

УДК 532.783; 535.21

СВЕТОИНДУЦИРОВАННАЯ ПАМЯТЬ В НЕМАТИЧЕСКОМ ЖИДКОМ КРИСТАЛЛЕ, ЛЕГИРОВАННОМ КРАСИТЕЛЕМ

М. И. Барник¹, А. С. Золотко², В. Ф. Китаева

Обнаружен и исследован эффект ориентационной памяти в гомеотропно ориентированном нематическом жидком кристалле (НЖК), содержащем небольшую примесь поглощающего свет красителя. С помощью абберационного самовоздействия светового пучка и микроскопических наблюдений установлено, что переориентация директора в легированном НЖК может продолжаться и после прекращения облучения кристалла (эффект самоорганизации). Рассмотрены возможные механизмы наблюдавшихся эффектов.

Введение. Весьма небольшие добавки поглощающих свет молекул существенно изменяют оптические свойства жидкокристаллических (ЖК) фаз. Так, например, легирование ЖК конформационно активными азосоединениями приводит к таким светоиндуцированным эффектам, как изменение шага холестерической спирали [1], трансформация холестерических [2] и смектических [3, 4] текстур, изменение сегнетоэлектрических свойств ЖК [5], обратимая запись поляризационных голограмм [6] и знакопеременная ориентационная нелинейность [7] в нематиках.

К числу эффектов, представляющих наибольший практический интерес, относится ориентационная память (светоиндуцированная переориентация молекул жидкого кристалла под действием поляризованного света, сохраняющаяся в НЖК и после прекращения его облучения). Впервые она наблюдалась в нематических жидких кристаллах

¹Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, 117333, Москва, Россия.

²e-mail: zolotko@sci.lebedev.ru

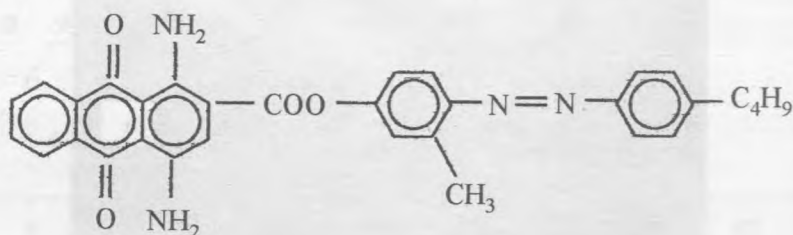
планарной ориентации, легированных азосоединениями [8 – 13].

В работе [3] эффект ориентационной памяти удалось наблюдать в смектической фазе гомеотропно ориентированного ЖК ОЦБФ, легированного азосоединением "метиловый красный". Под действием линейно поляризованного света ($\lambda = 647 \text{ нм}$) гомеотропная текстура ОЦБФ переходила в устойчивую (эффект памяти) конфокальную текстуру с преимущественной ориентацией доменов перпендикулярно электрическому полю световой волны.

В настоящей работе сообщается о наблюдении ориентационного эффекта памяти в нематической фазе жидкого кристалла гомеотропной ориентации.

Условия эксперимента и экспериментальные результаты. Исследования проводились с тремя образцами ЖКМ-1277 толщиной $L_1 = 57 \text{ мкм}$ и $L_{2,3} = 25 \text{ мкм}$, легированными малыми добавками красителя КД-10 (с концентрациями $c_1 = 0.05\%$, $c_2 = 1\%$ и $c_3 = 0.02\%$ по весу), и образцом ЖКМ-1282 толщиной 100 мкм , легированным 0.05% КД-10 (жидкокристаллические материалы и краситель производства НИОПИК, Россия). Нематические матрицы ЖКМ-1277 и ЖКМ-1282 представляют собой многокомпонентные смеси, основу которых составляют бифенилы и сложные эфиры.

Структурная формула красителя КД-10 имеет вид



Особенностью красителя является то, что он одновременно содержит азо- и антрахиноновый фрагменты. Спектры поглощения КД-10 в нематической матрице и в хлороформе приведены в [14, 15]. В видимом диапазоне спектра краситель КД-10 обладает широкой полосой поглощения с максимумом при $\lambda_{max} = 650 \text{ нм}$, обусловленной антрахиноновым фрагментом.

Внутренние стеклянные стенки кювет были покрыты прозрачным проводящим слоем SnO_2 , что позволяло прикладывать к кристаллу электрическое поле, направление которого совпадало с направлением директора. Гомеотропная ориентация образцов достигалась с помощью ориетанта стеарилхлорид хрома.

Линейно поляризованный пучок света от аргонового лазера фокусировался в кристалл. За кристаллом на пути светового пучка помещался экран, на котором наблюдались изменения, происходящие со световым пучком – абберационная картина его самовоздействия. Число наблюдавшихся абберационных колец пропорционально углу поворота директора [16]. Изменения, произошедшие с кристаллом, изучались с помощью поляризационного микроскопа.

Полученные результаты сводятся к следующему:

1. Под действием света возникают искажения поля директора, запоминаемые кристаллом. Под микроскопом (рис. 1) при этом наблюдаются два частично переналоженных пятна (от каждой из двух внутренних стенок кюветы с НЖК), центры которых сдвинуты относительно друг друга на расстояние $l = Ltg\gamma$, где L – толщина кристалла, γ – угол преломления в кристалле необыкновенной световой волны (e -волны), падающей на кристалл.

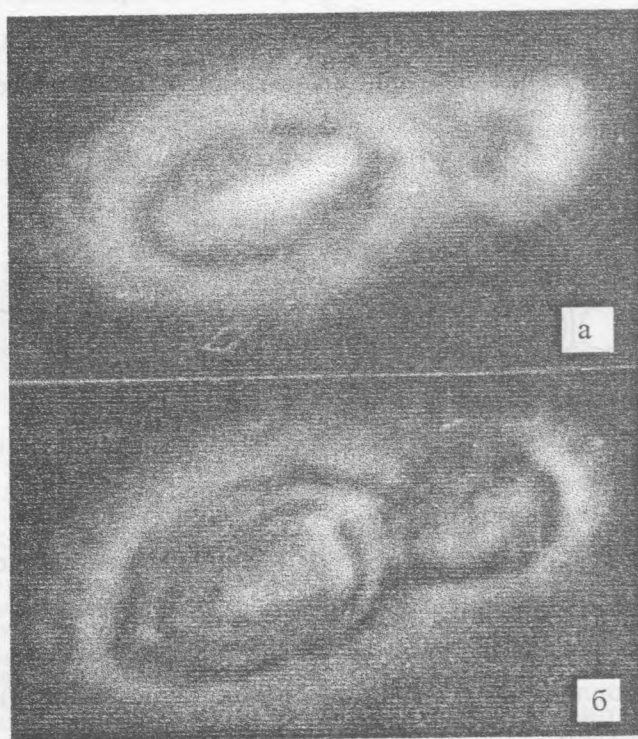


Рис. 1. Память в ЖКМ-1277 + 0.05% КД-10 ($\lambda = 458$ нм, $P = 12$ мВт, $\alpha = 25^\circ$, $T_{обл} \sim 40$ мин) через (а) 4 часа и (б) 16 дней после облучения.

2. Искажения поля директора запоминаются кристаллами надолго (пятна, наблю-

даемые в микроскоп, сохраняются годами), хотя вид их за длительное время может и измениться (см. рис. 1). Было замечено, что это изменение зависит от места в кристалле, близости других пятен и разного рода дефектов, которые всегда могут быть в кристалле.

3. Вызванная световым пучком переориентация директора сопровождается абберационной самодефокусировкой светового пучка. Максимальное число абберационных колец дефокусировки $N_{max} = 6 - 8$. Знак самовоздействия в настоящей работе определялся с помощью методики, описанной в [17].

4. Число наблюдаемых колец дефокусировки тем меньше, чем больший угол составляет вектор поляризации светового пучка с плоскостью падения. Вектор поляризации колец самодефокусировки всегда лежит в плоскости падения светового пучка на кристалл.

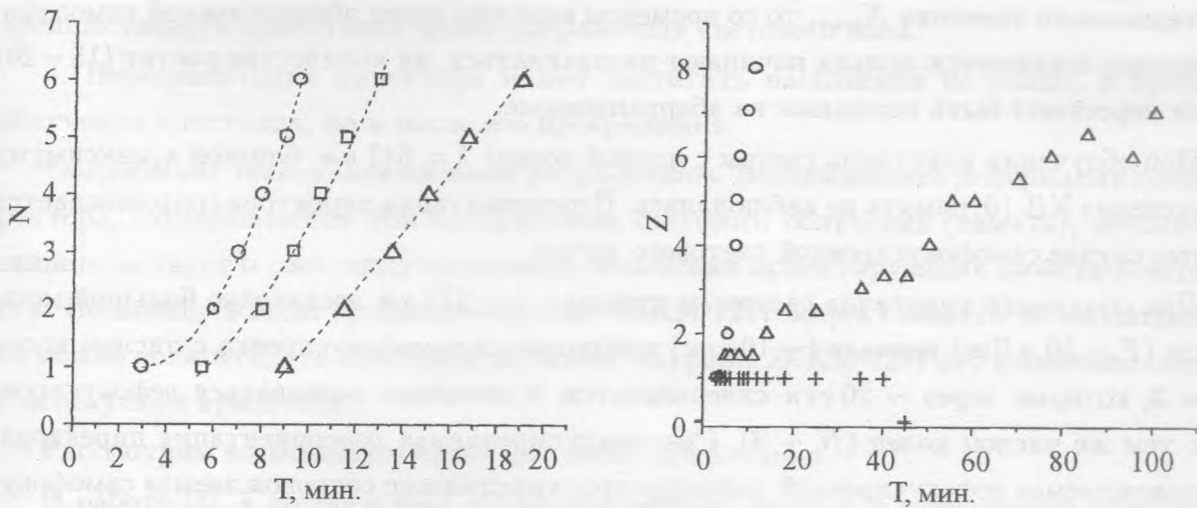


Рис. 2. Зависимость числа колец N самодефокусировки от времени облучения T при разных значениях мощности P светового пучка для ЖКМ-1277 + 0.05% КД-10 ($\lambda = 458$ нм, $\alpha = 52^\circ$, (Δ) $P = 2$ мВт, (\square) $P = 4$ мВт, (\circ) $P = 8$ мВт).

Рис. 3. Зависимость числа колец N самодефокусировки от времени облучения T для ЖКМ-1277 + 0.05% КД-10 ($\lambda = 458$ нм, $\alpha = 58^\circ$, $P = 7$ мВт). (\circ) - непрерывное освещение кристалла, (Δ) луч перекрыт при $N=1.5$ ($T = 5$ мин), (+) луч перекрыт при $N=1$ ($T = 3$ мин).

5. Времена формирования картины колец абберационной самодефокусировки – минуты и десятки минут в зависимости от мощности светового пучка P (рис. 2).

6. Возникновение светоиндуцированной переориентации директора с эффектом памяти зависит от длины волны светового излучения и концентрации красителя.

Эффект памяти и сопровождающая его самодефокусировка наблюдались при облучении образцов светом с длинами волн $\lambda = 458 \text{ нм}$ и $\lambda = 515 \text{ нм}$, далекими от максимума поглощения красителя КД-10. Память не наблюдается при коротких временах облучения кристалла, когда число наблюдаемых на экране колец самодефокусировки $N < 1.5$.

Если перекрыть луч при $N > 1.5$, то со временем N обязательно достигнет величины N_{max} , в чем легко убедиться, осветив кристалл пробным лучом малой интенсивности. Это свидетельствует о том, что процесс переориентации директора продолжается и после перекрытия луча, если директор к моменту перекрытия луча успел заметно отклониться от первоначальной гомеотропной ориентации. Время переориентации, однако, в этом случае существенно увеличивается. Это иллюстрирует рис. 3.

Если продолжать освещение кристалла после того, когда число колец достигнет максимального значения N_{max} , то со временем картина колец абберационной самодефокусировки искажается: кольца начинают раздваиваться, их количество растет (15 – 20) и они перестают быть похожими на абберационные.

При облучении кристалла светом с длиной волны $\lambda = 647 \text{ нм}$, близкой к максимуму поглощения КД-10, память не наблюдалась. Переориентация директора сопровождается в этом случае самофокусировкой светового пучка.

При облучении кристалла световым пучком с $\lambda = 515 \text{ нм}$ достаточно большой мощности ($P \sim 50 \text{ мВт}$) вначале ($\sim 10 \text{ сек}$) наблюдается самофокусировка с числом колец $N = 3$, которые через $\sim 20 \text{ сек}$ схлопываются, и начинает развиваться дефокусировка с тем же числом колец ($N \sim 3$). Светоиндуцированная переориентация директора, сопровождаемая дефокусировкой, запоминается кристаллом; сопровождаемая самофокусировкой, как и при $\lambda = 647 \text{ нм}$, кристаллом не запоминается.

Память наблюдалась в образцах с концентрацией $c_1 = 0.05\%$ и $c_2 = 1\%$, и не наблюдалась в образце с $c_3 = 0.02\%$ КД-10, а также в нелегированном образце ЖКМ-1277. В нелегированном образце ЖКМ-1282 эффект памяти наблюдался. При этом время формирования колец абберационной самодефокусировки для c_2 существенно больше, чем для образца с c_1 : шесть абберационных колец формируются для образца с $c_1 = 0.05\%$ за время $T_1 \sim 10 \text{ мин}$, для образца с $c_2 = 1\%$ КД-10 – за время $T_2 \simeq 20 \text{ мин}$.

7. Внешним электрическим полем U можно "убрать" абберационную картину на экране и очень сильно ослабить пятна, наблюдаемые в микроскоп (от них остается слабый небольших размеров след). После снятия поля и картина на экране и пятна на

стенках кюветы полностью восстанавливаются.

При освещении НЖК в присутствии достаточно сильного электрического поля $U = 20 В$ абберрационная картина не формируется. Однако, если после ~ 10 мин облучения пучком с мощностью $P = 10 мВт$ уменьшить поле U до нуля, то в течение $\sim 2 - 3$ сек возникает абберрационная картина с числом колец $N = 6$.

Подведем итог:

1. НЖК, легированные красителем КД-10, имеющим наряду с азомостиком антрахиноновый фрагмент, обладают устойчивой памятью – искажения поля директора, вызванные действием светового поля, надолго запоминаются кристаллом.

2. Запоминаемые искажения поля директора обязательно сопровождаются самодефокусировкой светового пучка, что указывает на ориентацию директора перпендикулярно направлению светового поля.

3. Переориентации директора перпендикулярно направлению светового поля может предшествовать ориентация вдоль направления светового поля.

4. Переориентация директора может достигать насыщения не только в процессе облучения кристалла, но и после его прекращения.

Обсуждение экспериментальных результатов. Возникновение деформации поля директора, сохраняющейся при прекращении светового облучения (память), несомненно свидетельствует о светоиндуцированном изменении ориентирующих свойств поверхности. Поскольку в нелегированном образце ЖКМ-1277 эффект памяти не наблюдается, то можно полагать, что для НЖК на основе матрицы ЖКМ-1277 это изменение связано с молекулами красителя.

Рассмотрим возможные механизмы такой ориентации.

В работе [3], в которой был обнаружен эффект памяти в гомеотропно ориентированном смектическом ЖК ОЦБФ, легированном азокрасителем "метилловый красный", переориентация молекул красителя перпендикулярно световому полю связывалась с их конформационной активностью. При облучении происходят конформационные изменения молекул азосоединения – переход из невозбужденного транс-состояния в возбужденное цис-состояние, а затем релаксация. В процессе конформационной перестройки молекул азосоединения происходит их поворот [18, 19], вызывающий, в свою очередь, поворот молекул матрицы. Измененная светом ориентация молекул хорошо закрепляется на стенках кюветы. (Об этом свидетельствует сохранение измененной светом ориентации даже после нагрева кристалла до изотропной фазы.)

Однако, в настоящей работе эффект памяти наблюдался и в нематической матрице

ЖКМ-1282, не содержащей азосоединений. Поэтому объяснение памяти с помощью цис-транс изомеризации не является достаточным. Чтобы понять результаты эксперимента, обратимся к работе [20], в которой предложен новый механизм светоиндуцированного поворота НЖК. Согласно [20] при возбуждении светом молекул красителя происходит изменение межмолекулярных (ван-дер-ваальсовых) сил, которое приводит к возникновению вращающего момента. Этот момент приводит к одновременному повороту молекул красителя и матрицы, а его направление зависит от характера изменения межмолекулярных сил и свойств ориентационной корреляционной функции, т.е. может быть как положительным, так и отрицательным.

Следует обратить особое внимание на то, что переориентация директора может эффективно развиваться и в течение длительного времени после прекращения облучения, хотя и происходит при этом значительно медленнее. Такой эффект самоорганизации в отсутствие светового воздействия может осуществляться только за счет межмолекулярных сил, стремящихся выстроить молекулы в одном направлении.

В заключение обратимся к абберационной картине дефокусировки. При колоколообразном профиле светоиндуцированного показателя преломления число абберационных колец N простым образом связано с нелинейным набегом фазы ΔS_{NL} на оси светового пучка [16]:

$$N = \frac{\Delta S_{NL}}{2\pi}. \quad (1)$$

Максимально возможный нелинейный набег фазы ΔS_{NL} (директор перпендикулярен направлению светового поля), очевидно, равен

$$\Delta S_{NL}^{max} = \frac{2\pi L}{\lambda \cos \gamma} \left(\frac{\sqrt{\epsilon_{\perp} \epsilon_{\parallel}}}{\sqrt{\epsilon_{\perp} \sin^2 \gamma + \epsilon_{\parallel} \cos^2 \gamma}} - \sqrt{\epsilon_{\perp}} \right), \quad (2)$$

где ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} – продольная и поперечная диэлектрические проницаемости на световой частоте. Подставляя в (1) и (2) характерные для нематических смесей значения [17] $\sqrt{\epsilon_{\perp}} = 1.5$ и $\sqrt{\epsilon_{\parallel}} = 1.7$ для $\gamma = 32^\circ$ (это значение угла преломления γ соответствует углу падения $\alpha = 52^\circ$), $\lambda = 458 \text{ нм}$ и $L = 57 \text{ мкм}$, получаем $N = 7$, что близко к экспериментальному значению $N_{max} = 6$ (рис. 2).

Искажение абберационной картины самодефокусировки, наблюдаемое при больших временах облучения, когда $N = N_{max}$, скорее всего, связано с тем, что угол между директором и волновым вектором светового пучка при продолжающемся облучении начинает превышать 90° . При этом профиль светоиндуцированного показателя преломления перестает быть колоколообразным, что и приводит к трансформации вида светового поля

в дальней зоне дифракции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант N 98-03-32226), Межотраслевой научно-технической программы "Оптика. Лазерная физика" и Физического учебно-научного центра "Фундаментальная оптика и спектроскопия".

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Sackmann E. J. Am. Chem. Soc., **93**, 7088 (1971).
- [2] Kitaeva V. F. and Zolot'ko A. S. Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. - Sec. B: Nonlinear optics, **2**, 261 (1992).
- [3] Золотько А. С., Китаева В. Ф. Письма в ЖЭТФ, **59**, 34 (1994).
- [4] Folks W. R., Reznikov Yu. A., Yarmolenko S. N. and Lavrentovich O. D. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **292**, 183 (1997).
- [5] Blinov L. M., Kozlovsky M. V., Nakayama K. et al. Jpn. J. Appl. Phys., **35**, 5415 (1996).
- [6] Chen A. G. and Brady D. J. Optics Lett., **17**, 441 (1992).
- [7] Барник М. И., Золотько А. С., Румянцев В. Г., Терсков Д. Б. Кристаллография, **40**, 746 (1995).
- [8] Sun S. T., Gibbons W. M., and Shannon P. J. Liquid Crystals, **12**, 869 (1992).
- [9] Gibbons W. M., Shannon P. J., and Sun S. T. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **251**, 191 (1994).
- [10] Marusii T., Reznikov Yu., Voloshchenko D. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **251**, 209 (1994).
- [11] Voloshchenko D., Khyzhnyak A., Reznikov Yu., and Reshetnyak V. Jpn. J. Appl. Phys., **34**, 566 (1995).
- [12] Slussarenko S., Francescangeli O., Simoni F., and Reznikov Yu. Appl. Phys. Lett., **71**, 3613 (1997).
- [13] Francescangeli O., Slussarenko S., Simoni F. et al. Phys. Rev. Lett., **82**, 1855 (1999).
- [14] Blinov L. M., Barnik M. I., Mazzula A., and Umeton C. Mol. Materials, **5**, 237 (1995).
- [15] Blinov L. M., Kozlovsky M. V., Ozaki M., and Yoshino K. Mol. Materials, **6**, 235 (1996).

- [16] Золотько А. С., Китаева В. Ф., Соболев Н. Н., Сухоруков А. П. ЖЭТФ, **81**, 933 (1981).
- [17] Kitaeva V. F., Zolot'ko A. S., Varnik M. I. Mol. Materials, **12**, 271 (2000).
- [18] Макушенко А. М., Непорент Б. С., Столбова О. В. Оптика и спектроскопия, **27**, 557 (1971).
- [19] Макушенко А. М., Непорент Б. С., Столбова О. В. Оптика и спектроскопия, **31**, 741 (1971).
- [20] Золотько А. С. Письма в ЖЭТФ, **68**, 410 (1998).

Поступила в редакцию 25 декабря 2000 г.