e_C} \nabla U_{e_C}^{(i)} + f'_{g_T} \nabla U_{g_T}^{(i)} + f'_{g_C} \nabla U_{g_C}^{(i)}) = -\frac{1}{2} S N_h \int d\Omega [f'_{e_T} u_{e_T h} + f'_{e_C} u_{e_C h} + f'_{g_T} u_{g_T h} + f'_{g_C} u_{g_C h}] \mathbf{s} \times \nabla (\mathbf{s} \cdot \mathbf{n})^2. \quad (8)$$

因为 $\int d\Omega \mathbf{s} \times \nabla (\mathbf{s} \cdot \mathbf{n})^2 = 2 \int d\Omega \mathbf{s} \times \mathbf{n} (\mathbf{s} \cdot \mathbf{n}) = 0$, 可以证明 f'_a 中常数 a_a 对力矩 τ_{dye} 没有贡献, 所以再由 (6) 式和关系式 $k_T + k_{TC} = 1/\tau_{e_T}$ 以及 $k_C + k_{CT} = 1/\tau_{e_C}$, 可得

$$\begin{aligned} \tau_{dye} &= -S N_h \int d\Omega [b_{e_T} u_{e_T h} + b_{e_C} u_{e_C h} + b_{g_T} u_{g_T h} + b_{g_C} u_{g_C h}] (\mathbf{s} \cdot \mathbf{e}) (\mathbf{s} \times \mathbf{n}) (\mathbf{s} \cdot \mathbf{n}) \\ &= -S N_h \int d\Omega \left[b_{e_T} k_T \tau_{e_T} \left(u_{e_T h} - \frac{D_{e_T}}{D_{g_T}} u_{g_T h} \right) + b_{e_C} k_{CT} \tau_{e_C} \left(u_{e_C h} - \frac{D_{e_C}}{D_{g_T}} u_{g_T h} \right) \right. \\ &\quad \left. + b_{e_T} k_{TC} \tau_{e_T} \left(u_{e_T h} - \frac{D_{e_T}}{D_{g_C}} u_{g_C h} \right) + b_{e_C} k_C \tau_{e_C} \left(u_{e_C h} - \frac{D_{e_C}}{D_{g_C}} u_{g_C h} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{a_{g_C}}{2D_{g_C} \tau_{g_C}} \left(u_{g_C h} - \frac{D_{g_C}}{D_{g_T}} u_{g_T h} \right) \right] (\mathbf{s} \cdot \mathbf{e}) (\mathbf{s} \times \mathbf{n}) (\mathbf{s} \cdot \mathbf{n}) \\ &= -\frac{S N_h}{4\pi} \mathbf{E}^2 \left[\frac{k_T \tau_{e_T}^2 N_T A_T}{1 + 6D_{e_T} \tau_{e_T}} \left(u_{e_T h} - \frac{D_{e_T}}{D_{g_T}} u_{g_T h} \right) + \frac{k_{CT} \tau_{e_C}^2 N_C A_C}{1 + 6D_{e_C} \tau_{e_C}} \left(u_{e_C h} - \frac{D_{e_C}}{D_{g_T}} u_{g_T h} \right) \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{k_{TC} \tau_{e_T}^2 N_T A_T}{1 + 6D_{e_T} \tau_{e_T}} \left(u_{e_T^h} - \frac{D_{e_T}}{D_{g_C}} u_{g_C^h} \right) + \frac{k_C \tau_{e_C}^2 N_C A_C}{1 + 6D_{e_C} \tau_{e_C}} \left(u_{e_C^h} - \frac{D_{e_C}}{D_{g_C}} u_{g_C^h} \right) \\
& + \frac{1}{E^2} \frac{2\pi a_{g_C}}{D_{g_C} \tau_{g_C}} \left(u_{g_C^h} - \frac{D_{g_C}}{D_{g_T}} u_{g_T^h} \right) \Big] \times \int d\Omega (\mathbf{s} \cdot \mathbf{e}) (\mathbf{s} \times \mathbf{n}) (\mathbf{s} \cdot \mathbf{n}). \quad (9)
\end{aligned}$$

可以证明: $\int d\Omega (\mathbf{s} \cdot \mathbf{e}) (\mathbf{s} \times \mathbf{n}) (\mathbf{s} \cdot \mathbf{n}) = -\frac{16}{15} \pi (\mathbf{n} \cdot \mathbf{e}) (\mathbf{n} \times \mathbf{e})$.

又因为 $\tau_{\text{dye}} = \frac{\zeta}{4\pi} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}) (\mathbf{n} \times \mathbf{E})$, 所以材料参数

$$\begin{aligned}
\zeta = & \frac{16}{15} \pi S N_h \left[\frac{k_T \tau_{e_T}^2 N_T A_T}{1 + 6D_{e_T} \tau_{e_T}} \left(u_{e_T^h} - \frac{D_{e_T}}{D_{g_T}} u_{g_T^h} \right) \right. \\
& + \frac{k_{CT} \tau_{e_C}^2 N_C A_C}{1 + 6D_{e_C} \tau_{e_C}} \left(u_{e_C^h} - \frac{D_{e_C}}{D_{g_T}} u_{g_T^h} \right) \\
& + \frac{k_{TC} \tau_{e_T}^2 N_T A_T}{1 + 6D_{e_T} \tau_{e_T}} \left(u_{e_T^h} - \frac{D_{e_T}}{D_{g_C}} u_{g_C^h} \right) \\
& + \frac{k_C \tau_{e_C}^2 N_C A_C}{1 + 6D_{e_C} \tau_{e_C}} \left(u_{e_C^h} - \frac{D_{e_C}}{D_{g_C}} u_{g_C^h} \right) \\
& \left. + \frac{1}{E^2} \frac{2\pi a_{g_C}}{D_{g_C} \tau_{g_C}} \left(u_{g_C^h} - \frac{D_{g_C}}{D_{g_T}} u_{g_T^h} \right) \right]. \quad (10)
\end{aligned}$$

因为材料参数 ζ 与增强因子的关系为 $\zeta = \epsilon_a \eta$, 其中 $\epsilon_a = n_e^2 - n_o^2$ 是光学介电各向异性, 所以四能级模型下增强因子的表达式为

$$\begin{aligned}
\eta = & \frac{16}{15} \pi \frac{S N_h}{\epsilon_a} \left[\frac{k_T \tau_{e_T}^2 N_T A_T}{1 + 6D_{e_T} \tau_{e_T}} \left(u_{e_T^h} - \frac{D_{e_T}}{D_{g_T}} u_{g_T^h} \right) \right. \\
& + \frac{k_{CT} \tau_{e_C}^2 N_C A_C}{1 + 6D_{e_C} \tau_{e_C}} \left(u_{e_C^h} - \frac{D_{e_C}}{D_{g_T}} u_{g_T^h} \right) \\
& + \frac{k_{TC} \tau_{e_T}^2 N_T A_T}{1 + 6D_{e_T} \tau_{e_T}} \left(u_{e_T^h} - \frac{D_{e_T}}{D_{g_C}} u_{g_C^h} \right) \\
& + \frac{k_C \tau_{e_C}^2 N_C A_C}{1 + 6D_{e_C} \tau_{e_C}} \left(u_{e_C^h} - \frac{D_{e_C}}{D_{g_C}} u_{g_C^h} \right) \\
& \left. + \frac{1}{E^2} \frac{2\pi a_{g_C}}{D_{g_C} \tau_{g_C}} \left(u_{g_C^h} - \frac{D_{g_C}}{D_{g_T}} u_{g_T^h} \right) \right]. \quad (11)
\end{aligned}$$

可以把上式用简单的形式写为

$$\eta = \eta_T + \eta_{CT} + \eta_{TC} + \eta_C + \eta_{\text{热弛豫}}, \quad (12)$$

式中

$$\begin{aligned}
\eta_T = & \frac{16}{15} k_T \tau_{e_T} \pi \frac{N_T A_T S}{\epsilon_a} \frac{\tau_{e_T} N_h}{1 + 6D_{e_T} \tau_{e_T}} \\
& \times \left(u_{e_T^h} - \frac{D_{e_T}}{D_{g_T}} u_{g_T^h} \right), \quad (13a)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\eta_{CT} = & \frac{16}{15} k_{CT} \tau_{e_C} \pi \frac{N_C A_C S}{\epsilon_a} \frac{\tau_{e_C} N_h}{1 + 6D_{e_C} \tau_{e_C}} \\
& \times \left(u_{e_C^h} - \frac{D_{e_C}}{D_{g_T}} u_{g_T^h} \right), \quad (13b)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\eta_{TC} = & \frac{16}{15} k_{TC} \tau_{e_T} \pi \frac{N_T A_T S}{\epsilon_a} \frac{\tau_{e_T} N_h}{1 + 6D_{e_T} \tau_{e_T}} \\
& \times \left(u_{e_T^h} - \frac{D_{e_T}}{D_{g_C}} u_{g_C^h} \right), \quad (13c)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\eta_C = & \frac{16}{15} k_C \tau_{e_C} \pi \frac{N_C A_C S}{\epsilon_a} \frac{\tau_{e_C} N_h}{1 + 6D_{e_C} \tau_{e_C}} \\
& \times \left(u_{e_C^h} - \frac{D_{e_C}}{D_{g_C}} u_{g_C^h} \right), \quad (13d)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\eta_{\text{热弛豫}} = & \frac{32\pi^2}{15} \frac{1}{E^2} \frac{S N_h}{\epsilon_a} \frac{a_{g_C}}{D_{g_C} \tau_{g_C}} \\
& \times \left(u_{g_C^h} - \frac{D_{g_C}}{D_{g_T}} u_{g_T^h} \right). \quad (13e)
\end{aligned}$$

可见, 用四能级模型推导的增强因子可以看成由五项 $\eta_T, \eta_{CT}, \eta_{TC}, \eta_C, \eta_{\text{热弛豫}}$ 组成, 每一项都是一个与(1)式形式基本相同的因子. 我们先简单分析一下这五项的物理意义, η_T 可看成是由反式激发态到反式基态弛豫引起的分布各向异性导致的增强, η_C 是由顺式激发态到顺式基态弛豫引起的分布各向异性导致的增强. 需要指出的是, 这里引入了 η_{TC}, η_{CT} 和 $\eta_{\text{热弛豫}}$ 三项, 它们分别可看成是由反式激发态到顺式基态弛豫引起的各向异性分布和由顺式激发态到反式基态弛豫引起的各向异性分布导致的增强以及由顺式基态到反式基态的热弛豫过程引起各向异性分布导致的增强. 从数量级上来看, η_{CT} 和 η_{TC} 两项的数量级与前两项的数量级一致, 不能被轻易忽略. 因为热弛豫的时间远比我们研究的重新取向的响应时间要长得多^[18], 所以与前四项相比, $\eta_{\text{热弛豫}}$ 项的值最小. 当讨论的重新取向过程为快速响应过程时, $\eta_{\text{热弛豫}}$ 项可忽略不计. 在文献[9]中, 已经想到把顺式分子和反式分子看成两种不同的染料, 假设它们单独地对增强因子做贡献, 让 η 包含正负两项来解释

偶氮染料掺杂液晶中增强因子 η 会发生符号变化这一特征. 然而要特别指出的是, 总增强因子表达式中还包含了两种不同构型染料分子间的相互转变所产生的贡献, 即 η_{CT} , η_{TC} 以及 $\eta_{热弛豫}$ 三项. 这三项体现了光致异构化这个特殊的过程对偶氮染料掺杂液晶非线性增强所起的作用. 另外要注意, 我们这里 η_T , η_C 本身已包含了反式或顺式异构体的份额, 这与 (2) 式中相同符号所表示的物理量的意义稍有不同.

4. 分析与讨论

4.1. 三能级简化模型下的增强因子公式

上面已经得到了四能级模型下的增强因子形式. 如果进一步简化, 把四能级模型中 e_T 和 e_C 用如

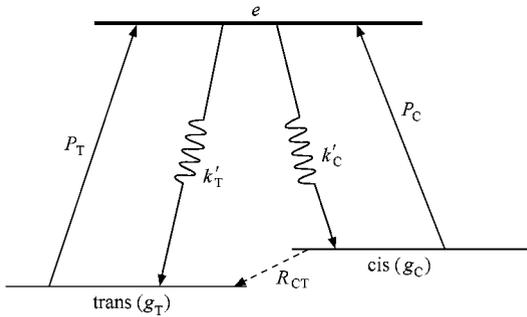


图3 偶氮染料光致异构过程三能级简化图

图3所示的一个能级 e 表示, 也就是在四能级模型中, 设 $D_{e_T} = D_{e_C} = D_e$, $u_{e_T} = u_{e_C} = u_{e_h} = u_{e_h}$, $k_T = k_{CT} = k'_T$, $k_{TC} = k_C = k'_C$, k'_T 和 k'_C 分别是三能级模型下激发态 e 到反式和顺式基态的跃迁速率, $k'_T + k'_C = 1/\tau_e$. R_{CT} 是热弛豫速率, 热弛豫时间 $\tau_{g_C} = 1/R_{CT}$. 把上述各表达式带入 (11) 式中, 稳态条件下, 关系式 $N_T A_T = N_C A_C$ 成立. 这样由 (7) 式可得三能级模型下 a_{g_C} 的形式为

$$a_{g_C} = 2D_{g_C} \tau_{g_C} \frac{\tau_{g_C}}{1 + 6D_{g_C} \tau_{g_C}} \left[-\frac{N_C}{4\pi} A_C E^2 + k'_C b_e \right] + 2k'_C D_e b_e \tau_e \tau_{g_C}. \quad (14)$$

增强因子的表达式 (11) 式变为

$$\eta' = \frac{16}{15} \pi \frac{N_h S}{\epsilon_a} \left\{ \frac{\tau_e^2}{1 + 6D_e \tau_e} (N_T A_T + N_C A_C) \times \left[k'_T \left(u_{e_h} - \frac{D_e}{D_{g_T}} u_{g_T} \right) + k'_C \left(u_{e_h} - \frac{D_e}{D_{g_C}} u_{g_C} \right) \right] \right.$$

$$\left. + \frac{2\pi}{E^2} \frac{a_{g_C}}{D_{g_C} \tau_{g_C}} \left(u_{g_C} - \frac{D_{g_C}}{D_{g_T}} u_{g_T} \right) \right\}. \quad (15)$$

可见, 三能级模型下的增强因子中仍包含三项可以写为 $\eta = \eta'_T + \eta'_C + \eta'_{热弛豫}$. 其中

$$\eta'_T = \frac{16}{15} \pi \frac{SN_h}{\epsilon_a} \frac{k'_T \tau_e^2}{1 + 6D_e \tau_e} (N_T A_T + N_C A_C) \times \left(u_{e_h} - \frac{D_e}{D_{g_T}} u_{g_T} \right), \quad (16a),$$

$$\eta'_C = \frac{16}{15} \pi \frac{SN_h}{\epsilon_a} \frac{k'_C \tau_e^2}{1 + 6D_e \tau_e} (N_T A_T + N_C A_C) \times \left(u_{e_h} - \frac{D_e}{D_{g_C}} u_{g_C} \right), \quad (16b),$$

$$\eta'_{热弛豫} = \frac{32\pi^2}{15} \frac{1}{E^2} \frac{SN_h}{\epsilon_a} \times \frac{a_{g_C}}{D_{g_C} \tau_{g_C}} \left(u_{g_C} - \frac{D_{g_C}}{D_{g_T}} u_{g_T} \right). \quad (16c)$$

上式第一项 η'_T 可看成是所有激发态到反式基态弛豫引起的各向异性分布对增强因子的贡献, 第二项 η'_C 可看成是所有激发态到顺式基态弛豫引起的各向异性分布对增强因子的贡献, 最后一项 $\eta'_{热弛豫}$ 是顺式基态到反式基态的热弛豫过程引起的各向异性分布导致的增强. 这种情况下, 原四能级增强因子中能体现顺反分子相互转变过程对增强因子贡献的项 η_{CT} 和 η_{TC} 已分别被包含在 η'_T 和 η'_C 中.

不同于葱醌染料掺杂液晶, 偶氮染料掺杂液晶受到光照后体系中会存在两种不同结构的染料分子, 即顺式分子和反式分子. 实际情况下, 当两种分子都受入射光激发时, 这两种分子各自的激发态到基态的弛豫引起的分子各向异性分布(平均场势能和扩散常数都不同)会导致体系的非线性增强. 不仅如此, 因为在体系中还会发生从反式激发态到顺式基态和从顺式激发态到反式基态的弛豫作用, 这两种作用导致的各向异性分布也会导致体系的非线性增强. 把 (11) 式与 (15) 式相比较可以看出, 模型越简化, 增强因子的项数越少, 与实际情况相比丢失的信息越多. 换言之, 用四能级模型推得的增强因子比用三能级模型推得的增强因子能更好地体现偶氮染料光致异构化过程对偶氮染料掺杂液晶非线性增强产生作用的微观过程及机理.

4.2. 入射光波长不处于顺式分子吸收带内的情况

当入射光波长处于反式分子的吸收带, 但偏离

顺式分子吸收带较远时,入射光将不能有效地把处于亚稳态(即顺式基态)上的顺式分子激发到顺式激发态.在这种情况下,因为 $P_C = 0, A_C = 0$,所以图 2 的四能级结构可以简化为图 4 所示的三能级结构.该图中 $k_T = k_{TC} = 1/\tau_{e_T}$.如果我们要从表达式(11)式出发得到这种情况下增强因子的表达式,那么所有包含 $A_C, u_{e_C^h}, \tau_{e_C}, D_{e_C}, k_{CT}, k_C$ 的项都不存在.此时 a_{g_C} 的表达式(7)式变为

$$a_{g_C} = 2D_{g_C} \tau_{g_C} \frac{\tau_{g_C}}{1 + 6D_{g_C} \tau_{g_C}} k_{TC} b_{e_T} + 2k_{TC} D_{e_T} b_{e_T} \tau_{e_T} \tau_{g_C}. \quad (17)$$

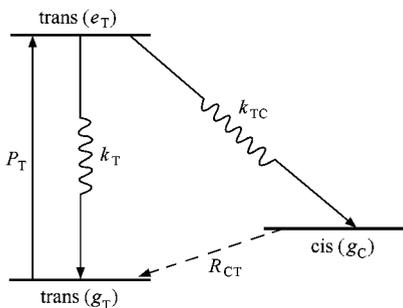


图 4 顺式分子不吸收入射光时光致异构化过程能级图

相应地(11)式增强因子的形式可化为

$$\eta = \frac{16}{15}\pi \frac{SN_h}{\epsilon_a} \left[\frac{k_T \tau_{e_T}^2 N_T A_T}{1 + 6D_{e_T} \tau_{e_T}} \left(u_{e_T^h} - \frac{D_{e_T}}{D_{g_T}} u_{g_T^h} \right) + \frac{k_{TC} \tau_{e_T}^2 N_T A_T}{1 + 6D_{e_T} \tau_{e_T}} \left(u_{e_T^h} - \frac{D_{e_T}}{D_{g_C}} u_{g_C^h} \right) + \frac{1}{E^2} \frac{2\pi a_{g_C}}{D_{g_C} \tau_{g_C}} \left(u_{g_C^h} - \frac{D_{g_C}}{D_{g_T}} u_{g_T^h} \right) \right]. \quad (18)$$

把(17)式带入到(18)式中,可得

$$\eta = \frac{16}{15}\pi \frac{SN_h}{\epsilon_a} \frac{\tau_{e_T} N_T A_T}{1 + 6D_{e_T} \tau_{e_T}} \left[\left(u_{e_T^h} - \frac{D_{e_T}}{D_{g_T}} u_{g_T^h} \right) + \frac{k_{TC} \tau_{g_C}}{1 + 6D_{g_C} \tau_{g_C}} \left(u_{g_C^h} - \frac{D_{g_C}}{D_{g_T}} u_{g_T^h} \right) \right] = \eta_T + \eta_{\text{热弛豫}}, \quad (19)$$

式中

$$\eta_T = \frac{16}{15}\pi \frac{SN_h}{\epsilon_a} \frac{\tau_{e_T} N_T A_T}{1 + 6D_{e_T} \tau_{e_T}} \times \left(u_{e_T^h} - \frac{D_{e_T}}{D_{g_T}} u_{g_T^h} \right), \quad (20)$$

$$\eta_{\text{热弛豫}} = \frac{16}{15}\pi \frac{SN_h}{\epsilon_a} \frac{\tau_{e_T} N_T A_T}{1 + 6D_{e_T} \tau_{e_T}} \times \frac{k_{TC} \tau_{g_C}}{1 + 6D_{g_C} \tau_{g_C}} \left(u_{g_C^h} - \frac{D_{g_C}}{D_{g_T}} u_{g_T^h} \right). \quad (21)$$

这里(20)式中 η_T 的表达式与(1)式形式完全相同,只是相差因子 $N_T/N_d, \eta_T$ 代表反式激发态到反式基态弛豫引起的各项异性分布导致的增强.下面分析得出这样结果的原因.由于顺式构形基态是亚稳态,寿命比较长,光照后样品中的染料会逐渐形成在顺式构型上的分子积累.而前面已经指出,快速响应条件下,热弛豫对增强因子的贡献 $\eta_{\text{热弛豫}}$ 与 η_T 相比很小,可以忽略.如果使反式分子激发的光强足够大,稳态时顺式分子必定已达到饱和.这就相当于稳态下,反式分子吸收光以后,反式的激发态基本上都回到反式基态,而不再异构为顺式分子.此时,增强因子的形式将与(1)式完全一样,只是因为此时只有反式染料分子 N_T 发生跃迁,而不是全部染料分子 N_d ,所以二者会相差因子 N_T/N_d .这说明我们的理论与 Marrucci 的修正理论^[7]在一定条件下具有一致性.

如果按照图 4 所示的三能级模型,从微观过程考虑,首先得到一组连续性方程为

$$\frac{\partial f_{e_T}}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_{e_T} = p_T f_{g_T} - k_T f_{e_T} - k_{TC} f_{e_T} \quad (22a)$$

$$\frac{\partial f_{g_T}}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_{g_T} = -p_T f_{g_T} + k_T f_{e_T} + R_{CT} f_{g_C}, \quad (22b)$$

$$\frac{\partial f_{g_C}}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_{g_C} = k_{TC} f_{e_T} - R_{CT} f_{g_C}, \quad (22c)$$

然后利用第 3 节中的方法解(22)式连续性方程组,同样可以解得与(19)式完全一样的增强因子表达式.

4.3. 入射光方向或光强变化引起的增强因子符号变化

下面利用四能级模型下得到的增强因子(11)式来简单分析一下入射光方向或光强变化引起增强因子符号变化的原因.反式和顺式异构体几何形状不同,它们的有序度也不同.顺式分子的有序度小于反式分子的有序度,各激发态分子有序度介于二者之间^[9].系统在染料分子发生光致反-顺异构化的过程中,有序参数逐渐减小,体系的有序参数与顺式分子

的浓度可以表示为 $S = S_0 + \delta S = S_0 + \frac{\partial S}{\partial N} N_{\text{cis}}$ 的形式^[19,20]. Janossy 曾经指出:处于各个态的染料分子与液晶分子的相互作用强度的大小顺序与不同构形染料分子的取向有序度的大小顺序有关.虽然它们之间的具体关系 $u_a = u_a(S)$ 很复杂,但可以肯定的是,随着有序度的减小,相互作用会减弱^[9].因此有 $u_{g_T, h} > u_{e_T, h} > u_{e_C, h} > u_{g_C, h}$. 又因为相互作用强度越强分子越不易扩散,这样就同时有 $D_{g_T} < D_{e_T} < D_{e_C} < D_{g_C}$, 所以可得出 $\left(u_{e_T, h} - \frac{D_{e_T}}{D_{g_T}} u_{g_T, h}\right) < 0$, $\left(u_{e_C, h} - \frac{D_{e_C}}{D_{g_C}} u_{g_C, h}\right) < 0$, $u_{e_T, h} - \frac{D_{e_T}}{D_{g_C}} u_{g_C, h} > 0$, $u_{e_C, h} - \frac{D_{e_C}}{D_{g_C}} u_{g_C, h} > 0$, 即 $\eta_T < 0$, $\eta_{CT} < 0$, $\eta_{TC} > 0$, $\eta_C > 0$. 由(11)式可以看到 $\eta_T, \eta_{CT}, \eta_C, \eta_{TC}$ 跟顺式或反式异构体数密度 N_C 和 N_T 有关. 当入射角改变,使入射光偏振方向与指向矢间的夹角从 90° 变为 0° 时,或入射光强逐渐增大时,稳态下的 N_T 减小, N_C 增大. $\eta_T, \eta_{CT}, \eta_{TC}, \eta_C$ 各项的大小也跟着变化,可以预想,当夹角小于某一临界角或入射光强度大于某一临界值时, η 会发生符号变化.这就是说从我们推导的增强因子的微观表达式就可以得到它随入射光角度变化发生符号变化这一独特性质.另外比较(12)式与(1)式可以看出,因为偶氮染料掺杂液晶和蒽醌染料掺杂液晶各分子参数的数量级基本一致,即 $\eta_T \epsilon_a, \eta_{CT} \epsilon_a, \eta_{TC} \epsilon_a$ 和 $\eta_C \epsilon_a$ 的数量级与文献[7]中推得的蒽醌类染料掺杂液晶的材料参数 ζ 的数量级基本一致,因而偶氮染料掺杂液晶和蒽醌染料掺杂液晶总增强因子 η 的数量级也基本一致,都大约在 $10-10^3$ 数量级范围内.

5. 结 论

为了深入理解偶氮染料掺杂液晶取向光学非线性增强现象,本文仔细分析了偶氮染料的两种异构体都吸收光情况下的实际光致异构化过程能级结构.首次采用多能级模型分析了偶氮染料掺杂液晶非线性增强的机理.通过适当地简化实际光致异构化过程所涉及的能级结构,建立了如图2所示的四能级模型.根据这个模型并运用微观分析方法,本文得到了增强因子的完整表达式(见(11)式).从该式

可得如下主要结论:

1. 四能级模型下的增强因子可看成由五项 $\eta_T, \eta_C, \eta_{TC}, \eta_{CT}, \eta_{\text{热弛豫}}$ 组成,分别表示反式激发态到反式基态、顺式激发态到顺式基态、反式激发态到顺式基态、顺式激发态到反式基态各跃迁和弛豫过程引起的各向异性分布以及热弛豫引起的各向异性分布导致的增强.其中 η_{TC} 和 η_{CT} 两项在其他不发生光致异构化的染料掺杂液晶增强因子中是不会出现的,它们的数量级与(12)式中另两项的数量级一致,不能被轻易忽略.因为热弛豫的时间远比我们研究的重新取向的响应时间要长得多^[18],所以与前四项相比, $\eta_{\text{热弛豫}}$ 项的值最小.当讨论的重新取向过程为快速响应过程时, $\eta_{\text{热弛豫}}$ 项可忽略不计.

2. 从对四能级模型下增强因子中各项大小以及符号的分析可知,它们跟顺式或反式异构体的数密度 N_C 和 N_T 有关,而且符号有正有负.当入射光方向或光强发生变化时, N_C 和 N_T 的变化最终会引起增强因子大小的变化,甚至还会引起增强因子符号的变化^[20].

3. 从四能级模型增强因子(11)式出发,通过合并其中某些参数、或使它们为零,就可以得到三能级模型下增强因子的形式.随着能级结构的简化,增强因子中包含的项数减少.从(11)式可以直观地看到顺式和反式分子相互转化过程对增强因子所做的贡献,而三能级模型增强因子(15)式不能体现这一点.与三能级模型情况下的增强因子相比,由四能级模型推得的增强因子表达式更能体现偶氮染料光致异构过程对偶氮染料掺杂液晶非线性增强所产生作用的微观过程及机理.

4. 当入射光波长不处于顺式分子吸收带内时,在快速响应的条件下,结合具体分析可以发现,此时增强因子可以退化为与 Marrucci 针对蒽醌染料掺杂液晶得到的增强因子基本一致的形式,此时的四能级模型退化为二能级模型.这说明我们的模型在一定条件下与 Marrucci 的修正模型一致.

由上述结论可见本文建立的四能级模型能很好地体现偶氮染料掺杂液晶非线性增强机理的微观过程,而且四能级模型对不发生光致异构化的染料掺杂液晶中非线性光学增强也适用,只是在具体情况下,需要分析不同染料的能级跃迁结构,找出(11)式中不出现的项,把我们推导的增强因子简化.

- [1] Janossy I , Lloyd A D , Wherrett B S 1990 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **179** 1
- [2] Janossy I , Lloyd A D 1991 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **203** 77
- [3] Janossy I 1994 *Phys. Rev. E* **49** 2957
- [4] Hu X D , Xiang Y , Lin Z Y *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 192 (in Chinese) [胡西多、项颖、林子杨等 2003 物理学报 **52** 192]
- [5] Deng L G , He K N , Hu H Y 2003 *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays* **18** 84 (in Chinese) [邓罗根、何坤娜、胡海云 2003 液晶与显示 **18** 84]
- [6] Lin Z Y , Xiang Y , Li T 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1166 (in Chinese) [林子杨、项颖、李涛 2004 物理学报 **53** 1166]
- [7] Marrucci L , Paparo D 1997 *Phys. Rev. E* **56** 1765
- [8] Barnik M I , Zolotko A S , Rumyantsev V G , Terskov D B 1995 *Crystallogr. Rep.* **40** 746
- [9] Janossy I , Szabados L 1998 *Phys. Rev. E* **58** 4598
- [10] Statman D , Janossy I 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 3222
- [11] Benkler E , Janossy I , Kreuzer M 2002 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **375** 701
- [12] Becchi M , Janossy I , Shankar Rao D S , Statman D 2004 *Phys. Rev. E* **69** 051707-1
- [13] Malkin S , Fischer E 1962 *J. Phy. Chem.* **66** 2482
- [14] Ronayette J , Arnaud R , Lemaire J 1974 *Can. J. Chem.* **52** 1858
- [15] Sekkat Z , Wood J , Faust E 1996 *J. Opt. Soc. Am. B* **13** 1713
- [16] Liang Z C , Ming H , Wang P *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2482 (in Chinese) [梁忠诚、明海、王沛等 2001 物理学报 **50** 2482]
- [17] Galstyan T V , Saad B , Denariez-Roberge M M 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 9319
- [18] Pedersen T G , Johansen P M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 2470
- [19] Kovalev A , King T , Serak S , Usova N , Agashkov A 2000 *Opt. Commun.* **183** 503
- [20] Deng L G , Wang L , Luo L Y , Wang G H 2006 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **39** 3559

Enhancement factor formulation of doped nematic liquid crystals in the presence of photoisomerization *

Deng Luo-Gen[†] Luo Li-Yuan

(Department of Physics , Beijing Institute of Technology , Beijing 100081 , China)

(Received 18 March 2006 ; revised manuscript received 10 July 2006)

Abstract

The mechanism of the orientational optical nonlinearity enhancement in the azo-dye doped liquid crystals is studied. The expressions of the enhancement factors based on the multiple-level transition model of azo-compound are derived. Our results show that , the simpler the model , the fewer the number of items contained in the expression of the enhancement factor. Using the enhancement factor expression obtained by the four-level model to describe the influences of the photoisomerization of azo-dyes on the enhancement of orientational optical nonlinearity is better than using that acquired by the three-level model. Besides , the expression of the enhancement factors in the case that the *cis* molecules do not absorb light is also obtained from the enhancement factor expression obtained by the four-level model. Except for a minor difference , the enhancement factor expression obtained in this case is the same as what was obtained for the anthraquinone-dye doped liquid crystals by Marrucci *et al* in 1997. This result also shows that under a given simplified condition , our theory is consistent with the last theory.

Keywords : four-level model , azo-dye doped liquid crystal , photoinduced reorientation , photoisomerization

PACC : 6130G , 4265B , 6470M , 4270D

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10474006).

[†] E-mail : luogen@bit.edu.cn