

**СВЕТОИНДУЦИРОВАННАЯ ОРИЕНТАЦИЯ МОЛЕКУЛ
НЕМАТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА
С ПРИМЕСЬЮ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ
С РАЗЛИЧНЫМ ПРОСТРАНСТВЕННЫМ
РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ХРОМОФОРОВ**

И. А. Будаговский¹, А. С. Золотко¹, Т. Е. Ковальская¹, М. П. Смаев¹,
С. А. Швецов^{1,2}, Н. И. Бойко³, М. А. Бугаков³, М. И. Барник⁴

Экспериментально исследовано ориентирующее воздействие света на нематические жидкие кристаллы (НЖК) с примесью гребнеобразных полимеров с различным пространственным распределением боковых поглощающих азобензольных фрагментов – гомополимера (содержащего только азофрагменты), блочно-сополимера (содержащего дополнительно блок непоглощающих фрагментов) и статистического сополимера (содержащего случайным образом расположенные поглощающие и непоглощающие фрагменты). Для блочно-сополимера порог светоиндуцированного перехода Фредерикса в два раза меньше, чем для гомополимера. Для НЖК с примесью статистического сополимера наблюдался ориентационный переход первого рода с чрезвычайно широкой областью оптической бистабильности.

Ключевые слова: нематические жидкие кристаллы, светоиндуцированный переход Фредерикса, оптическая нелинейность, гребнеобразные полимеры.

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: zolotko@lebedev.ru.

² Московский физико-технический институт, 141700 Россия, Московская область, Долгопрудный, Институтский пер., 9.

³ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119991 Россия, Москва, Ленинские горы, 1.

⁴ Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, 119333 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 59.

Введение. Нематические жидкие кристаллы (НЖК) являются ориентационно упорядоченными системами с высокой восприимчивостью к воздействию внешних полей – электрических, магнитных и световых. Светоиндуцированный поворот директора прозрачных НЖК изменяет показатель преломления жидкого кристалла, позволяя получать в образцах ЖК оптические нелинейности, на 9 порядков превышающие керровские нелинейности изотропных жидкостей [1]. Используя такие нелинейности, можно наблюдать и исследовать разнообразные нелинейно-оптические эффекты (самофокусировку, многоволновое смещение, обращение волнового фронта, формирование и взаимодействие оптических солитонов, оптические бистабильности и т.д.) при весьма малых значениях плотности мощности световой волны [2, 3].

Поглощающие добавки, введённые в объём нематической матрицы, существенно увеличивают ориентационную нелинейность прозрачных НЖК (переориентация директора в этом случае происходит в результате изменения межмолекулярных сил при поглощении световых квантов) [4, 5]. При этом эффективность ориентирующего воздействия света зависит от химического состава и архитектуры добавки. Так, в [5, 6] было установлено, что ориентационная нелинейность, индуцированная в нематической матрице гребнеобразными полимерами и дендримерами, содержащими азобензольные хромофоры, отличается по величине и знаку от нелинейности, индуцированной низкомолекулярными красителями, аналогичными по строению хромофорам указанных высокомолекулярных соединений. Нелинейность НЖК с примесью гребнеобразных гомополимеров [7] и карбосилановых содендримеров [8] возрастает пропорционально молекулярному весу примеси (числу хромофоров).

Ориентационная оптическая нелинейность НЖК с примесью высокомолекулярных соединений может также зависеть от пространственного распределения хромофоров в макромолекуле. Это следует из того обстоятельства, что такое распределение влияет на взаимодействие хромофоров и их окружения.

В данной работе проводится сравнительное исследование нелинейно-оптического отклика, индуцированного в нематической матрице гребнеобразными гомополимером, блок-сополимером и статистическим сополимером.

Экспериментальные образцы и методика эксперимента. Гомополимер (РН, рис. 1(a)) содержит 20 поглощающих свет боковых азобензольных фрагментов; блочный сополимер (РВ, рис. 1(b)) содержит два блока по 10 поглощающих фрагментов, разделенных блоком из 80 непоглощающих фрагментов; статистический сополимер (РС, рис. 1(c)) содержит 7 поглощающих и 30 непоглощающих фрагментов. В качестве немати-

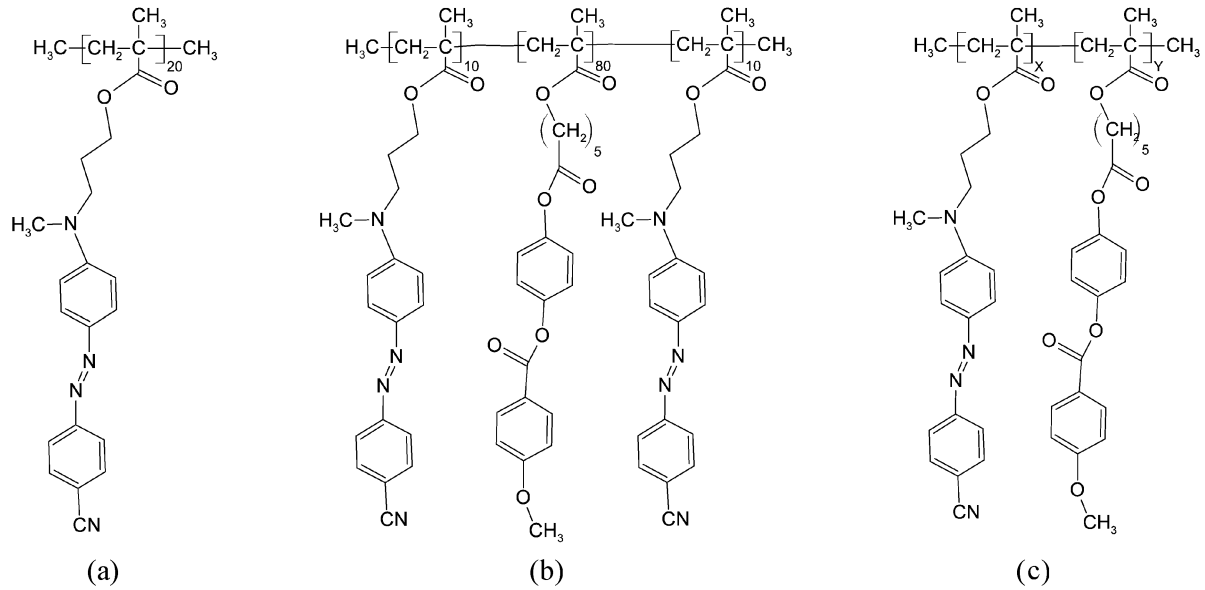


Рис. 1: Структурные формулы азобензольных гребнеобразных полимеров с различным распределением боковых фрагментов: (a) гомополимер PH, (b) блочный полимер PB, (c) статистический полимер PS (азобензольные и непоглощающие фрагменты распределены случайным образом, $X = 7$, $Y = 30$).

ческой матрицы использовался жидкокристаллический материал ЖКМ-1277, обладающий нематической фазой в широком температурном интервале от -20°C до $+60^{\circ}\text{C}$. Концентрации добавок в нематической матрице составляли ~ 0.017 , 0.155 и 0.115% (по весу) для гомополимера, статистического сополимера и блок-сополимера, соответственно. Коэффициенты поглощения для необыкновенной и обыкновенной волн для этих добавок равны $\alpha_{\parallel} = 39, 63, 48 \text{ см}^{-1}$ и $\alpha_{\perp} = 14, 19, 16 \text{ см}^{-1}$. Толщина всех образцов составляла $L = 100 \mu\text{m}$.

Источником излучения являлся твердотельный лазер LCS-DTL-364 (Laser Export, Россия) с длиной волны $\lambda = 473 \text{ нм}$. Линейно-поляризованный световой пучок фокусировался линзой ($f = 18 \text{ см}$) в жидкокристаллическую ячейку. Угол α падения света на кристалл мог изменяться вращением кюветы с НЖК вокруг вертикальной оси; при этом волновой вектор пучка и невозмущенный директор \mathbf{n}_0 располагались в горизонтальной плоскости. Угол φ между плоскостью поляризации света и горизонтальной плоскостью изменялся с помощью двойного ромба Френеля.

Поворот директора НЖК в поле светового пучка регистрировался по формированию абберационной картины, представляющей собой систему концентрических колец.

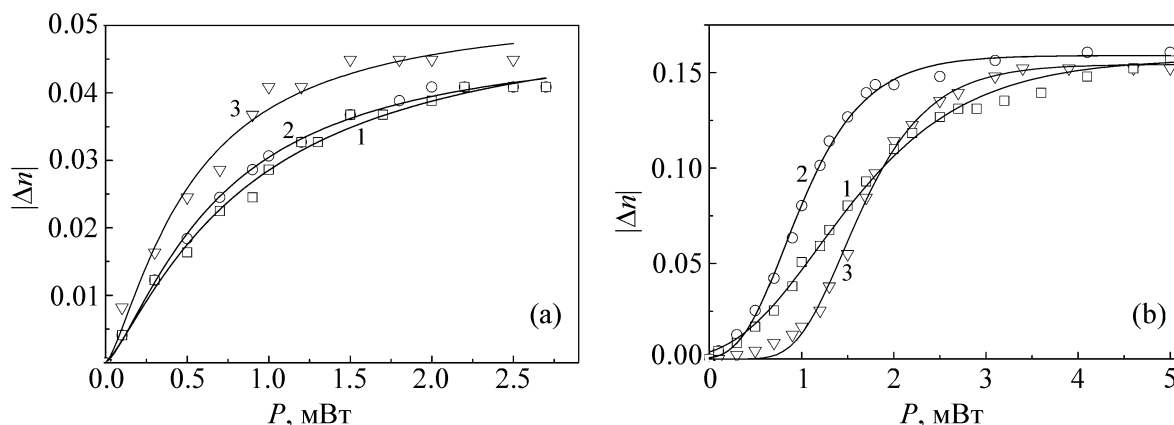


Рис. 2: Зависимости модуля светоиндуцированного показателя преломления $|\Delta n|$ от мощности P светового пучка ($\lambda = 473$ нм, p -поляризация) при наклонном падении ($\alpha = 50^\circ$) на (a) гомеотропные и (b) планарные образцы ЖКМ-1277 с добавками: (1) PH, (2) PB, (3) PS.

Число абберационных колец N связано с величиной светоиндуцированного изменения показателя преломления на оси пучка, усреднённого по толщине образца, с помощью соотношения

$$|\Delta n| = N \lambda \cos \beta / L, \quad (1)$$

где β – угол преломления света в жидкокристаллической ячейке. Характер перераспределения интенсивности картины при сдвиге ячейки относительно пучка позволяет определить направление поворота директора (знак ориентационной нелинейности).

Экспериментальные результаты. При падении светового пучка на гомеотропные (рис. 2(a)) и планарные (рис. 2(b) и 3) образцы всегда наблюдалась абберационная картина, соответствовавшая переориентации директора перпендикулярно световому полю (отрицательная нелинейность).

При наклонном падении светового пучка блочный полимер PB индуцирует в НЖК больший нелинейно-оптический отклик, чем гомополимер PH. Отклик, обусловленный присутствием статистического полимера PS, при больших углах ψ между световым полем \mathbf{E} и директором \mathbf{n} (гомеотропные кристаллы, рис. 2(a), кривая 3) максимален по сравнению с другими полимерами. При малых ψ (планарные кристаллы, рис. 2(б), кривая 3) он минимален.

При нормальном падении света на планарные НЖК (рис. 3) зависимости $|\Delta n|(P)$ имеют пороговый характер. В образце с блочным полимером (кривая 2) наблюдался

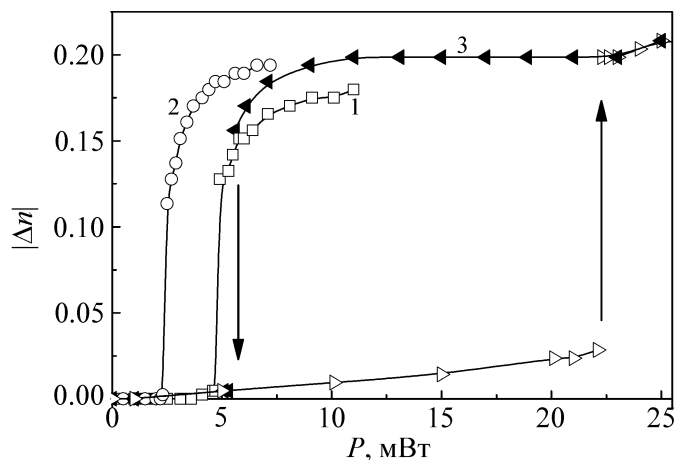


Рис. 3: Зависимости модуля светоиндуцированного показателя преломления $|\Delta n|$ от мощности P светового пучка ($\lambda = 473$ нм, p -поляризация) при нормальном падении на планарные образцы ЖКМ-1277 с добавками: (1) PH, (2) PB, (3) PS. Незаштрихованные символы соответствуют увеличению световой мощности P , заштрихованные – уменьшению P .

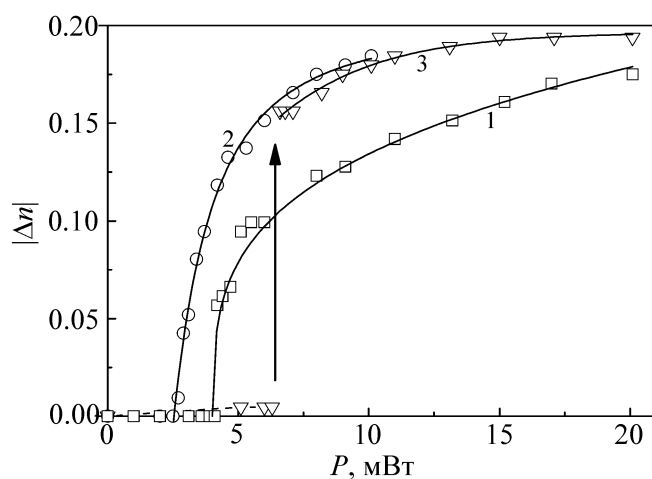


Рис. 4: Зависимости модуля светоиндуцированного показателя преломления $|\Delta n|$ от мощности P светового пучка ($\lambda = 473$ нм) при нормальном падении и повороте плоскости поляризации от направления p -поляризации на угол $\varphi = 40^\circ$ для планарных образцов ЖКМ-1277 с добавками: (1) PH, (2) PB, (3) PS.

самый низкий порог переориентации. Для статистического полимера (кривая 3) светоиндуцированный переход Фредерикса является ориентационным переходом первого рода. При увеличении мощности до значения $P_{th1} = 22.1$ мВт происходил скачкообразный переход НЖК в деформированное состояние. Обратный переход к однородному состоянию поля директора происходил при меньшей мощности $P_{th2} = 5.1$ мВт. В диапазоне мощностей $P_{th2} < P < P_{th1}$ наблюдается бистабильность поля директора. Относительная ширина области бистабильности $\Delta = (P_{th1} - P_{th2})/P_{th1} = 0.77$ чрезвычайно велика.

Зависимости модуля светоиндуцированного показателя преломления от мощности светового пучка P при повороте плоскости его поляризации на 40° представлены на рис. 4. Из рис. 4 видно, что в образцах с блочным сополимером РВ и гомополимером РН наблюдаются ориентационные переходы второго рода, а для НЖК с примесью статистического полимера РS ориентационный переход является фазовым переходом первого рода.

Обсуждение экспериментальных результатов. Прежде всего сравним нелинейно-оптический отклик НЖК с примесью гомополимера РН и блочного полимера РВ (содержащих одинаковое количество азобензольных хромофорных групп). Эффективность этого отклика для случая нормального падения света на НЖК можно характеризовать параметром $\eta' = (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})^{-1} P_{th}^{-1}$, пропорциональным отношению фактора усиления нелинейности η (отношение оптических моментов, действующих на директор НЖК с поглощающими примесями и на директор нелегированного НЖК) к усредненному поглощению $(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})/3$ [7]. Для гомополимера ($P_{th} = 4.7$ мВт) $\eta' = 0.32 \cdot 10^{-2}$ см/мВт; для блок-сополимера ($P_{th} = 2.3$ мВт) $\eta' = 0.54 \cdot 10^{-2}$ см/мВт.

Для рассматриваемого случая можно считать, что хромофоры полимеров находятся в одинаковом окружении. Поэтому большее значение нелинейности для блочного сополимера РВ может быть связано с замедлением вращательного движения хромофоров из-за большего молекулярного веса. Действительно, для возникновения оптического вращающего момента в поглощающих НЖК необходима асимметрия ориентационного распределения хромофоров (находящихся в возбужденном состоянии или в одном из конформационных состояний) относительно направления директора [5, 9, 10]. Эта асимметрия вызвана ориентационной селективностью возбуждения хромофоров поляризованным светом; степень асимметрии тем больше, чем медленнее вращательное движение хромофоров. Полученный результат аналогичен возрастанию нелинейно-оптического отклика, наблюдавшемуся при увеличении молекулярного веса гомополимеров [7].

Для статистического сополимера PS $\eta' = 0.45 \cdot 10^{-3}$ см/мВт, что на порядок меньше, чем у РН и РВ. Кроме того, для НЖК с примесью PS, как уже отмечалось выше, наблюдается ориентационный переход первого рода с чрезвычайно широкой областью бистабильности; ее относительная ширина $\Delta = 0.77$ существенно превышает максимальную ранее наблюдававшуюся величину $\Delta = 0.42$ [11, 12].

Согласно [11, 12], бистабильность поля директора связана с дополнительной обратной связью между поворотом директора и вращающим моментом. Такая обратная связь обусловлена изменением конформационного состава хромофоров при изменении угла ψ между световым полем \mathbf{E} и директором \mathbf{n} и характеризуется зависимостью фактора η усиления нелинейности от угла ψ . Зависимость $\eta(\psi)$, рассчитанная по ширине области бистабильности согласно формулам работы [12], имеет вид

$$\eta = -1 - 12.3 \sin^2 \psi. \quad (2)$$

Из (2) следует, что при изменении угла ψ от 0° до 90° фактор усиления изменяется в 13 раз.

В нашем эксперименте такая сильная зависимость $\eta(\psi)$ проявляется, помимо бистабильности директора, в пресечении кривых 1 и 3 на рис. 2(b), а также в трехкратном понижении порога светоиндуцированного перехода Фредерикса при повороте плоскости поляризации света (кривые 3 на рис. 3 и 4). Эти результаты подтверждают модель ориентационных переходов первого рода в НЖК, развитую в [11, 12].

Отличие нелинейно-оптического отклика НЖК с примесью статистического полимера PS и с примесями гомополимера РН и блок-сополимера РВ, на наш взгляд, связано с различием в окружении хромофоров. Последнее может проявляться в изменении межмолекулярного взаимодействия, ориентационной корреляционной функции, квантовых выходов фотоизомеризации.

Заключение. Установлено, что ориентационная оптическая нелинейность, индуцированная гребнеобразными полимерами в нематической матрице, зависит от взаимного пространственного расположения хромофоров.

Для НЖК с примесью статистического сополимера наблюдался ориентационный переход первого рода, сопровождающийся чрезвычайно широкой областью оптической бистабильности. Полученные результаты подтверждают ранее развитую модель ориентационных переходов первого рода.

Авторы выражают благодарность В.Н. Очкину за полезные обсуждения. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 11-02-01315, 12-02-31348, и 12-03-00480), ФЦП

“Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” (соглашения 8620 и 8396), Учебно-научным комплексом ФИАН, грантом Президента РФ МК-970.2013.2.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] N. V. Tabiryan, A. V. Sukhov, and B. Ya. Zel'dovich, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **136**, 1 (1986).
- [2] I. C. Khoo, *Phys. Rep.* **471**, 221 (2009).
- [3] M. Peccianti, G. Assanto, *Phys. Rep.* **516**, 147 (2012).
- [4] I. Janossy, L. Csillag and A. D. Lloyd, *Phys. Rev. A* **44**, 8410 (1991).
- [5] И. А. Будаговский, А. С. Золотько, В. Н. Очкин и др., *ЖЭТФ* **133**, 204 (2008).
- [6] I. A. Budagovsky, V. N. Ochkin, M. P. Smayev, et al., *Liq. Cryst.* **36**, 101 (2009).
- [7] I. A. Budagovsky, D. S. Pavlov, S. A. Shvetsov, et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **561**, 89 (2012).
- [8] I. A. Budagovsky, V. N. Ochkin, S. A. Shvetsov, et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **544**, 112 (2011).
- [9] L. Marrucci and D. Paparo, *Phys. Rev. E* **56**, 1765 (1997).
- [10] A. S. Zolot'ko, I. A. Budagovsky, V. N. Ochkin, et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **488**, 265 (2008).
- [11] Э. А. Бабаян, И. А. Будаговский, А. С. Золотько и др., *Краткие сообщения по физике ФИАН*, **37**(8), 46 (2010).
- [12] E. A. Babayan, I. A. Budagovsky, S. A. Shvetsov, et al., *Phys. Rev. E* **82**, 061705 (2010).

Поступила в редакцию 21 ноября 2013 г.