

# 用时间分辨简并四波混频 研究液晶相变前行为

朱化南 米 辛 张治国 林 曦 傅盘铭

(中国科学院物理研究所)

1983 年 4 月 9 日收到

## 提 要

我们采用时间分辨简并四波混频研究了 MBBA 液晶相变前分子取向弛豫时间随温度的变化。实验结果与 Landau-de Gennes 模型的理论预测基本相符。

对液晶相变行为的研究是近年来人们感兴趣的问题。液晶各向同性相一向列相相变为一类相变。这表现在相变时,液晶的体积及熵值的不连续突变,因此,潜热不为零。另一方面,与一般液相—固相一类相变比较,在液晶中,这些量(体积,熵等)在相变时的突变值很小,因此,各向同性相一向列相相变在很多方面又接近二类相变。例如,在液晶的各向同性相中研究磁致双折射<sup>[1]</sup>,当温度接近清亮点时,Cotton-Mouton 系数随之发散,此效应与二类相变在临界点附近的行为类似。与之不同的是,当降低温度,Cotton-Mouton 系数值在到达无穷大以前,液晶已产生相变。另一个有趣的现象是在各向同性相中,序参数的涨落随着温度接近清亮点而变缓<sup>[2]</sup>。de Gennes<sup>[2]</sup>曾把 Landau 的相变理论推广到液晶上,并且很好地解释了液晶的相变前行为。本文采用时间分辨简并四波混频测量了 MBBA 液晶在各向同性相中分子取向弛豫时间随温度的变化,并且用 Landau-de Gennes 理论解释实验结果。

液晶各向同性相中的简并四波混频已被本实验室<sup>[3]</sup>及 Fekete 等人<sup>[4]</sup>观察到。液晶的时间分辨简并四波混频的原理如下:液晶分子具有单轴各向异性。在各向同性相中,分子为任意取向。如图 1 所示,首先,我们用 1, 2 两束泵光同时作用于液晶分子,使得在液晶中产生一个由分子取向有序排列的空间光栅。再用与第 1 束光反向前进的第 3 束试探光去探测此空间光栅。衍射光沿第 2 束光的反向前进,此即混频信号(第 4 束光)。在试探光与泵光之间有相对延迟的情况下,由于弛豫过程,分子取向将趋于无序化,使得激光感生的分子重新取向光栅变模糊。这样,混频信号将随延迟时间的增长而衰变。通过测量混频信号强度的衰变过程,可以得到分子取向弛豫时间。

下面,我们用 Landau-de Gennes 理论分析液晶的四波混频效应。设  $\theta_{ij}$  为液晶的序参数张量,则液晶的极化率可写为

$$\chi_{ij} = \chi\delta_{ij} + \frac{2}{3}\delta\chi\theta_{ij}. \quad (1)$$

这里,

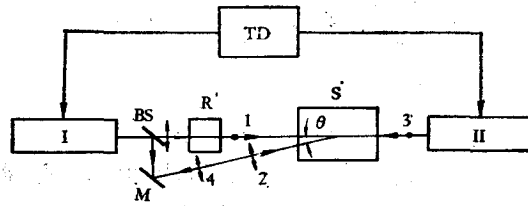


图1 测量液晶分子取向弛豫时间的实验装置原理图

I, II 为倍频脉冲Q开关 YAG 激光器; TD 为可变延时器; S 为 MBBA 样品盒, 置于温度控制器中; R 为旋光片; BS 为分束器; M 为全反射镜

$$\bar{\chi} = \frac{1}{3} (2\chi_{\parallel} + \chi_{\perp}); \quad \delta\chi = (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})_{\max},$$

为液晶所有分子全沿一个方向有序排列时极化率的各向异性。在外电场作用下, 液晶相变点附近的自由能密度为<sup>[5]</sup>

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_L = & f_0(T) + \frac{1}{2} a(T - T^*)\theta_{ij}\theta_{ji} + \frac{1}{3} B\theta_{ij}\theta_{ik}\theta_{ki} \\ & + \frac{1}{4} C_1[\theta_{ij}\theta_{ji}]^2 + \frac{1}{4} C_2\theta_{ij}\theta_{ik}\theta_{ki}\theta_{ii} \\ & - \frac{1}{4} \chi_{ij}E_i^*E_j, \end{aligned} \quad (2)$$

式中我们忽略了与序参数空间陡度有关的项<sup>1)</sup>。液晶的各向同性相在没有外场作用时,  $\theta_{ij} = 0$ 。因此, 做为一级近似, (2) 式中  $\theta_{ij}$  的三次及四次项可以省略, 得到

$$\mathcal{F}_L = f_0(T) + \frac{1}{2} a(T - T^*)\theta_{ij}\theta_{ji} - \frac{1}{4} \chi_{ij}E_i^*E_j. \quad (3)$$

(3) 式中  $a, T^*$  为常数。其中,  $T^*$  为过冷温度, 即液晶只有在温度高于  $T^*$  才可能产生过冷现象。实际的相变温度为  $T_c = T^* + B^2/27aC$ ; 这里,  $C = C_1 + C_2/2$ 。对 MBBA,  $T_c - T^* \approx 1\text{K}$ 。

在泵光脉冲作用之前, 液晶分子取向为完全无序, 因此,  $\theta_{ij} = 0$ 。在第 1, 2 两束泵光作用下, 液晶分子取向将有序化。这里, 为了避免在液晶中产生热光栅<sup>[6]</sup>, 我们让两束泵光的偏振方向垂直。由于序参数张量  $\theta_{21}(\mathbf{r}, t)$  为第 1, 2 两束光一起作用于液晶分子产生的, 因此,  $\theta_{21}(\mathbf{r}, t)$  将包含两束泵光在空间干涉的信息。由(3)式, 对应于  $\theta_{21}(\mathbf{r}, t)$  的动力方程为<sup>[7]</sup>

$$\nu \frac{\partial \theta_{21}}{\partial t} + a(T - T^*)\theta_{21} = \text{Re} \left[ \frac{1}{6} \delta\chi \mathcal{E}_1(t) \mathcal{E}_2^*(t) e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r}} \right]. \quad (4)$$

这里  $\nu$  为液晶的粘滞系数;  $\mathcal{E}_1(t), \mathcal{E}_2(t)$  及  $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$  分别为 1, 2 两束泵光的振幅及波矢。

设泵浦脉冲终止时刻为  $t = 0$ , 通过解(4)式, 得到  $t > 0$  时的序参数为

$$\theta_{21}(\mathbf{r}, t) = \text{Re}[\theta_0 e^{-t/\tau} e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r}}]. \quad (5)$$

这里

1) 在  $q^2\xi^2 \ll 1$  时, 序参数的空间陡度对简并四波混频的弛豫时间的影响可以忽略。这里,  $\xi$  为液晶的相关长度, 对 MBBA,  $\xi$  小于  $100\text{\AA}$ 。

$$\theta_0 = \frac{1}{6} \int_{-\infty}^0 \frac{\delta\chi}{v} \mathcal{E}_1(t') \mathcal{E}_2^*(t') e^{i\omega t'} dt',$$

$$\tau = \frac{(v/a)}{T - T^*}. \quad (6)$$

(5)式表明,序参数  $\theta_{21}(\mathbf{r}, t)$  具有空间光栅结构. 因此,由(1)式,液晶的极化率  $\chi_{21}$  亦具有光栅结构. 在  $t$  时刻,我们用  $\hat{z}$  偏振方向的试探脉冲去探测此光栅. 试探脉冲将在液晶中感生出  $\hat{y}$  偏振方向的极化. 其中,与简并四波混频有关的极化

$$P_4(\mathbf{r}, t) \propto \hat{y} \text{Re} \left[ \frac{1}{3} \delta\chi \theta_0 \mathcal{E}_3(t) e^{-t/\tau} e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3) \cdot \mathbf{r} - i\omega t} \right]. \quad (7)$$

这里  $\mathcal{E}_3(t)$  及  $\mathbf{k}_3$  分别为试探脉冲的振幅及波矢.

由  $P_4(\mathbf{r}, t)$  产生  $\hat{y}$  偏振方向的混频信号,其振幅  $\mathcal{E}_4(\mathbf{r}, t)$  正比于  $P_4(\mathbf{r}, t)$  的振幅. 首先,在  $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_3 = 0$ , 即第1束及第3束光为反向前进的情况下,混频信号的前进方向与第2束光相反. 其次,  $|\mathcal{E}_4|^2 \propto e^{-2t/\tau}$ . 因此,随着试探脉冲相对于泵浦脉冲延迟时间的增加,混频信号强度以指数函数衰变,其衰变时间为  $\tau/2$ .

以下,我们简述测量液晶分子取向弛豫时间的实验过程(见图1). 详细的实验装置

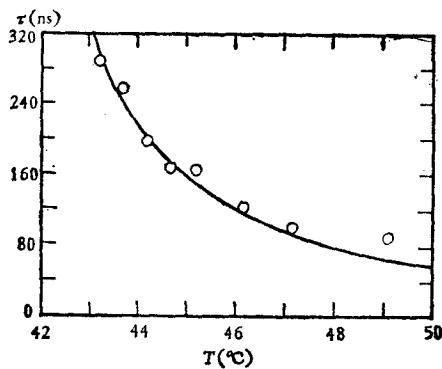


图2 MBBA 液晶分子取向的弛豫时间在清亮点附近随温度的变化 ( $\theta = 1.9^\circ$ )

及实验方法将另文发表. 我们用两台 YAG 激光器,其调Q输出脉冲的相对延迟可由电子仪器控制. 做为泵光的倍频输出经分束片后,其中的第一束光通过旋光片使其偏振旋转  $90^\circ$ . 1, 2 两束泵光的夹角为  $1.9^\circ$ . 第二台 YAG 倍频输出做为试探脉冲,其偏振与第1束光相同. 混频信号的偏振与试探光垂直. 光电二极管将被接收的混频信号的峰值送往信号平均器. 实验数据的采集及处理由 HP-85 微型计算机控制.

我们在液晶的各向同性相做简并四波混频实验. 样品为未提纯的 MBBA. 液晶中存在的杂质除了改变过冷温度  $T^*$  外,对(3)式

中的其它参数基本没有影响<sup>[1]</sup>. 如理论所预测,随着试探脉冲相对于泵浦脉冲延迟时间的增加,我们观察到混频信号强度以指数函数衰变,从中可以求得液晶分子取向的弛豫时间. 我们在清亮点(约  $42.4^\circ\text{C}$ )附近,测量弛豫时间与温度的关系. 实验结果如图2所示. 当温度接近清亮点时,弛豫时间明显发散. 此结果表明液晶的弛豫时间存在相变前行为. 如前所述, Landau-de Gennes 理论预测  $\tau = (v/a)/(T - T^*)$ . 其中粘滞系数与温度的关系为  $v = v_0 e^{w/T}$ . 对于 MBBA<sup>[13]</sup>,  $w = 2800 \text{ K}$ . 图2中的曲线为理论线. 实验结果与理论预测基本相符. 我们得到的最佳实验拟合参数为  $T^* = 314.4 \text{ K}$ ;  $v/a = 8.8 \times 10^{-21} \times e^{2800/T(\text{K})} \text{ s} \cdot \text{K}$ . 此结果与用激光感生双折射<sup>[8]</sup>及光散射<sup>[11]</sup>测得的结果基本一致.

最后必须指出,在实验中,当温度非常接近清亮点时,由于光散射增强,使得我们很难得到较好的混频信号. 反之,在高温区,由于延迟时间的起伏约为  $\pm 10 \text{ ns}$ , 因此,在我们的

实验条件下,无法准确测得小于 40ns 的衰变时间(即  $\tau$  小于 80ns)。

### 参 考 文 献

- [1] T. W. Stinson III and J. D. Litster, *Phys. Rev. Lett.*, **25**(1970), 503.
- [2] P. D. de Gennes, *Phys. Lett. A*, **30**(1969), 454; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **12**(1971), 193.
- [3] 初桂荫等,物理学报, **28**(1979), 887. 叶佩弦等,中国科学, (2)(1981), 179.
- [4] O. Fekete, J. AuYeung & A. Yariv, *Opt. Lett.*, **5**(1980), 51.
- [5] Introduction to Liquid Crystals, ed. E. B. Priestly, P. Wojtowicz and P. Sheng. Plenum Press, New York, (1975).
- [6] G. Martin and R. M. Hellwarth, *Appl. Phys. Lett.*, **34**(1979), 371.
- [7] P. Ye and Y. R. Shen, *Appl. Phys.*, **25**(1981), 49.
- [8] G. K. Wang and Y. R. Shen, *Phys. Rev. A* **10**(1974), 1277.

## A STUDY OF THE PRETRANSITIONAL BEHAVIOR OF LIQUID CRYSTAL BY TIME-RESOLVED DEGENERATE FOUR-WAVE MIXING

ZHU HUA-NAN MI XIN ZHANG ZHI-GUO LI XI FU PAN-MING  
(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

Using time-resolved degenerate four-wave mixing, we have studied the pretransitional behavior of liquid crystal, MBBA, by measuring the temperature dependence of the molecular orientational relaxation time. The experimental result agrees fairly well with the theoretical prediction based on Landaude Gennes mode.