

Фото- и электро-управляемые дифракционные оптические элементы на основе жидких кристаллов

А. Ю. Бобровский, В. П. Шibaев

Химический факультет московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

Одним из перспективных подходов к созданию дифракционных оптических элементов является использование низкомолекулярных и полимерных жидкокристаллических композитов. Эти материалы сочетают в себе оптические свойства жидких кристаллов с возможностью тонкой настройки их свойств внешними воздействиями, такими как электрическое поле и свет, что приводит к формированию периодических дифракционных структур. В данной статье представлен краткий мини-обзор некоторых принципов создания этих периодических структур на основе жидкокристаллических низкомолекулярных и полимерных систем с описанием основных характеристик и преимуществ полученных материалов.

Ключевые слова: Жидкие кристаллы, Жидкокристаллические полимеры, Электрооптика
Дифракционные оптические элементы, Голография, Фотохромизм.

Цитирование: **Бобровский, А. Ю.** Фото- и электро-управляемые дифракционные оптические элементы на основе жидких кристаллов / А. Ю. Бобровский, В. П. Шibaев // HOLOEXPO 2023: 20-я Международная конференция по голографии и прикладным оптическим технологиям : Тезисы докладов. — СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2023. — С. 410–419.

Введение

Создание материалов для дифракционной оптики является одной из важнейших задач в связи с широким спектром их применения в фотонике и оптоэлектронике, в частности, для создания дисплеев дополненной и виртуальной реальности. Среди них жидкокристаллические (ЖК) периодические структуры являются одними из наиболее перспективных, так как сочетают в себе уникальные оптические свойства, обусловленные большой анизотропией показателя преломления, с одной стороны, а также лёгкость изменения молекулярного порядка или ориентации под влиянием внешних полей и света или под действием обработки поверхностей ЖК ячеек [1-5]. На данный момент известно большое количество методов создания переключаемых дифракционных решеток (ДР) на основе жидких кристаллов, например, голографическая запись [2], фотоориентация [3], механическое воздействие [4], приложение электрического поля [1, 5] и т.д.

В наших исследованиях были разработаны подходы к созданию новых типов дифракционных оптических элементов на основе жидких кристаллов холестерического и нематического типов. Особое внимание уделено ЖК системам образующим холестерическую фазу, так как её спиральная надмолекулярная структура (рис. 1) предопределяет не только уникальные оптические свойства, такие как брэгговское отражение света, но и приводит к спонтанному формированию периодических структур под действием электрического поля или в ячейках с гибридными граничными условиями (см. ниже). Длина волны брэгговского

отражения света холестериков в случае нормального направления отражения определяется простым соотношением $\lambda_{\max}=nP$, где n – средний показатель преломления, P – шаг спирали.

Материалы, полученные и исследованные в нашей работе, можно разделить на несколько групп согласно принципу их получения:

1. Фото-вращаемые дифракционные решётки (ДР) спонтанно формирующиеся в холестерических слоях с гибридными гомео-планарными граничными условиями [6].
2. ДР сформированные электроиндуцированным искажением холестерической спиральной структуры [5].
3. Фотозапись ДР за счёт раскрутки холестерической спирали [7] и изменения величины λ_{\max} .
4. Фото- и электроактивные ДР полученные на основе нематических систем «темплатным» методом [8].

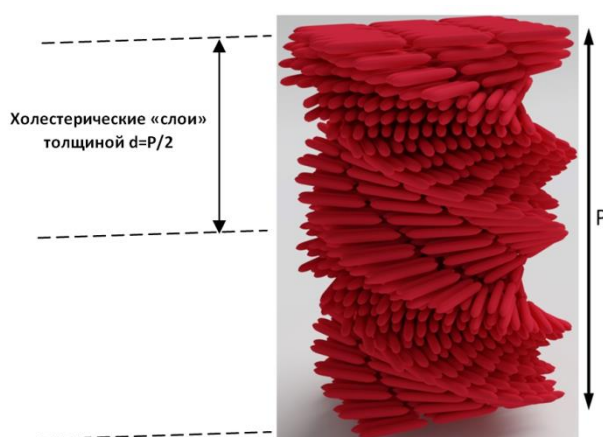


Рис. 1. Схематическое изображение структуры холестерической мезофазы; P – шаг спирали.

На рисунке также показаны условные т.н. холестерические «слои».

В данной статье представлен мини-обзор принципов создания периодических структур на основе ЖК систем с описанием основных характеристик и преимуществ полученных материалов.

Результаты и обсуждение

1. ДР в холестерических слоях с гибридными гомео-планарными граничными условиями

Одним из эффективных подходов к формированию ДР в ЖК системах является использование плоскопараллельных ячеек с гибридными гомео-планарными граничными условиями [9]. Схематическое изображение ориентированного в такой ячейке слоя холестерика представлено на рис. 2а.

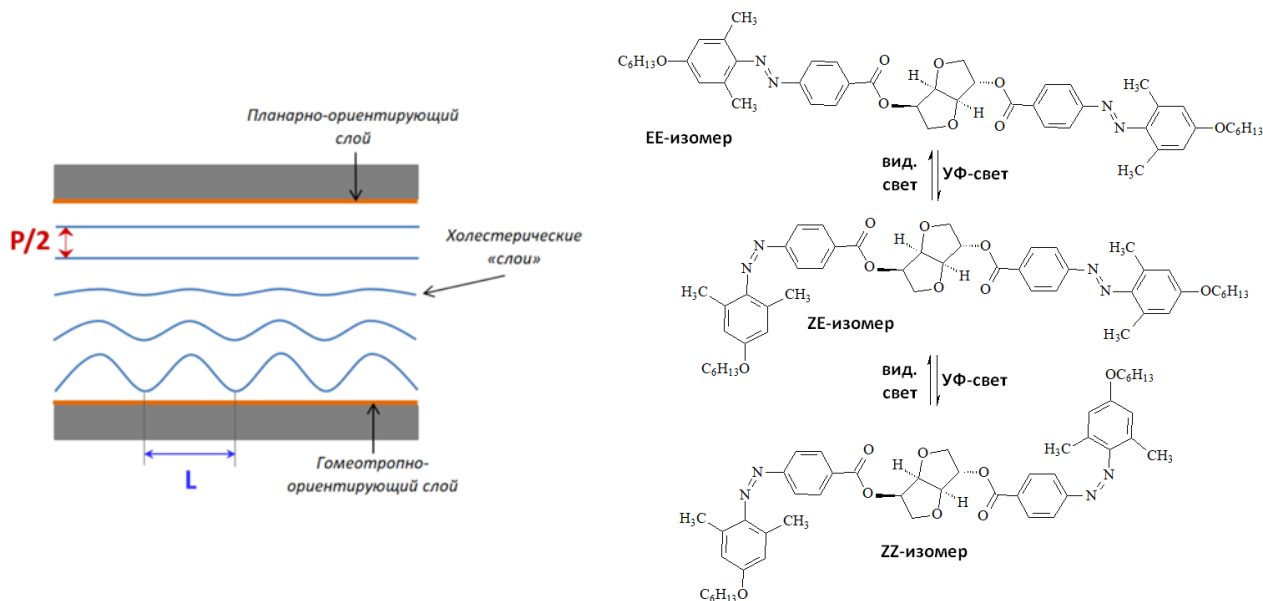


Рис. 2. (а) Схема спонтанного периодического искажения холестерической структуры в ячейке с гомео-планарными граничными условиями, P – шаг спирали, L – период решётки; (б) Схема процесса E-Z фотоизомеризации хирально-фотохромного азобензольного допанта.

Одна подложка вызывает однородную планарную ориентацию, тогда как противоположная подложка стимулирует гомеотропную (вертикальную) ориентацию ЖК молекул. Вблизи гомеотропно-ориентирующей подложки холестерические «слои» стремятся сориентироваться вертикально, однако их поворот затруднён планарной ориентацией на противоположной подложке. В результате для минимизации свободной энергии под действием упругих сил «холестерические слои» претерпевают синусоидальную периодическую деформацию.

В работе Рябчуна с соавт. [6] была разработан подход к созданию холестерической ЖК смеси с фотооптически и обратимо настраиваемым и инвертируемым шагом спирали. Она содержит азобензольный хирально-фотохромный допant, способный претерпевать обратимую фотоизомеризацию и изменение закручивающей способности (рис. 2б). Полученная холестерическая смесь в гибридных (гомео-планарных) граничных условиях самопроизвольно образует хорошо ориентированные периодические домены (рис. 3). Под действием света происходит изменение шага спирали за счет процесса фотоизомеризации допанта, что, в свою очередь, приводит к изменению периода доменной структуры и ее вращению (рис. 3). Это позволяет быстро вращать дифракционную картину при облучении (рис. 4). Более того, попеременное воздействие УФ и видимого света позволяет реализовать вращение ДР решеток по часовой стрелке и против часовой стрелки за счёт процессов прямой и обратной E-Z изомеризации (рис. 2б).

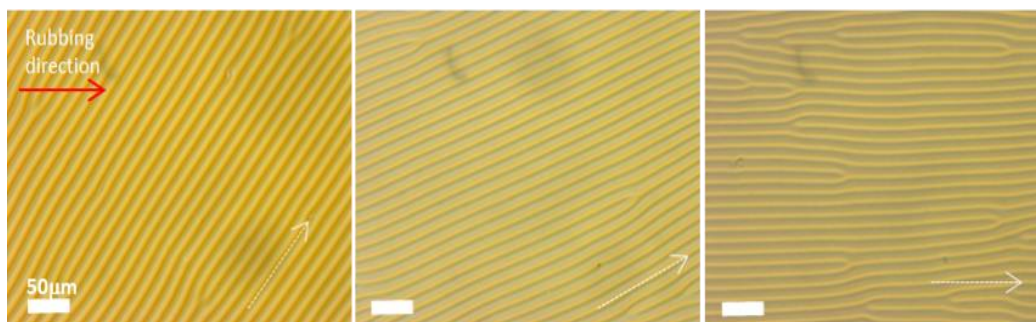


Рис. 3. Поляризационно оптическое микроизображение вращения холестерической ДР в ходе УФ облучения (365 нм, 0.56 мВт/см²; слева направо: 0, 8, 16 с)

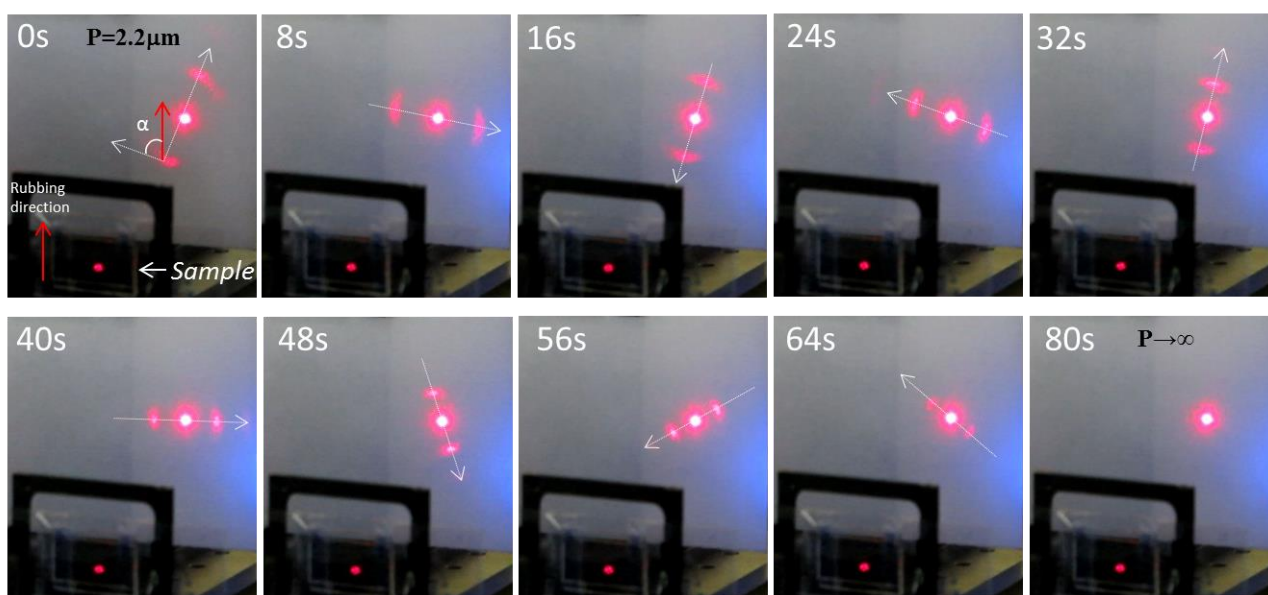


Рис. 4. Эволюция картины дифракции HeNe лазера на фоточувствительной холестерической ДР в ходе УФ облучения (время экспозиции указано на рис.)

Максимальный угол непрерывного вращения составил $\sim 690^\circ$, а полный поворот, вызванный УФ-светом, достигал $\sim 1220^\circ$. Кроме того, было продемонстрировано создание разнообразных сложноорганизованных структур при локальном и градиентном облучении образцов. Полученные ДР с быстро настраиваемым периодом и направлением ориентации представляют собой уникальный класс дифракционных оптических элементов.

2. ДР сформированные за счёт электроиндуцированного искажения холестерической спиральной структуры

Приложение переменного высокочастотного электрического поля к планарно-ориентированным слоям холестериков (рис. 5а) с положительной анизотропией диэлектрической проницаемости ($\Delta\epsilon > 0$) может привести к периодическому искажению структуры и формированию одно- или двумерных периодических структур [9]. Данный эффект связан с тем, что, с одной стороны, мезогенные группы стремятся изменить направление своей ориентации и повернуться в сторону направления электрического поля. С другой стороны, ориентирующее покрытие (например, натёртый полиимидный слой)

препятствует этой ориентации. В результате это может привести к периодическому искажению поля ЖК директора, как это показано на рис. 5б.

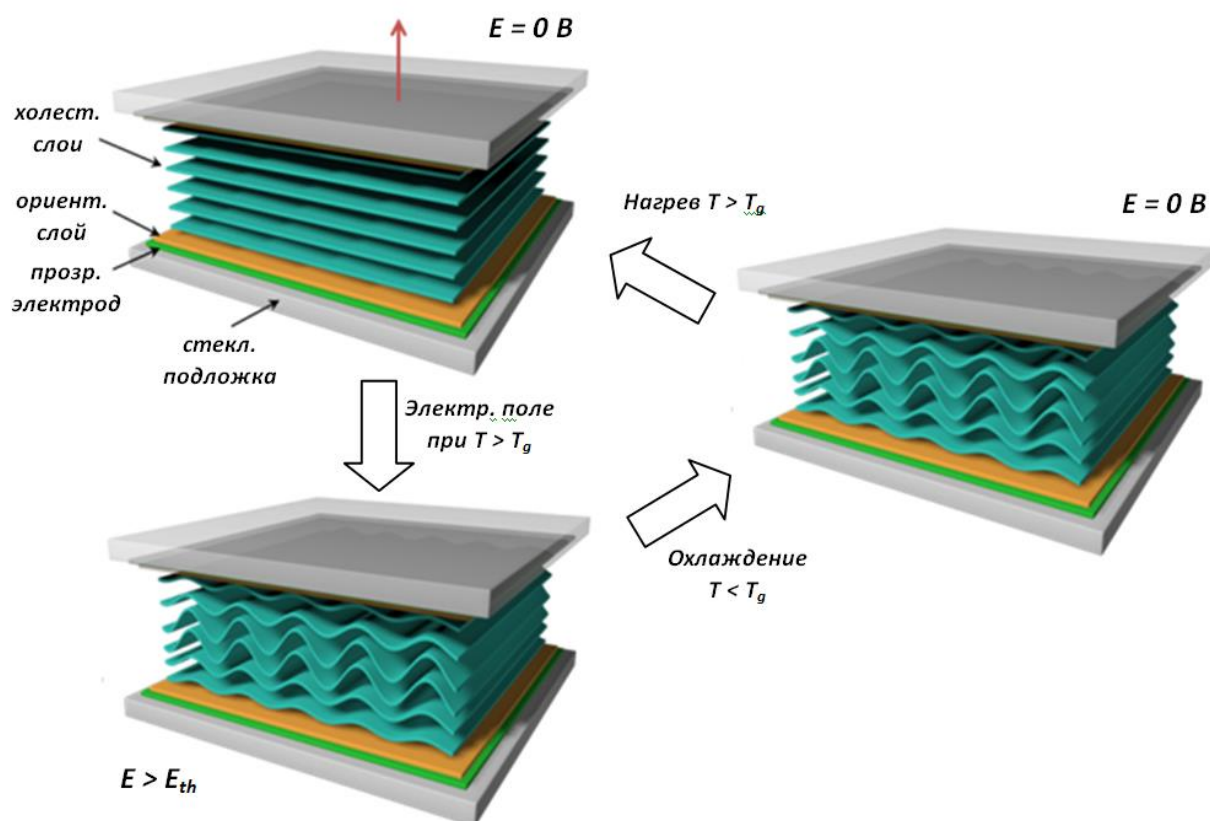


Рис. 5. Схематическое изображение последовательных этапов электроиндуцированного формирования полимерных холестерических ДР (подробности см. в тексте); T_g – температура стеклования полимерной смеси, E_{th} – пороговое напряжение формирования ДР

В работе [5] впервые этот эффект был использован для получения фотоуправляемых ДР на основе холестерической полимерной смеси с фоторегулируемым шагом спирали и, как следствие, величиной λ_{max} . В качестве материала была использована холестерическая смесь нематического полимера с небольшим количеством хирально-фотохромного допанта на основе коричной кислоты и изосорбида. ДР были получены приложением электрического поля к планарно-ориентированным холестерическим слоям (рис. 6).

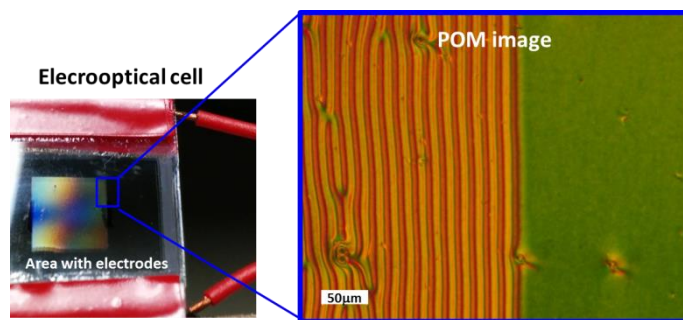


Рис. 6. Фотография электрооптической ячейки наполненной полимерной холестерической смесью с электроиндуцированной ДР (слева) и поляризационно-микроскопическое изображение ДР (справа)

Снижение закручивающей способности допанта при УФ-облучении смеси позволяет регулировать шаг холестерической спирали. В свою очередь, фотоконтроль шага спирали приводит к изменению параметров электроиндуцированных ДР, их периода и типа. В силу полимерной природы используемого материала электроиндуцированные решетки легко стабилизировать быстрым охлаждением образцов ниже температуры стеклования T_g и таким образом получить образец с «замороженной» фиксированной структурой (рис. 5). Отжиг при высоких температурах приводит к релаксации структуры ДР обратно к планарной. В исследованном полимерном материале реализованы все известные типы холестерических решеток: в частности, направление ДР может совпадать или быть перпендикулярным направлению натирания ориентирующего покрытия ячеек.

Было обнаружено, что свет с поляризацией, параллельной линиям ДР дифрагирует эффективнее, чем свет с перпендикулярной поляризацией, т.е. ДР являются поляризационно-чувствительными. Показано, что дифракционная эффективность определяется типом решетки и амплитудой приложенного электрического поля и может достигать ~80 %.

Важным преимуществом данных систем является то, что периодом ДР можно управлять с помощью УФ-облучения. Кроме того, была продемонстрирована возможность создания двумерных решеток (рис. 7). Таким образом, описанные полимерные системы и предложенный подход позволяют легко изготавливать разнообразные ДР с фоторегулируемыми параметрами.

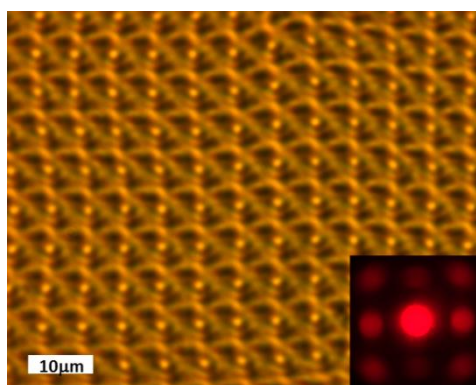


Рис. 7. Поляризационно-микроскопическое изображение двумерной ДР (на вставке картина дифракции HeNe лазера)

3. Фотозапись ДР за счёт раскрутки холестерической спирали

Использование хирально-фотохромных допантов для индуцирования холестерической фазы в ЖК полимерах позволяет использовать раскрутку холестерической спирали, сопровождающуюся сдвигом пика селективного отражения света, для записи поляризационно-чувствительных ДР без участия электрического поля.

В работе [7] для создания стабильных поляризационно-селективных решеток путем фоторегулирования шага спирали была приготовлена холестерическая смесь на основе нематического гребнеобразного ЖК полимера, допированного хирально-фотохромным соединением. E-Z фотоизомеризация молекул допанта приводит к снижению их закручивающей способности, раскрутке холестерической спирали, и, как следствие, сдвигу пика селективного отражения в длинноволновую область спектра.

Это позволило записать УФ-облучением с использованием масок (рис. 8а) поляризационные ДР, которые в значительной степени (почти 100%) избирательны к направлению круговой поляризации света (рис. 8б).

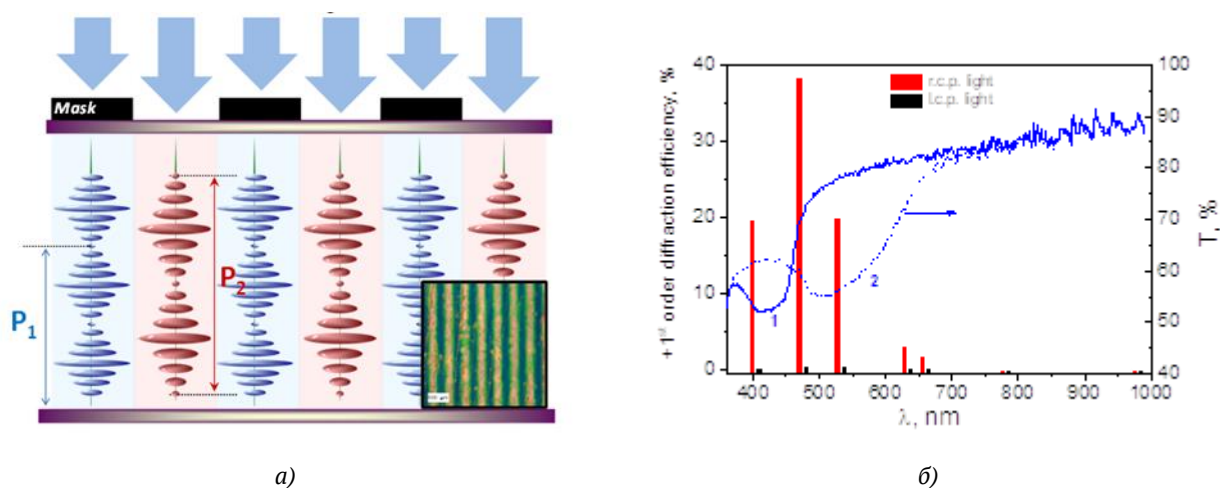


Рис. 8. (а) Схема записи ДР на плёнке фотохромной холестерической полимерной смеси под действием УФ облучения через маску; на вставке поляризационно-микроскопическое изображение текстуры сформированной ДР; P_1 и P_2 – шаг спирали холестерика до и после облучения. (б) Спектры пропускания T необлученной (1) и облученной (2) зон плёнки. Столбцы указывают соответствующую дифракционную эффективность для право- и левоциркулярно-поляризованного света (r.c.p. и l.c.p., соответственно).

Изученные полимерные плёнки образуют закрученную вправо спиральную структуру и, соответственно, в режиме пропускания ДР демонстрируют дифракцию только для правоциркулярно-поляризованного света. Полученные системы и предложенный подход получения ДР открывают интересные возможности для дальнейшей разработки материалов со стабильными ДР, работающими во всем видимом диапазоне спектра. Как положением, так и шириной спектрального диапазона эффективной дифракции можно легко управлять с помощью УФ-облучения и варьируемой концентрацией хирально-фотохромного допанта.

4. Фото- и электроактивные ДР полученные на основе нематических систем «темплатным» методом

Новым перспективным подходом к созданию фото- и электроуправляемых ДР на основе ЖК систем является использование так называемого «темплатного» метода. Этот метод включает в себя несколько стадий. Первый этап – фотополимеризация мезогенных моно- и диакрилатов введённых в низкомолекулярную ЖК-смесь в концентрации 10-30 вес%. Затем все низкомолекулярные компоненты удаляются растворением, а полученная пористая ЖК матрица перезаполняется фотохромной ЖК смесью. Данный способ получения частично сшитых ЖК композитов даёт важное преимущество, связанное с тем, что позволяет избежать конкуренции двух фотопроецесса – фотополимеризации и фотоизомеризации фотохромных компонентов композитов, как это было бы в случае обычного, одностадийного способа получения. Дело в том, что используемое для фотополимеризации УФ облучение чаще всего вызывает фотопроецессы в фотохромных молекулах, разрушая мезофазу. С другой стороны, доминирующее поглощение фотохромных молекул в УФ области значительно уменьшает скорость или делает невозможной реакцию полимеризации.

«Темплатный» метод активно используется разными научными группами, и в нашей недавней работе был использован для создания нового типа фото- и электроуправляемых ДР на основе ЖК систем [8]. Для этого в нематических ЖК смесях с $\Delta\epsilon < 0$ полимеризацией моно- и диакрилатов осуществлена фиксация периодических диссипативных структур, полученных с помощью низкочастотного переменного электрического поля (50 Гц). Электрогидродинамическая (ЭГД) неустойчивость и конвекционное течение приводят к формированию двумерных ДР, которые затем фиксируются полимеризацией моно- и диакрилатов, входящих в состав нематической смеси (рис. 9).

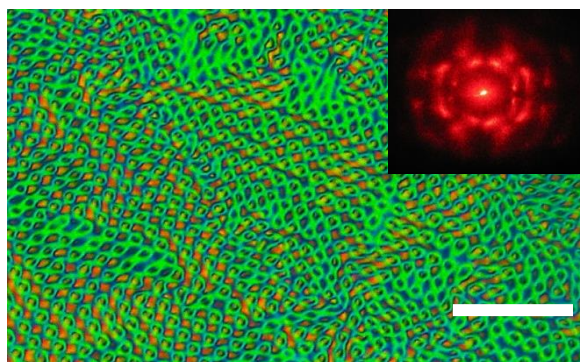


Рис. 9. Поляризационно-оптическая текстура ДР индуцированная ЭГД-эффектом в нематической ЖК смеси после фотополимеризации. Шкала 50 мкм. На вставке – картина дифракции HeNe лазера на данной структуре.

После растворения и удаления незаполимеризованных низкомолекулярных компонентов полученные пористые нематические сетки с фиксированными ДР заполняли нематической фотохромной азобензол-содержащей смесью. УФ-облучение вызывает E-Z-изомеризацию азобензол-содержащих молекул вызывая уменьшение двулучепреломления и,

следовательно, снижение дифракционной эффективности решетки. Этот эффект связан с образованием низкоанизотропных Z-изомеров, нарушающих ЖК-упорядочение. Этот эффект обратим и воздействие видимого света восстанавливает высокую концентрацию E-изомеров и значительно увеличивает эффективность дифракции. Аналогичное снижение дифракционной эффективности ДР наблюдается при воздействии высокочастотного переменного электрического поля (1 кГц), вызывающего ориентацию ЖК молекул вдоль его направления. Полученные фото- и электроуправляемые ДР представляют собой новый класс перспективных материалов для применения в фотонике и оптоэлектронике.

Заключение

В работе продемонстрированы различные подходы к формированию фото- и электропереключаемых одно- и двумерных периодических структур на основе ЖК систем. Сочетание ЖК упорядочения с легкостью управления молекулярным порядком и ориентацией делает полученные материалы и разработанные методы перспективными для создания дифракционных элементов для оптики и фотоники.

Благодарность

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду (проект № 22-13-00055) за финансовую поддержку.

Список источников

- [1] **Ryabchun, A.** Cholesteric Liquid Crystal Materials for Tunable Diffractive Optics / A. Ryabchun, A. Bobrovsky // *Adv. Opt. Mater.* – 2018. – Vol. 6. - № 15. – 1800335. - DOI:10.1002/adom.201800335.
- [2] **Gao, K.** High-efficiency large-angle Pancharatnam phase deflector based on dual-twist design / K. Gao, C. McGinty, H. Payson, S. Berry, J. Vornehm, V. Finnemeyer, B. Roberts and P. Bos, // *Opt. Expr.* – 2017. – Vol. – 25. – P. 6283–6293. DOI: [10.1364/OE.25.006283](https://doi.org/10.1364/OE.25.006283).
- [3] **Lee, Y. H.** Optical properties of reflective liquid crystal polarization volume gratings / Y. H. Lee, Z. He and S. T. Wu, *J. Opt. Soc. Am. B.* – 2019. – Vol. 36. – P. D9–D12. DOI: [10.1364/JOSAB.36.0000D9](https://doi.org/10.1364/JOSAB.36.0000D9)
- [4] **Honma, M.** Liquid-Crystal Fresnel Zone Plate Fabricated by Microrubbing / M. Honma, Toshiaki Nose // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2005. – Vol. – 44. – P. 287. DOI:10.1143/JJAP.44.287.
- [5] **Ryabchun, A.** / Electroinduced Diffraction Gratings in Cholesteric Polymer with Phototunable Helix Pitch / A. Ryabchun, A. Bobrovsky, J. Stumpe, V. Shibaev, *Adv. Optical Mater.* – 2015. – Vol. – 3. – P. 1462–1469. DOI: 10.1002/adom.201500293.
- [6] **Ryabchun, A.** Rotatable Diffraction Gratings Based on Cholesteric Liquid Crystals with Phototunable Helix Pitch / A. Ryabchun, A. Bobrovsky, J. Stumpe, V. Shibaev // *Adv. Optical Mater.* – 2015. – Vol. – 3. – P. 1273–1279, DOI:10.1002/adom.201500159.
- [7] **Ryabchun, A.** Stable Selective Gratings in LC Polymer by Photoinduced Helix Pitch Modulation / A. Ryabchun, A. Bobrovsky, Y. Gritsai, O. Sakhno, V. Shibaev, J. Stumpe // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2015. – Vol. – 7. – P. 2554–2560, DOI:10.1021/am507499p
- [8] **Bobrovsky, A.** Photo- and electro-controllable 2D diffraction gratings prepared using electrohydrodynamic instability in nematic polymerizable mixture / A. Bobrovsky, V. Shibaev, B. Ostrovskii, M. Cigl, V. Hamplová, Alexej Bubnov // *J. Mater. Chem.*, in press.

- [9] **Eelkema, R.** Rotational reorganization of doped cholesteric liquid crystalline films / R. Eelkema, M. Pollard, N. Katsonis, J. Vicario, D. Broer, B. Feringa // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – Vol. – 128. - P. 14397. DOI:10.1021/ja065334o.

Photo- and electro-controlled diffractive optical elements based on liquid crystals

A.Yu. Bobrovsky, V.P. Shibaev

Faculty of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

One of the promising approaches to the creation of diffractive optical elements is the use of low molecular mass and polymer liquid crystal composites. These materials combine the optical properties of liquid crystals with the ability to fine-tune their properties by external influences such as an electric field and light, resulting in the formation of periodic diffractive structures. In this article, a brief mini-review of some principles for creating these periodic structures based on liquid crystalline low-molecular-mass and polymeric systems is presented, with a description of the main characteristics and advantages of the obtained materials.

Keywords: Liquid crystals, Liquid crystal polymers, Electro-optics Diffractive optical elements, Holography, Photochromism.