

液晶稳态和瞬态多波混频与非线性光学特性^{*}

苗明川^{1)†} 徐则达^{1)‡} 侯 钢²⁾ 樊尚春^{3)‡}

¹⁾ 北京航空航天大学物理系, 北京 100083)

²⁾ 北京航空航天大学电子中心, 北京 100083)

³⁾ 北京航空航天大学仪器科学与光电工程学院, 北京 100083)

(2004 年 10 月 11 日收到, 2005 年 1 月 31 日收到修改稿)

在掺杂 (~3% 重量比) 碳纳米管和光敏取向基团的向列态液晶薄膜 (5 μm 厚) 中, 在使用 Ar⁺ (514.5 nm) 为激发光做前向多波混频实验时, 观察到 7 级的自衍射和探测光 He-Ne (632.8 nm) 的多级衍射均呈多环状结构. 高斯光束中心处的光致非线性折射率系数 $\delta n \sim 0.8$. Ar⁺ (514.5 nm) 连续光形成光栅的时间和弛豫时间都与写入光的偏振态强烈相关. 在使用 Nd:YAG (532 nm) 为激发光时, 光栅的弛豫时间 ~200 ms 量级, 且探测光 He-Ne (632.8 nm) 的 o 光和 e 光所探测到的动力学响应曲线是不同的.

关键词: 瞬态, 稳态, 多波混频, 液晶

PACC: 4270D, 4265M, 4240E

1. 引 言

Zel'dovich^[1]和 Shen^[2]在研究液晶的光学特性时发现液晶的三阶非线性光学极化率张量 $\chi^{(3)} \sim 10^{-9}$ esu, 且有很强的相调制效应. 在 1990 年代初 Janossy^[3,4]等研究人员发现液晶中掺入少量 (~1% 重量比) 的光敏基团, 液晶原已很大的三阶非线性光学极化率可以增大约 10^2 倍, 因此称之为超非线性^[5,6]. 在研究液晶的非线性光学特性时, 常用短脉冲研究其 ms, ns, 甚至于 ps 的分子动力学响应过程^[7,8]; 用稳态的连续激光研究多波混频过程^[5,6]. 近年来在这一领域的研究中, 无论在理论上还是在应用方面都有很大的进展. 对于全息聚合物液晶材料^[9]以及器件的研究^[10], 也受到广泛的关注. 同时探索液晶材料的新特性和发现其工作机理对本领域的发展具有非常大的意义.

2. 实 验

本文用掺杂少量 (~3% 重量比) 的碳纳米管和

光敏取向基团的向列态液晶作为样品, 液晶参数为 弹性常数 K_1 (展曲) $\sim 6 \times 10^{-12}$ N, K_2 (弯曲) $\sim 3 \times 10^{-12}$ N, K_3 (扭曲) $\sim 8 \times 10^{-12}$ N, 黏滞系数 η 随分子取向模式不同而不同. 首先用单束功率均为 ~20 mW (~160 mW/cm²) 的两束 Ar⁺ (514.5 nm) 连续激光产生干涉, 并用单束功率为 ~10 mW (~80 mW/cm²) 的 He-Ne (632.8 nm) 连续光作为探测光对该样品进行探测, 观察其稳态的多波混频过程; 再以 Nd:YAG (532 nm, 10 ns) 脉冲激光做激发光源, 仍用 He-Ne (632.8 nm) 作为探测光, 研究这种复合体系的光栅的瞬态分子取向动力学过程. 实验表明该复合液晶体系具有超大的非线性光学系数. 这种超非线性在相调制、自聚焦、光学共轭、光孤子等领域都有较大的应用价值.

实验光路如图 1, 分别用连续 Ar⁺ (514.5 nm) 激光光源和脉冲 Nd:YAG (532 nm, 10 ns) 激光光源作为激发光源. 在使用脉冲激光激发样品时, 用倍频晶体产生 532 nm 绿光, 并用棱镜分光, 然后经分束片和全反镜得到如图 1 中 E_1 和 E_2 两束光. 用连续的 He-Ne (632.8 nm) 激光探测在样品中形成的光栅特性, 用

^{*} 世界银行贷款项目资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: miaome@buaa.edu.cn

[‡] E-mail: xuzd@buaa.edu.cn

[‡] E-mail: shangcfan@vip.sina.com

$\frac{\lambda}{2}$ (632.8nm) 波片使 He-Ne 光的偏振方向和液晶分子指向矢 n 的夹角为 45° . 将探测光的一级衍射光经 Wollaston 棱镜分成 o 光和 e 光, 由光电传感器分别对 o 光和 e 光进行信号采集, 并与示波器相连, 通过计算机通信, 对该信号进行分析; 用 Ar^+ (514.5nm) 光做实验时, 通过控制激光电源电流来控制

Ar^+ (514.5nm) 的输出功率, 使多波混频过程发生在稳态区域, 用 $\frac{\lambda}{2}$ 和 $\frac{\lambda}{4}$ (514.5nm) 波片选择激发光 (E_1 或 E_2) 的偏振态. 在较近场探测衍射光波的一级衍射, 并在远场观察相应光斑的多环状图案, 用 CCD 进行拍摄.

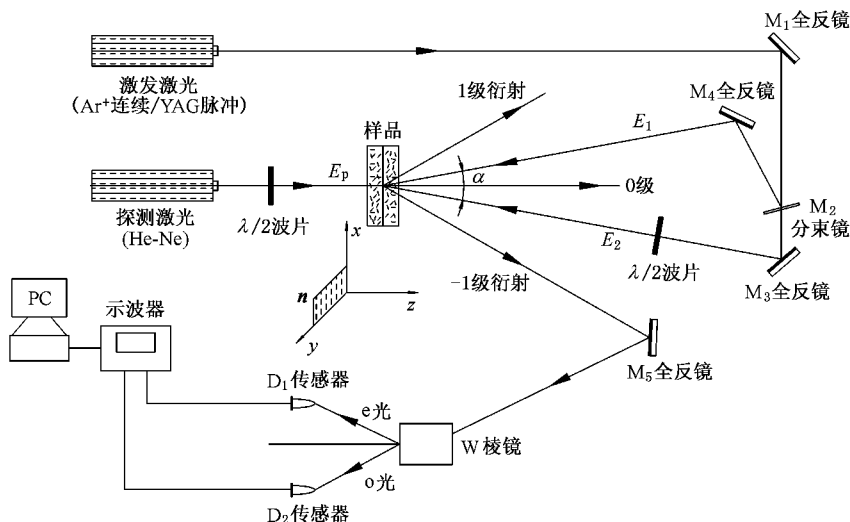


图1 实验光路图 E_p 的偏振方向与液晶分子指向矢量 n 的夹角为 45° , $n \parallel x$ 轴. 激发光 E_1 与 E_2 的夹角 $\alpha \sim 2.5^\circ$, W 为 Wollaston 棱镜, D_1 , D_2 为光电传感器, 实验中所用样品是在 ITO 玻璃上涂一层薄的聚酰亚胺, 两基板上的聚酰亚胺平行摩擦处理后形成液晶盒, 将 MBBA 液晶中掺入碳纳米管和 azo 光敏取向基团 ($\sim 3\%$ 重量比) 并滴入上述的液晶盒中, 实验中用纯的液晶作为比较

3. 结果与讨论

3.1. 激发光源 连续 Ar^+ (514.5nm)

在图 1 中, 用 Ar^+ (514.5nm) 激光束 E_1, E_2 不同的偏振态组合, He-Ne 探测光 E_p 的一级衍射光, 在经 Wollaston 棱镜后, 分成 o 光和 e 光, 测得时间响应曲线如图 2 所示. 由此可见, E_1 和 E_2 选择不同的偏振态, E_p 一级衍射的 o 光和 e 光的响应曲线是不同的, 说明分子取向的机理和模式均有明显不同.

如图 2(a) 所示, 当 $E_1 \parallel E_2 \parallel n$ 时 (n 为液晶分子指向矢), E_p 一级衍射的 o 光和 e 光都很快 (250ms) 达到极大值, 然后 e 光很快衰减到较小的强度值. o 光也在 250ms 时达到极大值, 然后较慢的衰减. 当 $E_1 \parallel E_2 \perp n$ 时, E_1 和 E_2 干涉形成强度光栅¹⁾, 合光场的偏振方向沿 X 轴, 但其强度沿 Y 轴

呈周期性变化. 在强度光栅中同时伴随着热光栅²⁾的产生使分子有周期性的热扩散、热震动, 这种热效应在光栅建立瞬间更为明显. 这正是图 2(a) 不同于 2(b) 和图 2(c) 的原因所在. 在图 2(b) 中 $E_1 \parallel n, E_2 \perp n$, E_1 和 E_2 干涉形成偏振态周期变化的光栅, 强度却保持不变, 此时无热光栅产生. 图 2(b) 中直到 $\sim 2s$, E_p 一级衍射的 e 光保持上升趋势, 且 o 光和 e 光都保持较强的强度值, 无衰减的趋势. 比较图 2(a)(b) 可见: 偏振光栅³⁾和强度光栅的分子取向过程是明显不同的, 其物理机理. 强度光栅中合光场的偏振方向不变, 光敏基团吸收激发光能量发生几何异构, 并最终垂直于合光场的偏振方向^[11], 于是诱导主体液晶分子也向垂直于光场的方向取向, 且由于分子之间的相互作用, 使得该复合体系的分子整体向同一方向排列. 强度光栅合光场的强度是沿图 1 中的 y 轴方向呈周期性的变化. 进而得出: 分子取

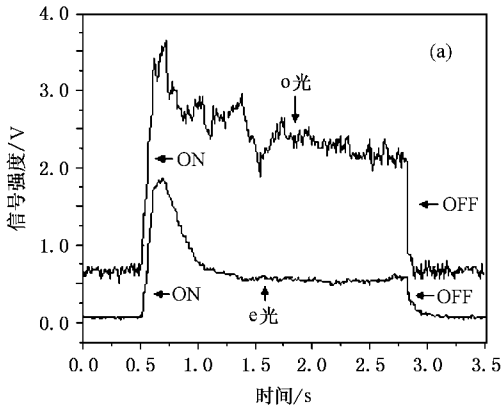
1) 强度光栅——两束偏振方向相同的线偏振光, 干涉产生的合光场的偏振方向与原偏振方向相同, 合光场的强度按周期变化.

2) 热光栅——由于光场强度的周期性变化在介质中产生温度的周期分布, 进而对介质光学性质产生周期性的影响.

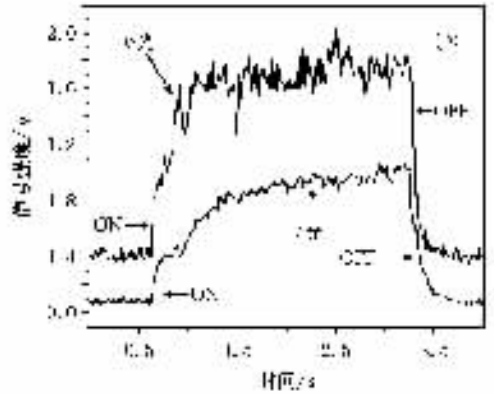
3) 偏振光栅——两束偏振方向相互垂直的线偏振光, 干涉产生的合光场其偏振方向按周期变化, 合光场的强度不变.

向角度大小同样沿 y 轴方向呈周期变化(角度的方向相同).虽然偏振光栅中含光场的强度不变,但其偏振态沿 y 轴方向周期性变化.若光敏基团几何异构要垂直于激发光的偏振方向,则也应是方向不同的周期取向,于是诱导了整体液晶分子取向方向沿 y 轴周期变化.由于分子空间取向周期排列的不同,对应的探测光 He-Ne(632.8nm)的 o 光和 e 光所探测到的响应曲线也不同,结果如图 $\chi(a)$ 和图 $\chi(b)$ 所示.更进一步分析,当 E_1 和 E_2 分别取强度近似相同的左旋圆偏振光、右旋圆偏振光时, E_p 一级衍射

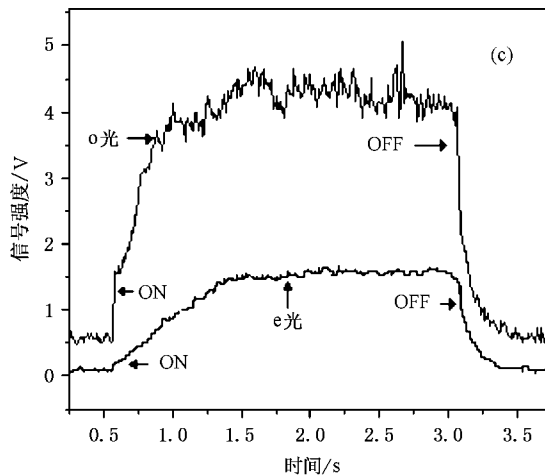
的 o 光和 e 光如图 $\chi(c)$ 所示, e 光在 $\sim 1\text{s}$ 时仍呈上升趋势和图 $\chi(b)$ 的量级相同,并且 o 光上升的斜率大于 e 光上升的斜率.比较图 $\chi(c)$ $\chi(a)$ 进一步观测到偏振光栅和强度光栅中分子取向的动力学过程和取向模式之不同.在图 2 的三种($E_1 E_2$)干涉形成的光栅中, E_p 的 o 光和 e 光都能产生衍射,说明了分子取向发生在 XOY 面内.假如分子取向模式是在 XOZ 面内,那只有 e 光有感应而 o 光探测不到折射率相光栅¹⁾的存在.当关闭 E_1 和 E_2 后,衍射光开始弛豫回到零,表明没有在液晶样品中形成永久光栅.



(a) $E_1 // E_2 // n$



(b) $E_1 // n, E_2 \perp n$



(c) E_1 和 E_2 取左旋、右旋圆偏振光

图 2 Ar^+ 为激发光源、不同 E_1, E_2 条件下, He-Ne 探测光 E_p 一级衍 o 光和 e 光随时间变化曲线

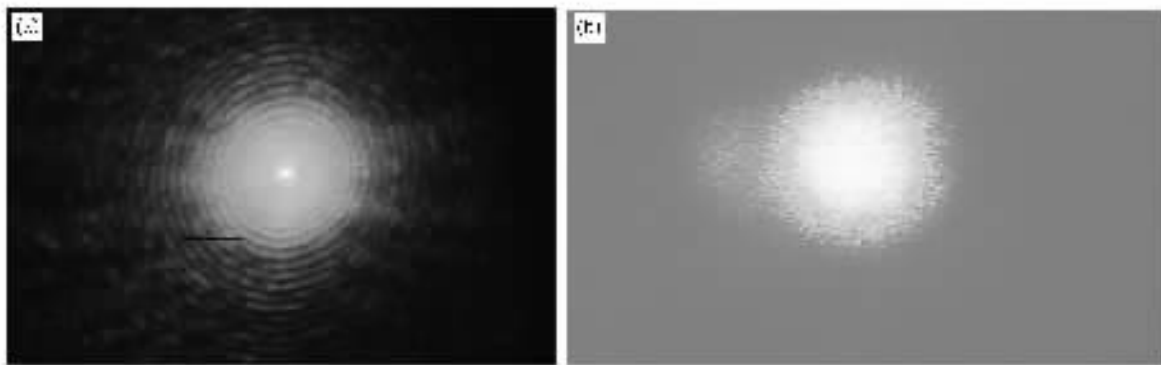
在液晶中加入少量的光敏取向基团和碳纳米管.在距样品较近时,观察到 Ar^+ 541.5nm 的多级自

衍射和 He-Ne 632.8nm 探测光的多级衍射,其实质是光敏取向基团的作用是吸收光能,发生光致几何

1) 折射率相光栅——液晶分子具有光学单轴特性,液晶分子的周期分布产生光轴周期分布的介质.当偏振光通过该介质时,便对其产生相位调制.

异构^[12],使液晶分子向垂直于激发光的偏振方向取向^[11],在掺纳米管的液晶分子中产生力矩作用,使得液晶分子形成周期取向的空间排列.同时掺入的较刚性的纳米管导致液晶分子取向协调性增强,使

得更多分子随碳管一起转动.图3为距样品较远(约6m)处,观察到的连续 Ar⁺(514.5nm)激光经样品反射后的一级衍射光斑.



(a) 远场(约6m)一级衍射光斑
(有碳纳米管)

(b) 远场(约6m)一级衍射光斑
(无碳纳米管)

图3 远场(约6m)处一级衍射光斑图

加入碳纳米管的样品衍射光斑呈多级圆环状如图3(a)所示.图3(b)为未加碳纳米管的样品的一级衍射光斑.加入碳纳米管的目的是为了验证碳纳米管对液晶分子取向是否产生影响.与未加碳纳米管的样品对比,其结果图3(a)和图3(b)相比,有明显的不同,这表明碳纳米管确实对液晶分子的整体取向起到了增强的作用.这是因为液晶是软介质材料,在向列态为液体,若在其间掺入较为刚性的丝状物,将会增加液晶的整体取向与排列,影响液晶分子间相互作用的整体取向.

在文献[2]中,所用样品是纯5CB液晶,阈值很高,线偏振光的功率大于130W/cm²,而在本实验中由于加入少量的光敏取向基团,作为激发光的线偏振光功率~20mW(约160W/cm²)量级,实验表明所需激光功率大大降低.由于干涉形成空间周期分布的光场,诱导分子形成空间周期相调制.He-Ne光在通过周期取向的液晶盒后,液晶分子对光场有相调制作用^[2]:

$$\Delta\psi = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^d (n(\theta) - n_{\perp}) dz, \quad (1)$$

其中λ为波长(514.5nm),d≈5μm为盒厚,n_⊥是垂直分子轴方向的折射率,n(θ)为传播方向为K(θ)光的折射率.

而

$$\frac{1}{n_{\theta}^2} = \frac{\cos^2\theta}{n_{11}^2} + \frac{\sin^2\theta}{n_{\perp}^2}, \quad (2)$$

θ由入射的实验条件和力矩平衡条件决定,即对总能量求变分(光敏基团异构产生的力矩ηΓ=ξ(E·n)(E×n),ξ~500量级^[3,4])。在考虑到光场的分布后Δψ的分布如图4所示^[2],对于Δψ的分布存在两个点ρ₁和ρ₂使得 $\left. \frac{\partial\psi}{\partial\rho} \right|_{\rho_1} = \left. \frac{\partial\psi}{\partial\rho} \right|_{\rho_2}$ ^[2],所以有两个相同方向的传播光束,于是可产生干涉,且当Δψ(ρ₁) - Δψ(ρ₂) = 2πm(m为整数),便出现衍射光斑的明环,如图3(b)所示.

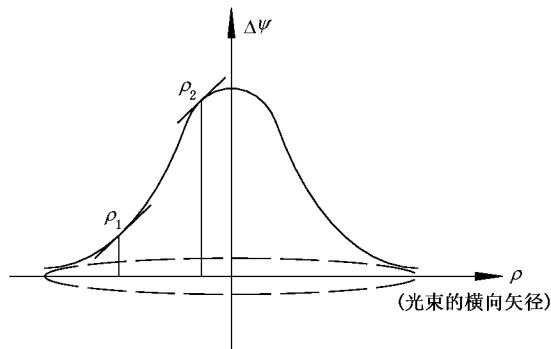


图4 激光诱导相位延迟分布图

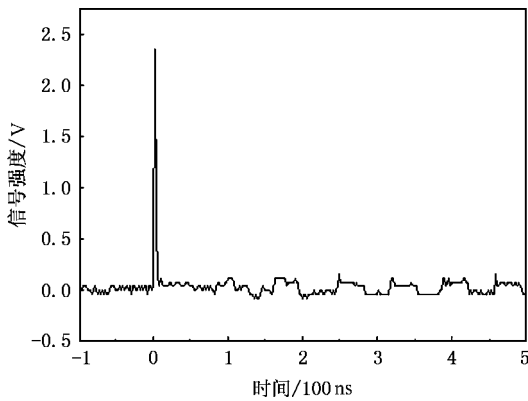
Ar⁺(514.5nm)入射到样品后,光敏取向基团发生几何异构且按光场的周期分布进行,通过主体液晶分子和少量光敏基团分子间的相互作用^[3,4],引起了主体液晶分子的周期取向,这种具有单轴特性的分子体系的光轴重新按取向后的分子轴方向作空间

排列,这样形成的衍射光便受到了相位调制,且生成的光斑的环数 $N \approx \Delta\psi/2\pi^{[2]}$,而 $\Delta\psi = (2\pi d/\lambda)\delta n$,于是可根据观察到的环数,求出非线性折射率系数 $\delta n \sim 0.8$ 。(由于几何异构产生很大的力矩^[4],导致液晶分子取向的角度较大,所以公式(1)中的被积函数远大于文献[2]中的被积函数.因此,尽管本实验采用的样品厚度远小于文献[2]中样品的厚度,但 $\Delta\psi$ 远大于 2π 的条件仍然满足.)

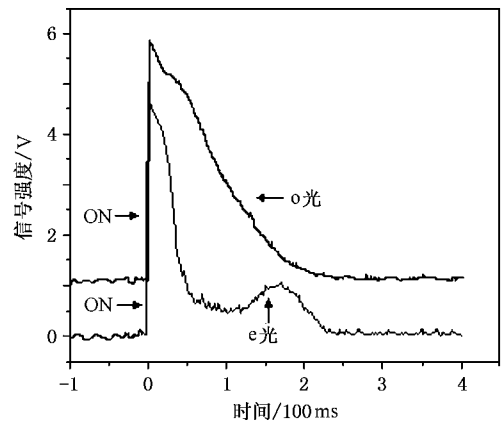
3.2. 激发光源 脉冲 Nd :YAG(532nm,10ns)

为了进一步观察瞬态动力学过程,将激发光 E_1 与 E_2 改为 Nd :YAG(532nm)脉冲光,脉宽 $\sim 10\text{ns}$,重复频率为 1Hz,如图 5(a)为 δ 函数,光路仍如图 1,且 $E_1 \perp E_2$,探测光 He-Ne(632.8nm)的瞬态衍射可以观

察到 ~ 7 级.将一级衍射光经 Wollaston 棱镜后通过示波器可观察到 o 光和 e 光的瞬态动力学过程,如图 5(b)所示 o 光和 e 光的动态过程不完全相同.由图 5(b)可知 e 光比 o 光在 ~ 150 毫秒处多一个峰,表明 o 光和 e 光对液晶分子取向的辨别和感受是不同的,从动力学光栅建立的时间分析,在毫秒量级上的峰应归属于分子的取向^[7],故 e 光对分子取向的探测比 o 光更敏感、更准确.从图 5 可见 e 光和 o 光都可探测到分子流体力学过程,因为两者在初始和最后的弛豫过程有相同的时间量级.从光栅建立的过程分析,包括分子流动(受较强脉冲作用)过程,热扩散过程和分子取向过程等.从图 5 与图 2 比较可见:短脉冲作用的分子动力学过程的响应时间和弛豫时间要比在连续光作用下的时间要快得多.



(a) Nd :YAG 脉冲为激发光源



(b) He-Ne 探测光的 o 光和 e 光随时间变化曲线

图 5 Nd :YAG 脉冲为激发光源, $E_1 \perp E_2$, He-Ne 为探测光的 o 光和 e 光随时间变化曲线

当用纯样品时,不论是连续 Ar^+ (514.5nm)光作用,还是脉冲 Nd :YAG(532nm)光作用均无衍射信号,说明没有光栅产生.

4. 结 论

本实验观察到在掺杂($\sim 3\%$ 重量比)碳纳米管和光敏取向基团的液晶薄膜中,在使用 Ar^+ (514.5nm)为激发光做前向多波混频实验,观察到 7

级的自衍射和 He-Ne 探测光的多级衍射均呈多环状结构.高斯光束中心处的光致非线性折射率系数 $\delta n \sim 0.8$,呈现出超非线性光学系数. Ar^+ (514.5nm)连续光形成光栅的时间和弛豫时间都与写入光的偏振态强烈相关.在使用 Nd :YAG(532nm)为激发光时,光栅的弛豫时间 $\sim 200\text{ms}$ 量级,且探测光 He-Ne(632.8nm)的 o 光和 e 光所探测到的动力学响应曲线是不同的.探索液晶材料的上述特性和讨论其工作机理对其在实际应用是非常有意义的.

[1] zel'dovich B Ya, Piliptskii N F, Sukhov A V and Tabiryani N V 1980 *JETP Lett.* **31** 263

[2] Durbin S D, Arakelian S M and Shen Y R 1981 *Opt. Lett.* **6** 411

[3] Janossy I and Leuyd A D 1991 *Phys. Rev. A* **44** 8410

[4] Janossy I 1994 *Phys. Rev. E* **49** 2957

[5] Macdonald R, Mindel P, Chilaya G and Sikharulidze D 1998 *Opt. Commun.* **150** 195

[6] Petrossian A and Residori S 2002 *Euro. Phys. Lett.* **60** 79

- [7] Hsiung H , Shi L P and Shen Y R 1984 *Phys. Rev. A* **30** 1453 [张 斌、刘言军 2004 物理学报 **53** 1850]
- [8] Eichler H J and Macdonald R 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 2666 [11] Holme N C R , Nikoiova L *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 519
- [9] Zhang B , Liu Y J and Jia Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **50** 91 (in Chinese) [张 斌、刘言军、贾 瑜 2003 物理学报 **50** 91] [12] Pochun P , Batalla E and Natansohn A 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 136
- [10] Zhang B and Liu Y J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1850 (in Chinese)

Transient and steady-state multi-wave nonlinear optical properties of liquid crystal film^{*}

Miao Ming-Chuan^{1)†} Xu Ze-Da^{1)‡} Hou Gang²⁾ Fan Shang-Chun^{3)‡}

¹⁾*Department of Physics , Beijing University of Aeronautics & Astronautics , Beijing 100083 , China)*

²⁾*Center of Electronic , Beijing University of Aeronautics & Astronautics , Beijing 100083 , China)*

³⁾*School of Instrument & Opto-electronics Engineering , Beijing University of Aeronautics & Astronautics , Beijing 100083 , China)*

(Received 11 October 2004 ; revised manuscript received 31 January 2005)

Abstract

Transient and steady-state multi-wave mixing experiments are carried out on the novel azo + c-tube liquid crystal sample. The shape of the diffracted multi-wave consists of rings under Ar⁺ (514.5nm) laser pump light , and the nonlinear refractive index is $n \sim 0.8$. Using different polarization states of the pump laser light field , different reorientation models of liquid crystal molecules are observed. On the other hand , a Nd :YAG (532nm) pulsed laser is used , polarization holographic gratings are detected by a He-Ne (632.8nm) laser beam. Different processes of liquid crystal molecular reorientation are also detected using the o-light beam and e-light beam of a He-Ne (632.8nm) laser.

Keywords : liquid crystal , stable , transient , multi-wave mixing

PACC : 4270D , 4265M , 4240E

^{*} Project supported by World Bank Loan.

[†] Corresponding authors. E-mail : miaomc@buaa.edu.cn

[‡] E-mail : xuzd@buaa.edu.cn

[‡] E-mail : shangcfan@sina.com