

新型铁电液晶的非线性光学性质的研究

王炳奎 王再江 汪 溶 卢纯金

(华东理工大学物理系, 上海 200237)

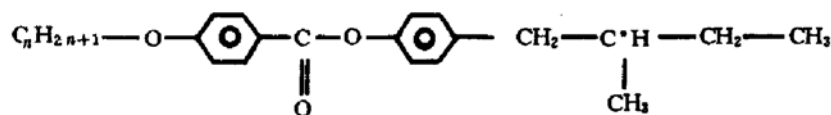
提要 详细研究了两种新型铁电液晶的非线性光学性质, 液晶分子倾斜角 θ_i 、色散折射率 $n_o^{2\omega} - n_o^\omega$, 双折射率 $n_e^\omega - n_o^\omega$, 双轴折射率 $n_x^\omega - n_z^\omega$ 和非线性光学系数各分量 d_{ij} , 两次谐波信号强度受外加电场及温度的影响, 并分析了液晶分子结构与非线性光学性质的关系。

关键词 铁电液晶, 两次谐波的产生, 非线性光学系数

1 引 言

铁电液晶(FLC)除了在显示方面的应用之外, 由于它具有非线性光学效应, 因而在非线性光学方面也同样有广阔的应用前景。自从 1981 年 A. N. Vtyurin 等^[1]报道了铁电液晶非线性光学效应以来, 已经有不少工作的报道, 本文对两种新型 FLC 的非线性光学性质进行了比较全面的研究, 并且讨论了 FLC 分子结构和非线性光学性质的关系, 对进一步探索新的非线性光学材料颇有意义。

目前, 发现的铁电液晶大都是近晶相液晶, 大多数是在手征性分子组成的近晶 C* 相, 有螺旋结构, 记 S_c* 相, 分子含有不对称原子。本文用的新型 FLC 是酯类 FLC, (+)-对烷氧基苯甲对'-2-甲基丁氧基苯酚酯液晶, 其分子式为



$n = 8, 9, 10, 11, 12$ 时, 为 FLC, “*”表示不对称碳原子。分子是分层排列并沿某一轴倾斜排列成螺旋状结构, 同一层中每一个分子都与层法线 K 形成 θ_i 角, 所以同一层分子轴方向一致。所有分子可能的位置均在圆锥体的母线上, 如图 1 所示。由于 FLC(S_c*) 分子是手性分子, 具有自发极化 P_s , P_s 的方向与圆锥体表面的切线方向一致。为了获得非线性光学效应, 可以用外电场来抑制 FLC 分子螺旋扭曲结构, 使得某方向极化不被抵消^[2]。在激光作用下可以获得稳定的两次谐波输出。

2 实验和结果

2.1 FLC 分子的倾斜角 θ_i 测定

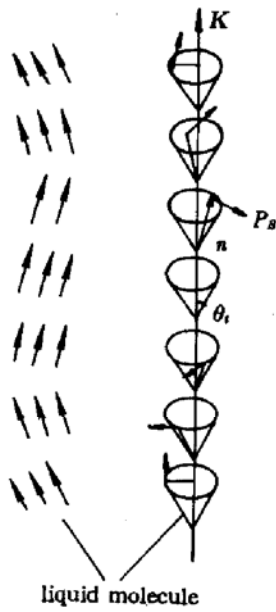


Fig. 1 Schematic of the molecular arrangement of FLC (Sc)

实现两次谐波产生(SHG)、相位匹配,必须确定光轴。FLC (Sc.)可看成单轴晶体,光轴在分子长轴方向,通过测定分子倾斜角可确定光轴方向。

实验装置如图 2(a) 所示,交变的方波电压加在平行于液晶层平面,在 +E 或 -E 电场作用下,受分子极化转矩推动,分子的指向矢 n 绕近晶层平面法线转动,在垂直于电场方向成 $2\theta_i$ 角,如图 2(b) 所示。 n 的两个可能方向就是两个光轴方向。

导电玻璃中间放置 FLC,玻璃板经过化学处理,液晶分子强制性定向称为垂直结构(homeotropic texture),两端加上方波电压,一束偏振 He-Ne 激光经过液晶池由倍增管接收,在示波器上可看到一组方波,转动转台当示波器出现方波极大值时转台读数为 θ_i ,当方波反向 -E 时也读得 $-\theta_i$,所以进行两次谐波产生实验时可用电场来决定光轴方向^[3],计算 d_{ij} 非线性系数时 θ_i 也是有用的。整个实验过程必须控制温度,使样品处在近晶 C* 相。样品的相变温度如下:

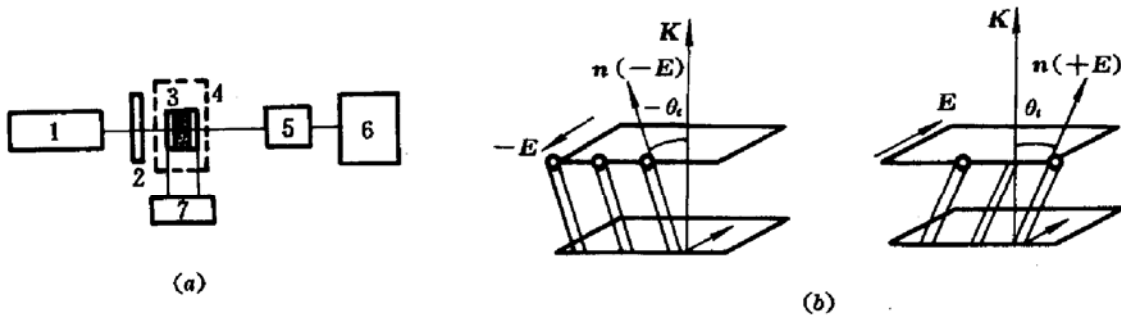
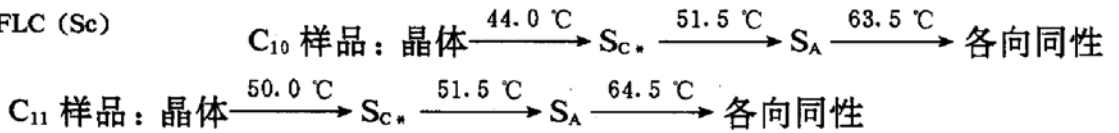


Fig. 2

(a) Experimental set-up for tilt angle measurement. 1; He-Ne laser; 2; polarizer; 3; FLC cell and turning table; 4; stove; 5; photomultiplier; 6; oscilloscope; 7; rectangular pulse generator; (b) The change of the molecular director vector n under an external electric field $+E$ or $-E$ is illustrated. θ_i is the turned angle and K is the direction perpendicular to E

实验表明在 S_{C^*} 温度范围内,温度不同 θ_i 值也不同,如图 3 所示。所以两次谐波强度必定与温度有关。

2.2 FLC 的折射率测定

FLC 作为非线性材料其折射率的测定也是非常重要的,本文采用尖劈方法^[4],测量装置如图 4 所示。

两块长方形 ($3 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$) 玻璃两端抛光 (z 方向) 成 α 角度 (约 2°) 放置,上下面放金属电极 (极距 3 mm) 加上一定电场强度,激光沿 z 方向传播。玻璃板的底盘用螺旋测微仪推动,移动 x 距离改变光程 $l_z = x \tan 2^\circ \times n$, n 为液晶折射率。基频光通过 FLC 发生能量转移为倍频光,当光程差 $l_z = l_c$ 相干长度时,基频光全部变为倍频光。实验测得 $I_{2\omega} \sim l_z$ 曲线,求出 l_c ,用下式可求得 Δn 值,列在表 1。

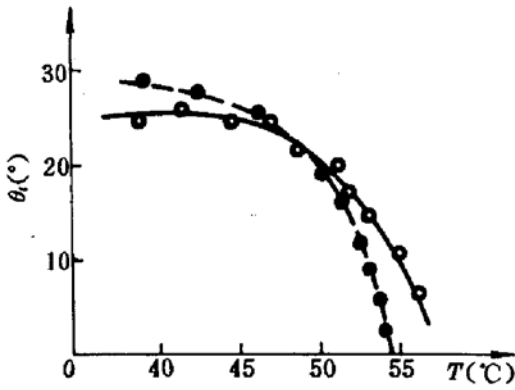


Fig. 3 Temperature dependence of the tilt angle for C₁₀ and C₁₁ samples

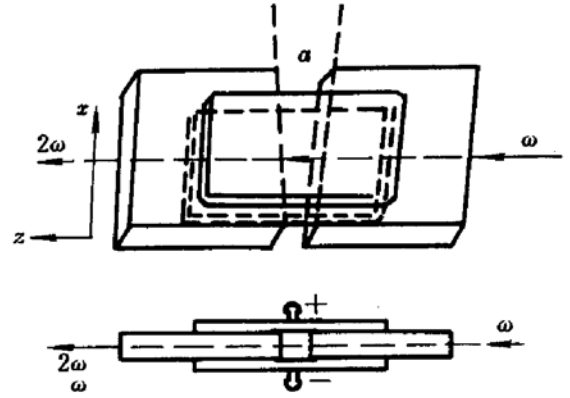


Fig. 4 Top view (above) and edge view (below) of a cell used for EFISH

$$l_c = K \frac{\lambda}{4} \frac{1}{\Delta n} \tag{1}$$

(1) 式中 λ 是入射光波长, K 是正整数。当入射光为 y 方向偏振时, 可由 $oo \rightarrow e$ 方式获得 $\Delta n = n_y^{2\omega} - n_y^\omega$ 。入射光为 x 方向偏振时, 可由 $ee \rightarrow o$ 方式, 不同入射角度 $\Delta n(\theta) = n_y^{2\omega} - n_x(\theta)$, 用(2)式计算出 n_x^ω, n_z^ω

$$\frac{1}{n_x^2(\theta)} = \frac{\cos^2\theta}{(n_x^\omega)^2} + \frac{\sin^2\theta}{(n_z^\omega)^2} \tag{2}$$

以上计算除了 $n_y^{2\omega}$ 是假设, 其它数据全部可从计算获得, $n_y^{2\omega}$ 假设的正确性可以通过测量 $I_{2\omega} \sim \theta$ 曲线及(6)和(7)式拟合计算检验, 计算结果列在表 1 和表 2。

Table 1 Listed are the coherence length and refractive index difference Δn of the C₁₀ and C₁₁ crystal samples

Sample	Match model	Incident angle	Coherent length	Refractive index difference Δn
C ₁₀	$ee \rightarrow o$	22.5°	26.5 μm	0.010
	$ee \rightarrow o$	26.0°	70.5 μm	0.004
	$oo \rightarrow o$	0.0°	9.5 μm	0.030
C ₁₁	$ee \rightarrow o$	25.0°	37.5 μm	0.008
	$ee \rightarrow o$	27.0°	78.0 μm	0.003
	$oo \rightarrow o$	0.0°	9.0 μm	0.029

Table 2 Listed are refractive indices of the two samples of C₁₀ and C₁₁

Sample	Birefringence	Biaxial refractive index	Dispersion refractive index
	$n_x^\omega - n_z^\omega$	$n_y^\omega - n_x^\omega$	$n_y^{2\omega} - n_y^\omega$
C ₁₀	0.15	0.0007	0.03
C ₁₁	0.143	0.0001	0.029

从表 2 可见双轴折射率 $n_y^\omega - n_x^\omega$ 可以忽略不计, 所以可以认为 C₁₀, C₁₁ 两个 FLC(S_c) 是单光轴的。

2.3 FLC的两阶非线性光学系数 d_{ij} 的测量

FLC(S_c)手征性的分子材料在外电场作用下具有 C_2 轴,其两阶非线性光学系数矩阵为^[5]

$$d_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{34} & 0 & d_{36} \end{bmatrix} \quad (3)$$

取定图 5 的坐标系,根据 Kleinman 对称条件 $d_{14} = d_{25} = d_{36}, d_{23} = d_{34}, d_{16} = d_{21}$ 。所以(3)式中只有四个非零的独立量: $d_{14}, d_{23}, d_{16}, d_{22}$ 。当非常光即 e 光入射时,有效非线性光学系数为

$$d_{\text{eff}} = d_{14} \sin(2\theta) + d_{23} \sin^2\theta + d_{16} \cos^2\theta \quad (4)$$

当 $\omega \rightarrow o$ (o 光为寻常光) 情况下

$$d_{\text{eff}} = d_{22} \quad (5)$$

用图 5 的实验装置确定 d_{ij} , 样品盒放转台上测量不同角度的两次谐波强度得到 $I^{2\omega} \sim \theta$ 曲线如图 6 所示。两次谐波转换效率 η 用下式表述

$$\eta = 2 \frac{\mu_0}{\varepsilon_0} \frac{\omega^2 d_{\text{eff}}^2 L^2}{n^3} \frac{I^\omega}{A} \frac{\sin^2(\Delta KL/2)}{(\Delta KL/2)^2} \quad (6)$$

式中 μ_0, ε_0 为 MKSA 有理制常数, ω 为基频光频, A 为受光面积, I^ω 为基频光的强度。

$$\Delta K = 4\pi[n_y^{2\omega} - n_o^\omega(\theta)]/\lambda \quad (7)$$

$$L = l/\cos(\theta_i - \theta) \quad (8)$$

$$\theta = \theta_i - \arcsin(\sin\varphi/n_y) \quad (9)$$

式中 $n_y = 1.51$, 是玻璃折射率, l 为样品厚度。

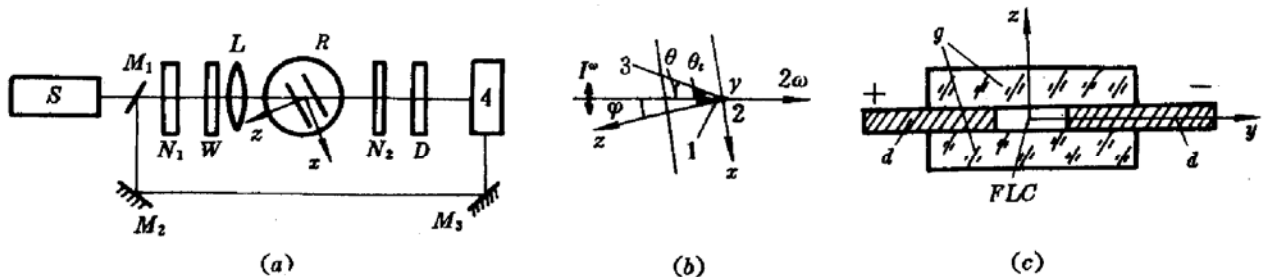


Fig. 5

(a) Experimental set-up for SHG measurement. S : YAG laser, M_1 : beam splitter; N_1, N_2 : polarizer; W : $\lambda/2$ wave plate; R : turning table and FLC cell; L : lens; D : wave filter; M_1, M_2 : mirror; A : photomultiplier and boxcar. (b) configuration of FLC cell for SHG measurement; (c) geometry of a FLC cell (g : glass; d : electrodes)

FLC 盒两块玻璃板间距 $100 \mu\text{m}$ 是不锈钢电极厚度, 电极距离 2 mm , 电场是 y 方向, 使分子指向矢在 $x-z$ 平面即图 5(b) 中 3 方向, 2 方向与 y 重合, 整个转台放在控温炉内。用 $1.06 \mu\text{m}$ 波长的 YAG 脉冲激光作为基频光, 能量为 15 mJ , 脉宽为 15 ns , 通过 N_1 形成 $x-z$ 平面偏振 e 光, (若用 $\lambda/2$ 波也可形成 o 光)。用图 5(a) 装置可测得两次谐波光强度 $I^{2\omega}$, 转动转台 (x 轴为转轴) 可以获得不同入射角度中的 $I^{2\omega}(\varphi)$, 如图 6 所示。由(9)式可换算 θ 角表示。

石英晶(011)晶面垂直入射基频光获得 $I_k^{2\omega}(0)$ 倍频光强度, 因为石英的有效非线性系数 $d_{\text{eff}} = 0.5 \text{ pm/V}$, 与样品 $d_{\text{eff}}(\theta_i)$ 对应的 $I_k^{2\omega}(0)/I_k^{2\omega}(\theta_i) = 0.5 \text{ pm/V} / d_{\text{eff}}(\theta_i)$ 可以求得 $d_{\text{eff}}(\theta_i)$ 值。由方程式(4)取 $I^{2\omega} \sim (\theta)$ 曲线中三个角度, 并写成

$$\frac{d_{\text{eff}}(\theta_i)}{d_{\text{eff}}(\theta_0)} = \frac{\sin(2\theta_i) + d_{16}/d_{14} \cos^2\theta_i + d_{23}/d_{14} \sin^2\theta_i}{\sin(2\theta_0) + d_{16}/d_{14} \cos^2\theta_0 + d_{23}/d_{14} \sin^2\theta_0} \quad (10)$$

$i = 1, 2, \theta_0$ 是相位匹配角, 样品 C_{11} 是 26° , 样品 C_{10} 是 27.5° , 即 $I^{2\omega} \sim \theta$ 主峰对应角度。所以 d_{16}/d_{14} 和 d_{23}/d_{14} 两个比值可以求得, 代入(4)式可求得 d_{14} , 于是 d_{14}, d_{16}, d_{23} 全部确定。 C_{10} 和 C_{11} 两样品的结果列在表 3。其中 d_{22} 用 $OO \rightarrow O$ 方式获得[见(5)式]。

Table 3 Listed are the nonlinear optical coefficients of the two samples of C_{10} and C_{11}

$d_{ij}(10^{-4} \text{ pm/V})$	C_{10}	C_{11}
d_{14}	8.46	9.00
d_{16}	1.41×10^{-1}	2.12
d_{22}	1.04	2.04
d_{23}	4.23	4.33

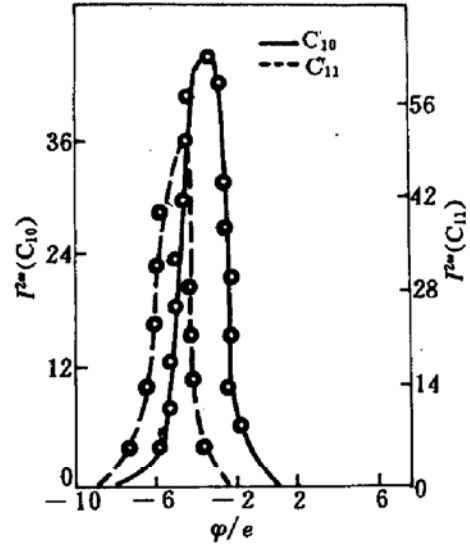


Fig. 6 Angle dependence of SHG intensity is shown for the C_{10} and C_{11} samples

2.4 两次谐波强度与电场的关系

对 C_{10} 样品在 44.5°C 取 $\varphi = -2.5^\circ$ 时两次谐波强度随电场强度增加进行实验。实验结果如图 7 所示。FLC(S_c) 分子是分层排列, 每层分子与近晶层法线成 θ_i , 并且不同层分子的 θ_i 不一样形成一个以法线为旋转轴的螺旋结构如图 1。所以宏观自发极化强度为零, 当电场达到 200 V/mm 时, FLC 的螺旋结构扭曲所有分子在一个平面上且形成共同的 θ_i 角, 自发极化强度显示成宏观值, 且越来越大, 所以两次谐波强度也突然急剧增大而且越来越大。达到更大场强有下降又回升的现象, 可能是 FLC 分子与偶极矩作用, 分子的手征部分与极化耦合减弱了极化强度。

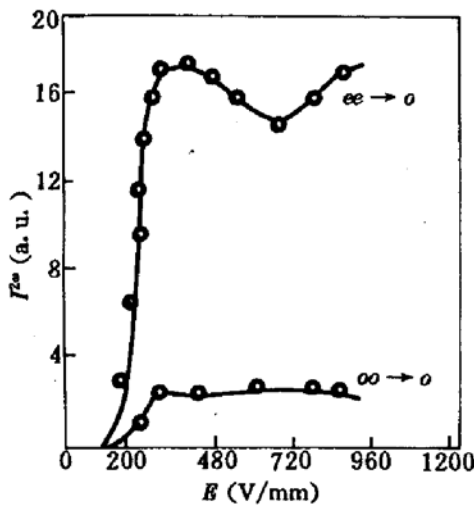


Fig. 7 Electronic field intensity dependence of SHG intensities

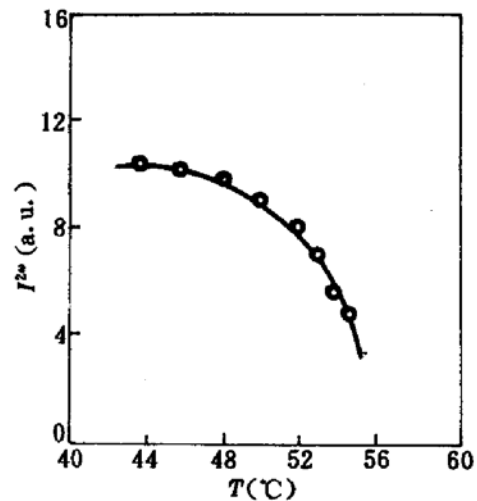


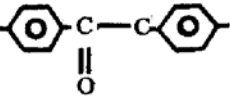
Fig. 8 The temperature dependence of SHG intensity

2.5 两次谐波与温度关系

对 C_{10} 样品在相位匹配角 27.5° 的 $I^{2\omega}$ 与温度变化的测量结果如图 8 所示。随着温度降低, 从 S_A 相转向 S_C^* , FLC 分子的倾斜角 θ_i 逐渐增大(图 3)。使 FLC 分子中芳香核长轴旋转受到抑制, 分子自由转动也减弱, 极化趋向稳定, 使得 $I^{2\omega}$ 增大。

3 讨 论

3.1 本文所用样品与铁电液晶通式比较可看到自发极化形成： $C_nH_{2n+1}-O$ 烷氧基和刚体芳香核



一起形成非手性近晶 C 相, 横向偶亚烷氧基 $-OCH_2$ 灵活地连接芳香核和非对称碳原子 C^* 及手性中心 $\begin{matrix} C^*H-CH_2-CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ 并与手性中心一起形成铁电液晶的自发极化, 在外场作用下使 P_s 更有序, 所以在外场增大时 $I^{2\omega}$ 会增大。另外, 似 C_{10} 与 C_{11} 的 $I^{2\omega}$ 应差不多, 不应有多大变化, 而实验发现 C_{11} 的 $I^{2\omega}$ 比 C_{10} 的 $I^{2\omega}$ 略强些, 可能使 C_{11} 的 P_s 更稳定些。

3.2 从图 5 和图 8 看到随温度上升分子倾斜角 θ_i 和两次谐波强度 $I^{2\omega}$ 逐渐减小。Lardau^[6] 理论指出 $P_s \sim \theta_i$, 分子倾斜角 θ_i 随温度增加而减小, 显然自发极化 P_s 也减小, 必然导致两次谐波的减弱。因为分子的极性基因发生转动, 离开原先对称平面, 又加分子之间相互作用, 导致螺旋结构又增强, 而温度增大这种效应增剧使 θ_i 减小, 最后促使两次谐波的减小。

3.3 从以上两点讨论可以认为如果设计更多手性中心分子, 并使它们的极性趋向稳定, 有可能获得较好非线性光学材料。

3.4 当温度在 S_A 相时 θ_i 没出现零度, 可能液晶分子在外电场连续作用下其分子的排列仍处于一定有序性。

参 考 文 献

- 1 A. N. Vtyurin, V. P. Yermakov. Study of Optical Second Harmonic Generation in Ferroelectric Liquid Crystal. *Phys. Stat. Sol.*, 1981, (6): 107, 397
- 2 Masanori *et al.*. Phase Matched Second Harmonic Generation in Ferroelectric Liquid Crystal. *Japn. J. Appl. Phys.*, 1991, 30(9A): 1569
- 3 J. W. Goodby, J. S. Patel. Properties of Ferroelectric Liquid Crystals. *SPIE*, 1986, 684: 52
- 4 K. D. Singer *et al.*. Second order nonlinear optical properties of donor and acceptor substituted aromatic compounds. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1989, 6(7): 1339
- 5 Jian-Yu *et al.*. The measurement of second harmonic generation in novel ferroelectric liquid crystal materials. *J. Appl. Phys.*, 1991, 70(7): 3426
- 6 A. Michelson. Phenomenological theory of polarized helicoidal smectic C phase*. *Phys. Rev.*, 1977, 16(1): 394

Study of Nonlinear Optic Properties of Novel Ferroelectric Liquid Crystals

Wang Bingkui Wang Zaijing Wang Rong Lu Chunjin

(Department of Physics, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract The nonlinear optic properties are studied of two novel ferroelectric liquid crystals, including the molecular tilt angle θ_i , dispersion refractive index $n_y^{2\omega} - n_y^\omega$, birefringence $n_z^\omega - n_x^\omega$, biaxial refractive index $n_y^\omega - n_z^\omega$, and a number of independent d_{ij} coefficients. The temperature and the electronic field dependence of the nonlinear optic properties are analyzed.

Key words ferroelectric liquid crystal, second harmonic generation, nonlinear optic coefficient