

О МЕХАНИЗМЕ СВЕТОИНДУЦИРОВАННОЙ ОРИЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛ В ПОГЛОЩАЮЩИХ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

А.С.Золотко¹⁾

Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН
117924, Москва, Россия

Поступила в редакцию 28 июля 1998 г.

Предложен новый механизм коллективного светоиндуцированного поворота ориентационно упорядоченных молекул поглощающих нематических жидких кристаллов, обусловленный нецентральностью изменения потенциала взаимодействия возбужденной и невозбужденной молекул, а также анизотропией их корреляционной функции. Этот поворот вызван различием моментов межмолекулярных сил, ориентирующих ансамбли возбужденных и невозбужденных молекул.

PACS: 34.20.Gj, 42.65.-k, 61.30.-v

1. Нематические жидкие кристаллы (НЖК), благодаря сочетанию ориентационной упорядоченности и подвижности составляющих их молекул, чрезвычайно восприимчивы к внешним воздействиям, в частности, к влиянию светового поля [1–4]. "Гигантская" ориентационная нелинейность прозрачных НЖК на девять порядков превышает керровскую нелинейность обычных жидкостей [1]. Причиной светоиндуцированной переориентации директора n (СПД) прозрачного НЖК является вращающий момент, действующий со стороны светового поля E на индуцированные им молекулярные диполи.

Сравнительно недавно, однако, было обнаружено, что в НЖК, содержащих малые примеси поглощающих свет молекул красителей [5, 6] или полностью состоящих из поглощающих молекул [7], СПД может быть еще более эффективной. Так, порог светоиндуцированного перехода Фредерикса в НЖК, легированном малой ($\sim 1\%$) примесью антрахинонового красителя, составляет для сфокусированного светового пучка $P_{th} \sim 1$ мВт [5], что на два порядка меньше характерной для прозрачных НЖК величины $P_{th} \sim 100$ мВт [2]. Кроме того, в отличие от случая прозрачных НЖК, для которых СПД всегда положительна (n ориентируется параллельно E), для поглощающих НЖК СПД может быть и отрицательной (n ориентируется перпендикулярно E).

В [6] было высказано предположение, что причиной СПД в поглощающих НЖК является взаимодействие ансамбля возбужденных молекул красителя, характеризующегося несимметричным относительно директора ориентационным распределением, с молекулами нематической матрицы. Расчеты величины действующего на директор момента, приводящие к количественному согласию с экспериментом, были выполнены в работах [7–10], в которых его возникновение связывалось с изменением усредненного потенциала взаимодействия возбужденной молекулы красителя с директором [7–9] или с молекулой нематической матрицы [10]. Однако, для использованных в [7–10] потенциалов вращающий момент, действующий на возбужденную

¹⁾ e-mail: zolotko@sci.lebedev.ru

молекулу, должен компенсироваться моментом, действующим со стороны возбужденной молекулы на нематическую матрицу. В [8, 10] эта трудность преодолевалась с помощью введения действующего на директор момента, связанного с ориентационной релаксацией возбужденных молекул красителя.

В настоящей работе проведен прямой расчет момента сил, действующего на директор. Основная идея расчета заключается в учете нецентральной светоиндуцированного изменения потенциала взаимодействия возбужденной молекулы красителя и молекулы нематической матрицы, а также анизотропии ближнего порядка (то есть зависимости парной функции распределения молекул от единичного вектора \mathbf{m} , параллельного линии, соединяющей их центры). Сочетание этих факторов приводит к различию ориентирующих моментов межмолекулярных сил, приложенных к матрице и ансамблю возбужденных молекул. Это различие и является причиной поворота директора.

2. Пусть \mathbf{r}_d и \mathbf{r}_m – радиус-векторы центров молекул красителя и нематической матрицы, а $\mathbf{l}^{(d)}$ и $\mathbf{l}^{(m)}$ – единичные векторы, параллельные длинным осям этих молекул. Потенциал парного взаимодействия $U^{(d,m)}$ двух молекул, зависящий от $\mathbf{l}^{(d)}$, $\mathbf{l}^{(m)}$ и $\mathbf{R} = \mathbf{r}_m - \mathbf{r}_d$, является, вообще говоря, нецентральным ($[\mathbf{R} \times \partial U^{(d,m)} / \partial \mathbf{R}] \neq 0$) [11]. На молекулу красителя со стороны молекулы матрицы действует вращающий момент $\mathbf{M}_{dm} = -[\mathbf{l}^{(d)} \times \partial U^{(d,m)} / \partial \mathbf{l}^{(d)}]$. Аналогично, вращающий момент $\mathbf{M}_{md} = -[\mathbf{l}^{(m)} \times \partial U^{(d,m)} / \partial \mathbf{l}^{(m)}]$ действует со стороны молекулы красителя на молекулу матрицы. Из закона сохранения момента импульса следует равенство

$$\mathbf{M}_{dm} + \mathbf{M}_{md} - \left[\mathbf{R} \times \frac{\partial U^{(d,m)}}{\partial \mathbf{R}} \right] = 0, \quad (1)$$

которое означает, что для нецентрального потенциала суммарный момент $\mathbf{M}^{(d,m)} = \mathbf{M}_{dm} + \mathbf{M}_{md}$, действующий на обе молекулы, отличен от нуля.

Если молекула красителя находится в возбужденном состоянии, то потенциал $U^{(d,m)}$ изменяется на величину $\Delta U^{(d,m)}(\mathbf{R}, \mathbf{l}^{(d)}, \mathbf{l}^{(m)})$. Как следствие, изменяется и момент $\mathbf{M}^{(d,m)}$:

$$\Delta \mathbf{M}^{(d,m)} = \left[\mathbf{R} \times \frac{\partial \Delta U^{(d,m)}}{\partial \mathbf{R}} \right]. \quad (2)$$

Для того, чтобы определить плотность полного момента, действующего на директор поглощающего НЖК и связанного с возбуждением части молекул красителя, необходимо просуммировать (2) по всем парам, состоящим из возбужденной молекулы красителя (i) и молекулы матрицы (j), и затем полученную сумму разделить на величину объема V :

$$\Gamma_{abs} = \frac{1}{V} \sum_{i,j} \Delta \mathbf{M}^{(i,j)}. \quad (3)$$

При записи (3) не учтен вклад, вносимый изменением взаимодействия возбужденных и невозбужденных молекул красителя. Пренебрежение этим вкладом оправдано, если концентрация c_d молекул красителя мала, что соответствует экспериментальной ситуации ($c_d \leq 1\%$). Сумму (3) выразим через парную функцию распределения молекул красителя и нематика $F_2(\mathbf{R}, \mathbf{m}, \mathbf{l}^{(d)}, \mathbf{l}^{(m)}, \mathbf{n})$ и вероятность $w(\mathbf{l}^{(d)})$ нахожде-

ния молекулы красителя с ориентацией $\mathbf{l}^{(d)}$ в возбужденном состоянии:

$$\Gamma_{abs} = c_d c_m \int \frac{d\mathbf{l}^{(d)}}{4\pi} w(\mathbf{l}^{(d)}) \int \frac{d\mathbf{l}^{(m)}}{4\pi} \int d\mathbf{m} \int_0^\infty dR R^2 F_2(R, \mathbf{m}, \mathbf{l}^{(d)}, \mathbf{l}^{(m)}, \mathbf{n}) \times \\ \times \Delta M^{(d,m)}(R, \mathbf{m}, \mathbf{l}^{(d)}, \mathbf{l}^{(m)}). \quad (4)$$

Здесь $R = |\mathbf{R}|$, $\mathbf{m} = \mathbf{R}/R$, c_m – концентрация молекул нематической матрицы. Функция распределения $F_2(R, \mathbf{m}, \mathbf{l}^{(d)}, \mathbf{l}^{(m)}, \mathbf{n})$ нормирована условием $F_2 = 1$, если величина R превышает несколько молекулярных размеров.

3. Для вычисления плотности момента Γ_{abs} необходимы явные выражения для функций $w(\mathbf{l}^{(d)})$, $U^{(d,m)}(\mathbf{R}, \mathbf{m}, \mathbf{l}^{(d)}, \mathbf{l}^{(m)})$ и $F_2(R, \mathbf{m}, \mathbf{l}^{(d)}, \mathbf{l}^{(m)}, \mathbf{n})$.

Вероятность $w(\mathbf{l}^{(d)})$ можно оценить следующим образом:

$$w(\mathbf{l}^{(d)}) = w_\perp + \Delta w (\mathbf{e} \mathbf{l}^{(d)})^2, \quad (5)$$

где

$$w_\perp = \frac{S_p \tau^*}{3\hbar \omega c_d} \left(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp} - \frac{\Delta\alpha}{S_{2d}} \right), \quad \Delta w = \frac{S_p \tau^* \Delta\alpha}{\hbar \omega c_d S_{2d}}, \quad S_p = \frac{cn}{8\pi} |A|^2$$

– величина вектора Пойнтинга, \mathbf{e} , A , ω – единичный вектор поляризации, комплексная амплитуда и частота светового поля, c – скорость света в вакууме, n – показатель преломления НЖК, $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$, α_{\parallel} и α_{\perp} – коэффициенты поглощения необыкновенной и обыкновенной световых волн, $\tau^* = \min(\tau_e, \tau_D)$, τ_e – время жизни молекулы красителя в возбужденном состоянии, τ_D – время вращательной диффузии, S_{2d} – параметр порядка молекул красителя.

Будем считать, что изменение потенциала $\Delta U^{(d,m)}(R, \mathbf{m}, \mathbf{l}^{(d)}, \mathbf{l}^{(m)})$ при возбуждении молекулы красителя обусловлено изменением диполь-дипольных дисперсионных сил [12]. Энергия взаимодействия молекулы красителя в состоянии $|\gamma\rangle$ и молекулы матрицы в основном состоянии $|0\rangle$ равна:

$$U(\gamma, 0) = -\frac{1}{R^6} \sum_{\substack{\lambda=t, i \\ \delta=i, t}} B_{\lambda\delta}(\gamma, 0) u_{\lambda\delta}, \quad (6)$$

где $B_{\lambda\delta}$ – коэффициенты, зависящие от энергетического спектра и состояния молекул и характеризующие взаимодействие между продольными (l) и поперечными (t) флуктуационными дипольными моментами молекул красителя (λ) и нематической матрицы (δ); $u_{ll} = (\mathbf{l}^{(d)} \mathbf{l}^{(m)})^2 - 6(\mathbf{l}^{(d)} \mathbf{l}^{(m)}) (\mathbf{m} \mathbf{l}^{(d)}) (\mathbf{m} \mathbf{l}^{(m)}) + 9(\mathbf{m} \mathbf{l}^{(d)})^2 (\mathbf{m} \mathbf{l}^{(m)})^2$, $u_{lt} = 1 + 3(\mathbf{m} \mathbf{l}^{(d)})^2 - u_{ll}$, $u_{tl} = 1 + 3(\mathbf{m} \mathbf{l}^{(m)})^2 - u_{ll}$, $u_{tt} = 4 - 3(\mathbf{m} \mathbf{l}^{(d)})^2 - 3(\mathbf{m} \mathbf{l}^{(m)})^2 + u_{ll}$.

В НЖК парная функция распределения $F_2(R, \mathbf{m}, \mathbf{l}^{(d)}, \mathbf{l}^{(m)}, \mathbf{n})$ зависит от R и пяти скалярных параметров ξ_i : ($\xi_1 = (\mathbf{m} \mathbf{l}^{(d)})$, $\xi_2 = (\mathbf{m} \mathbf{l}^{(m)})$, $\xi_3 = (\mathbf{n} \mathbf{l}^{(d)})$, $\xi_4 = (\mathbf{n} \mathbf{l}^{(m)})$, $\xi_5 = (\mathbf{l}^{(d)} \mathbf{l}^{(m)})$). Представим функцию F_2 в виде разложения по аргументам ξ_i , ограничившись членами до четвертого порядка включительно:

$$F_2(R, \xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4, \xi_5) = f_0 + \sum_{i=1}^5 f_i(R) \xi_i + \sum_{i,j=1}^5 f_{ij}(R) \xi_i \xi_j + \\ + \sum_{i,j,k=1}^5 f_{ijk}(R) \xi_i \xi_j \xi_k + \sum_{i,j,k,l=1}^5 f_{ijkl}(R) \xi_i \xi_j \xi_k \xi_l. \quad (8)$$

4. Полагая $\Delta U = U(\gamma, 0) - U(0, 0)$, из (2), (4), (5) и (8) находим:

$$\Gamma_{abs} = \frac{\Delta\epsilon_{eff}|A|^2}{8\pi} (\mathbf{ne})[\mathbf{n} \times \mathbf{e}], \quad (9)$$

где

$$\Delta\epsilon_{eff} = -\frac{16\pi c c_m n \tau^* \Delta\alpha}{675 \hbar \omega v_m S_{2d}} \sum_{\substack{\lambda=i,t \\ \delta=i,t}} \Delta B_{\lambda\delta} \left(\gamma_{\lambda\delta}^{dd} \nu_{1144} + \gamma_{\lambda\delta}^{mm} \nu_{2244} + \frac{5}{2} \gamma_{\lambda\delta}^{md} \nu_{1234} \right), \quad (10)$$

$$\nu_{ijkl} = 3v_m \int_0^\infty \frac{f_{ijkl}(R)}{R^4} dR, \quad \nu_m = \left(3 \int_0^\infty \frac{f_0(R)}{R^4} \right)^{-1}, \quad \Delta B_{\lambda\delta} = B_{\lambda\delta}(\gamma, 0) - B_{\lambda\delta}(0, 0),$$

$$\gamma_{ii}^{dd} = -\gamma_{it}^{dd} = -\gamma_{ii}^{mm} = \gamma_{it}^{mm} = -\frac{8}{35}, \quad \gamma_{il}^{dd} = -\gamma_{it}^{dd} = -\gamma_{it}^{mm} = \gamma_{it}^{mm} = -\frac{4}{7},$$

$$\gamma_{it}^{dm} = -\gamma_{it}^{dm} = \frac{2}{5}, \quad \gamma_{ii}^{dm} = \gamma_{it}^{dm} = 0.$$

Выражение (9) имеет такой же вид, как и выражение для плотности вращающего момента, действующего на директор прозрачного НЖК, отличаясь только заменой оптической анизотропии $\Delta\epsilon$ на эффективную величину $\Delta\epsilon_{eff}$.

Отметим, что если парная функция распределения F_2 изотропна (то есть не зависит от вектора \mathbf{m}), то момент Γ_{abs} обращается в нуль.

Проведенное рассмотрение можно обобщить и на случай НЖК, состоящего из поглощающих молекул одного вида. В этом случае первые два слагаемых в правой части (10) компенсируют друг друга (поскольку $\nu_{1144} = \nu_{2244}$), но третье слагаемое, пропорциональное ν_{1234} , вносит ненулевой вклад в момент Γ_{abs} .

Перейдем к численной оценке $\Delta\epsilon_{eff}$. Для величин $B_{\lambda\delta}$ с помощью теории Майера-Заупе можно получить оценку $B_{\lambda\delta}(0, 0) \sim 15\tilde{U}_0 v_m / 8\pi c_m$ ($\tilde{U}_0 = 4.5 k_B T_{NI}$, k_B - постоянная Больцмана, T_{NI} - температура фазового перехода нематик - изотропная фаза). Полагая, что при фотовозбуждении молекулы $\Delta B_{\lambda\delta} \sim B_{\lambda\delta}$, находим

$$\Delta\epsilon_{eff} \sim \frac{6c\tilde{U}_0 n \tau^* \Delta\alpha \gamma_{\lambda\delta} \nu_{ijkl}}{135 \hbar \omega S_{2d}}. \quad (11)$$

Поскольку, как следует из [13], члены разложения межмолекулярного потенциала $U(R, \xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4, \xi_5)$, содержащие аргументы ξ_1 и ξ_2 , не малы по сравнению с членами, не зависящими от ξ_1, ξ_2 , то естественно положить, что $\nu_{ijkl} \sim 0.1 - 1$. Подставляя в (11) характерные значения $\tilde{U}_0 \sim 1.9 \cdot 10^{-13}$ эрг ($T_{NI} \sim 300$ К), $n = 1.5$, $\tau^* \sim 10^{-8}$ с [8], $\Delta\alpha \sim 100$ см $^{-1}$, $\gamma_{\lambda\delta} \sim 0.5$, $\omega = 3.7 \cdot 10^{15}$ с $^{-1}$ ($\lambda = 515$ нм) и $S_{2d} \sim 0.8$, находим $\Delta\epsilon_{eff} \sim 6 - 60$. Для прозрачных НЖК $\Delta\epsilon \approx 0.6$ и, следовательно, $\Delta\epsilon_{eff} / \Delta\epsilon \sim 10 - 100$. Эта величина, характеризующая относительную эффективность СПД в поглощающих и прозрачных НЖК, согласуется с экспериментальными результатами [5 - 7].

Из (10) следует, что знак $\Delta\epsilon_{eff}$ зависит не только от характера изменения потенциала взаимодействия молекул красителя и матрицы при возбуждении молекулы красителя, но и от парной функции распределения этих молекул, на которую, очевидно, влияет степень их вытянутости. Такая зависимость, возможно, объясняет наблюдавшееся экспериментально [14] различие знаков СПД в НЖК, легированных различными антрахиноновыми красителями.

Светоиндуцированное изменение межмолекулярных сил приводит не только к переориентации директора, но и к изменению параметра порядка [15, 16]. Этот эффект, однако, может иметь место и при изотропной парной функции распределения F_2 . Достаточным условием для его возникновения является изменение потенциала межмолекулярного взаимодействия. Очевидно, параллельное измерение нелинейностей нематической и изотропной фаз может быть чрезвычайно полезным для исследования межмолекулярных взаимодействий и молекулярного упорядочения.

Таким образом, в настоящей работе рассмотрен новый механизм коллективно-го светоиндуцированного поворота ориентационно упорядоченных молекул НЖК, обусловленный нецентральностью изменения потенциала их взаимодействия и анизотропией ближнего порядка. Этот механизм является весьма общим и должен проявляться также в других средах, характеризующихся анизотропной ориентацией молекул. В частности, он может быть ответственным за эффекты возникновения светоиндуцированной анизотропии в ленточных пленках и полимерах.

Автор благодарит М.И.Барника, Е.И.Каца, В.Ф.Китаева и В.Н.Очкина за полезные обсуждения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 98-03-32226а) и Межотраслевой научно-технической программы "Оптика.Лазерная физика".

-
1. Б.Я.Зельдович, Н.Ф.Пилипецкий, А.В.Сухов, Н.В.Табириян, Письма в ЖЭТФ **31**, 297 (1980).
 2. А.С.Золотко, В.Ф.Китаева, Н.Кроо и др., Письма в ЖЭТФ **32**, 170 (1980).
 3. Б.Я.Зельдович, Н.В.Табириян, УФН **147**, 633 (1985).
 4. V.F.Kitaeva and A.S.Zolot'ko, Laser Res. USSR **10**, №4, 275 (1989).
 5. I.Janossy, A.D.Lloyd, and B.S.Wherrett, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **179**, 1 (1990).
 6. I.Janossy, L.Csillag, and A.D.Lloyd, Phys. Rev. **A44**, 8410 (1991).
 7. А.С.Золотко, В.Ф.Китаева, Д.Б.Терсков, ЖЭТФ **106**, 1722 (1994).
 8. I.Janossy, Phys. Rev. **E49**, 2957 (1994).
 9. E.Santamato, G.Abbate, P.Maddalena et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. **302**, 111 (1997).
 10. L.Marucci and D.Paparo, Phys. Rev. **E56**, 1765 (1997).
 11. И.П.Базаров, Э.В.Геворкян, *Статистическая теория твердых и жидких кристаллов*, М.: Из-во МГУ, 1983.
 12. Ю.С.Бараш, *Силы Ван-дер-Ваальса*, М.: Наука, 1988.
 13. Kean Feng and Chia-Wei Woo, Phys. Rev. **A28**, 1587 (1983).
 14. I.Janossy and T.Kosa, Optics Lett. **17**, 1183 (1992).
 15. D.Paparo, L.Marucci, G.Abbate et al., Phys. Rev. Lett. **78**, 38 (1997).
 16. R.Muenster, M.Jarasch, X.Zhuang and Y.Shen, Phys. Rev. Lett. **78**, 42 (1997).