

# Генерация разностных частот в негеликоидальных смектических жидких кристаллах

А.Л.Андреев, Т.Б.Андреева, И.Н.Компанец

*Впервые экспериментально получена генерация шести разностных частот в ячейках с негеликоидальными смектическими жидкими кристаллами для шести линий спектра излучения аргонового лазера. Максимальная эффективность преобразования энергии составила около 3% при суммарной входной мощности излучения 125 мВт.*

**Ключевые слова:** нелинейная оптика, генерация разностных частот, смектический жидкий кристалл.

## 1. Введение

Особенности нелинейно-оптических явлений в жидких кристаллах (ЖК) связаны с их большой оптической анизотропией ( $\Delta n = 0.1-0.3$ ) и высокой чувствительностью ЖК к внешним воздействиям. В частности, положение главной оптической оси эллипсоида показателей преломления, направление которой совпадает с направлением ориентации длинных осей молекул ЖК (директором), может изменяться в зависимости от величины и направления электрических полей, включая световые [1].

В наименее упорядоченных нематических жидких кристаллах (НЖК) при определенных условиях возникает преимущественное направление ориентации длинных осей молекул, при этом центры масс молекул расположены совершенно беспорядочно (точечная симметрия  $D_\infty$ ). В отсутствие внешних воздействий НЖК обладает центральной симметрией, и существование нелинейностей четного порядка запрещено. Однако вследствие переориентации директора, вызываемой электрическим полем световой волны, центральная симметрия нарушается. Если изменение распределения директора сопровождается возникновением макроскопического дипольного момента в объеме НЖК, то появляется возможность генерации второй гармоники, генерации суммарных и разностных частот [2–4].

Холестерические и смектические ЖК, состоящие из хиральных (оптически активных) молекул, изначально не обладают центральной симметрией, вследствие чего квадратичная нелинейная восприимчивость  $\chi^{(2)}$  отлична от нуля. Связанные с ней нелинейные процессы в таких ЖК (с точечной симметрией  $D_\infty$ ) проявляются достаточно слабо. Необходимым условием для эффективной генерации второй гармоники, суммарных и разностных частот является понижение симметрии ЖК до группы  $C_2$  [5, 6]. Для смектических ЖК такое понижение симметрии происходит при переходе из параэлектрической фазы, кото-

рый сопровождается появлением спонтанного наклона молекул в смектических слоях и, как следствие этого, возникновением спонтанной поляризации и сегнетоэлектрических свойств.

Ниже рассматривается генерация разностных частот смектическими жидкими кристаллами с сегнетоэлектрическими свойствами (СЖК). В качестве объекта исследования выбраны негеликоидальные СЖК, которые по своей структуре наиболее близки к твердым нелинейно-оптическим кристаллам.

## 2. Особенности структуры СЖК и переориентации директора электрическим полем

Отличительной особенностью всех смектических ЖК является периодическая упорядоченность центров масс молекул вдоль направления ориентации их длинных осей с периодом порядка длины молекул – это так называемые смектические слои. Граничные условия позволяют ориентировать директор СЖК планарно, и тогда смектические слои ортогональны подложкам (рис.1,а), или гомеотропно, когда смектические слои параллельны подложкам.

Если молекулы не зеркально симметричны (хиральные) и отклонены на некоторый угол  $\theta_0$  от нормали к смектическим слоям, то в каждом слое существует единственный элемент симметрии – полярная ось второго порядка. Вдоль этой оси возможно существование спонтанной поляризации слоя  $P_s$ , если молекулы обладают дипольным моментом, перпендикулярным к их длинным осям (рис.1,б).

В отсутствие внешних воздействий полярные оси различных смектических слоев повернуты друг относительно друга, в результате образуется геликоидальная «закрутка» директора СЖК (рис.1,а). В каждом слое положение директора определяется полярным углом  $\theta_0$  и азимутальным углом  $\varphi$ , который изменяется от 0 до  $2\pi$  на расстоянии, равном шагу геликоида  $p_0$ . Каждый смектический слой имеет точечную симметрию –  $C_2$ .

Под действием электрического поля, приложенного параллельно смектическим слоям (вдоль координаты  $x$ ), вектор  $P_s$  во всех слоях ориентируется по направлению поля. Как следствие этого, директор приобретает одно

А.Л.Андреев, Т.Б.Андреева, И.Н.Компанец. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; e-mail: ala-2012@yandex.ru

Поступила в редакцию 28 января 2011 года, после доработки 13 июля 2011 г.

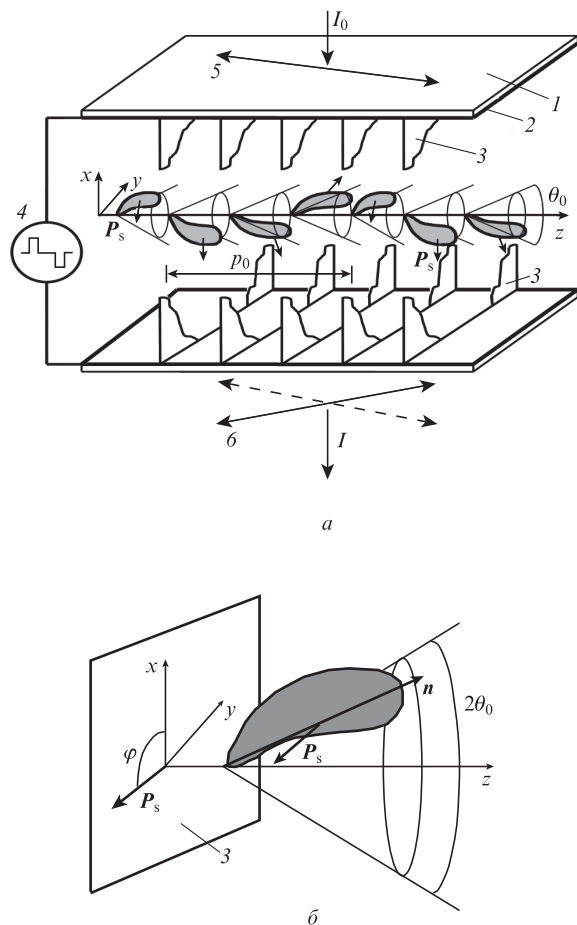


Рис.1. Геликоидальный СЖК с планарной ориентацией директора в электрооптической ячейке (а) и взаимное расположение вектора спонтанной поляризации смектического слоя и директора СЖК (б): 1 – стеклянные подложки; 2 – прозрачные токопроводящие покрытия; 3 – смектические слои; 4 – генератор управляющего напряжения; 5 – поляризатор; 6 – анализатор;  $n$  – директор СЖК;  $P_s$  – вектор спонтанной поляризации;  $p_0$  – шаг геликоида;  $\theta_0$  – угол наклона молекул в смектических слоях;  $\varphi$  – азимутальный угол ориентации директора;  $I_0$  и  $I$  – интенсивности падающего и прошедшего через СЖК-ячейку светового излучения.

направление во всем объеме СЖК, т.е. геликоид раскручивается. При смене знака поля вектор  $P_s$  переориентируется на  $180^\circ$ , так что длинные оси молекул разворачиваются по конусу с раствором  $2\theta_0$ , т.е. азимутальный угол ориентации директора  $\varphi$  изменяется на  $180^\circ$ .

В исследуемых ячейках использовались негеликоидальные СЖК. Геликоидальная закрутка директора в объеме СЖК была подавлена за счет взаимодействия хиральных добавок с оптической активностью противоположных знаков. Совпадение знаков спонтанной поляризации у хиральных добавок позволяет получить спонтанную поляризацию СЖК на уровне  $100 \text{ нКл/см}^2$  и выше [7].

Нелинейно-оптические свойства негеликоидальных СЖК должны быть во многом аналогичны свойствам твердых кристаллов с точечной симметрией  $C_2$ , поскольку при подавлении геликоида полярные оси во всех смектических слоях имеют практически одно и то же направление. Известно, что в твердых сегнетоэлектриках квадратичная нелинейная восприимчивость  $\chi^{(2)}$  пропорциональна спонтанной поляризации  $P_s$ . Для СЖК это соотношение выполняется при  $P_s > 50 \text{ нКл/см}^2$  [5].

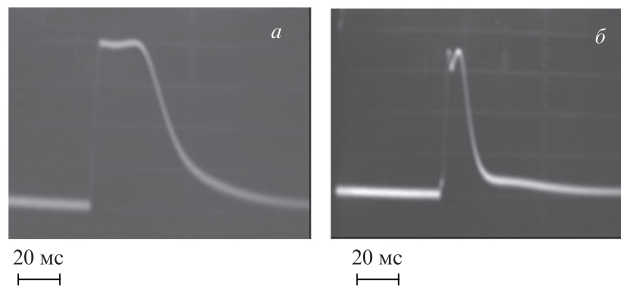


Рис.2. Изменение светопропускания СЖК-ячейки под действием электрического поля световой волны для планарной (а) и гомеотропной (б) ориентации директора. Толщина СЖК-ячейки  $75 \text{ мкм}$ . Частота модуляции излучения аргонового лазера  $7 \text{ Гц}$ , выходная мощность  $75 \text{ мВт}$ .

### 3. Динамика процесса переориентации директора СЖК под действием электрического поля световой волны

Скорость нарастания оптического отклика в процессе переориентации директора СЖК под действием электрического поля световой волны зависит от интенсивности светового излучения, диэлектрической анизотропии и вращательной вязкости СЖК.

Время светоиндуцированной переориентации директора как для планарной, так и для гомеотропной ориентации обратно пропорционально интенсивности светового излучения. Для СЖК с вращательной вязкостью  $0.7 \text{ Пз}$  и  $\Delta n = 0.17$  при частоте модуляции излучения аргонового лазера  $7 \text{ Гц}$  и выходной мощности  $75 \text{ мВт}$  время светоиндуцированной переориентации директора не превышает  $5 \text{ мс}$  (рис.2). Изменение положения главной оптической оси приводит к изменению светопропускания СЖК ячейки в скрещенных поляризаторах. Максимальное изменение светопропускания достигается при выходной мощности лазера  $75 \text{ мВт}$ .

После перекрытия светового пучка директор возвращается (релаксирует) в невозмущенное состояние. Время релаксации в основном определяется модулем упругости СЖК. В случае гомеотропной ориентации директора время релаксации имеет две составляющие (рис.2, б), но полные времена релаксации СЖК в невозмущенное состояние для планарной и гомеотропной ориентаций совпадают.

### 4. Условия экспериментов

Схема экспериментальной установки для генерации разностных частот в ячейке с СЖК показана на рис.3. В качестве источника оптического излучения использовался непрерывный аргоновый лазер, излучающий в режиме генерации шесть спектральных линий:  $0.4579 \text{ мкм}$  ( $12.5 \text{ мВт}$ ),  $0.4765 \text{ мкм}$  ( $35 \text{ мВт}$ ),  $0.4880 \text{ мкм}$  ( $210 \text{ мВт}$ ),  $0.4965 \text{ мкм}$  ( $14 \text{ мВт}$ ),  $0.5018 \text{ мкм}$  ( $7 \text{ мВт}$ ) и  $0.5145 \text{ мкм}$  ( $71 \text{ мВт}$ ). Поляризация излучения лазера линейная, степень поляризации –  $300:1$ . Излучение модулировалось с заданной частотой с помощью электрооптического модулятора. Специальный фильтр отсекал фоновое ИК излучение в трубке лазера.

Для определения спектральных характеристик генерируемого излучения использовался модифицированный для работы в ИК диапазоне анализатор спектра SR780 (Stanford Research System), оптическая система которого

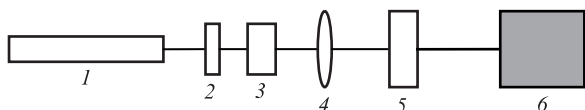


Рис.3. Схема экспериментальной установки:

1 – аргонный лазер; 2 – ИК фильтр; 3 – электрооптический модулятор (затвор); 4 – фокусирующая линза ( $f = 120$  мм); 5 – СЖК-ячейка на наклонно-поворотном столике; 6 – анализатор спектра.

включала, в частности, дисперсионные фильтры, интерферометр Фабри–Перо (или два последовательно установленных интерферометра) и фотоприемники. Анализатор спектра позволял измерять мощность излучения с длиной волны от 1.5 мкм до ближнего терагерцевого диапазона. В диапазоне от 1.5 до 7 мкм разрешающая способность анализатора спектра была  $\sim 10$  см $^{-1}$ . Для длины волны 7 мкм и более разрешающая способность составляла 5–7 см $^{-1}$ .

Для исследования колебательных полос поглощения СЖК использовался спектрометр FTC-6000 (Bio-Rad Laboratories) с открытой апертурой, разрешающая способность – 2 см $^{-1}$ .

Толщина слоя СЖК в ячейке задавалась кварцевыми шариками (спейсерами) с характерным размером 75 мкм, которые размещались вне рабочей области ячейки. Начальная ориентация директора (планарная или гомеотропная) формировалась с помощью полимерных покрытий (толщиной 70–100 нм), нанесенных на кварцевую подложку СЖК-ячейки. Излучение лазера попадало в слой СЖК через кварцевую подложку. Вторая подложка, изготовленная из селенида цинка (толщина 5 мм), пропускала 75%–78% излучения с длиной волны от 3 до 12 мкм, причем в этом диапазоне светопропускание практически не зависит от длины волны.

## 5. Экспериментальные результаты и их обсуждение

### 5.1. Условие фазового синхронизма

Выполнение условия фазового синхронизма для негеликоидальных СЖК сводится к выбору угла между плоскостью поляризации падающего светового излучения и направлением главной оптической оси (директора) и угла  $\alpha$  между направлением распространения света и плоскостью подложек. Это означает, что для гомеотропной ориентации директора свет распространяется под углом  $\alpha$  относительно нормали к плоскости смектических слоев, а для планарной – под углом  $\pi/2 - \alpha$ . Как для планарной, так и для гомеотропной ориентации условие фазового синхронизма выполняется, когда плоскость поляризации падающего света параллельна главной оптической оси СЖК, а угол  $\alpha$  примерно равен углу наклона молекул в смектических слоях  $\theta_0$  (рис.4). Рассмотренный выше метод фазового согласования используется и в тех случаях, когда геликоид подавляется поверхностью (Quasi-Bookshelf Geometry) или раскручивается электрическим полем, а также для СЖК, стабилизированных полимерной сеткой [8].

### 5.2. Спектральный состав генерируемого излучения

Спектральный состав генерируемого излучения разностных частот, зарегистрированный в диапазоне 4–10 мкм, показан на рис.5.

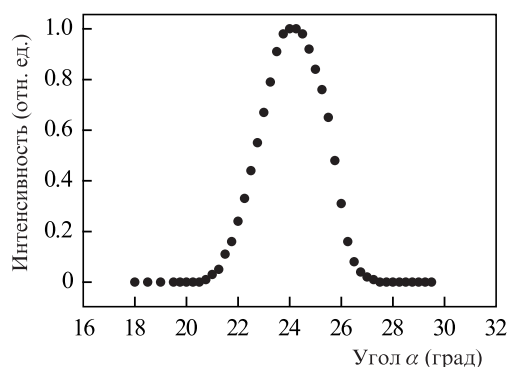


Рис.4. Зависимость нормированной интенсивности генерируемого излучения от угла между направлением распространения света и плоскостью смектических слоев при гомеотропной ориентации директора. Плоскость поляризации падающего света параллельна главной оптической оси СЖК. Угол наклона молекул в смектических слоях  $\theta_0 = 23.5^\circ$ . Толщина СЖК-ячейки 75 мкм. Частота модуляции излучения аргонного лазера 5 Гц, выходная мощность 200 мВт.

Максимум интенсивности генерируемого излучения на длине волны  $\lambda = 9.475$  мкм соответствует разностям частот линий спектра излучения аргонного лазера с длинами волн 0.5145 и 0.4880 мкм (длина волны генерируемого излучения  $\lambda = 9.4746$  мкм) и 0.4765 и 0.5017 мкм ( $\lambda = 9.4865$  мкм). Разрешающая способность анализатора спектра на длине волны  $\sim 10$  мкм составляет около 7 см $^{-1}$ , что не позволяет разделить разностные частоты, соответствующие длинам волн 9.4746 и 9.4865 мкм.

Максимум интенсивности на длине волны  $\lambda = 7.45$  мкм соответствует разностям частот линий спектра 0.4880 и 0.4579 мкм; максимум на  $\lambda = 6.45$  мкм – разностям частот линий 0.5145 и 0.4765 мкм; максимум на  $\lambda = 5.9$  мкм – разностям частот линий 0.4965 и 0.4579 мкм; максимум на  $\lambda = 5.25$  мкм – разностям частот линий 0.5017 и 0.4579 мкм; максимум на  $\lambda = 4.17$  мкм – разностям частот линий 0.5145 и 0.4579 мкм.

Колебательные полосы поглощения используемых СЖК лежат в диапазоне 600–850 см $^{-1}$ . Полоса поглощения 645 см $^{-1}$  соответствует колебаниям атома фтора в хиральном центре молекулы. Полоса 770 см $^{-1}$  соответствует антисимметричным колебаниям взаимодействующих бензольных колец. Полоса 838 см $^{-1}$  соответствует симметричным колебаниям бензольных колец. Колебательные полосы обу-

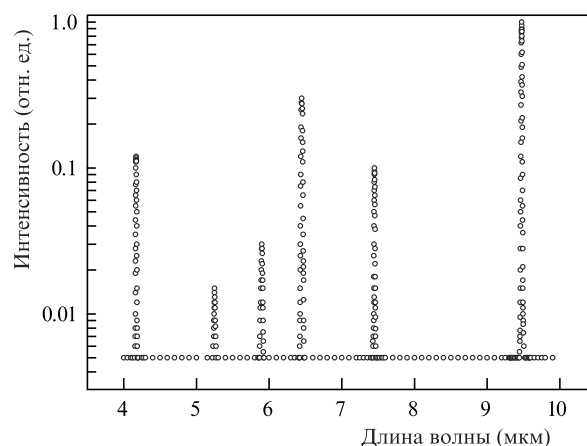


Рис.5. Спектральный состав генерируемого излучения разностных частот. Частота модуляции излучения аргонного лазера 5 Гц, выходная мощность 200 мВт. Толщина СЖК-ячейки 75 мкм.

словлены межмолекулярными взаимодействиями в СЖК, и, как следствие этого, спектры поглощения практически не зависят от граничных условий и толщины СЖК-ячейки [9].

Разностная частота между линиями спектра излучения аргонового лазера с длинами волн 0.4765 и 0.4965 мкм, которой соответствует длина волны  $\lambda = 11.829$  мкм, попадает в полосу поглощения СЖК.

### 5.3. Эффективность преобразования энергии излучения

#### 5.3.1. Эффективность преобразования в СЖК с периодической структурой сегнетоэлектрических доменов.

Если значение спонтанной поляризации превышает 70 нКл/см<sup>2</sup>, то в объеме СЖК возникает пространственно неоднородное распределение поляризации вдоль направления, ортогонального смектическим слоям. Это приводит к периодической модуляции азимутального угла ориентации директора  $\varphi$  в том же направлении. В результате СЖК разбивается на сегнетоэлектрические домены – спонтанно упорядоченные области с различным направлением вектора  $P_s$ . Период доменной структуры обратно пропорционален  $P_s^2$  [10].

Возникновение сегнетоэлектрических доменов является причиной периодического изменения показателя преломления СЖК вдоль направления, ортогонального смектическим слоям. Как и в твердых кристаллах, например в ниобате лития, легированном MgO [11], подбором периода инверсии сегнетоэлектрических доменов можно повысить эффективность преобразования энергии излучения при генерации разностной частоты. Так, для СЖК со спонтанной поляризацией  $P_s = 220$  нКл/см<sup>2</sup> (период доменной структуры составляет 3–5 мкм) эффективность преобразования энергии при генерации разностной частоты, которой соответствует длина волны излучения 6.45 мкм, возрастает более чем в 1.5 раза по сравнению с эффективностью преобразования для СЖК с  $P_s = 70$  нКл/см<sup>2</sup>, когда сегнетоэлектрические домены практически не возникают (рис.6, кривые 1 и 2). В обоих случаях директор СЖК ориентировался гомеотропно.

Для СЖК с сегнетоэлектрическими доменами глубина модуляции азимутального угла  $\varphi$  составляет 30–50° [10]. Сильные локальные изменения показателя преломления вдоль направления, ортогонального смектическим слоям, не позволяют с достаточной степенью точности выполнить условие фазового синхронизма, что ограничивает эффективность преобразования энергии при генерации разностных частот.

#### 5.3.2. Эффективность преобразования в СЖК с периодическими деформациями смектических слоев.

В негеликоидальных СЖК с  $P_s < 100$  нКл/см<sup>2</sup> причиной пространственной неоднородности оптической анизотропии являются периодические деформации смектических слоев [12]. Они приводят к периодическим изменениям положения директора (главной оптической оси) и, соответственно, показателя преломления вдоль каждого смектического слоя, т.е. в направлении, ортогональном подложкам СЖК-ячейки. Наличие деформаций такого типа означает, что в смектических слоях молекулы СЖК, исходно наклоненные на угол  $\theta_0$  относительно нормали к слою в данной точке, дополнительно отклоняются на некоторый угол  $\psi$  относительно оси  $z$ . Вследствие этого изменяется проекция директора на плоскость  $xu$  (рис.7).

Таким образом, периодическое изменение показателя преломления в объеме данного типа СЖК связано с не-

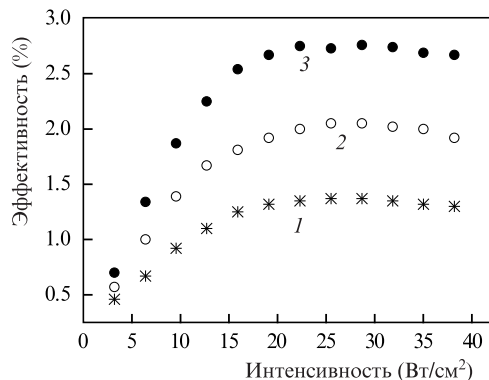


Рис.6. Эффективность преобразования энергии при генерации разностной частоты для линий спектра излучения аргонового лазера 0.5145 и 0.4765 мкм в зависимости от интенсивности излучения лазера на входе СЖК-слоя с  $P_s = 70$  (1) и 220 нКл/см<sup>2</sup> (2), а также СЖК с периодической деформацией смектических слоев,  $P_s = 70$  нКл/см<sup>2</sup> (3); кривые 1 и 2 – гомеотропная ориентация директора, 3 – планарная ориентация. Толщина слоя СЖК в ячейках 75 мкм. Диаметр светового пучка 1 мм.

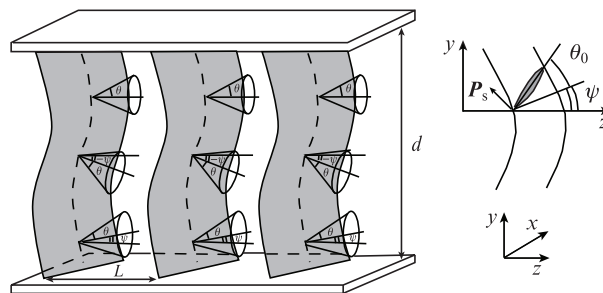


Рис.7. Деформация смектических слоев в планарно-ориентированном негеликоидальном СЖК ( $\theta_0$  – угол наклона молекул в смектических слоях,  $\psi$  – угол наклона смектического слоя,  $d$  – толщина электрооптической ячейки,  $L$  – толщина смектического слоя).

прерывным изменением положения главной оптической оси вдоль каждого смектического слоя, причем максимальное отклонение главной оптической оси (максимальное значение угла  $\psi$ ) не превышает 15–17°.

Период деформаций смектических слоев зависит от молекулярного строения СЖК и может изменяться от 2 до 7 мкм. Для СЖК с периодом деформации  $\sim 5$  мкм и  $P_s = 70$  нКл/см<sup>2</sup> эффективность преобразования энергии при генерации разностной частоты, которой соответствует длина волны 6.45 мкм, составила около 3%, причем максимальная эффективность преобразования была достигнута при суммарной мощности излучения на входе СЖК-ячейки  $\sim 125$  мВт (рис.6, кривая 3). В этом случае директор СЖК ориентировался планарно.

Уменьшение эффективности преобразования энергии при увеличении мощности излучения лазера (рис.6) связано с тепловыми флуктуациями директора при нагреве ячейки. Как следствие этого, условие фазового синхронизма перестает выполняться. При приближении к температуре фазового перехода в параэлектрическую фазу эффективность преобразования уменьшается в несколько раз.

## 6. Заключение

Впервые экспериментально изучена генерация разностных частот в ячейках с негеликоидальными сегнетоэлектрическими ЖК и получены следующие результаты.

1. Экспериментально определены условия фазового синхронизма для планарной и гомеотропной ориентации дидректора негеликоидального СЖК.

2. Получена генерация шести разностных частот (соответствуют длинам волн 9.475, 7.45, 6.45, 5.9, 5.25 и 4.17 мкм) для шести линий спектра излучения аргонового лазера при выходной мощности 25–300 мВт и частоте модуляции излучения 5 Гц.

3. Показано, что для СЖК с периодической структурой сегнетоэлектрических доменов (период доменной структуры 3–5 мкм) эффективность преобразования энергии при генерации разностных частот возрастает более чем в 1.5 раза по сравнению с эффективностью преобразования для СЖК, в которых сегнетоэлектрические домены отсутствуют.

4. Для СЖК с периодическими деформациями смектических слоев (период деформации ~ 5 мкм) максимальная эффективность преобразования энергии при генерации разностных частот составила около 3% при суммарной мощности излучения на входе СЖК-ячейки порядка 125 мВт.

Эффективность преобразования энергии при генерации каждой отдельно взятой разностной частоты можно увеличить, подбирая период деформации смектических слоев (или период инверсии сегнетоэлектрических доменов) и мощность лазерного излучения на входе СЖК-ячейки. Меньшая, чем при использовании периодически

поляризованного ниобата лития, эффективность преобразования энергии компенсируется простотой технологии и малой стоимостью СЖК-ячейки.

Авторы выражают благодарность Российской Академии Наук за поддержку работы по программе Отделения физических наук «Новые материалы» (проект В-50).

1. Аракелян С.М., Чилингарян Ю.С. *Нелинейная оптика жидких кристаллов* (М.: Наука, 1984).
2. Tabiryan N.V., Sukhov A.V., Zel'dovich V.Ya. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **136**, 1 (1986).
3. Kitaeva V.F., Sobolev N.N., Zolot'ko A.S., Csillag L., Kroo N. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **91**, 137 (1983).
4. Трашкеев С.И., Клементьев В.М., Поздняков Г.А. *Квантовая электроника*, **38** (4), 373 (2008).
5. Drevensek I., Blinc R. *Condens. Matter News*, **1** (5), 14 (1992).
6. Kleinman D.A. *Phys. Rev.*, **126**, 1977 (1962).
7. Береснев Л.А., Байкалов В.А., Блинов Л.М., Пожидаев Е.П., Пурванецкас Г.В. *Письма в ЖЭТФ*, **33** (10), 553 (1981).
8. Herman D.S., Lindren M., Lagerwall S.T. *Ferroelectrics*, **213**, 35 (1998).
9. Kocot A., Perova T.S., Vij J.K., Wrazlik R. *Ferroelectrics*, **214**, 1 (1998).
10. Береснев Л.А., Пфайффер М., Хаазе В., Лосева М.В., Чернова Н.И. *Письма в ЖЭТФ*, **53** (8), 170 (1991).
11. Essaian S. *Method for the fabrication of periodically poled lithium niobate and lithium tantalate nonlinear optical components*. US Patent, 7, 413, 635 (2008).
12. Федосенкова Т.Б., Андреев А.Л., Пожидаев Е.П., Компанец И.Н. *Кр. сооб. по физ. ФИАН*, №3, 25 (2002).