

ОРИЕНТАЦИОННАЯ ОПТИЧЕСКАЯ НЕЛИНЕЙНОСТЬ, ИНДУЦИРОВАННАЯ ГРЕБНЕОБРАЗНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ В НЕМАТИЧЕСКОМ ЖИДКОМ КРИСТАЛЛЕ

И. А. Будаговский, А. С. Золотко, В. Н. Очкин, М. П. Смаев*

*Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

А. Ю. Бобровский, В. П. Шубаев

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия*

М. И. Барник

*Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Российской академии наук
117333, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 3 июля 2007 г.

Исследован эффект оптической ориентации в нематических жидких кристаллах, содержащих небольшие добавки высокомолекулярных соединений — гребнеобразных полимеров с поглощающими свет азобензольными боковыми фрагментами. Проведено детальное сравнение эффектов светоиндуцированной переориентации директора нематических жидких кристаллов, обусловленных поглощением света полимерами и низкомолекулярным соединением, аналогичным по строению боковым фрагментам полимеров. Предложено объяснение большим значениям ориентационной нелинейности, индуцированной полимерами.

PACS: 61.30.-v, 42.70.Df, 82.35.Ej, 42.65.Jx

1. ВВЕДЕНИЕ

Жидкокристаллические фазы являются разновидностью «мягкой материи» [1]. Их высокая чувствительность к разнообразным внешним воздействиям [2, 3] приводит, в частности, к очень сильным оптическим ориентационным эффектам. Так, световая волна, проходя через прозрачный нематический жидкий кристалл (НЖК), вызывает переориентацию директора \mathbf{n} [4–6]. При этом пороговая плотность мощности для перехода Фредерикса составляет всего около 10^3 Вт/см² [6].

Поворот директора изменяет показатель преломления необыкновенной волны, обуславливая, тем самым, ориентационную нелинейность НЖК. Соответствующая «гигантская» ориентационная оптиче-

ская нелинейность на девять порядков превышает керровскую нелинейность обычных жидкостей [5].

Переориентация молекул прозрачных НЖК вызвана прямым силовым воздействием светового поля на диполи, индуцированные этим же полем; вращающий момент, отнесенный к единице объема НЖК, имеет вид

$$\mathbf{\Gamma} = \frac{\zeta |A|^2}{8\pi} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{e}) [\mathbf{n} \times \mathbf{e}], \quad (1)$$

где параметр ζ равен оптической анизотропии $\Delta\epsilon$, A — амплитуда светового поля, \mathbf{e} — единичный вектор поляризации света. Поскольку величина $\Delta\epsilon$ положительна, директор поворачивается параллельно световому полю и, соответственно, показатель преломления для необыкновенной волны возрастает («положительная» нелинейность).

Добавление в нематическую матрицу небольшого количества (около 1% по весу) молекул краси-

*E-mail: zolotko@lebedev.ru

телей может значительно повысить эффективность ориентационного воздействия света (нелинейность может возрасти еще на два порядка) [7, 8]. Момент сил, действующий на директор поглощающего НЖК, также описывается соотношением (1), в котором, однако, под параметром ζ следует понимать некоторую величину $\Delta\epsilon_{eff}$, называемую эффективной оптической анизотропией. При этом в зависимости от типа красителя и геометрии эксперимента величина $\Delta\epsilon_{eff}$ может быть как положительной, так и отрицательной, т. е. директор может поворачиваться как параллельно световому полю, так и перпендикулярно к нему [9, 10] (в последнем случае показатель преломления уменьшается и кристалл обнаруживает отрицательную ориентационную нелинейность). Нелинейно-оптический отклик поглощающих НЖК можно характеризовать отношением $\eta = \Delta\epsilon_{eff}/\Delta\epsilon$, называемое фактором усиления нелинейности.

Физические механизмы ориентационных эффектов в поглощающих НЖК являются в настоящее время предметом исследований. При этом общепризнано, что поворот директора происходит вследствие изменения межмолекулярных сил в образце НЖК при возбуждении введенных молекул красителя [8].

Ориентационные нелинейности позволяют наблюдать и исследовать разнообразные эффекты (например, абберационное самовоздействие световых пучков [6, 11–14], обращение волнового фронта [15–22], формирование и взаимодействие оптических солитонов [23–29], возникновение периодических и стохастических колебаний поля директора [30–38], оптические бистабильности [39–45] и т. д.) при весьма малых значениях плотности мощности световой волны.

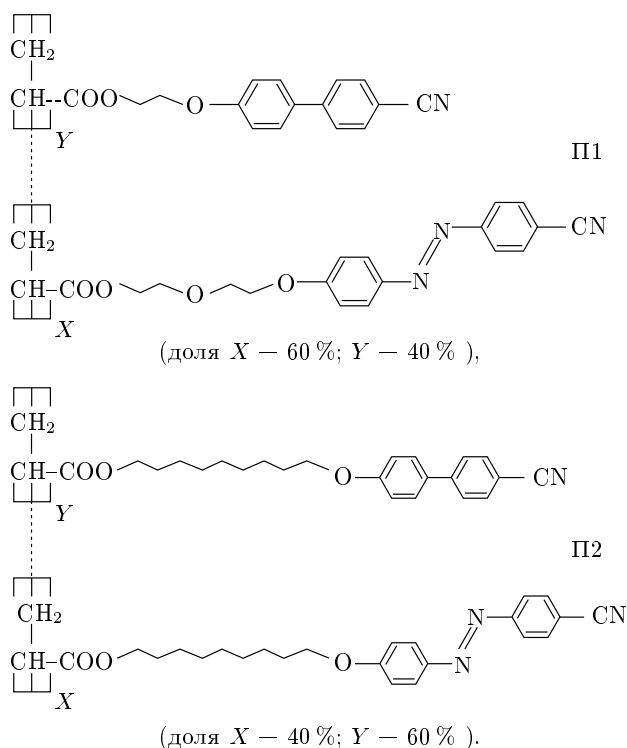
До сих пор в качестве добавок, индуцирующей ориентационную нелинейность, связанную с изменением межмолекулярных сил, использовались практически только низкомолекулярные красители. Оставалось неясным, как может сказаться усложнение молекулярной структуры на оптических ориентационных эффектах. В работе [46] впервые наблюдалась светоиндуцированная переориентация директора, обусловленная высокомолекулярным соединением — сопряженным полимером МЕН-PPV. Соответствующая ориентационная нелинейность была отрицательной, независимо от геометрии эксперимента, и по величине на порядок превышала нелинейность исходной (нелегированной) нематической матрицы.

В работе [47] сообщалось о наблюдении большой

ориентационной оптической нелинейности, индуцированной в нематической матрице гребнеобразным полимером П1 и превышающей нелинейность, индуцированную низкомолекулярным азосоединением АК, аналогичным по строению боковым фрагментам полимера. В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования воздействия света на жидкокристаллические системы с добавкой гребнеобразных полимеров П1 и П2, различающихся длиной развязок, соединяющих азофрагменты с полимерной цепочкой. Проведено детальное сравнение ориентационных нелинейностей, индуцированных полимерами и низкомолекулярным азосоединением. Предложено объяснение возрастания нелинейности при усложнении молекулярной структуры.

2. УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ

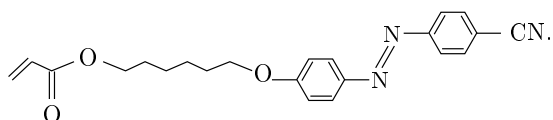
Структурные формулы гребнеобразных полимеров П1 (молекулярная масса $M = 4.7 \cdot 10^4$) и П2 ($M = 7 \cdot 10^3$) имеют вид



Полимеры содержат цианофенильные и азофрагменты, присоединенные к алкильной цепи с помощью оксиалифатической (П1) и алифатической

(П2) развязок разной длины. Выбор в качестве объекта исследования полимеров, содержащих азогруппы, связан с тем, что при возбуждении светом двойной связи азобензольного хромофора могут проявляться сильные ориентационные эффекты, обусловленные изменением межмолекулярных сил. Такие эффекты известны, например, для смесей низкомолекулярных азосоединений с вязкими жидкостями [48, 49], нематическими матрицами [10, 12, 50], а также для различных жидкокристаллических фаз полимеров [51, 52].

Структурная формула используемого нами низкомолекулярного азокрасителя АК, аналогичного боковым азофрагментам полимеров, имеет вид



Максимумы поглощения полимеров и азокрасителя АК лежат в ультрафиолетовой области спектра. В сине-зеленой области ($\lambda = 440\text{--}550$ нм) поглощение этих соединений монотонно уменьшается с увеличением длины световой волны. Так, для 0.5 % раствора П1 в нематической матрице ЖКМ-1277 коэффициенты поглощения $\alpha_{\parallel} = 51, 43, 33, 14$ см⁻¹ и $\alpha_{\perp} = 13, 11, 8, 3$ см⁻¹ для значений длины волны соответственно $\lambda = 458, 473, 488, 515$ нм. Те же самые значения коэффициентов поглощения были получены и для образца ЖКМ-1277 + 0.3 % АК, имевшего примерно такую же концентрацию азофрагментов. Для 0.5 % раствора П2 в матрице ЖКМ-1277 $\alpha_{\parallel} = 23$ см⁻¹ и $\alpha_{\perp} = 8$ см⁻¹ ($\lambda = 473$ нм).

Нематическая матрица ЖКМ-1277 (НИОПИК, Россия), использовавшаяся в экспериментах, представляет собой смесь бифенилов и сложных эфиров. Она образует нематическую фазу в широком температурном диапазоне -20°C – 60°C и характеризуется положительной низкочастотной диэлектрической анизотропией. Показатели преломления необыкновенной и обыкновенной волн для ЖКМ-1277 равны соответственно $n_{\parallel} = 1.71$ и $n_{\perp} = 1.52$ ($\lambda = 589$ нм). Отметим, что присутствие в полимерах П1 и П2 боковых цианобифенильных групп обеспечивало их хорошую растворимость в данной матрице.

Исследования проводились с жидкокристаллическими смесями, содержащими 0.1, 0.5 и 2 % П1, 0.5 % П2 и 0.3 % азосоединения АК. Использовались планарно и гомеотропно ориентированные ячейки толщиной $L = 100$ мкм. Внутренние стенки кювет были

покрыты токопроводящими слоями из окиси индия и олова, что позволяло прикладывать к образцам низкочастотное электрическое поле, изменяя тем самым угол δ между \mathbf{n} и \mathbf{E} [53].

В качестве источников излучения использовались аргоновые и твердотельные лазеры, излучавшие на длинах волн $\lambda = 458, 473, 476, 488, 515, 532$ нм. Световой пучок фокусировался в НЖК линзой с фокусным расстоянием $f = 18$ см. Для поворота его плоскости поляризации использовался двойной ромб Френеля. Плоскость жидкокристаллического слоя была вертикальна, невозмущенный директор \mathbf{n}_0 лежал в горизонтальной плоскости. Угол падения света на кристалл α мог изменяться вращением кюветы с НЖК вокруг вертикальной оси. Световой пучок, прошедший через НЖК, наблюдался на экране.

Светоиндуцированное изменение показателя преломления изучалось с помощью самовоздействия светового пучка, проявлявшегося в формировании характерной системы абберационных колец в его поперечном сечении [6, 11]. Число абберационных колец N связано со средним по толщине образца изменением показателя преломления необыкновенной волны Δn простым соотношением $\Delta n = N\lambda/L$. Знак светоиндуцированного показателя преломления (т. е., фактически, направление поворота директора) определялся по трансформации абберационной картины при сдвиге НЖК перпендикулярно оси падающего светового пучка [12].

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

При облучении кристаллов ЖКМ-1277, легированных полимерами или азокрасителем, возникала характерная абберационная картина. Картина имела ориентационную природу, о чем свидетельствовала динамика ее формирования и релаксации: время формирования составляло $\tau_d \sim 20$ с–1 мин (в зависимости от мощности излучения и угла падения света); время релаксации — $\tau_r \sim 15$ с.

Определение знака самовоздействия показало, что для образцов, легированных полимерами (гомеотропных и планарных), а также гомеотропно ориентированного образца, содержащего АК, имеет место самодефокусировка светового пучка (отрицательная нелинейность). Соответствующее уменьшение показателя преломления необыкновенной волны, очевидно, обусловлено поворотом директора \mathbf{n} перпендикулярно световому полю \mathbf{E} . В случае же планарно ориентированного кристалла, легированного АК, на-

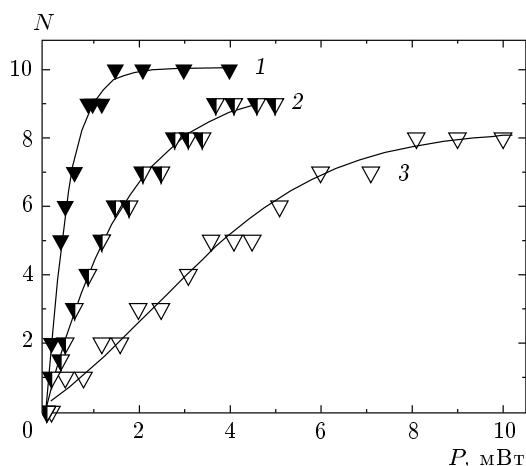


Рис. 1. Зависимости числа абберационных колец N самодефокусировки от мощности светового пучка P ($\lambda = 473$ нм, $\alpha = 50^\circ$), прошедшего через гомеотропно ориентированные образцы ЖКМ-1277 с добавкой 0.5% полимера П1 — кривая 1, 0.5% полимера П2 — кривая 2 и 0.3% красителя АК — кривая 3

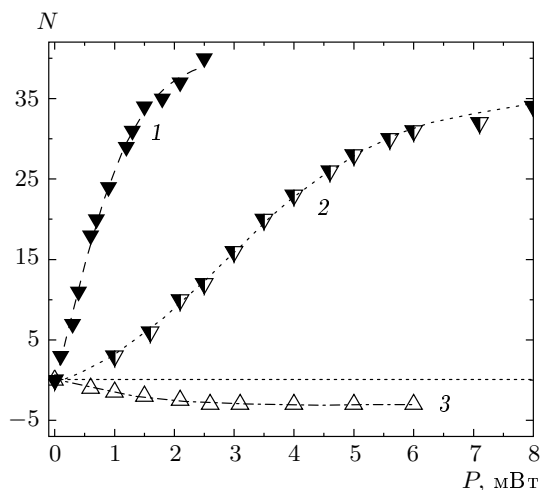


Рис. 2. Зависимости числа абберационных колец N от мощности светового пучка P ($\lambda = 473$ нм, $\alpha = 50^\circ$), прошедшего через планарно ориентированные образцы ЖКМ-1277 с добавкой 0.5% полимера П1 (самодефокусировка пучка) — кривая 1, 0.5% полимера П2 (самодефокусировка пучка) — кривая 2 и 0.3% красителя АК (самофокусировка) — кривая 3

блюдалась самофокусировка светового пучка (положительная нелинейность; показатель преломления возрастает благодаря повороту директора \mathbf{n} параллельно полю \mathbf{E}).

Наблюдение самодефокусировки однозначно указывает на связь ориентационных эффектов в изучаемых жидкокристаллических системах с присутствием поглощающих добавок.

Зависимости числа абберационных колец N от мощности светового пучка P представлены на рис. 1 и 2. На рисунках видно, что увеличение P приводит к монотонному росту и насыщению N . Из рис. 1 также следует, что вне области насыщения величина отрицательного нелинейно-оптического отклика, обусловленного присутствием полимера П1, примерно в 5 раз больше, чем величина отклика, индуцируемого П2, и примерно в 10 раз больше, чем соответствующая величина для «свободных» молекул азокрасителя. Основная часть экспериментов была проведена с полимером П1 (закономерности для кристалла, содержащего П2, аналогичны, различие лишь в величине нелинейно-оптического отклика).

На рис. 3 изображены зависимости числа абберационных колец N от мощности светового пучка P для различных углов α падения света на планарный НЖК, легированный П1. Как видно на рисунке, при нормальном падении света ($\alpha = 0$) переориентация директора носит пороговый характер,

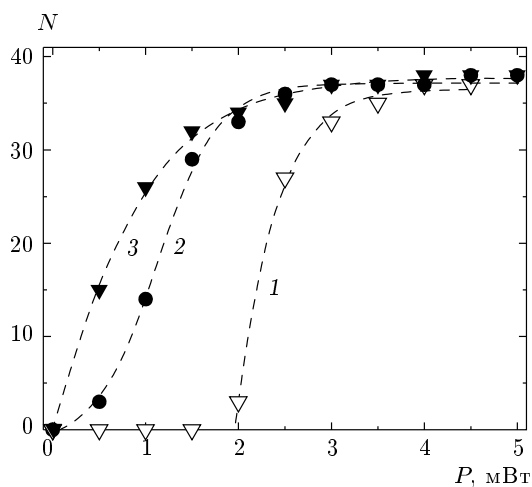


Рис. 3. Зависимости числа абберационных колец N самодефокусировки от мощности светового пучка P ($\lambda = 476$ нм), прошедшего через планарно ориентированный образец ЖКМ-1277 + 0.5% П1, при различных углах падения: $\alpha = 0$ — кривая 1, 20° — 2, 40° — 3

$P_{th} = 1.9$ мВт. Аналогичное поведение наблюдалось и для планарного образца, легированного П2; пороговая мощность составляла $P_{th} = 17.5$ мВт. Следует отметить, что при нормальном падении света на

гомеотропные образцы и на планарный кристалл с добавкой АК ориентационное самовоздействие светового пучка не развивалось, поскольку в этих геометриях эксперимента директор \mathbf{n} изначально ориентирован в том же направлении, к которому его стремится повернуть световое поле \mathbf{E} .

При достаточно большой мощности P , в области насыщения (рис. 1–3), число абберационных колец N приближается к максимальному значению N_{sat} , соответствующему полному повороту директора \mathbf{n} перпендикулярно или параллельно световому полю. Так, например, при нормальном падении светового пучка на планарный НЖК (рис. 3, кривая 1) $N_{sat} = 37$. Максимально возможное число колец, оцененное для $\Delta n = 0.19$ при полном повороте директора \mathbf{n} на оси пучка перпендикулярно \mathbf{E} , составляет $N_{max} = 40$.

Отметим, что закономерности светоиндуцированной переориентации директора в НЖК с добавками полимеров (порог при нормальном падении и насыщение переориентации) такие же, как и в случае светоиндуцированного перехода Фредерикса в прозрачных (нелегированных) гомеотропных кристаллах [6, 54].

Эффективность воздействия светового поля возрастает с увеличением концентрации c_p полимера П1 или уменьшением длины световой волны. Так, при увеличении c_p с 0.1 до 2% пороговая мощность переориентации директора P_{th} уменьшается с 7 до 0.6 мВт (планарный кристалл, $\lambda = 473$ нм). Более медленное, чем рост концентрации c_p , уменьшение P_{th} можно объяснить увеличением затухания световой волны. При $c_p = 0.5\%$ уменьшение длины волны от 515 до 476 нм приводит к примерно трехкратному понижению P_{th} , что связано, очевидно, с изменением коэффициентов поглощения света.

Было проведено количественное определение нелинейно-оптического отклика в поле необыкновенной световой волны, индуцированного полимером П1 и азокрасителем АК. Для этого в одних и тех же геометриях взаимодействия директора НЖК и светового поля сравнивались значения мощностей светового пучка, при которых наблюдался одинаковый нелинейно-оптический отклик жидкокристаллической системы (в качестве сравниваемых величин использовались пороговые мощности перехода Фредерикса или мощности, при которых наблюдается одинаковое число абберационных колец). При этом в случае отрицательной (индуцированной добавками) нелинейности сравнивался отклик в НЖК разной ориентации (например, порог перехода Фредерикса в нелегированном

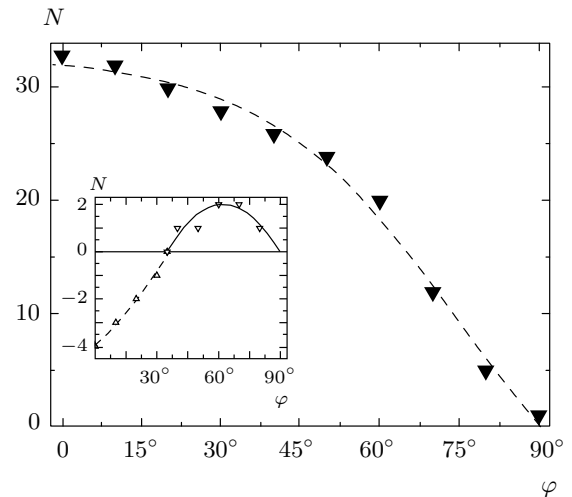


Рис. 4. Зависимость числа абберационных колец самодефокусировки N от угла поворота плоскости поляризации φ для планарного образца ЖКМ-1277 + 0.5% П1 ($\lambda = 473$ нм, $P = 4$ мВт, $\alpha = 60^\circ$). На вставке показана зависимость $N(\varphi)$ для планарного ЖКМ-1277 + 0.3% АК ($\lambda = 473$ нм, $P = 4$ мВт, $\alpha = 60^\circ$); ∇ соответствует самодефокусировке пучка, Δ — самофокусировке

гомеотропном и легированном планарном НЖК).

Для $\lambda = 488$ нм порог светоиндуцированного перехода Фредерикса в планарном образце ЖКМ-1277 + 0.5% П1 равен $P_{th} = 2$ мВт. Порог перехода в гомеотропно ориентированном образце нелегированной матрицы ЖКМ-1277 той же толщины $P_{th} = 115$ мВт. Соответствующий фактор усиления нелинейности (определенный во Введении) равен $\eta = -57.5$. Сравнение зависимостей $N(P)$, измеренных нами при $\alpha = 50^\circ$ и $\lambda = 473$ нм для гомеотропного и планарного образцов ЖКМ-1277 + 0.1% П1, с соответствующими зависимостями для чистых НЖК привело к значению $\eta = -30$. В случае НЖК, легированных АК, при $\alpha = 50^\circ$ и $\lambda = 473$ нм были получены значения $\eta = 10$ и $\eta = -12.5$ соответственно для планарного и гомеотропного образцов. Для планарного и гомеотропного образцов, легированных 0.5% П2, имеем соответственно $\eta = -20$ и $\eta = -10$ ($\alpha = 50^\circ$ и $\lambda = 473$ нм).

На рис. 4 представлена зависимость числа колец N от угла поворота плоскости поляризации φ (относительно горизонтальной плоскости) для светового пучка, прошедшего через НЖК. Видно, что в случае планарного образца ЖКМ-1277 + 0.5% П1 переход от горизонтальной поляризации ($\varphi = 0$, e -волна) к вертикальной ($\varphi = 90^\circ$, o -волна) приводит к «схло-

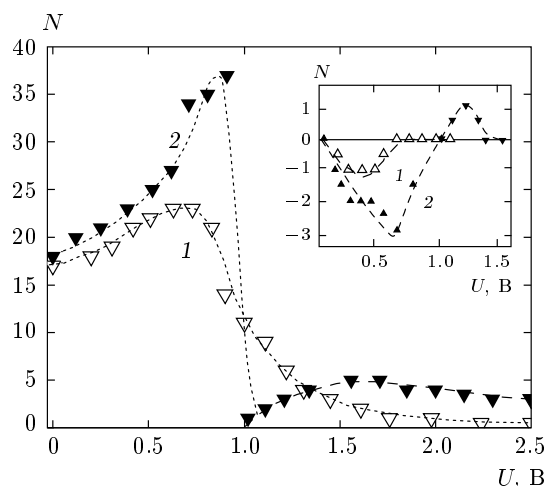


Рис. 5. Зависимости числа абберационных колец самодефокусировки N от низкочастотного ($\nu = 3$ кГц) напряжения U для планарно ориентированного образца ЖКМ-1277 + 0.5% П1 ($\lambda = 473$ нм, $P = 1$ мВт) при различных углах падения: $\alpha = 40^\circ$ — кривая 1, $\alpha = -40^\circ$ — 2. На вставке показана зависимость $N(U)$ для планарного ЖКМ-1277 + 0.3% АК ($\lambda = 473$ нм, $P = 1$ мВт) при $\alpha = 40^\circ$ — кривая 1 и $\alpha = -40^\circ$ — 2; \blacktriangledown , ∇ соответствуют самодефокусировке пучка, \triangle и \blacktriangle — самофокусировке пучка

пыванию» абберационной картины (N уменьшается с 33 до 0). Аналогичная зависимость наблюдается и при облучении образца, содержащего П2. Однако зависимость самовоздействия света от его поляризации для планарного образца ЖКМ-1277 + 0.3% АК (рис. 4, вставка) принципиально отличается. В этом случае поворот плоскости поляризации приводит к изменению знака самовоздействия (самофокусировка сменяется самодефокусировкой).

Принципиальное различие имеет место и при воздействии низкочастотного ($\nu = 3$ кГц) поля на планарные НЖК с добавкой гребнеобразных полимеров и АК. В случае ЖКМ-1277 + 0.5% П1 (рис. 5) и ЖКМ-1277 + 0.5% П2 при возрастании напряжения U все время наблюдается самодефокусировка светового пучка. Зависимость $N(U)$ является немонотонной; ее вид зависит от знака угла α (кривые 1 и 2). Приложение внешнего низкочастотного напряжения к планарному кристаллу, легированному молекулами АК (рис. 5, вставка), приводит при отрицательном α к смене знака самовоздействия (кривая 2). При положительном α знак самовоздействия (самофокусировка) не изменяется.

Приложение низкочастотного поля к гомеотроп-

ным НЖК приводит к монотонному уменьшению N (подавлению деформации поля директора) независимо от состава образцов.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, в НЖК с добавкой гребнеобразных полимеров П1 и П2 независимо от геометрии эксперимента (угла δ между \mathbf{E} и \mathbf{n}) наблюдается отрицательная нелинейность. Действительно, для необыкновенно поляризованной волны самодефокусировка наблюдалась и в гомеотропном, и в планарном образцах, в том числе в присутствии низкочастотного электрического поля. Воздействие низкочастотного электрического поля на планарный НЖК позволило установить знак нелинейности при значениях угла δ , недостижимых в планарном и гомеотропном образцах из-за преломления света на их границах ($32^\circ \leq \delta \leq 58^\circ$). При этом различие зависимостей $N(U)$ для положительного и отрицательного углов α (рис. 5) связано с преднаклоном директора, задающим вполне определенное направление поворота \mathbf{n} под действием низкочастотного поля [53]; при достаточно больших U директор в объеме НЖК ориентируется перпендикулярно стенкам и светоиндуцированная переориентация подавляется. В случае взаимодействия света с суперпозицией необыкновенной и обыкновенной волн (рис. 4) нелинейность также была отрицательной.

Сравним величину нелинейности, индуцированной полимером П1, с результатами, полученными ранее для других жидкокристаллических систем. Прежде всего, отметим, что фактор усиления нелинейности η пропорционален концентрации поглощающих молекул, поэтому нелинейно-оптический отклик целесообразно характеризовать отношением фактора η к величине поглощения $\eta' = \eta/\alpha$ или, например, величиной $\eta_\alpha = \eta/(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})$, пропорциональной отношению фактора η к поглощению $\alpha_{av} = (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})/3$, усредненному по ориентациям директора. Преимуществом величины η_α является ее независимость от геометрии эксперимента в случае постоянства конформационного состава хромофоров.

Для жидкокристаллической системы с полимером П1 измеренное нами при $\lambda = 473$ нм в случае наклонного падения значение $\eta = -30$ соответствует $\eta_\alpha = -2.3$ см (значения η' для гомеотропного и планарного НЖК равны -8 и -3.9 см). Параметр η_α , определенный при $\lambda = 488$ нм по порогу перехода Фредерикса, оказался меньше в 2.5 раза. В слу-

чае планарного образца ЖКМ-1277 + 0.5 % П2 величина $\eta_\alpha = -0.5$ см, в случае гомеотропного имеем $\eta_\alpha = -0.25$ см ($\lambda = 473$ нм).

Параметр нелинейности $\eta_\alpha = -2.3$ см по абсолютной величине более чем на порядок превышает максимальное, известное нам, значение $\eta_\alpha = -0.05$ см для отрицательной нелинейности (рассчитано по данным работы [9], в которой нелинейность была индуцирована антрахиноновым красителем D4). Он также превышает максимальное значение для положительной нелинейности $\eta_\alpha = 0.8$ см (рассчитано по параметру $\eta' = 3.4$ см [55], нелинейность была обусловлена олиготиофеном TR5).

Рассмотрим теперь нелинейность, индуцированную низкомолекулярным красителем АК. Как было указано выше, АК относится к классу азосоединений. В НЖК с красителями этого класса ранее наблюдалась знакопеременная, зависящая от угла δ , нелинейность [10, 12, 50, 56]. Этот эффект связан с различием свойств транс- и цис-изомеров азомолекул. Присутствие транс-изомеров в нематической матрице индуцирует отрицательную нелинейность, а присутствие цис-изомеров — положительную. В отсутствие облучения молекулы, в основном, находятся в транс-состоянии. Поглощение световых квантов увеличивает концентрацию цис-изомеров, причем соотношение концентраций изомеров становится зависящим от δ (эта зависимость обусловлена меньшим значением параметра ориентационного порядка цис-изомеров в нематической матрице). В результате с увеличением δ нелинейность при некотором критическом значении δ_c изменяет знак с плюса на минус.

Именно этим эффектом объясняются результаты, полученные для НЖК с добавкой АК. Изменение знака с плюса на минус происходило с увеличением δ при переходе от планарной к гомеотропной ориентации при воздействии низкочастотного поля на планарный НЖК (рис. 5, вставка) и при повороте плоскости поляризации — переходе от необыкновенной волны к обыкновенной (рис. 4, вставка).

Критический угол δ_c можно оценить посредством соотношения

$$\varphi_c = \arccos\left(\frac{\sin \delta_c}{\sin \delta}\right), \quad (2)$$

где φ_c — критический угол поворота плоскости поляризации, при котором меняется знак зависимости $N(\varphi)$. Он равен $\varphi_c = 35^\circ$ (рис. 4, вставка), а величина угла преломления δ , определенная из закона Снеллиуса (для угла падения $\alpha = 60^\circ$), составляет 58° . В результате получаем $\delta_c = 44^\circ$.

Обратимся теперь к возможным причинам различия между нелинейностями, индуцированными полимерами и «свободными» азомолекулами. Для их точного установления необходима детальная информация о фотоконформационной активности и вращательной диффузии фрагментов полимера и азомолекул, их пространственном расположении по отношению к молекулам нематической матрицы, изменении межмолекулярных потенциалов при поглощении световых квантов и т. д. Некоторые предположения, тем не менее, можно высказать, опираясь на модели знакопеременности нелинейности [50] и светоиндуцированной переориентации директора [57].

Согласно работе [50] на нелинейность, индуцированную азосоединениями, влияет соотношение концентраций транс- и цис-изомеров, зависящее, в свою очередь, от их сечений фотоизомеризации и параметров ориентационного порядка.

Однако процессы фотоизомеризации азосоединений должны определяться, в основном, частью молекулы, непосредственно связанной с азогруппой, а она одинакова для азофрагментов полимеров и молекулы АК. Поэтому вопрос о влиянии усложнения молекулярной структуры на соотношение изомеров в световом поле требует отдельного изучения. Влияние развязок на параметры порядка в нашем случае представляется маловероятным из-за упоминавшегося выше совпадения спектров поглощения полимера П1 и молекул АК.

По нашему мнению, важную роль в увеличении нелинейности играет различие в симметрии расположения молекул нематической матрицы по отношению к «свободной» молекуле и к связанному фрагменту — «свободная» молекула окружена молекулами матрицы со всех сторон; в случае боковых азобензольных групп полимеров этому мешает основная полимерная цепь.

Поясним это подробнее. Согласно работе [57], причиной светоиндуцированной переориентации директора является вращающий момент, возникающий вследствие изменения межмолекулярных сил при ориентационно-селективном возбуждении молекул поляризованным светом. При этом необходимым условием возникновения такого момента является нецентральность потенциала межмолекулярного взаимодействия [58].

Рассмотрим сначала момент, возникающий при возбуждении «свободной» молекулы красителя. Пусть направление ее длинной оси задается единичным вектором $\mathbf{1}^{(d)}$ (рис. 6). Потенциал дисперсионного взаимодействия между флуктуаци-

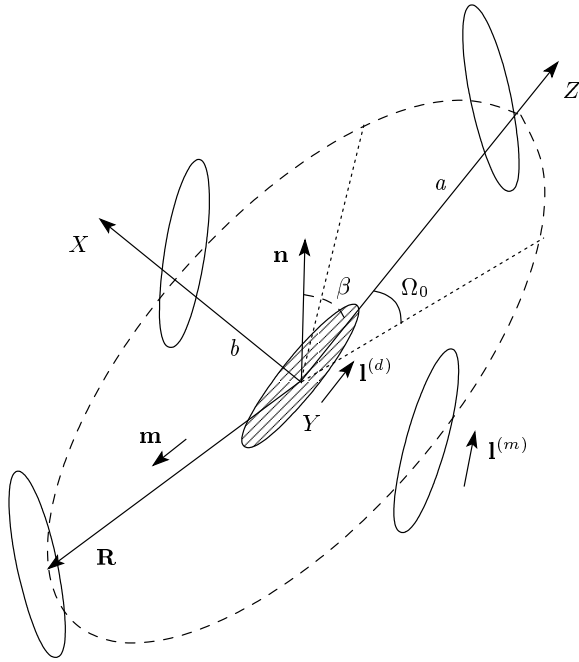


Рис. 6. Геометрия взаимодействия возбужденных молекулы красителя или фрагмента полимера с окружающими молекулами нематической матрицы: $\mathbf{l}^{(d)}$ и $\mathbf{l}^{(m)}$ — единичные векторы, параллельные длинным полуосям молекул красителя (фрагмента) и матрицы; \mathbf{R} — радиус-вектор, соединяющий центры молекул красителя (фрагмента) и матрицы, $\mathbf{m} = \mathbf{R}/R$; \mathbf{n} — директор НЖК; β — угол между длинной осью молекулы красителя и директором; a и b — длинная и короткая оси эллипсоида вращения, на котором могут быть расположены молекулы матрицы; Ω_0 — полярный угол, в пределах которого (в случае полимера) не могут находиться молекулы матрицы

онными дипольными моментами молекул красителя и нематической матрицы имеет вид

$$U^{(d,m)} = -\frac{B}{R^6} \left[\left(\mathbf{l}^{(d)} \cdot \mathbf{l}^{(m)} \right)^2 - 6 \left(\mathbf{l}^{(d)} \cdot \mathbf{l}^{(m)} \right) \times \left(\mathbf{m} \cdot \mathbf{l}^{(d)} \right) \left(\mathbf{m} \cdot \mathbf{l}^{(m)} \right) + 9 \left(\mathbf{m} \cdot \mathbf{l}^{(d)} \right)^2 \left(\mathbf{m} \cdot \mathbf{l}^{(m)} \right)^2 \right], \quad (3)$$

где B — коэффициент, зависящий от квантового состояния молекулы красителя, $\mathbf{l}^{(m)}$ — единичный вектор, параллельный длинной оси молекулы матрицы, и $\mathbf{m} = \mathbf{R}/R$, где $\mathbf{R} = \mathbf{r}_m - \mathbf{r}_d$ — вектор, соединяющий центры молекул красителя и матрицы.

Нецентральность потенциала (3), т. е. непараллельность сил, действующих на молекулы краси-

теля ($\mathbf{F}^{(d)} = -\partial U^{(d,m)}/\partial \mathbf{r}_d$), матрицы ($\mathbf{F}^{(m)} = -\partial U^{(d,m)}/\partial \mathbf{r}_m$) и на вектор \mathbf{R} , приводит к возникновению ненулевого вращающего момента, действующего на рассматриваемую пару молекул,

$$\mathbf{M}^{(d,m)} = \left[\mathbf{m} \times \frac{\partial U^{(d,m)}}{\partial \mathbf{m}} \right]. \quad (4)$$

Изменение этого момента, вызванное возбуждением молекулы красителя (изменением на величину ΔB коэффициента B в формуле (3)), равно

$$\Delta \mathbf{M}^{(d,m)} = \frac{6\Delta B}{R^6} \left(\left(\mathbf{l}^{(d)} \cdot \mathbf{l}^{(m)} \right) - 3 \left(\mathbf{m} \cdot \mathbf{l}^{(d)} \right) \times \left(\mathbf{m} \cdot \mathbf{l}^{(m)} \right) \right) \left(\left(\mathbf{m} \cdot \mathbf{l}^{(m)} \right) \left[\mathbf{m} \times \mathbf{l}^{(d)} \right] + \left(\mathbf{m} \cdot \mathbf{l}^{(d)} \right) \left[\mathbf{m} \times \mathbf{l}^{(m)} \right] \right). \quad (5)$$

Величину $\Delta \mathbf{M}^{(d,m)}$ необходимо усреднить по взаимной ориентации молекул красителя и матрицы. Для этого предположим, что центры соседних молекул матрицы (число которых будем считать равным $N_n \sim 6$) с равной вероятностью расположены на поверхности эллипсоида вращения (вытянутого вдоль $\mathbf{l}^{(d)}$, рис. 6) с полуосями a и b ($a > b$). В этом случае усредненный момент имеет вид

$$\langle \Delta \mathbf{M}^{(d,m)} \rangle = \frac{N_n}{S_{el}} \int_S \Delta \mathbf{M}^{(d,m)} dS, \quad (6)$$

где интегрирование осуществляется по поверхности эллипсоида, а S_{el} — площадь этой поверхности. Введем систему координат, ось Z которой параллельна длинной оси молекулы красителя (вектору $\mathbf{l}^{(d)}$), ось X перпендикулярна оси Z и лежит в плоскости, определяемой $\mathbf{l}^{(d)}$ и директором \mathbf{n} , а ось Y перпендикулярна плоскости XZ (рис. 6). В этой системе координат, полагая для простоты вычислений $\mathbf{l}^{(m)} = \mathbf{n}$

$$\begin{aligned} l_x^{(d)} &= 0, & l_y^{(d)} &= 0, \\ l_z^{(d)} &= 1, & l_x^{(m)} &= \sin \beta, \\ l_y^{(m)} &= 0, & l_z^{(m)} &= \cos \beta, \\ m_x &= \sin \Omega \cos \varphi, & m_y &= \sin \Omega \sin \varphi, \\ m_z &= \cos \Omega, \end{aligned} \quad (7)$$

где β — угол между $\mathbf{l}^{(d)}$ и \mathbf{n} , а Ω и φ — полярный и азимутальный углы.

Подставляя (7) в (6), получаем

$$\langle \Delta \mathbf{M}^{(d,m)} \rangle = \frac{3\Delta B}{b^6} g(\mu) \left(\mathbf{l}^{(m)} \cdot \mathbf{l}^{(d)} \right) \left[\mathbf{l}^{(m)} \times \mathbf{l}^{(d)} \right], \quad (8)$$

где

$$g(\mu) = \left\{ \int_0^\pi d\Omega \sin \Omega (1 - \mu \cos^2 \Omega) \times \right. \\ \left. \times (1 - \mu(2 - \mu) \cos^2 \Omega)^{1/2} (15 \cos^4 \Omega - 12 \cos^2 \Omega + 1) \right\} \times \\ \times \left\{ \int_0^\pi d\Omega \sin \Omega \frac{(1 - \mu(2 - \mu) \cos^2 \Omega)^{1/2}}{(1 - \mu \cos^2 \Omega)^2} \right\}^{-1} \quad (9)$$

и $\mu = (a^2 - b^2)/a^2$. Соотношение (8), очевидно, остается справедливым при любой ориентации молекулы матрицы. Вероятность того, что молекула красителя находится в возбужденном состоянии (в предположении, что ее осциллятор поглощения параллелен $\mathbf{l}^{(d)}$), равна

$$w(\mathbf{l}^{(d)}) = \frac{S_p \tau^* \sigma_0}{\hbar \omega} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{l}^{(d)})^2, \quad (10)$$

где $S_p = cn|A|^2/8\pi$ — величина вектора Пойнтинга, \mathbf{e} — вектор поляризации, ω — частота, n — показатель преломления, A — комплексная амплитуда световой волны, $\sigma_0 = (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})/c_d$, c_d — концентрация молекул красителя, а τ^* — минимальное из двух времен — времени жизни молекулы красителя в возбужденном состоянии и времени вращательной диффузии. Домножая (8) на (10) и c_d и усредняя затем по ориентации молекул красителя и матрицы, приходим к выражению (1), в котором

$$\zeta = \Delta \varepsilon_{eff} = \\ = \frac{2N_n \Delta B g(\mu) cn \tau^* (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}) S_m (7 + 5S_d - 12S'_d)}{35b^6 \hbar \omega}, \quad (11)$$

где $S_d = \langle P_2((\mathbf{n} \cdot \mathbf{l}^{(d)})^2) \rangle$, $S_m = \langle P_2((\mathbf{n} \cdot \mathbf{l}^{(m)})^2) \rangle$ и $S'_d = \langle P_4((\mathbf{n} \cdot \mathbf{l}^{(d)})^2) \rangle$ — параметры порядка молекул красителя и матрицы, выраженные через усредненные полиномы Лежандра.

Из формул (9) и (11) следует, что при $a = b$ величина $\Delta \varepsilon_{eff} = 0$. Таким образом, необходимым условием возникновения оптической нелинейности является анизотропия корреляционной функции, т. е. зависимость расстояния между молекулами с заданными ориентациями длинных осей от направления. Используя формулу (11) и значения $N_n = 6$, $\Delta B/a^6 \sim k_B T \sim 4 \cdot 10^{-14}$ эрг, $c = 3 \cdot 10^{10}$ см/с, $n = 1.5$, $\tau^* \sim 10^{-8}$ с, $\hbar \omega = 4 \cdot 10^{-12}$ эрг ($\lambda = 473$ нм), $S_m \sim S_d \sim S'_d \sim 0.5$, $g = 1$ для параметра $\eta_{\alpha} = \Delta \varepsilon_{eff} / \Delta \varepsilon(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})$, получаем $\eta_{\alpha} \sim 3$, что по порядку величины соответствует экспериментальным данным.

Соотношение (11) относится к молекулам низкомолекулярных красителей (к «свободным» азофрагментам). В случае полимера окружающие молекулы нематической матрицы не распределены в пределах полного телесного угла 4π (этому препятствует полимерная цепь). Для оценки влияния этого фактора интегрирование по полярному углу Ω в формуле (9) следует проводить не от 0 до π , а в интервале $\Omega_0 < \Omega < \pi$. При этом величина g , входящая в качестве множителя в формулу (11), становится отличной от нуля даже при $\mu = 0$:

$$g = \frac{3 \cos^5 \Omega_0 - 4 \cos^3 \Omega_0 + \cos \Omega_0}{2}. \quad (12)$$

В первом исчезающем по μ и Ω_0 приближении $g = -\Omega_0^2 - 16\mu/105$. Следовательно, прикрепление азофрагмента к полимерной цепи может увеличить величину ориентационной нелинейности.

Различие нелинейностей, индуцированных полимерами П1 и П2, обусловлено, очевидно, различием длины развязок, соединяющих хромофоры с акильной цепочкой. Более короткие развязки П1 в большей степени ограничивают расположение молекул матрицы вокруг хромофоров, что и приводит к большей нелинейности.

Отметим, что объяснение знакопостоянства нелинейности, индуцированной полимерами, в рамках рассматриваемой модели требует, в частности, достаточно сложного учета различия пространственной структуры транс- и цис-изомеров.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе детально исследована светоиндуцированная переориентация директора НЖК с добавками гребнеобразных полимеров П1 и П2, содержащих поглощающие свет боковые азофрагменты, и азосоединения АК, аналогичного по строению азофрагментам.

Установлено, что ориентационная оптическая нелинейность, индуцированная полимерами, отрицательна (директор поворачивается перпендикулярно световому полю), в то время как знак нелинейности, индуцированной АК, зависит от геометрии взаимодействия директора и светового поля. В планарно ориентированных образцах с добавкой полимеров наблюдаются все характерные черты светоиндуцированного перехода Фредерикса.

Отношение величины индуцированной нелинейности к усредненному по ориентации директора коэффициенту поглощения больше для полимера П1 с

меньшей длиной развязки, чем у полимера П2, и превышает соответствующие значения для азосоединения АК и других ранее исследованных красителей.

Показано, что различие в величинах ориентационных оптических нелинейностей, обусловленных полимерами и «свободными» азомолекулами, можно объяснить изменением симметрии расположения молекул матрицы относительно азофрагмента при его связывании с полимерной цепью.

Результаты настоящей работы свидетельствуют о перспективности сложных жидкокристаллических систем, содержащих макромолекулы, для увеличения эффективности оптической ориентации жидкокристаллических систем.

Авторы благодарны С. Г. Костромину и А. И. Стаханову за синтез сополимеров и азобензольного мономера АК. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 05-02-17418, 05-03-33193), в рамках Федеральной научно-технической программы (контракт № 02.434.11.2025) и программы поддержки молодых ученых Президиума РАН (И. А. Будаговский, М. П. Смаев).

ЛИТЕРАТУРА

1. P. G. De Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 645 (1992).
2. П. Де Жен, *Физика жидких кристаллов*, Мир, Москва (1977).
3. Л. М. Блинов, *Электро- и магнитооптика жидких кристаллов*, Наука, Москва (1978).
4. I. C. Khoo and S. L. Zhuang, *Appl. Phys. Lett.* **37**, 3 (1980).
5. Б. Я. Зельдович, Н. Ф. Пилипецкий, А. В. Сухов, Н. В. Табириян, *Письма в ЖЭТФ* **31**, 287 (1980).
6. А. С. Золотько, В. Ф. Китаева, Н. Кроо и др., *Письма в ЖЭТФ* **32**, 170 (1980).
7. I. Janossy, A. D. Lloyd, and B. S. Wherrett, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **179**, 1 (1990).
8. I. Janossy, L. Csillag, and A. D. Lloyd, *Phys. Rev. A* **44**, 8410 (1991).
9. I. Janossy and T. Kosa, *Opt. Lett.* **17**, 1183 (1992).
10. М. И. Барник, А. С. Золотько, В. Г. Румянцев, Д. Б. Терсков, *Кристаллография* **40**, 746 (1995).
11. А. С. Золотько, В. Ф. Китаева, Н. Н. Соболев, А. П. Сухоруков, *ЖЭТФ* **81**, 933 (1981).
12. V. F. Kitaeva, A. S. Zolot'ko, and M. I. Barnik, *Mol. Mater.* **12**, 271 (2000).
13. N. V. Tabiryan, B. Ya. Zeldovich, M. Kreuzer et al., *J. Opt. Soc. Amer. B* **13**, 1426 (1996).
14. I. A. Budagovsky, A. S. Zolot'ko, V. F. Kitaeva, and M. P. Smayev, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **453**, 71 (2006).
15. С. М. Аракелян, С. Д. Дарбин, И. Р. Шен, *Письма в ЖТФ* **8**, 1353 (1982).
16. I. C. Khoo and J. L. Zhuang, *IEEE J. Quant. Electron.* **QE-18**, 246 (1982).
17. Т. В. Галстян, А. В. Сухов, *ЖТФ* **60**, 81 (1990).
18. M. A. Venables and D. L. Tunnicliffe, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **22**, 225 (1989).
19. S. H. Chen and Y. Shen, *J. Opt. Soc. Amer. B* **14**, 1750 (1997).
20. A. Miniewicz, S. Bartkiewicz, and J. Parka, *Opt. Comm.* **149**, 89 (1998).
21. I. C. Khoo and Y. Liang, *Phys. Rev. E* **62**, 6722 (2000).
22. L. Lucchetti, M. Gentili, and F. Simoni, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **429**, 313 (2005).
23. C. Conti, M. Peccianti, and G. Assanto, *Phys. Rev. E* **72**, 066614 (2005).
24. M. Peccianti, C. Conti, G. Assanto et al., *Nature* **432**, 733 (2004).
25. W. Hu, T. Zhang, Q. Guo et al., *Appl. Phys. Lett.* **89**, 071111 (2006).
26. A. Fratolocchi and G. Assanto, *Opt. Lett.* **31**, 1489 (2006).
27. A. De Luca, G. Coschignano, C. Umeton, and M. Morabito, *Opt. Exp.* **14**, 5548 (2006).
28. M. Peccianti, A. Dyadyusha, M. Kaczmarek, and G. Assanto, *Nature Phys.* **2**, 737 (2006).
29. J. F. Henninot, J. F. Blach, and M. Warenghem, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **9**, 20 (2007).
30. А. С. Золотько, В. Ф. Китаева, Н. Кроо и др., *ЖЭТФ* **87**, 859 (1984).
31. A. S. Zolot'ko, V. F. Kitaeva, N. N. Sobolev et al., *Liq. Cryst.* **15**, 787 (1993).
32. G. Russo, V. Carbone, and G. Cipparrone, *Phys. Rev. E* **62**, 5036 (2000).
33. A. Vella, A. Setaro, B. Piccirillo, and E. Santamato, *Phys. Rev. E* **67**, 051704 (2003).

34. I. C. Khoo and A. Diaz, Phys. Rev. E **68**, 042701 (2003).
35. B. Piccirillo, A. Vella, and E. Santamato, Phys. Rev. E **69**, 021702 (2004).
36. G. Demeter, D. O. Krimer, and L. Kramer, Phys. Rev. E **72**, 051712 (2005).
37. E. Brasselet and L. J. Dube, Phys. Rev. E **73**, 021704 (2006).
38. B. Piccirillo, A. Vella, A. Setaro, and E. Santamato, Phys. Rev. E **73**, 062701 (2006).
39. I. C. Khoo, P. Y. Yan, T. H. Liu et al., Phys. Rev. A **29**, 2756 (1984).
40. A. J. Karn, S. M. Arakelian, Y. R. Shen, and H. L. Ong, Phys. Rev. Lett. **57**, 448 (1986).
41. J. J. Wu and S. H. Chen, J. Appl. Phys. **66**, 1065 (1989).
42. А. С. Золотько, А. П. Сухоруков, Письма в ЖЭТФ **52**, 707 (1990).
43. D. B. Terskov, A. S. Zolot'ko, M. I. Barnik, and V. G. Romyantsev, Mol. Mater. **6**, 151 (1996).
44. E. Brasselet, B. Doyon, T. V. Galstian, and L. J. Dube, Phys. Rev. E **67**, 031706 (2003).
45. А. С. Золотько, М. П. Смаев, В. Ф. Китаева, М. И. Барник, КЭ **34**, 1151 (2004).
46. A. S. Zolot'ko, A. S. Averyushkin, V. F. Kitaeva et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. **451**, 41 (2006).
47. И. А. Будаговский, А. С. Золотько, Н. И. Люханов и др., Жидкие кристаллы и их практическое использование, Вып. 4, 22 (2006).
48. А. М. Макушенко, Б. С. Непорент, О. В. Столбова, Опт. и спектр. **31**, 741 (1971).
49. I. Janossy and E. Benkler, Europhys. Lett. **62**, 698 (2003).
50. I. Janossy and L. Szabados, Phys. Rev. E **58**, 4598 (1998).
51. V. Shibaev, A. Bobrovsky, and N. Boiko, Prog. Polym. Sci. **28**, 729 (2003).
52. T. Ikeda, J. Mater. Chem. **13**, 2037 (2003).
53. M. I. Barnik, S. A. Kharchenko, V. F. Kitaeva, and A. S. Zolot'ko, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **375**, 363 (2002).
54. В. Ф. Китаева, А. С. Золотько, Н. Н. Соболев, УФН **138**, 324 (1982).
55. T. Kosa, P. Palfy-Muhoray, H. Zhang, and T. Ikeda, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **421**, 107 (2004).
56. M. Becchi, I. Janossy, D. S. Shankar Rao, and D. Statman, Phys. Rev. E **69**, 051707 (2004).
57. А. С. Золотько, Письма в ЖЭТФ **68**, 410 (1998).
58. И. П. Базаров, Э. В. Геворкян, *Статистическая физика жидких кристаллов*, Изд-во МГУ, Москва (1992).