

УДК [535:530.182]:532.783

ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ОПТИЧЕСКИЙ МОМЕНТ В НЕМАТИЧЕСКОМ ЖИДКОМ КРИСТАЛЛЕ, ОБУСЛОВЛЕННЫЙ ТРАНС- И ЦИС-ИЗОМЕРАМИ НИЗКО- И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

И. А. Будаговский¹, А. С. Золотко¹, М. П. Смаев¹,
С. А. Швецов^{1,2}, Н. И. Бойко³

Исследовано воздействие света на конформационный состав низко- и высокомолекулярного (дендримера пятой генерации) азобензольных красителей в нематической матрице. Измерен ориентационный оптический отклик нематического жидкого кристалла (НЖК), обусловленный присутствием этих соединений в нематической матрице. Определены вклады изомеров в ориентационный оптический момент, действующий на директор НЖК. Полученные результаты свидетельствуют о том, что возрастание эффективности оптической ориентации в НЖК при переходе от низко- к высокомолекулярным добавкам не связано с различием их конформационного состава в световом поле, а обусловлено замедлением ориентационного движения хромофоров.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, оптическая ориентация, транс-цис изомеризация, оптическая нелинейность.

Введение. Использование поглощающих добавок (~0.01–1% по массе) может приводить к значительному увеличению ориентационного оптического момента, действующего на директор нематических жидких кристаллов (НЖК), и, соответственно, их ориентационной оптической нелинейности [1–3]. В таких жидкокристаллических системах, светоиндуцированный поворот директора обусловлен не только воздействием света

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

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

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

на индуцированные диполи, но и, в основном, ориентационно-селективным возбуждением молекул красителя и изменением их взаимодействия с окружающими молекулами НЖК.

Ориентационный оптический момент, действующий на директор поглощающего (допированного красителями) НЖК, можно формально представить, в виде $\vec{\Gamma}_{\text{opt}} = \eta \vec{\Gamma}_t$, где η – фактор усиления, $\vec{\Gamma}_t$ – вращающий момент для нелегированного (прозрачного) НЖК.

В случае азобензольных красителей (т.е. красителей, содержащих азомостик N=N) фактор усиления η зависит от геометрии взаимодействия НЖК и светового пучка. Так, в НЖК с добавками низкомолекулярных азобензольных красителей проявляется знакопеременная оптическая нелинейность (при увеличении угла Ψ между падающим световым полем и директором НЖК \mathbf{n} фактор усиления η уменьшается, переходя от положительных значений к отрицательным) [4]. В рамках модели, развитой в [5], этот эффект можно пояснить следующим образом.

Поскольку азобензольные хромофоры могут существовать в виде транс- и цис-изомеров, которые можно рассматривать как два разных красителя, фактор усиления вращающего момента следует представить в виде:

$$\eta = \eta_{tr} X_{tr} + \eta_{cis} X_{cis}, \quad (1)$$

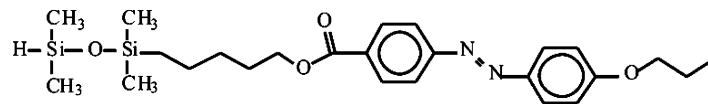
где $\eta_{tr} < 0$ и $\eta_{cis} > 0$ – факторы усиления, связанные с изомерами; $X_{tr} = n_{tr}/n_0$, $X_{cis} = n_{cis}/n_0$; n_{tr} , n_{cis} и n_0 – их относительные и абсолютные молекулярные концентрации и полная концентрация хромофоров ($n_0 = n_{tr} + n_{cis}$). Транс-изомер индуцирует в нематической матрице отрицательную нелинейность, а цис-изомер – положительную. В отсутствие облучения молекулы находятся в транс-состоянии. Свет поглощается изомерами и изменяет соотношение их концентраций, причем это соотношение зависит от угла Ψ . Эта зависимость связана с большим значением параметра порядка транс-изомеров (имеющих палочкообразную форму и хорошо ориентирующихся в нематической матрице), чем у цис-изомеров (имеющих менее вытянутую или даже сферическую форму). При этом в достаточно сильном световом поле, когда временной интервал между актами поглощения фотонов хромофором существенно меньше, чем время цис-транс релаксации, соотношение концентраций изомеров не зависит от интенсивности света.

Было установлено, что переход от низкомолекулярных к высокомолекулярным добавкам (при одинаковом количестве хромофоров) приводит к существенному (на порядок и более) возрастанию величины фактора усиления вращающего момента (1), при

этом знакопеременная нелинейность сменяется отрицательной [3]. Это увеличение может происходить как за счет изменения относительных концентраций изомеров, так и за счет изменения параметров η_{tr} и η_{cis} .

Данное исследование направлено на установление причин различия нелинейно-оптического отклика, индуцированного низко- и высокомолекулярными азобензольными добавками в нематической матрице. С этой целью для низко- и высокомолекулярных добавок проведено сравнительное спектроскопическое исследование фотоизомеризационных свойств в нематической матрице, ориентационного нелинейно-оптического отклика НЖК и вклада каждого из изомеров в ориентационную нелинейность.

Экспериментальные образцы. Использовали НЖК MLC-6816 (Merck) (температура перехода в изотропную фазу 76.5°C), прозрачный в УФ и видимом диапазонах. НЖК допировали (0.075% по массе) низкомолекулярным красителем (мономером) М



и карбосилановым гомодендримером G5 (структура дендримера пятой генерации приведена в [6]). Терминальные фрагменты дендримера аналогичны по строению молекулам мономера. Характерное время тепловой транс-цис изомеризации этих азобензольных соединений составляло ~ 10 часов.

Жидкокристаллические ячейки толщиной $L = 100$ мкм имели планарную и гомеотропную ориентацию. Для спектроскопических исследований использовали ячейки с кварцевыми подложками. Исследования проводили при комнатной температуре.

Фотоизомеризация мономера и дендримера в нематической матрице. Спектры поглощения НЖК с примесью мономера и дендримера записывали с помощью спектрофотометра MC-122 (Proscan Special Instruments, Беларусь). На рис. 1(а) и 2(а) представлены спектры до облучения, соответствующие спектрам транс-изомеров. Спектры характеризуются сильным дихроизмом и имеют максимум поглощения вблизи $\lambda_m = 365$ нм. Коэффициенты поглощения транс-изомеров для необыкновенной и обыкновенной волн ($\lambda = 365$ нм) определяются из рис. 1(а) и 2(а): $\alpha_{tr}^{(e)(M)} = 336 \text{ см}^{-1}$, $\alpha_{tr}^{(o)(M)} = 60 \text{ см}^{-1}$ (дихроичное отношение $D^{(M)} = 5.6$) и $\alpha_{tr}^{(e)(G5)} = 276 \text{ см}^{-1}$, $\alpha_{tr}^{(o)(G5)} = 70 \text{ см}^{-1}$ ($D^{(G5)} = 3.9$).

Конформационный состав изомеров мономера М или дендримера G5 при воздействии на НЖК светового излучения на длине волны $\lambda_o = 473$ нм (на которой исследовали оптическую ориентацию директора НЖК) определяли по коэффициенту погло-

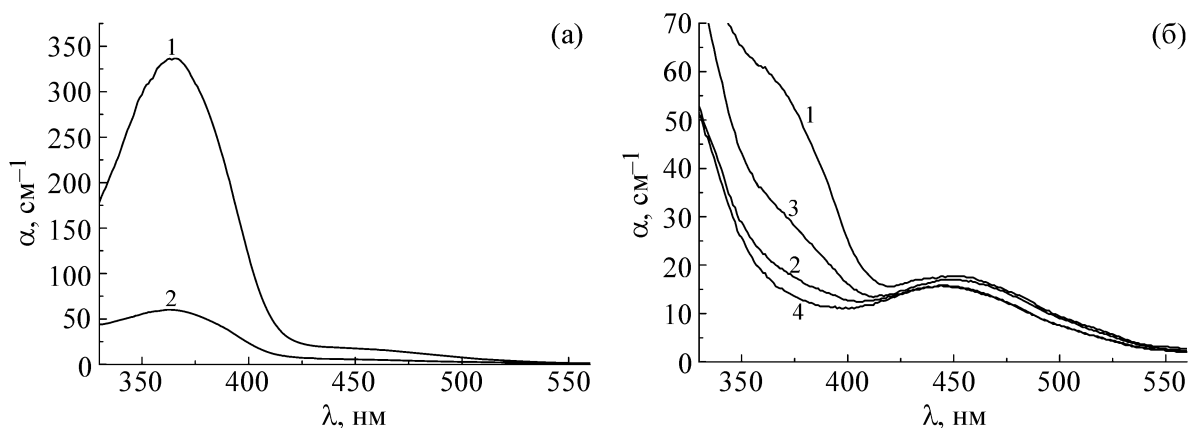


Рис. 1: Спектры поглощения НЖК МЛС-6816 с добавкой мономера М (а) до облучения и (б) после облучения светом ($\lambda = 365$ нм) (1, 2) обыкновенной и (3, 4) необыкновенной поляризации. Линии 1, 3 соответствуют поглощению необыкновенной волны, 2, 4 – поглощению обыкновенной волны.

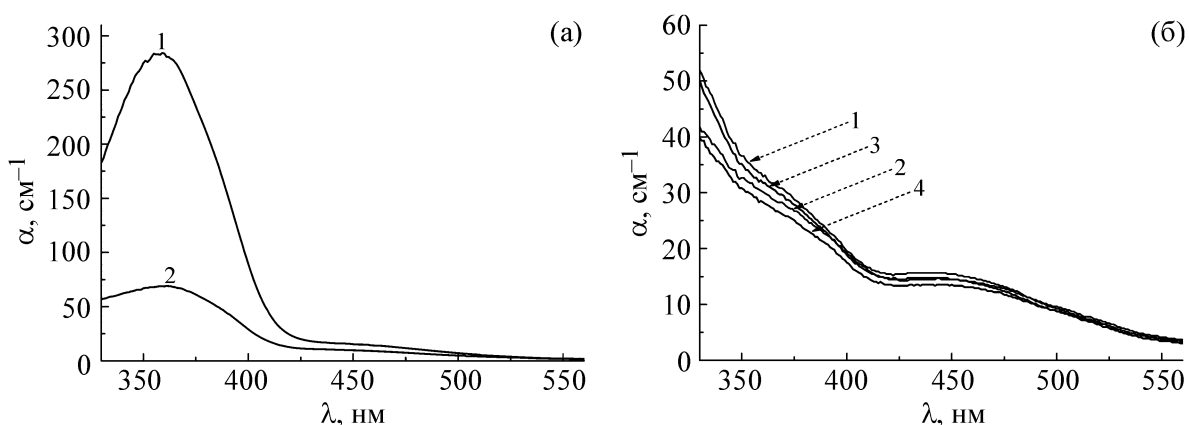


Рис. 2: Спектры поглощения для НЖК МЛС-6816 с добавкой дендримера G5 (а) до облучения и (б) после облучения светом ($\lambda = 365$ нм) (1, 2) обыкновенной и (3, 4) необыкновенной поляризации. Линии 1, 3 соответствуют поглощению необыкновенной волны, 2, 4 – поглощению обыкновенной волны.

щения $\alpha^{(e)(M,G5)}$ необыкновенной волны для $\lambda_m = 365$ нм с помощью соотношения

$$\alpha^{(e)(M,G5)} = \alpha_{tr}^{(e)(M,G5)}(1 - X_{cis}^{(M,G5)}) + \alpha_{cis}^{(e)(M,G5)} X_{cis}^{(M,G5)}, \quad (2)$$

где $X_{cis}^{(M,G5)}$ – относительная концентрация цис-изомеров, $\alpha_{tr}^{(e)(M,G5)}$ и $\alpha_{cis}^{(e)(M,G5)}$ – коэффициенты поглощения необыкновенной волны ($\lambda = 365$ нм) в случае, когда все хромофоры находятся в транс- или цис-состоянии.

Для определения коэффициентов поглощения цис-изомеров образцы MLC-6816 + M, G5 облучали светодиодом с максимумом интенсивности на длине волны 365 нм (ширина линии ~ 10 нм). Излучение светодиода проходило через поляризационную призму, рассеивающую линзу и падало на образец. Спектры, полученные после облучения образцов УФ-излучением, соответствовали насыщению фотоизомеризации, т.е. при увеличении интенсивности и времени облучения дальнейшее изменение поглощения не происходило. Состояние насыщения достигалось при плотности мощности $I \sim 0.3$ мВт/см² и времени облучения $t \sim 5$ мин.

Спектры поглощения необыкновенной и обыкновенной волн для MLC-6816 + G5 после облучения светодиодом практически не зависели от поляризации накачки (рис. 2(б), кривые 1, 2 и кривые 3, 4). Исчезало также различие между коэффициентами поглощения обыкновенной (кривые 2, 4) и необыкновенной (кривые 1, 3) волн; небольшое различие наблюдалось только в диапазоне 330–350 нм. Так как транс-изомер обладает существенным дихроизмом, совпадение спектров поглощения обыкновенной и необыкновенной волн свидетельствовало о том, что молекулы полностью перешли в цисформу. Таким образом, полученные спектры с точностью до ошибки измерения (~ 3 см⁻¹) соответствуют спектру цис-изомера. Из рис. 2(б) получены значения $\alpha_{cis}^{(e)(G5)} = \alpha_{cis}^{(o)(G5)} \approx 30$ см⁻¹ на длине волны $\lambda = 365$ нм.

Спектры поглощения НЖК с добавкой мономера M представлены на рис. 1(б). Наиболее глубокая трансформация спектра наблюдается при воздействии необыкновенной волны. При этом спектр поглощения после облучения ($\alpha^{(e)}(\lambda)$ (кривая 3) и $\alpha^{(o)}(\lambda)$ (кривая 4)) сохраняет дихроизм. Поэтому для оценки коэффициентов поглощения цис-изомеров мы рассмотрим два возможных предельных случая.

В первом случае мы считаем, что наблюдаемый спектр после воздействия необыкновенной волны, как и в случае G5, соответствует спектру цис-изомера. В этом случае, используя данные, представленные на рис. 2(б), сразу получаем $\alpha_{cis}^{(e)(M)} = \alpha^{(e)} = 33$ см⁻¹ и $\alpha_{cis}^{(o)(M)} = \alpha^{(o)} = 16$ см⁻¹ (значения $\alpha^{(e)}$ и $\alpha^{(o)}$ взяты на длине волны $\lambda = 365$ нм).

Во втором случае мы считаем, что дихроизм поглощения (кривые 3 и 4 на рис. 2(б)) обусловлен транс-изомером. Тогда, очевидно, $\alpha_{cis}^{(e)(M)} = \alpha_{cis}^{(o)(M)} = \alpha^{(e)} - D(\alpha^{(e)} - \alpha^{(o)}) / (D - 1) = 13$ см⁻¹.

В качестве источника излучения с длиной волны $\lambda_o = 473$ нм использовали твердотельный непрерывный лазер LCS-DTL-364 (Laser Export, Россия), расфокусированный световой пучок которого нормально падал на НЖК. Направление линейной поляризации светового пучка могло изменяться с помощью двойного ромба Френеля. Такая

схема эксперимента позволяла исследовать зависимость спектров поглощения НЖК от угла Ψ между световым полем и директором. Значения $\Psi = 0^\circ$ и 90° соответствовали падению на НЖК необыкновенной и обыкновенной волн. Спектры поглощения необыкновенной волны были получены при времени экспозиции $t \sim 10$ мин и интенсивности $I = 1.3$ мВт/см². В этих условиях достигалось насыщение концентраций изомеров. Были записаны спектры поглощения НЖК при различных углах в диапазоне $0^\circ \leq \Psi \leq 90^\circ$. При переходе от обыкновенной к необыкновенной волне накачки происходило монотонное уменьшение поглощения. Так для $\lambda = 365$ нм $\alpha^{(o)(M,T)} = 323$ и 256 см⁻¹, $\alpha^{(e)(M,T)} = 256$ и 192 см⁻¹.

Далее, с помощью соотношения (2) были определены концентрации $X_{cis}^{(M,G5)}$ при различных углах Ψ . Для мономера М эти значения, рассчитанные на основе двух описанных выше предположений, слабо отличаются ввиду того, что $\alpha_{cis}^{(e)(M)} \ll \alpha_{tr}^{(e)(M)}$. Они равны $X_{cis}^{(M)} = 0.26, 0.23, 0.09, 0.04$ при $\Psi = 0^\circ, 30^\circ, 65^\circ, 90^\circ$, соответственно. Для дендримера относительные концентрации цисизомеров равны $X_{cis}^{(G5)} = 0.34, 0.23, 0.12, 0.08$ при $\Psi = 0^\circ, 30^\circ, 65^\circ, 90^\circ$, соответственно. Таким образом, соотношение изомеров в световом поле для мономера и макромолекулы отличается слабо и не может объяснить различий в индуцированном ими нелинейно-оптическом отклике НЖК.

Факторы усиления вращающего момента, обусловленные изомерами мономера и дендримера. Используя сфокусированный (диаметр перетяжки FWHM = 50 мкм) пучок лазера LCS-DTL-364 ($\lambda = 473$ нм), методом абберационного самовоздействия [4, 7] было установлено, что для необыкновенной световой волны ориентационная нелинейность, индуцируемая мономером, является знакопеременной: положительной для планарного образца (при достаточно малых углах $0^\circ < \Psi < 35^\circ$) и отрицательной для гомеотропного образца ($55^\circ < \Psi < 90^\circ$). Нелинейность, индуцируемая дендримером, является отрицательной для образцов обоих типов (то есть, не зависит от значения Ψ). Коэффициент нелинейности $n_2 = |\Delta n|/I$ (Δn – светоиндуцированный показатель преломления) для НЖК с добавкой дендримера на порядок превышает соответствующую величину для НЖК с добавкой мономера. Так, значения n_2 , определенные для планарных НЖК с добавками М и G5 при $|\Delta n| = 0.1$, равны 0.7 и 13 см²/кВт, соответственно.

Особенности ориентационной нелинейности исследуемых НЖК (увеличение ориентационного отклика и смена знакопеременной нелинейности на отрицательную) являются типичными для ориентационной нелинейности, индуцированной низко- и высокомолекулярными азобензольными соединениями [4, 7].

Для определения факторов усиления было проведено сравнение ориентационного действия света на НЖК с поглощающими добавками и на нелегированный НЖК МЛС-6816 ($L = 100$ мкм) планарной ориентации. Для этого измеряли интенсивности на оси падающего светового пучка, приводящие к одному и тому же небольшому нелинейному набегу фазы S_{nl} необыкновенной волны. Отношение интенсивностей для нелегированного и легированного образцов определяет фактор усиления вращающего момента при соответствующем угле Ψ между световым полем и директором. Измерив факторы усиления при двух различных значениях угла Ψ , из (1) определяли факторы усиления, связанные с транс- и цис-изомерами.

Светоиндуцированный поворот директора регистрировали по изменению интенсивности света, прошедшего через НЖК в скрещенных поляризаторах. Интенсивность света после анализатора связана с нелинейным набегом фазы соотношением

$$I \propto \sin^2 \left(\frac{S_0 + S_{nl}}{2} \right), \quad (3)$$

где I_0 – интенсивность падающего на НЖК светового пучка, S_0 – набег фазы между необыкновенной и обыкновенной волнами в недеформированном НЖК. Из (3) видно, что при повороте директора, т.е. изменении S_{nl} , интенсивность после анализатора будет осциллировать. Подробное описание метода можно найти в [8].

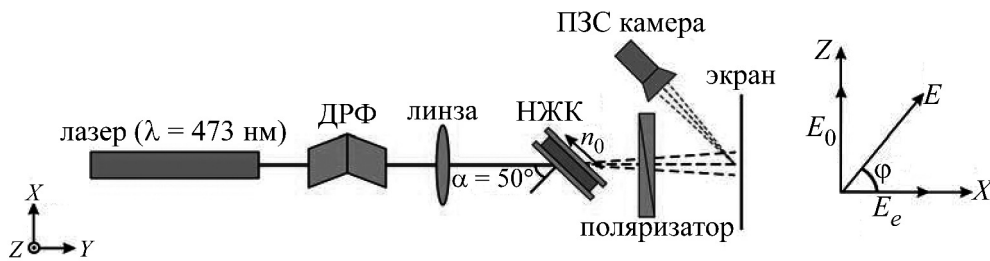


Рис. 3: Экспериментальная установка.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 3. Изменения интенсивности проводили при наклонном падении светового пучка ($\alpha = 50^\circ$) и двух углах поворота плоскости поляризации $\varphi \approx 0^\circ$ и $\varphi = 60^\circ$, которым соответствовали углы $\Psi = 30^\circ$ и 65° . В первом случае поляризацию света слегка отстраивали от горизонтали, обеспечивая добавление пробного светового пучка вертикальной поляризации. Угол падения α подстраивался на несколько градусов, чтобы обеспечить максимальное начальное значение интенсивности, которое достигается при условии $\sin^2(S_0/2) = 1$. Далее, с помощью ПЗС-камеры определяли интенсивность падающего света, при которой интенсивность после

анализатора изменяли с максимального до минимального значения, то есть величина S_{nl} достигала величины π .

Факторы усиления η НЖК с добавками М и G5 при углах $\Psi = 30^\circ, 65^\circ$ равны 22, -7.8 для MLC-6816 + М и $-170, -280$ для MLC-6816 + G5, соответственно. Используя полученные значения факторов усиления, а также значения относительных концентраций цисизомеров при соответствующих углах Ψ , оценим факторы усиления вращающего момента, обусловленные изомерами: $\eta_{tr} \approx -30$ и $-4 \cdot 10^2$, $\eta_{cis} \approx 2 \cdot 10^2$ и $6 \cdot 10^2$ для М и G5, соответственно. Таким образом, при переходе от мономера к полимеру возрастают абсолютные значения факторов усиления, связанных как с транс-, так и с цисизомерами; при этом $|\eta_{tr}|$ возрастает сильнее, чем $|\eta_{cis}|$.

Согласно теоретическим моделям [9–11] фактор усиления оптического вращающего момента должен зависеть от коэффициентов вращательной диффузии хромофоров D_r . Уменьшение коэффициента вращательной диффузии приводит к увеличению нелинейно-оптического отклика. Поэтому естественно предположить, что наблюдаемое увеличение нелинейно-оптического отклика для НЖК с добавкой высокомолекулярного азосоединения, обусловлено уменьшением коэффициента вращательной диффузии хромофоров. В подтверждение этого предположения можно привести результаты работ [12, 13], в которых было показано, что коэффициент вращательной диффузии бокового фрагмента гребнеобразного полимера, образующего нематическую фазу, значительно (на 2–3 порядка) уменьшается с увеличением степени полимеризации.

Переход от знакопеременной к отрицательной нелинейности обусловлен большим возрастанием фактора усиления для транс-изомера. Это возрастание, в свою очередь, может быть связано с различным изменением ориентации цис- и транс-изомеров при конформационных переходах для хромофоров мономера и высокомолекулярного соединения.

Авторы благодарны А.Ю. Бобровскому, В.Н. Очкину и В.П. Шibaеву за полезные обсуждения. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 14-02-00791).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] I. Jánossy, L. Csillag, and A. D. Lloyd, Phys. Rev. A **44**, 8410 (1991).
- [2] L. Marrucci, D. Paparo, P. Maddalena, et al., J. Chem. Phys. **107**, 9783 (1997).
- [3] М. И. Барник, А. С. Золотько, В. Г. Румянцев, Д. Б. Терсков, Кристаллография **40**, 746 (1995).

- [4] И. А. Будаговский, А. С. Золотько, В. Н. Очкин и др., ЖЭТФ **133**, 204 (2008).
- [5] I. Jánossy and L. Szabados, Phys. Rev. E **58**, 4598 (1998).
- [6] I. A. Budagovsky, V. N. Ochkin, M. P. Smayev, et al., Liq. Cryst. **36**, 101 (2009).
- [7] A. S. Zolot'ko, I. A. Budagovsky, V. N. Ochkin, et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. **488**, 265 (2008).
- [8] И. А. Будаговский, А. С. Золотько, Т. Е. Ковальская и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **40**, 10 (2013).
- [9] I. Jánossy, Phys. Rev. E **49**, 2957 (1994).
- [10] L. Marrucci and D. Paparo, Phys. Rev. E **56**, 1765 (1997).
- [11] А. С. Золотько, Письма в ЖЭТФ **68**, 410 (1998).
- [12] H. Seiberle, W. Stille, and G. Strobl, Macromolecules **23**, 2008 (1990).
- [13] S. Gotz, W. Stille, G. Strobl, and H. Scheuermann, Macromolecules **26**, 1520 (1993).

Поступила в редакцию 27 апреля 2016 г.