

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**ФИЗИЧЕСКИЙ  
ИНСТИТУТ**



*имени  
П. Н. Лебедева*

**Ф И А Н**

ПРЕПРИНТ

**22**

И.А. БУДАГОВСКИЙ, А.С. ЗОЛОТЬКО,  
Н.И. ЛЮХАНОВ, В.Н. ОЧКИН, М.П. СМАЕВ,  
А.Ю. БОБРОВСКИЙ, В.П. ШИБАЕВ, М.И. БАРНИК

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СВЕТА  
С ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМОЙ  
НЖК—ГРЕБНЕОБРАЗНЫЙ ПОЛИМЕР**

МОСКВА 2006

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СВЕТА С ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМОЙ НЖК—ГРЕБНЕОБРАЗНЫЙ ПОЛИМЕР

И.А. Будаговский<sup>1</sup>, А.С. Золотько<sup>1</sup>, Н.И. Люханов<sup>1</sup>, В.Н. Очкин<sup>1</sup>, М.П. Смаев<sup>1</sup>,  
А.Ю. Бобровский<sup>2</sup>, В.П. Шибаетов<sup>2</sup>, М.И. Барник<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Ленинский пр. 53

<sup>2</sup>Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119992, Ленинские Горы

<sup>3</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва, 117333, Ленинский пр. 59

Экспериментально исследовано взаимодействие света с нематическими жидкими кристаллами (НЖК), содержащими примесь гребнеобразного полимера с боковыми азофрагментами и с НЖК, содержащими свободные азофрагменты. Установлено, что в НЖК с примесью полимера воздействие света вызывает переориентацию директора перпендикулярно направлению электрического поля. В НЖК с примесью свободных азофрагментов направление светоиндуцированной переориентации директора зависит от геометрии взаимодействия светового поля и директора. При этом эффективность ориентирующего воздействия света—отношение фактора усиления нелинейности (по сравнению со случаем прозрачной матрицы) к величине поглощения—для жидкокристаллической (ЖК) системы с полимером превышает эффективность для ЖК системы со свободными азофрагментами и для ранее исследованных ЖК систем с низкомолекулярными красителями. Рассмотрены возможные причины различия нелинейнооптических свойств ЖК систем с полимерами и свободными азофрагментами.

Light interaction with nematic liquid crystals (NLCs) doped with comb-like polymer containing azo side groups and with NLCs doped with free (not attached to the polymer chain) azomolecules has been studied experimentally. It was found that in the polymer-doped NLCs the director is rotated normally to the light field. In the NLCs doped with free azomolecules, the sense of light-induced director reorientation depends on the geometry of light field–director interaction. The efficiency of the orienting action of light field (the ratio of nonlinearity enhancement factor (with respect to the undoped matrix) to absorption value) for liquid crystalline (LC) system with polymer dopant exceeds the efficiency for the LC system with free azocomponents and for the previously investigated NLCs doped with low-molecular dyes. Possible reasons for the difference between nonlinear properties of the polymer-doped LC systems and the LC systems with free azomolecules are discussed.

## Введение

Жидкокристаллические фазы являются разновидностью “мягкой материи” (soft matter) [1], для которой характерна чрезвычайно высокая восприимчивость к разнообразным внешним воздействиям, в частности, к воздействию светового поля.

Так, в прозрачных нематических жидких кристаллах (НЖК) светоиндуцированный переход Фредерикса наблюдается при плотности мощности световой волны  $\sim 10^3$  Вт/см<sup>2</sup> [2]. Механизм ориентационного воздействия света на прозрачные НЖК заключается в возникновении вращающих моментов, действующих со стороны светового поля на молекулярные диполи индуцированные этим же полем; при этом директор  $\mathbf{n}$  поворачивается параллельно световому полю  $\mathbf{E}$ . Соответствующая “гигантская” ориентационная нелинейность на девять порядков превышает керровскую нелинейность обычной жидкости [3].

Новый ориентационный эффект, характерный для поглощающих НЖК, был обнаружен в [4-6]. В этих работах было установлено, что весьма небольшое ( $\leq 1$  % по весу) количество примесей красителей, добавленных к нематической матрице, значительно увеличивает ориентационную нелинейность. В работе [7] было обнаружено еще более удивительное явление—добавление к прозрачному НЖК красителя может изменить направление светоиндуцированной переориентации (директор НЖК  $\mathbf{n}$  поворачивается перпендикулярно световому полю  $\mathbf{E}$ ). При этом показатель преломления необыкновенной волны уменьшается и кристалл обнаруживает отрицательную ориентационную нелинейность. В [8] было обнаружено, что знак нелинейности поглощающих НЖК может зависеть от направления распространения световой волны.

Ориентационные нелинейности НЖК позволяют наблюдать и исследовать большое число нелинейнооптических эффектов при весьма малых значениях плотности мощности светового поля. Среди таких явлений — абберационное самовоздействие световых пучков (самофокусировка и самодефокусировка) [2, 9, 10], обращение волнового фронта [11-14], нелинейное полное внутреннее от-

ражение [15], оптические бистабильности [16-21], самоорганизация поля директора [22-24], формирование и взаимодействие оптических солитонов [25, 26], периодические и стохастические колебания поля директора [27-29].

Кроме того, жидкокристаллическое упорядочение свойственно многим биологическим структурам [30, 31]. Поэтому нелинейнооптические исследования даже наиболее просто устроенных жидкокристаллических фаз представляют интерес для понимания процессов воздействия света на живые ткани.

Одни и те же нелинейнооптические явления могут проявляться и благодаря “гигантской” ориентационной нелинейности прозрачных НЖК, и благодаря ориентационной нелинейности поглощающих НЖК. В последнем случае необходимые значения плотности мощности существенно меньше.

Механизмы, приводящие к светоиндуцированной переориентации директора поглощающих НЖК, окончательно не установлены. Согласно [32, 33], директор поворачивается из-за момента сил трения, возникающих при вращательной релаксации возбужденных молекул красителя. Согласно [34], вращающий момент вызван нецентральностью потенциала межмолекулярного взаимодействия. Общепринято, однако, что для поворота директора необходимо появление ансамбля возбужденных молекул с ориентационной функцией распределения, несимметричной относительно директора  $\mathbf{n}$  [6] (такая асимметрия вызвана ориентационной селективностью поглощения поляризованного света).

Максимальная возможная величина ориентационной нелинейности поглощающих жидкокристаллических систем в настоящее время неизвестна, а ее экспериментальные исследования были ограничены нематическими матрицами, легированными молекулами низкомолекулярных красителей.

В то же время, в качестве поглощающих добавок могут оказаться перспективными высокомолекулярные соединения. По ряду характеристик (коэффициенты вращательной диффузии, момент инерции, неоднородность пространственной локализации поглощающих фрагментов), такие соединения должны существенно отличаться от молекул обычных красителей, что может повлиять на

ориентационную нелинейность. Например, замедление вращательной диффузии должно способствовать созданию ансамбля возбужденных молекулярных фрагментов с несимметричным относительно директора ориентационным распределением. Связь поглощающих фрагментов с полимерной цепочкой изменяет симметрию расположения молекул нематической матрицы относительно поглощающего фрагмента, что согласно [34] должно влиять на величину вращающего момента.

В [35] впервые наблюдалась светоиндуцированная переориентация директора, обусловленная высокомолекулярным полимером. В качестве такого полимера использовался сопряженный полимер МЕН-PPV. Величина нелинейности в этом эксперименте на порядок превышала нелинейность нематической матрицы (при поглощении  $\sim 50 \text{ см}^{-1}$ ).

В настоящей работе проведено исследование жидкокристаллических систем с примесью гребнеобразного полимера П11, состоящего из цианобифенильных и азо фрагментов, присоединенных к алкильной цепи. Выбор такого соединения в качестве легирующей добавки обусловлен его хорошей растворимостью в нематической матрице (содержащей молекулы цианобифенилов), а также большими значениями нелинейностей, индуцируемых в нематических матрицах низкомолекулярными азосоединениями [8, 10, 36-38]. Для выявления влияния объединения азофрагментов в макромолекулу на нелинейнооптические свойства изучено также взаимодействие света с нематической матрицей содержащей свободные азофрагменты.

## Условия эксперимента и экспериментальные образцы

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. В качестве источников излучения использовались аргоновые лазеры ИА-120 ( $\lambda = 458, 476, 488, \text{ и } 515 \text{ нм}$ ) и Lasos (515 нм) и твердотельные лазеры LCS-DTL-364 (Laser-Export Co. Ltd, 473 нм) и Lasos GL (532 нм). Световой пучок фокусировался в НЖК линзой с фокусным расстоянием  $f = 18 \text{ см}$ . Для поворота плоскости поляризации светового пучка использовался двойной ромб Френеля. Плоскость жидкокристаллического слоя была вертикальна, невозмущенный директор  $\mathbf{n}_0$  лежал в горизонтальной плоскости. Угол падения света на кристалл  $\alpha$  мог изменяться вращением кюветы с НЖК вокруг вертикальной оси. Световой пучок, прошедший через НЖК наблюдался на экране.

Светоиндуцированное изменение показателя преломления приводит к самовоздействию светового пучка (самофокусировке или самодефокусировке).

В результате этого в поперечном сечении светового пучка, прошедшего через НЖК, наблюдается характерная система колец [2, 9]. Если самовоздействие имеет ориентационную природу, то по числу колец можно определить угол поворота директора. При этом знак самовоздействия (направление поворота директора) может быть легко выяснен по характеру трансформации абберрационной картины при быстром сдвиге кристалла перпендикулярно световому пучку [10].

В качестве прозрачной нематической матрицы использовался жидкокристаллический материал ЖКМ - 1277 (НИОПИК, Россия), являющийся смесью бифенилов и сложных эфиров. Он обладает нематической фазой в диапазоне температур  $-20^\circ\text{C} \div +60^\circ\text{C}$  и имеет положительную низкочастотную диэлектрическую анизотропию: при  $t = 20^\circ\text{C}$  на частоте  $f = 1 \text{ кГц}$  величина  $\Delta\varepsilon = 12.1$ . Показатели преломления необыкновенной ( $n_{\parallel} = \sqrt{\varepsilon_{\parallel}}$ ) и обыкновенной ( $n_{\perp} = \sqrt{\varepsilon_{\perp}}$ ) волн равны  $n_{\parallel} = 1.71$  и  $n_{\perp} = 1.52$  ( $\lambda = 589 \text{ нм}$ ).

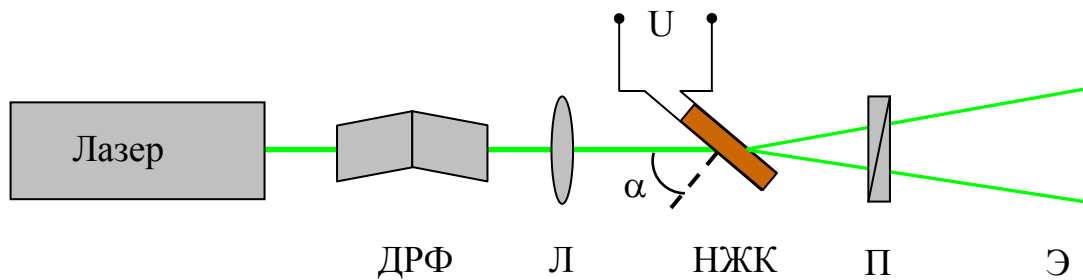


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для изучения взаимодействия света с нематическими жидкими кристаллами (НЖК): ДРФ – двойной ромб Френеля, Л – фокусирующая линза, П – поляризатор-анализатор, Э – экран для наблюдения распределения интенсивности в поперечном сечении светового пучка.

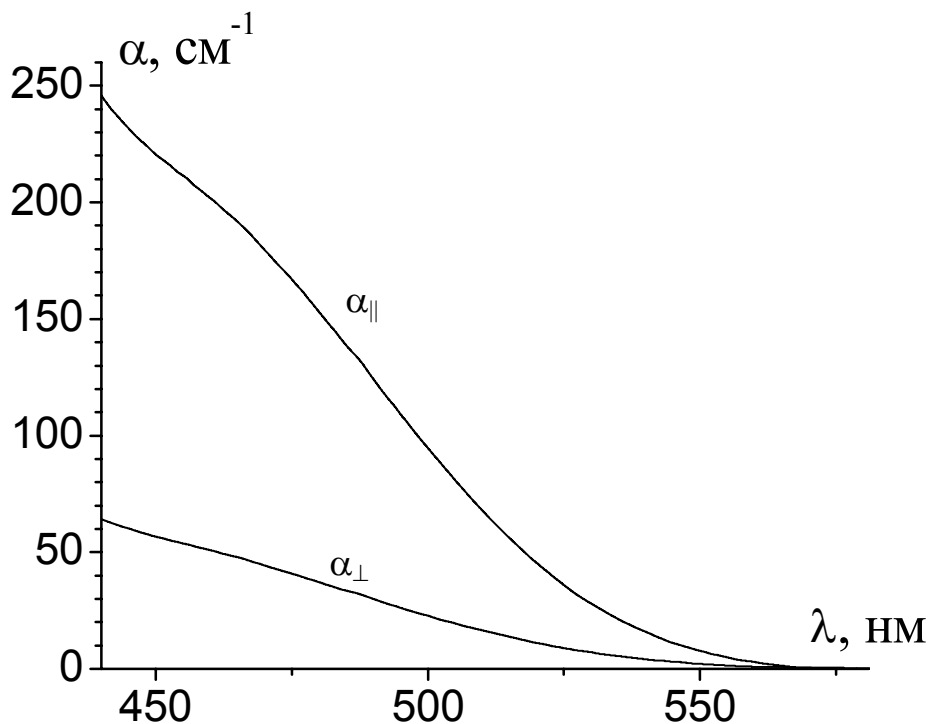
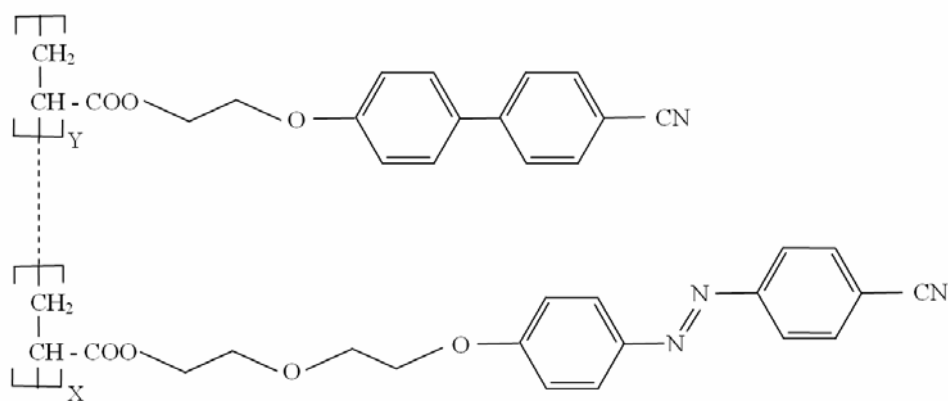


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициентов поглощения обыкновенной и необыкновенной волн  $\alpha_{\perp}$  и  $\alpha_{\parallel}$  для смеси ЖКМ - 1277 + 2 % П11.

Структурная формула гребнеобразного полимера П11 имеет вид

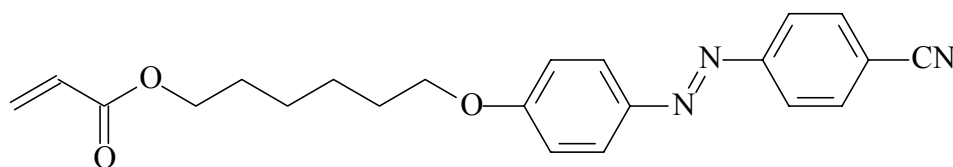


(X = 60 %; Y = 40 %)

Максимум его поглощения лежит в ультрафиолетовой области спектра ( $\lambda_{\max} = 360$  нм). Спектральная зависимость коэффициентов поглощения обыкновенной и необыкновенной волн  $\alpha_{\perp}$  и  $\alpha_{\parallel}$  для смеси ЖКМ - 1277 + 2 % П11 в сине-зеленой области представлена на рис. 2.

Молекулярные массы определялись методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) с помощью прибора “Knauer”, оборудованного колонкой типа “LC-100” и снабженного системой обработки данных. Использовались УФ-детектор; растворитель тетрагидрофуран (ТГФ) (1 мл/мин, 25<sup>0</sup>С) и набор колонок – 10, 50 и 100 нм. Калибровочная зависимость строилась по полистирольному стандарту. Среднечисловая молекулярная масса полимера равна около 47000, полидисперсность - около 3.

Структурная формула свободного азофрагмента (CAZO) имеет вид



Коэффициент поглощения  $\alpha_{\parallel}$  смеси ЖКМ - 1277 + 0.3 % CAZO составлял  $\sim 25$  см<sup>-1</sup> ( $\lambda = 473$  нм).

Исследования нелинейнооптических свойств проводились с жидкокристаллическими смесями, содержащими 0.1, 0.5 и 2 % полимера П11 и 0.3 % азофраг-



ментов SAZO. Для образца ЖКМ - 1277+ 0.5 % П11 и ЖКМ - 1277+ 0.3 % SAZO концентрации связанных и свободных азофрагментов примерно одинаковы.

Использовались планарно и гомеотропно ориентированные ячейки толщиной  $L = 100$  мкм. Планарная ориентация достигалась натиранием тонких ( $\sim 500$ – $1000$  нм) полиимидных слоев, нанесенных на стеклянные подложки, на которые были напылены электропроводящие слои из окиси индия и олова. Гомеотропная ориентация достигалась нанесением тонких ( $\sim 50$  нм) пленок стеарилхлорида хрома.

## Экспериментальные результаты

### 1. Взаимодействие света с НЖК, содержащим полимер П11

#### *Самовоздействие светового пучка в НЖК планарной ориентации*

При освещении НЖК световым пучком в его поперечном сечении возникала характерная абберационная картина. Как при нормальном, так и при наклонном падениях света на кристалл время формирования картины составляло  $t \sim 20$  с  $\div$  1 мин (в зависимости от мощности лазерного излучения и угла падения светового пучка на НЖК). Характерное время релаксации светоиндуцированного показателя преломления составляло  $\sim 15$  с. Знак самовоздействия, определенный с помощью методики [10], был отрицательным (самодефокусировка).

Динамика формирования и релаксации абберационной картины однозначно указывает на ее ориентационную (а не тепловую) природу. Отрицательный знак самовоздействия свидетельствует о том, что поворот директора происходит перпендикулярно световому полю.

Зависимости установившегося числа абберационных колец  $N$  от мощности светового пучка  $P$  для различных углов  $\alpha$  падения света на НЖК, полученные при различных значениях длины световой волны  $\lambda$ , представлены на рис. 3. Как

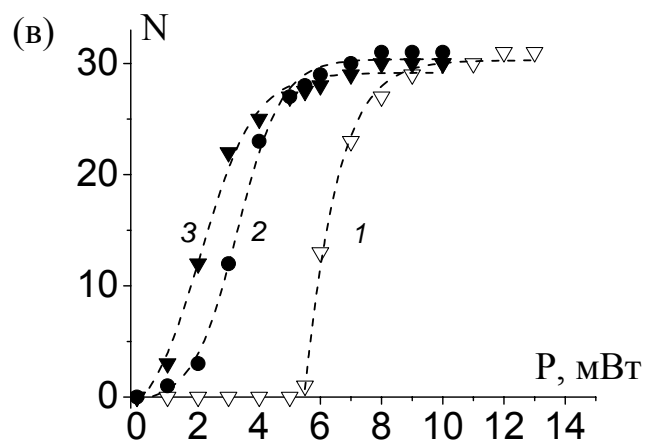
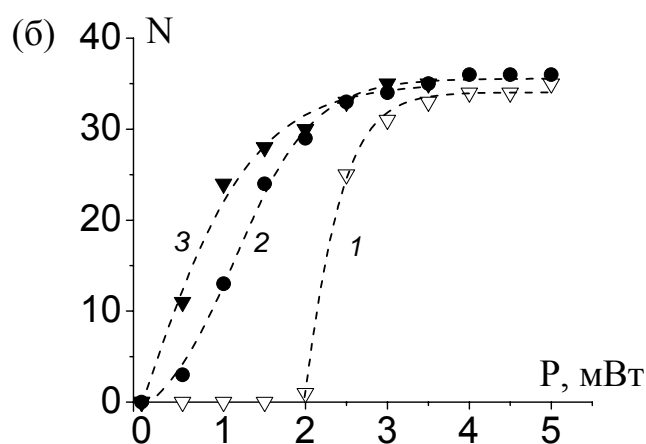
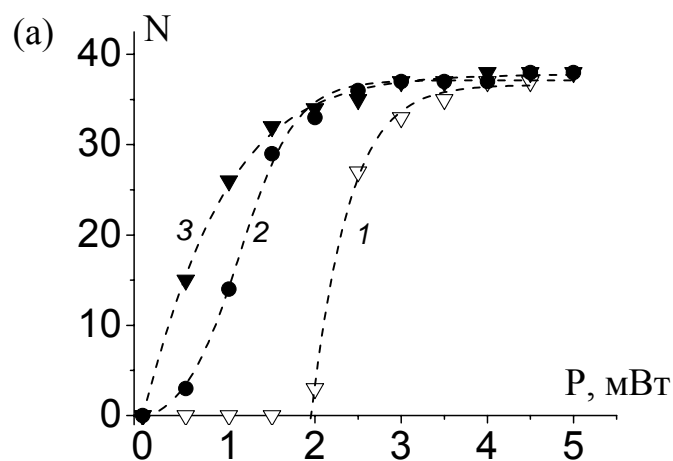


Рис. 3. Зависимости числа абберационных колец  $N$  от мощности светового пучка  $P$  ( $\lambda =$  (а) 476 нм, (б) 488 нм и (в) 515 нм), прошедшего через плоско ориентированный образец ЖКМ – 1277 + 0,5 % П11, при различных углах падения: 1 –  $\alpha = 0^\circ$ , 2 –  $\alpha = 20^\circ$ , 3 –  $\alpha = 40^\circ$ .

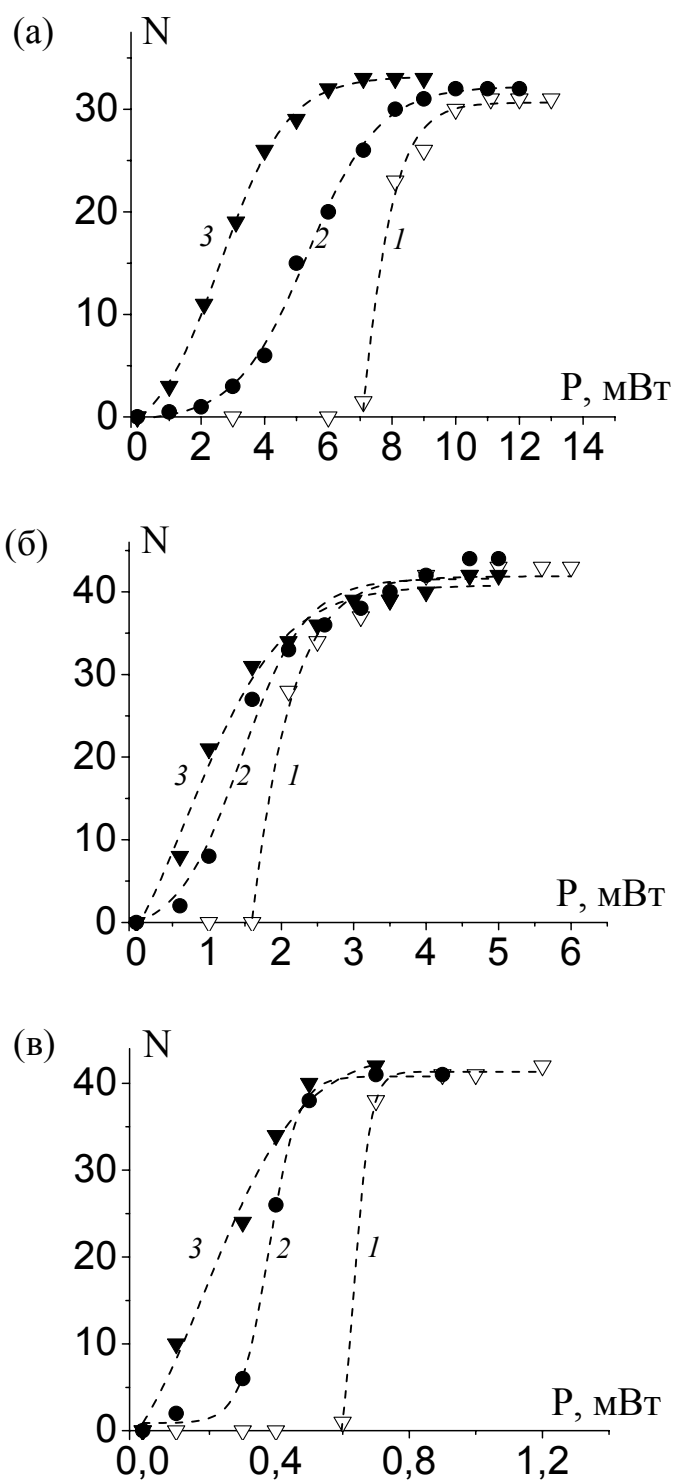


Рис. 4. Зависимости числа абберационных колец  $N$  от мощности светового пучка  $P$  ( $\lambda = 473$  нм), прошедшего через планарно ориентированные образцы ЖКМ – 1277 + П11, при различных углах падения (1 –  $\alpha = 0^\circ$ , 2 –  $\alpha = 20^\circ$ , 3 –  $\alpha = 40^\circ$ ). Концентрация полимера равна (а) 0.1 %, (б) 0.5 % и (в) 2 %.

видно из этого рисунка при  $\alpha = 0^\circ$  (нормальное падение) переориентация директора носит пороговый характер; при наклонном падении порог отсутствует.

При достаточно большой мощности число абберационных колец  $N$  насыщается, что соответствует почти полному повороту директора перпендикулярно световому полю. Это можно подтвердить простой оценкой. Максимально возможное число абберационных колец, которое можно наблюдать при нормальном падении светового пучка на НЖК равно  $N_{\max} = (n_{\parallel} - n_{\perp})L/\lambda$  [9]. Для  $\lambda = 515$  нм величина  $N_{\max} = 37$ . В эксперименте  $N_{\text{sat}} = 31$  (рис. 3в).

Наблюдаемые закономерности (пороговый характер переориентации директора и насыщение переориентации) характерны для перехода Фредерикса [39, 40], в частности, для светоиндуцированного перехода Фредерикса [2].

Отметим, что пороговый характер зависимости  $N(P)$  является дополнительным подтверждением ориентационной природы эффекта (при тепловом самовоздействии светового пучка вдали от точки перехода НЖК в изотропную фазу скорость роста числа абберационных колец (производная  $dN/dP$ ) должна была бы быть примерно постоянной при всех значениях мощности  $P$ ).

Поворот директора перпендикулярно световому полю указывает на то, что светоиндуцированная переориентация директора рассматриваемой жидкокристаллической системы обусловлена именно присутствием полимера.

Как следует из рис. 3, порог перехода Фредерикса при  $\lambda = 515$  нм примерно в 3 раза больше, чем при  $\lambda = 476$  нм. Такая разница, очевидно, связана с меньшим поглощением света.

Эффективность воздействия светового поля возрастает с увеличением концентрации полимера  $c_p$  в нематической матрице. Как следует из рис. 4, на котором представлены зависимости  $N(P)$  для различных значений  $c_p$ , пороговая мощность переориентации директора  $P_{\text{th}}$  уменьшается с 7 до 0.6 мВт при увеличении  $c_p$  с 0.1 до 2 %. Более медленное, чем рост концентрации  $c_p$ , уменьшение  $P_{\text{th}}$  можно объяснить возрастанием затухания световой волны при увеличении  $c_p$ .

На рис. 5а приведена зависимость числа колец  $N$  самодефокусировки от угла поворота плоскости поляризации  $\varphi$  (относительно горизонтальной плоскости) для светового пучка, прошедшего через НЖК. Видно, что при переходе от горизонтальной поляризации ( $\varphi = 0^\circ$ , е-волна) к вертикальной ( $\varphi = 90^\circ$ , о-волна) происходит схлопывание абберационной картины ( $N$  уменьшается с 33 до 0). При повороте плоскости поляризации падающего пучка абберационные кольца сохраняют горизонтальную поляризацию (знак самовоздействия не меняется), при этом в центре абберационной картины возникает пятно вертикальной поляризации.

Было проведено исследование влияния внешнего низкочастотного поля ( $\nu = 3$  кГц) на самовоздействие светового пучка (рис. 6а). Как видно из рисунка, при возрастании  $U$  наблюдается немонотонная зависимость  $N(U)$  с максимумом  $N_{\max} = 11$  при некотором напряжении  $U_{\max} \sim 1.1$  В. Немонотонный характер зависимости  $N(U)$  можно качественно пояснить следующим образом. При увеличении низкочастотного электрического поля планарная ориентация в объеме НЖК переходит в гомеотропную. При этом угол между световым полем  $\mathbf{E}$  и директором  $\mathbf{n}$  увеличивается, что облегчает светоиндуцированную переориентацию (возрастание  $N$ ). При достаточно большом напряжении  $U$  директор ориентирован перпендикулярно  $\mathbf{E}$  и светоиндуцированная переориентация вообще не происходит.

Помимо нелинейнооптических свойств, было исследовано влияние примеси полимера на скорость релаксации поля директора. Для этого к образцам прикладывалось низкочастотное напряжение  $U \sim 2$  В, превышавшее порог перехода Фредерикса. Затем напряжение снималось, и поле директора возвращалось к невозмущенному состоянию. При этом с помощью видеокамеры, связанной с компьютером, регистрировалась временная зависимость интенсивности  $I(t)$  зондирующего светового пучка, прошедшего через скрещенные поляризаторы (каждый из которых пропускал свет, поляризованный под углом  $45^\circ$  к плоскости переориентации

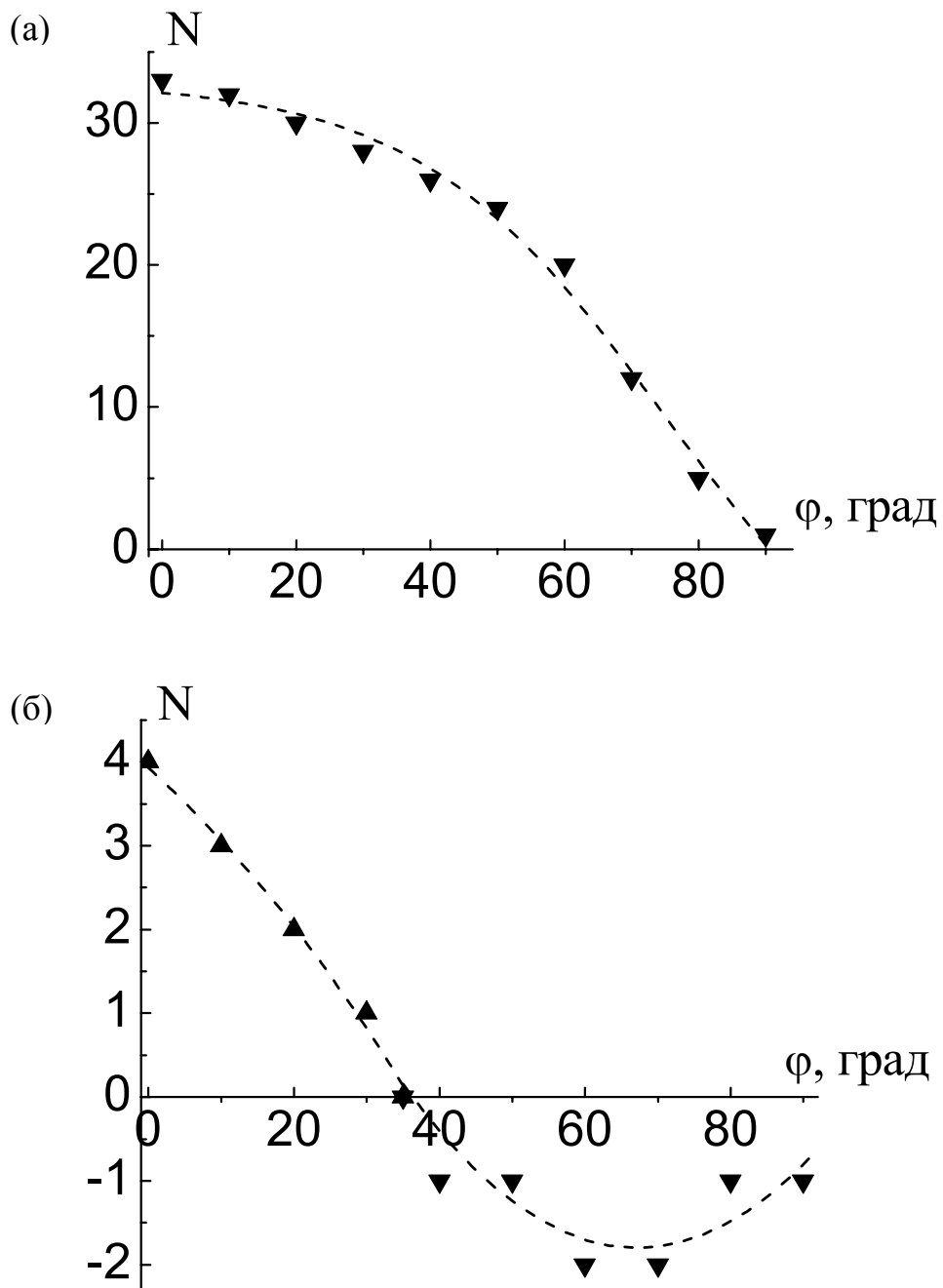


Рис. 5. Зависимости числа  $N$  абберационных колец самодефокусировки (В) и самофокусировки (7) от угла поворота плоскости поляризации  $\phi$  для планарно ориентированных образцов (а) ЖКМ – 1277 + 0,5 % П11 и (б) ЖКМ – 1277 + 0,3 % CAZO ( $\lambda = 473$  нм,  $P = 4$  мВт,  $\alpha = 60^\circ$ ). Смена знака  $N$  на рис. (б) иллюстрирует переход от самофокусировки к самодефокусировке.

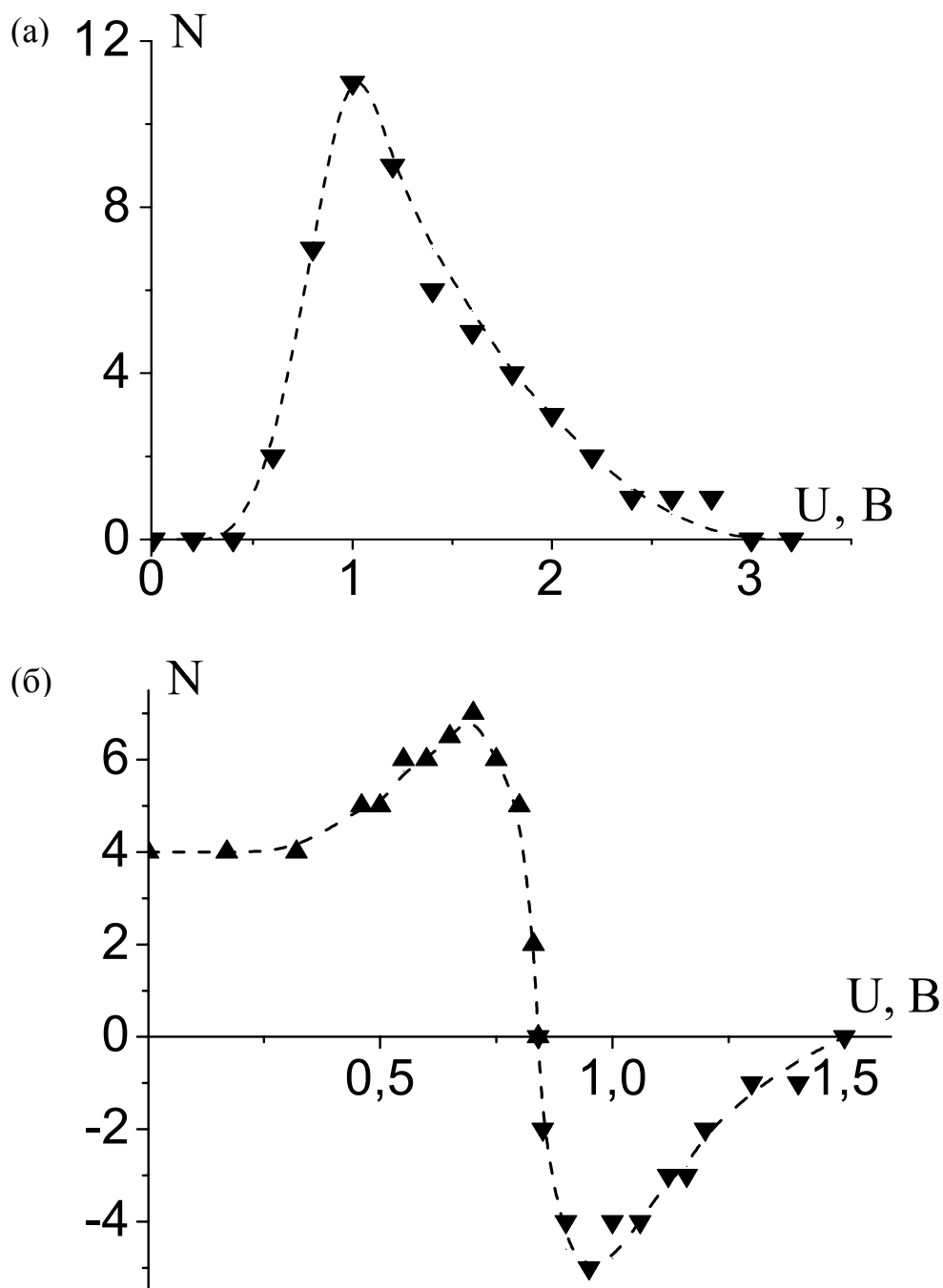


Рис. 6. Зависимости числа  $N$  абберационных колец самодефокусировки (В) и самофокусировки (7) от низкочастотного ( $\nu = 3$  кГц) напряжения  $U$  для планарно ориентированных образцов (а) ЖКМ – 1277 + 0.1 % П11 и (б) ЖКМ – 1277 + 0,3 % CAZO ( $\lambda = 473$  нм,  $P = 4$  мВт,  $\alpha = 60^\circ$ ). Смена знака  $N$  на рис. (б) иллюстрирует переход от самофокусировки к самодефокусировке.

директора). Далее, по числу осцилляций функции  $I(t)$  восстанавливался набег фазы  $\Delta S$ , связанный с переориентацией директора [40]. Результаты, полученные для ЖКМ - 1277 с добавкой и без добавки полимера, представлены на рис. 7. Согласно

[40], тангенс угла наклона зависимости  $\ln(\Delta S/2\pi)$  от  $t$  равен  $k_R = -\frac{2}{\tau_R} = -\frac{2\pi^2 K_1}{\gamma L^2}$ ,

где  $\tau_R$  – характерное время релаксации поля директора,  $\gamma$  – коэффициент вязкости,  $K_1$  – упругая постоянная Франка. Из результатов представленных на рис. 7 следует, что для образцов ЖКМ - 1277 и ЖКМ - 1277 + 0.5 % П11, соответственно,  $\tau_R = 24.1$  и  $30.5$  с и  $\gamma/K_1 = 2.4 \cdot 10^6$  и  $3.0 \cdot 10^6$  с/см<sup>2</sup>. Таким образом, добавка 0.5 % полимера П11 замедляет переориентацию директора на ~ 25 %.

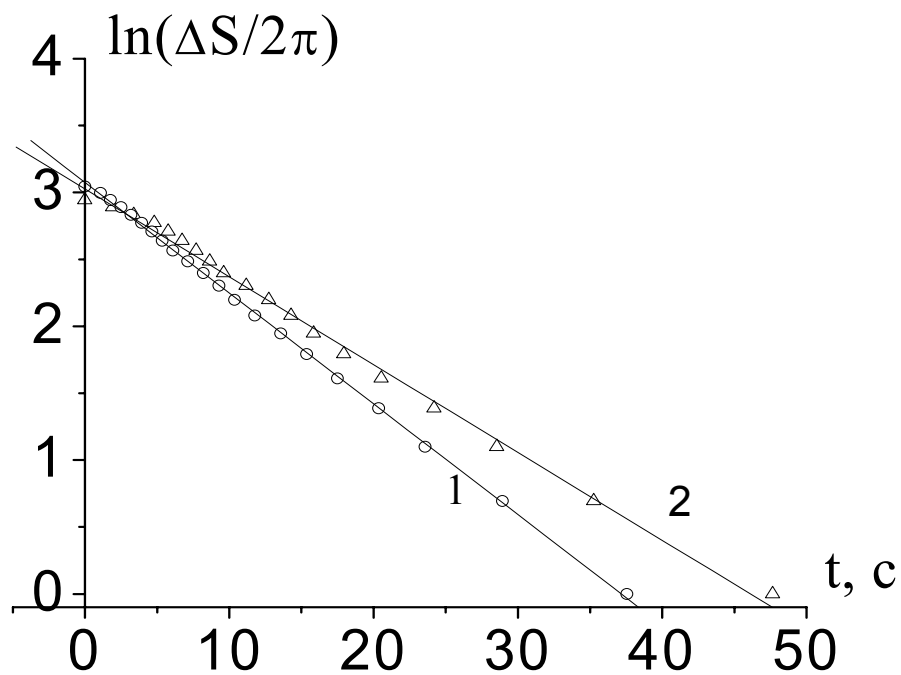


Рис.7. Зависимости натурального логарифма набега фазы  $\Delta S$ , нормированного на  $2\pi$ , от промежутка времени  $t$ , прошедшего после отключения электрического поля для планарно ориентированных образцов (1) ЖКМ – 1277 и (2) ЖКМ – 1277 + 0,5 % П11.



## *Самовоздействие светового пучка в НЖК гомеотропной ориентации*

При нормальном падении света на НЖК абберационные кольца не наблюдались. При наклонном падении происходило формирование абберационной картины с такими же временными характеристиками, как и в случае планарного кристалла. Определение знака самовоздействия показало, что абберационные кольца соответствуют самодефокусировке пучка, т.е. директор, как и в случае планарных НЖК, поворачивался от направления  $\mathbf{E}$ . На рис. 8а показана зависимость числа абберационных колец  $N$  от мощности  $P$  светового пучка для  $\lambda = 473$  нм. Как видно из этого рисунка, увеличение  $P$  приводит к возрастанию  $N$  до значения  $N_{\text{sat}} = 10$ .

Зависимость  $N(P)$  для кристаллов, с различным содержанием полимера, представлена на рис. 9. Как и в случае планарной ориентации, увеличение  $c_p$  приводит к увеличению нелинейности.

Значение  $N_{\text{sat}} = 10$  для гомеотропного образца значительно меньше, чем для планарного ( $N_{\text{sat}} \sim 38$ , рис. 3а). Это объясняется тем, что во втором случае возможный угол  $\psi$  переориентации директора перпендикулярно световому полю  $\mathbf{E}$  (а также, возможное светоиндуцированное изменение показателя преломления) больше, чем соответствующий угол  $\psi$  в первом случае (см. рис. 10а и 10в). Отметим, что для положительной нелинейности (рис. 10б и 10г) ситуация обратная и  $N_{\text{sat}} \sim 10$  должно наблюдаться для планарного НЖК. Это соответствует эксперименту для прозрачной матрицы (рис. 8б).

Воздействие внешнего низкочастотного поля на НЖК подавляет абберационную картину (происходит восстановление первоначальной однородной гомеотропной ориентации).

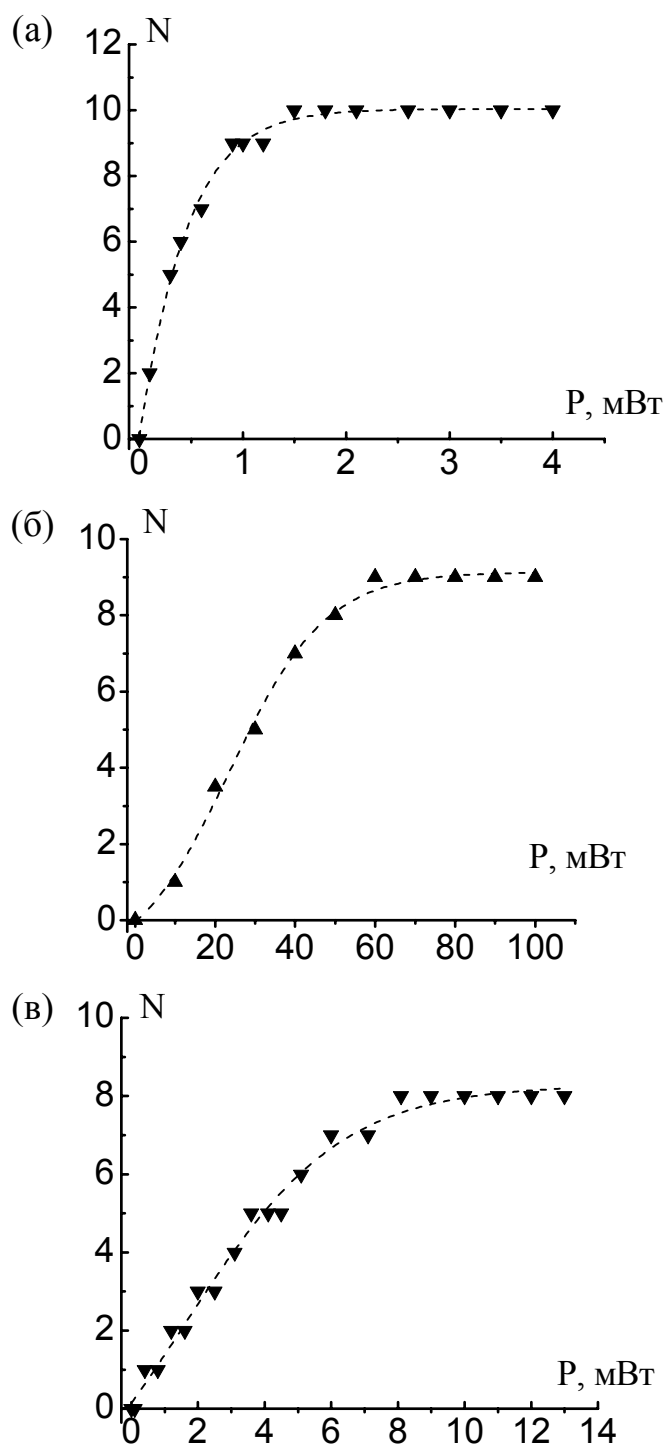


Рис. 8. Зависимости числа абберационных колец  $N$  (а, в) самодефокусировки и (б) самофокусировки от мощности светового пучка  $P$  ( $\alpha = 50^\circ$ ), прошедшего через (а) гомеотропно ориентированный образец ЖКМ – 1277 + 0,5 % П11 ( $\lambda = 473$  нм), (б) планарно ориентированный образец ЖКМ – 1277 ( $\lambda = 488$  нм) и (в) гомеотропно ориентированный образец ЖКМ – 1277 + 0,3 % CAZO ( $\lambda = 473$  нм).

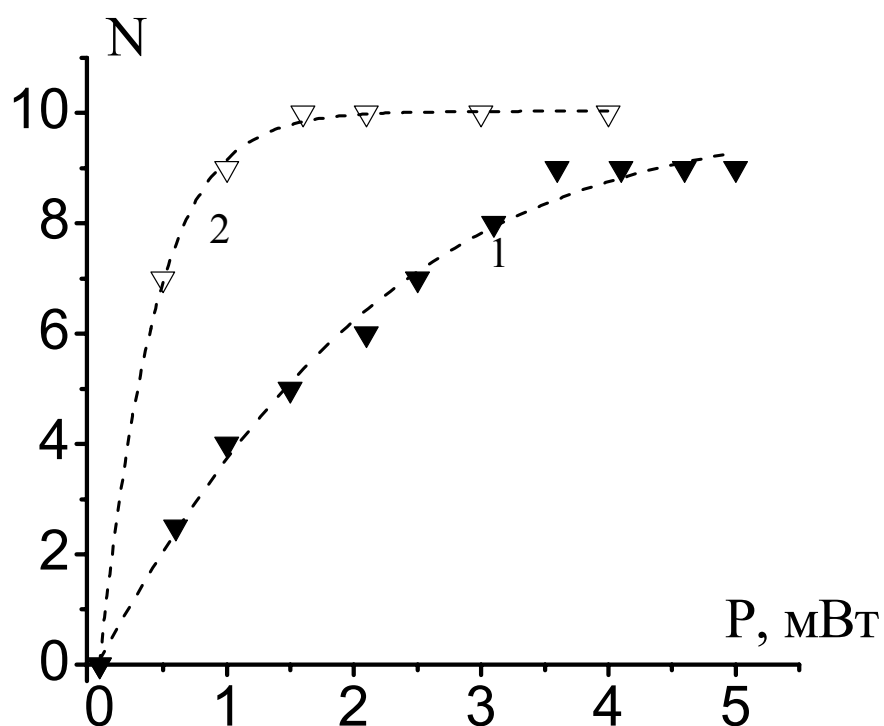


Рис. 9. Зависимости числа абберационных колец  $N$  самодефокусировки от мощности светового пучка  $P$  ( $\lambda = 473$  нм,  $\alpha = 50^\circ$ ), прошедшего через гомеотропно ориентированные образцы (1) ЖКМ – 1277 + 0.1 % П11 и (2) ЖКМ – 1277 + 0.5 % П11

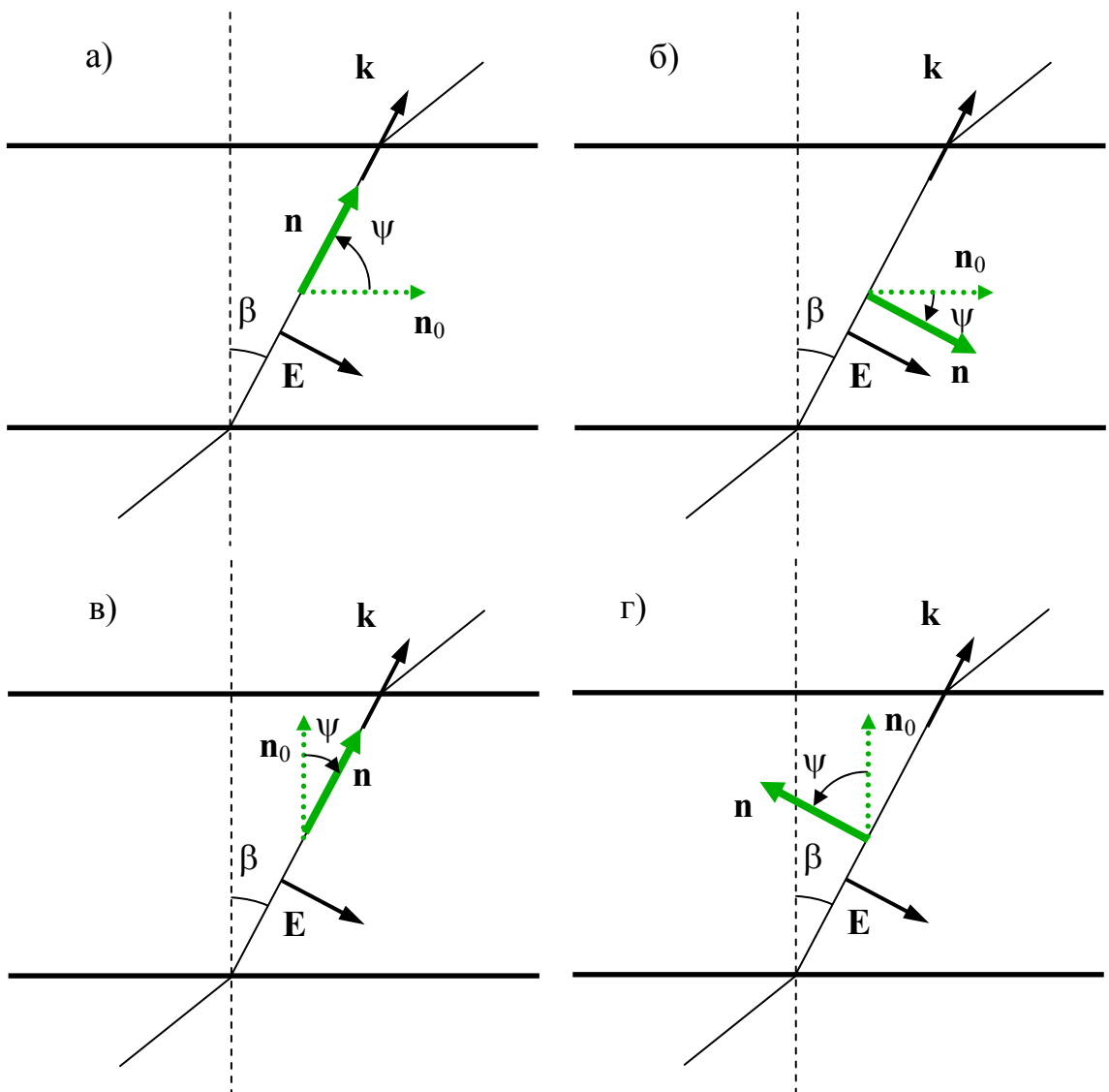


Рис. 10. Геометрия ориентационного взаимодействия светового поля  $\mathbf{E}$  и директора  $\mathbf{n}$  НЖК с планарной (а, б) и гомеотропной ориентацией (в, г), обладающих отрицательной (а, в) и положительной (б, г) нелинейностями:  $\mathbf{k}$  и  $\beta$  – волновой вектор и угол преломления световой волны,  $\mathbf{n}_0$  – невозмущенный директор и  $\psi$  - угол светоиндуцированного поворота директора.

### *Оценка величины нелинейности, индуцированной в нематической матрице гребнеобразным полимером*

Момент сил (отнесенный к единице объема) действующий на директор поглощающего НЖК может быть представлен в виде [34]

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

( $A$  – амплитуда светового поля,  $\mathbf{e}$  – единичный вектор поляризации света), отличающимся от известного выражения для случая прозрачного НЖК только заменой истинной оптической анизотропии  $\Delta\epsilon$  на параметр  $\Delta\epsilon_{\text{eff}}$ .

В противоположность  $\Delta\epsilon$ , величина  $\Delta\epsilon_{\text{eff}}$  может быть не только положительной, но и отрицательной (это соответствует отрицательной нелинейности и светоиндуцированному повороту директора от направления светового поля). Нелинейнооптический отклик поглощающих НЖК можно характеризовать отношением  $\eta = \Delta\epsilon_{\text{eff}}/\Delta\epsilon$ , которое можно назвать фактором усиления нелинейности (enhancement factor). Экспериментально величину  $\eta$  можно определить, сравнивая в одной и той же геометрии взаимодействия НЖК и светового пучка значения его мощностей, при которых наблюдается одинаковый нелинейнооптический отклик жидкокристаллической системы (в качестве сравниваемых величин можно использовать пороговые мощности или мощности, при которых наблюдается одинаковое число абберационных колец). При этом следует учитывать то, что для отрицательной нелинейности следует сравнивать отклик в НЖК разной ориентации (например, порог перехода Фредерикса в прозрачном гомеотропном и планарном поглощающем НЖК).

Для длины волны  $\lambda = 488$  нм порог светоиндуцированного перехода Фредерикса в планарном образце ЖКМ – 1277 + 0.5 % П11 равен  $P_{\text{th}} = 2$  мВт. Порог перехода Фредерикса в гомеотропно ориентированном образце чистой (нелегированной) матрицы ЖКМ - 1277 той же толщины  $P_{\text{th}} = 115$  мВт. Отсюда  $\eta = -57$ . Сравнение зависимостей  $N(P)$ , полученных при  $\alpha = 50^\circ$ , для гомеотропного и

планарного образцов ЖКМ - 1277+ 0.1 % П11 ( $\lambda = 473$  нм) с соответствующими зависимостями для чистых НЖК привело к значению  $\eta = -30$ .

Параметр  $\eta$  пропорционален концентрации поглощающих молекул. Поэтому, более информативно характеризовать ориентационные нелинейнооптические свойства жидкокристаллической системы отношением параметра  $\eta$  к величине поглощения  $\eta' = \eta/\alpha = \Delta\varepsilon_{\text{eff}}/\Delta\varepsilon\alpha$ . Такой параметр использовался для сравнения нелинейностей жидкокристаллических систем, например, в работе [41]. Однако, поскольку поглощение необыкновенной световой волны (для которой обычно и изучается светоиндуцированная переориентация директора) сильно зависит от угла между волновым вектором и директором НЖК,  $\eta'$  оказывается зависящим от направления распространения световой волны даже при  $\Delta\varepsilon_{\text{eff}} = \text{const}$ . Поэтому, более корректно, на наш взгляд, использовать в качестве критерия величины ориентационной нелинейности не зависящее от геометрии эксперимента отношение  $\eta_\alpha = \eta/(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}) = \Delta\varepsilon_{\text{eff}}/\Delta\varepsilon(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})$ . Выбор суперпозиции величин  $\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}$  в знаменателе выражения для  $\eta_\alpha$  связан с тем, что эта величина пропорциональна не только концентрации поглощающих молекул, но и коэффициенту поглощения, усредненному по всем возможным ориентациям директора. Отметим, что в ряде работ (например, [42, 43]) использовался несколько более сложный критерий  $\eta_1 = \frac{\eta\Delta\varepsilon}{(\sqrt{\varepsilon_{\parallel}}\alpha_{\parallel} + 2\sqrt{\varepsilon_{\perp}}\alpha_{\perp})\lambda S_d}$  (где  $\lambda$  – длина световой волны,  $S_d$  – параметр порядка красителя). Однако, сравнение нелинейности с точки зрения этого критерия требует более детальной информации о свойствах вещества, и, на наш взгляд, не имеет принципиальных преимуществ, по сравнению с использованием параметра  $\eta_\alpha$ .

Полученные нами результаты для величины нелинейности и их сравнение с результатами других авторов представлены в таблице.

**Таблица**

Жидкокристаллическая система	$\lambda$ , нм	$\alpha_{\perp}$ , см <sup>-1</sup>	$\alpha_{\parallel}$ , см <sup>-1</sup>	$\eta$	$\eta_{\alpha}$ , см	$\eta'$	$\Delta\varepsilon_{\text{eff}}$	Источник
ЖКМ-1277+0.5%П11 Планарный ( $\alpha=0^\circ$ )	488	8	33	-57 <sup>1</sup>	-1.1	-1.7		Настоящая работа
ЖКМ-1277+0.1%П11 Гомеотропный ( $\alpha=50^\circ$ )	473	2	9	-30	-2.3	-8.0		Настоящая работа
ЖКМ-1277+0.1%П11 Планарный ( $\alpha=50^\circ$ )	473	2	9	-30	-2.3	-3.9		Настоящая работа
ЖКМ-1277+0.025%КД-1 Гомеотропный ( $\alpha=0^\circ$ )	515	25	160	-25	-0.12	-1.0		[44]
ЖКМ-1277+0.025%КД-1 Планарный ( $\alpha=0^\circ$ )	515	25	160	100	0.48	0.625		[44]
Е7+0.46%TR5 гомеотропный	475	40 <sup>2</sup>	450 <sup>2</sup>	440	0.85 <sup>2</sup>	3.4		[41]
Е63+D4 гомеотропный	633	117	360	-30 <sup>3</sup>	-0.05	-0.35 <sup>4</sup>	-22	[42]
Е63+AQ2 планарный	633	68	700	236 <sup>3</sup>	0.28 <sup>3</sup>		170	[42]
Е63+AQ2 гомеотропный	633	29	189	121 <sup>5</sup>	0.49 <sup>5</sup>	1.7 <sup>4</sup>	87	[43]

**Примечания к таблице**

<sup>1</sup>Определение по порогу перехода Фредерикса

<sup>2</sup>Рассчитан по данным [41]

<sup>3</sup>Рассчитан по данным [42]

<sup>4</sup>Данные [7]

<sup>5</sup>Рассчитан по данным [43]

Из таблицы следует, что с точки зрения критерия  $\eta_\alpha$  отрицательная нелинейность, индуцируемая гребнеобразным полимером П11 на порядок превышает максимальную отрицательную нелинейность, индуцируемую антрахиноновым красителем D4 [7]. Она также несколько превышает максимальную положительную нелинейность, обусловленную присутствием в нематической матрице олиготиофена TR5 [41].

## 2. Взаимодействие света с НЖК, содержащими свободные азофрагменты CAZO

При наклонном падении света на гомеотропный образец ЖКМ - 1277 + 0,3 % CAZO на экране возникала кольцевая картина, соответствующая ориентационной самодефокусировке пучка (отрицательная нелинейность). Зависимость числа абберационных колец  $N$  от мощности светового пучка  $P$  при  $\lambda = 473$  нм приведена на рис. 8в. Сравнение с аналогичной зависимостью для ЖКМ – 1277 + 0.5 % П11 (рис. 8а) показывает, что величина нелинейнооптического отклика, индуцируемого свободными азофрагментами существенно (в  $\sim 5$  раз) меньше, чем величина отклика, обусловленная присутствием полимера.

При освещении световым пучком планарного образца ЖКМ – 1277 + 0,3 % CAZO на экране также возникала абберационная картина, имеющая ориентационную природу. Однако она соответствовала самофокусировке пучка (положительная нелинейность). Этот результат принципиально отличается от того, что наблюдалось в гомеотропном образце ЖКМ – 1277 + 0,3 % CAZO и НЖК, легированных полимером П11 (во всех этих образцах знак самовоздействия света отрицателен). Зависимость  $N(P)$  при наклонном падении света на планарный образец ( $\lambda = 473$  нм,  $\alpha = 50^\circ$ ) представлена на рис. 11а. На рис. 11б для сравнения показана соответствующая зависимость для планарного образца ЖКМ – 1277 + 0.5 % П11.



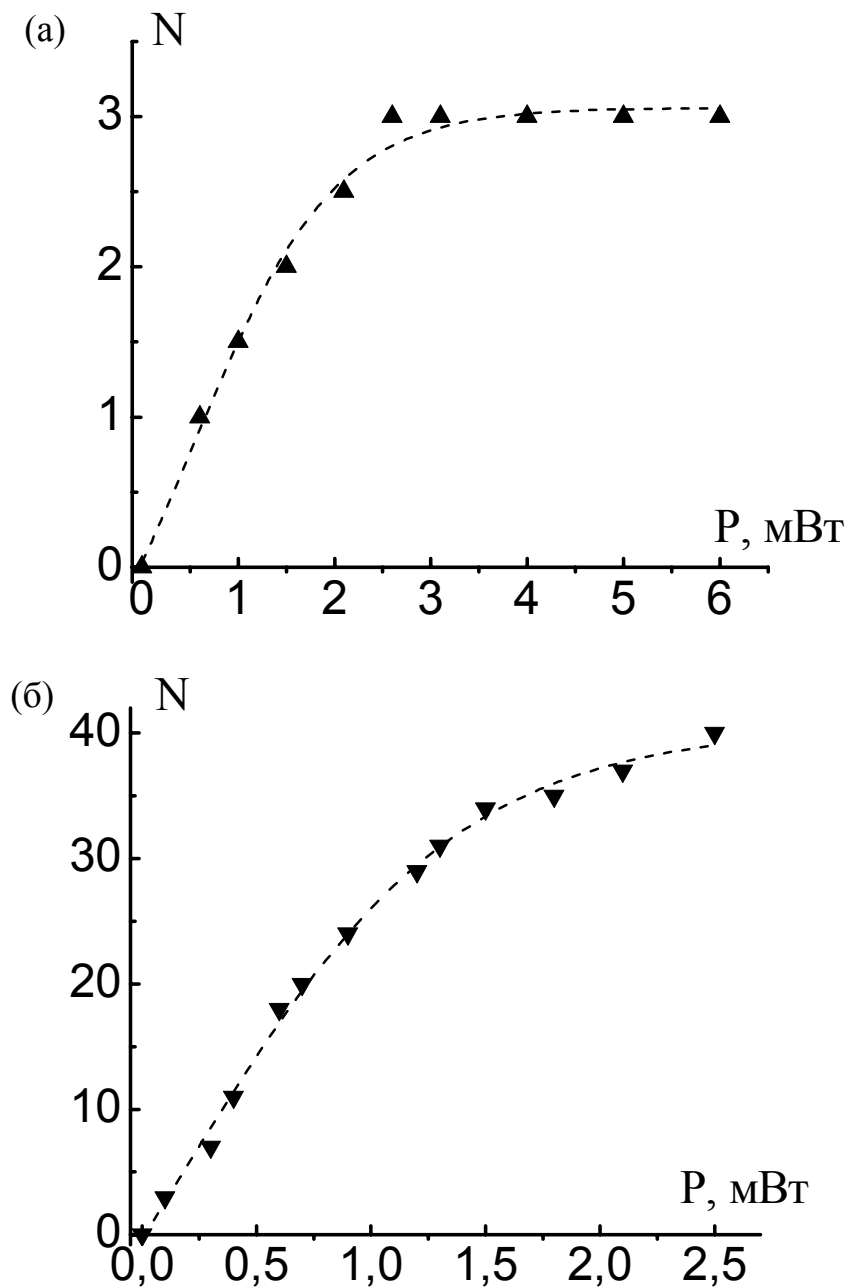


Рис. 11. Зависимости числа абберационных колец  $N$  самофокусировки (а) и самодефокусировки (б) от мощности светового пучка  $P$  ( $\lambda = 473$  нм,  $\alpha = 50^\circ$ ), прошедшего через планарно ориентированные образцы (а) ЖКМ – 1277 + 0,3 % CAZO и (б) ЖКМ – 1277 + 0,5 % П11.

Зависимости самовоздействия света от его поляризации (рис. 5б) и внешнего напряжения (рис. 6б) также принципиально отличаются от зависимостей для нематической матрицы с добавкой полимера (рис. 5а и 6а). В обоих случаях—и при изменении угла поворота плоскости поляризации и при изменении напряжения— происходила смена знака самовоздействия.

### Обсуждение экспериментальных результатов

Прежде всего, обсудим знакопеременную нелинейность, индуцированную свободными азофрагментами. Изменение знака нелинейности происходило при изменении угла между волновым вектором световой волны  $\mathbf{E}$  и директором  $\mathbf{n}$  (т.е. при переходе от гомеотропного к планарному образцу и при повороте директора электрическим полем), а также при повороте плоскости поляризации. Такого рода эффекты характерны для жидкокристаллических систем, содержащих азомолекулы [8, 10, 36-38]. Согласно [36, 10], зависимость знака ориентационной оптической нелинейности таких систем от направления распространения световой волны связана с существованием и различием свойств двух (транс- и цис-) изомеров азомолекул. Присутствие транс-изомеров азомолекул в нематической матрице обуславливает отрицательную переориентацию директора, а присутствие цис-изомеров — положительную. В отсутствие облучения молекулы находятся в транс-состоянии. Поглощение светового кванта может изменить конформацию азомолекулы. Поскольку ансамбли транс- и цис- изомеров характеризуются, из-за различия их формы, разными параметрами порядка (параметр порядка транс-молекул выше), то соотношение концентраций изомеров зависит от угла  $\delta$  между световым полем  $\mathbf{E}$  и директором  $\mathbf{n}$ . С увеличением  $\delta$  концентрация цис-изомеров  $c_C$  растет, а концентрация транс-изомеров  $c_T$  уменьшается. Соответственно, знак нелинейности изменяется с отрицательного на положительный.

Выяснение причин различия ориентационных нелинейностей НЖК с примесями полимера и с примесями свободных (не связанных с полимерной цепью) азофрагментов требует детальной информации о микроскопических свойствах компонентов рассматриваемых жидкокристаллических систем — например, о потенциале взаимодействия и ориентационной корреляционной функции молекул нематической матрицы и молекул азофрагментов или полимера; коэффициентах вращательной диффузии молекул полимера и свободных азофрагментов; параметрах порядка и сечениях цис-транс изомеризации свободных и связанных с полимерной цепью азофрагментов. Тем не менее, можно высказать ряд предположений о причинах этого различия, основываясь на ранее полученных результатах исследования взаимодействия света с НЖК, содержащими моноазомолекулы, и предложенных механизмах светоиндуцированной переориентации директора поглощающих НЖК.

В рамках описанной выше модели знакопеременной нелинейности возможны разные механизмы влияния полимерной цепи на ориентационную оптическую нелинейность.

Так, можно было бы предположить, что связывание азофрагментов с полимерной цепью приводит к изменению соотношения концентраций  $c_C$  и  $c_T$ . Например, полученные экспериментальные результаты (отсутствие знакопеременности) объясняются на основе предположения о существенном подавлении транс-цис изомеризации за счет связывания азофрагментов с полимерной цепью. Однако, влияние развязок на цис транс изомеризацию представляется маловероятным.

Присоединение азофрагмента к полимерной цепи может также увеличить их параметр порядка. Поскольку азомолекулы в транс-состоянии значительно лучше ориентируются нематической матрицей, чем молекулы в цис-состоянии, то это изменение должно быть больше для цис-молекул. Увеличение параметра порядка цис-молекул  $S_C$  может, в свою очередь, привести к уменьшению абсолютной величины индуцируемой ими положительной нелинейности (действи-

тельно, в предельном случае  $S_C = 1$  ориентационная нелинейность отсутствует просто из соображений симметрии) и исчезновению ее знакопеременности.

Нельзя также исключить влияние на ориентационную нелинейность замедления вращательной диффузии азофрагментов при их присоединении к полимерной цепи. Такое замедление может способствовать сохранению ориентационной памяти возбужденных молекул.

Важную роль в увеличении нелинейности полимера, по сравнению со случаем свободных азофрагментов, играет, на наш взгляд, различие в симметрии расположения молекул нематической матрицы по отношению к свободному и к связанному азофрагментам—в первом случае молекулы матрицы окружают азофрагмент со всех сторон, а во втором случае этому мешает развязка, соединяющая азофрагмент с полимерной цепью.

Поясним это подробнее в рамках простой модели, используя механизм светоиндуцированной переориентации директора поглощающих НЖК, предложенный в [34].

Согласно [34], причиной светоиндуцированной переориентации директора является вращающий момент, возникающий из-за изменения межмолекулярных сил при ориентационно-селективном возбуждении молекул красителя поляризованным светом. При этом, необходимым условием возникновения такого момента является нецентральность потенциала межмолекулярного взаимодействия. Рассмотрим сначала момент, возникающий при возбуждении одной молекулы красителя. Пусть направление длинной оси молекулы красителя задается единичным вектором  $\mathbf{l}^{(d)}$  (рис. 12). Для простоты будем считать, что молекулы матрицы точно ориентированы вдоль директора  $\mathbf{n}$ . Потенциал дисперсионного взаимодействия между флуктуационными дипольными моментами молекул красителя и нематической матрицы имеет вид

$$U^{(d,m)} = -\frac{B}{R^6} [(\mathbf{l}^{(d)}\mathbf{l}^{(m)})^2 - 6(\mathbf{l}^{(d)}\mathbf{l}^{(m)})(\mathbf{m}\mathbf{l}^{(d)})(\mathbf{m}\mathbf{l}^{(m)}) + 9(\mathbf{m}\mathbf{l}^{(d)})^2(\mathbf{m}\mathbf{l}^{(m)})^2], \quad (1)$$

где  $B$  - коэффициент, зависящий от квантового состояния молекулы красителя,  $\mathbf{I}^{(m)}$  - 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.

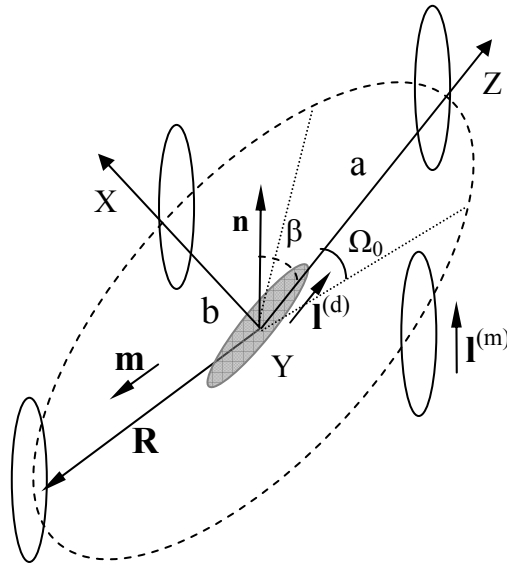


Рис. 12. Геометрия взаимодействия возбужденной молекулы красителя с окружающими ее молекулами нематической матрицы:  $\mathbf{I}^{(d)}$  и  $\mathbf{I}^{(m)}$  – единичные векторы, параллельные длинным осям молекул красителя и матрицы;  $\mathbf{R}$  – радиус вектор, соединяющий центры молекул красителя и матрицы,  $\mathbf{m}$  – единичный вектор, параллельный  $\mathbf{R}$ ;  $\mathbf{n}$  – директор НЖК;  $\beta$  – угол между длинной осью молекулы красителя и директором;  $a$  и  $b$  – длинная и короткая оси эллипсоида вращения, на котором могут быть расположены молекулы нематической матрицы;  $\Omega_0$  – полярный угол, используемый при оценке нелинейности азофрагментов связанных с полимерной цепью.

Потенциал (1) относится к классу нецентральных потенциалов [45], для которых силы, действующие на молекулы красителя ( $\mathbf{F}^{(d)} = -\partial U^{(d,m)} / \partial \mathbf{r}_d$ ) и матрицы ( $\mathbf{F}^{(m)} = -\partial U^{(d,m)} / \partial \mathbf{r}_m$ ), вообще говоря, непараллельны  $\mathbf{R}$ . Нецентральность потенциала (1) приводит к возникновению ненулевого вращающего момента, действующего на рассматриваемую пару молекул

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

Изменение этого момента, вызванное изменением потенциала (1) при возбуждении молекулы красителя равно

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

где  $\Delta B$  - изменение коэффициента  $B$  при возбуждении молекулы красителя.

Величину  $\Delta \mathbf{M}^{(d,m)}$  необходимо усреднить по взаимной ориентации молекул красителя и матрицы. Для такого усреднения предположим сначала, что центры соседних молекул нематической матрицы (число которых будем считать равным  $N_n \sim 6$ ) с равной вероятностью расположены на поверхности эллипсоида вращения (вытянутого вдоль  $\mathbf{l}^{(d)}$ , рис. 12) с полуосями  $a$  и  $b$  ( $a > b$ ). В этом случае усредненный по ориентации момент имеет вид

$$\langle \Delta \mathbf{M}^{(d,m)} \rangle = \frac{N_n}{S_{el}} \int_S \Delta \mathbf{M}^{(d,m)} dS, \quad (4)$$

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. 12). Выражая компоненты векторов  $\mathbf{l}^{(d)}$ ,  $\mathbf{l}^{(m)}$ , и  $\mathbf{m}$  через полярный и азимутальный углы  $\Omega$  и  $\varphi$

$$\begin{aligned}
I_x^{(d)} &= 0, & I_y^{(d)} &= 0, & I_z^{(d)} &= 1; \\
I_x^{(m)} &= \sin\beta, & I_y^{(m)} &= 0, & I_z^{(m)} &= \cos\beta; \\
m_x &= \sin\Omega\cos\varphi, & m_y &= \sin\Omega\sin\varphi, & m_z &= \cos\Omega
\end{aligned} \tag{5}$$

и подставляя полученные выражения в (4) получаем

$$\langle \Delta \mathbf{M}^{(d,m)} \rangle = \frac{3\Delta B}{b^6} g(\mu) \mathbf{I}^{(m)} \mathbf{I}^{(d)} [\mathbf{I}^{(m)} \times \mathbf{I}^{(d)}], \tag{6}$$

где

$$g(\mu) = \frac{\int_0^\pi d\Omega \sin\Omega (1 - \mu \cos^2\Omega) \sqrt{1 - \mu(2 - \mu)\cos^2\Omega} (15\cos^4\Omega - 12\cos^2\Omega + 1)}{\int_0^\pi d\Omega \sin\Omega \frac{\sqrt{1 - \mu(2 - \mu)\cos^2\Omega}}{(1 - \mu \cos^2\Omega)^2}} \tag{7}$$

и  $\mu = (a^2 - b^2)/a^2$ . Вероятность того, что молекула красителя находится в возбужденном состоянии (в предположении, что ее осциллятор поглощения параллелен  $\mathbf{I}^{(d)}$ ) равна

$$w(\mathbf{I}^{(d)}) = \frac{S_p \tau^* \sigma_0}{\hbar\omega} (\mathbf{e} \mathbf{I}^{(d)})^2, \tag{8}$$

где  $S_p = \frac{cn}{8\pi} |A|^2$ ,  $\mathbf{e}$ ,  $\omega$ ,  $n$ , и  $A$  - величина вектора Пойнтинга, вектор поляризации,

частота, показатель преломления и комплексная амплитуда световой волны, со-

ответственно,  $\sigma_0 = \frac{\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}}{c_d}$  - сечение поглощения светового кванта при  $\mathbf{e} \parallel \mathbf{I}^{(d)}$ ,  $c_d$

- концентрация молекул красителя, а  $\tau^*$  есть минимальное из двух времен— времени жизни молекулы красителя в возбужденном состоянии и времени вращательной диффузии. Домножим (6) на (8) и концентрацию молекул красителя  $c_d$  и усредним по ориентации молекул красителя и матрицы с помощью соотношений

$$\begin{aligned} \langle I_i^{(d)} I_j^{(d)} I_k^{(d)} I_m^{(d)} \rangle = & A(\delta_{ij} \delta_{km} + \delta_{ik} \delta_{jm} + \delta_{im} \delta_{jk}) + B(\delta_{ij} n_k n_m + \delta_{ik} n_j n_m + \delta_{im} n_j n_k + \\ & + \delta_{jk} n_i n_m + \delta_{jm} n_i n_k + \delta_{km} n_i n_j) + C n_i n_j n_k n_m \end{aligned} \quad (9)$$

и

$$\langle I_i^{(m)} I_j^{(m)} \rangle = \frac{1}{3} (1 - S_m) \delta_{ij} + S_m n_i n_j, \quad (10)$$

где  $A = (7 - 10S_d + 3S'_d)/105$ ,  $B = (S_d - S'_d)/7$ ,  $C = S'_d$ ,  $S_d = \langle P_2((\mathbf{n}^{(d)})^2) \rangle$ ,  $S_m = \langle P_2((\mathbf{n}^{(m)})^2) \rangle$  и  $S'_d = \langle P_4((\mathbf{n}^{(d)})^2) \rangle$  - параметры порядка молекул красителя и матрицы, выраженные через усредненные полиномы Лежандра. В результате получаем выражение для момента импульса (отнесенного к единице объема)

$$\mathbf{\Gamma} = \frac{\Delta \varepsilon_{\text{eff}} |A|^2}{8\pi} (\mathbf{n} \mathbf{e}) [\mathbf{n} \times \mathbf{e}], \quad (11)$$

где

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

Из (7) следует, что при  $a = b$  величина  $g = 0$ . Таким образом, необходимым условием возникновения оптической нелинейности является анизотропия корреляционной функции, т.е. зависимость расстояния между молекулами с заданными ориентациями длинных осей от направления. Полагая  $N_n = 6$ ,  $\Delta B/a^6 \sim k_B T \sim 4 \cdot 10^{-14}$  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  $\eta_{\alpha} = \Delta \varepsilon_{\text{eff}} / \Delta \varepsilon (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})$  получаем  $\eta_{\alpha} \sim 3$ , что по порядку величины соответствует экспериментальным данным.

Рассмотренная модель относится к случаю молекул низкомолекулярных красителей (в нашем случае, к свободным азофрагментам). В случае полимера молекулы матрицы не распределены в пределах полного телесного угла  $4\pi$  (этому препятствуют развязки, соединяющие азофрагменты с алкильной цепью). Для оценки влияния этого фактора интегрирование по полярному углу  $\Omega$  в (7)



следует производить не от 0 до  $\pi$ , а в интервале  $\Omega_0 < \Omega < \pi$ . При этом величина  $g$  становится отличной от нуля даже при  $\mu = 0$ :

$$g = \frac{3 \cos^5 \Omega_0 - 4 \cos^3 \Omega_0 + \cos \Omega_0}{2}. \quad (13)$$

В первом неисчезающем приближении  $g = -\Omega_0^2$ . Учитывая, что первый член разложения выражения (7) можно представить в виде  $g = -16\mu/105$ , получаем следующее выражение для фактора  $\eta$ , справедливое при малых  $\Omega_0^2$  и  $\mu$ , и учитывающее одновременно влияние вытянутости молекулы азофрагмента ( $\mu \neq 0$ ) и наличие алкильной развязки ( $\Omega_0^2 \neq 0$ )

$$\eta = -\eta_0 \left( \frac{16\mu}{105} + \Omega_0^2 \right), \quad (14)$$

где

$$\eta_0 = \frac{2N_n \Delta B g(\mu) \text{cnt} * S_m (7 + 5S_d - 12S'_d)}{35b^6 \hbar \omega \Delta \varepsilon}. \quad (15)$$

Соотношение (14) означает, что прикрепление азофрагмента к полимерной цепи может увеличить величину ориентационной нелинейности, что может объяснить экспериментальные результаты настоящей работы.

### Заключение

Таким образом, в настоящей работе впервые исследовано ориентационное взаимодействие света с нематическими жидкими кристаллами, содержащими примесь гребнеобразного полимера.

Установлено, что присутствие полимера П11, содержащего боковые поглощающие азофрагменты, приводит к светоиндуцированному повороту дирек-

тора перпендикулярно световому полю. При этом наблюдаются все характерные черты светоиндуцированного перехода Фредерикса.

Величина соответствующей (отрицательной) ориентационной нелинейности, отнесенная к усредненному по ориентациям хромофоров поглощению, превышает известные значения для жидкокристаллических систем, содержащих низкомолекулярные красители.

Величина нелинейности, индуцируемая в нематической матрице свободными боковыми фрагментами гребнеобразного полимера не только значительно меньше по величине, но и, при определенных геометриях взаимодействия, имеет другой знак.

Различие между ориентационными оптическими нелинейностями, обусловленными гребнеобразным полимером и свободными азофрагментами, 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 ориентационного оптического отклика.

Авторы благодарны С.Г. Костромину за синтез сополимера. Работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 05-02-17418) и Федеральной научно-технической программой (контракт № 02.434.11.2025). М.П.С. и А.Ю.Б. благодарны за поддержку Фонду содействия отечественной науке.

## Литература

1. De Gennes P.G., *Rev. Mod. Phys.*, **64**, 645 (1992).
2. Золотько А.С., Китаева В.Ф., Кроо Н., Соболев Н.Н., Чиллаг Л., *Письма в ЖЭТФ*, **32**, 170 (1980).
3. Зельдович Б.Я., Пилипецкий Н.Ф., Сухов А.В., Табирян Н.В., *Письма в ЖЭТФ*, **31**, 287 (1980).
4. Janossy I. Lloyd A.D. and B.S. Wherrett, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **179**, 1 (1990).
5. Janossy I. and Lloyd A.D., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **202**, 77 (1991).
6. Janossy I., Csillag L. and Lloyd A.D., *Phys. Rev. A*, **44**, 8410 (1991).
7. Janossy I. and Kosa T., *Opt. Lett.*, **17**, 1183 (1992).
8. Барник М.И., Золотько А.С., Румянцев В.Г., Терсков Д.Б., *Кристаллография*, **40**, 746 (1995).
9. Золотько А.С., Китаева В.Ф., Соболев Н.Н., Сухоруков А.П., *ЖЭТФ*, **81**, 3, 933 (1981).
10. Kitaeva V.F., Zolot'ko A.S., and Barnik M.I., *Mol. Materials*, **12**, 271 (2000).
11. Аракелян С.М., Дарбин С.Д., Шен И.Р., *Письма в ЖТФ*, **8**, 1353 (1982).
12. Khoo I.C., Zhuang J.L., *IEEE, J. Quant. Electron.*, **QE-18**, 246 (1982).
13. Khoo I.C. and Liang Y., *Phys. Rev. E*, **62**, 6722 (2000).
14. Khoo I.C. and A. Diaz, *Phys. Rev. E*, **68**, art. no. 042701 (2003).
15. Csillag L., Janossy I., Kitaeva V.F., Kroo N., and Sobolev N.N., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **102**, 1 (1984).
16. Karn A.J., Arakelian S.M., Shen Y.R., and Ong H.L., *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 448 (1986).
17. Chen Shu-Hsia, Wu J. J., *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1998 (1988).
18. Wu J. J., Ong Gan-Sing, and Chen Shu-Hsia, *Appl. Phys. Lett*, **53**, 1999 (1989).
19. Wu J. J., and Chen Shu-Hsia, *J. Appl. Phys.*, **66**, 1065 (1989).
20. Terskov D.B., Zolot'ko A.S., Barnik M.I., and Rummyantsev V.G., *Mol. Materials*, **6**, 151 (1996).
21. Золотько А.С., Смаев М.П., Китаева В.Ф., Барник М.П., *Квантовая электроника*, **34**, 1151 (2004).
22. Kreuzer M., Balzer W., Tschudi T., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **198**, 231 (1991).
23. Macdonald R., Eichler H.J., *Opt. Comm.*, **89**, 289 (1992).
24. Paparo D., Castaldo F., Santamato E., *Chaos Solitons & Fractals*, **10**, 661 (1999).
25. Conti C., Peccianti M., Assanto G., *Phys. Rev. E*, **72**, 6, art. no. 066614 (2005).
26. Peccianti M., Conti C., Assanto G., De Luca A., Umeton C., *Nature*, **432**, 733 (2004).
27. Zolot'ko A.S., Kitaeva V.F., Sobolev N.N., Fedorovich V.Yu., Sukhorukov A. P., Kroo N., and Csillag L., *Liq. Cryst.*, **15**, 787 (1993).
28. Russo G., Carbone V., Cipparrone G., *Phys. Rev. E*, **62**, 5036 Part A (2000).
29. Demeter G., Krimer D.O., Kramer L., *Phys. Rev. E*, **72**, art. no.51712 (2005).
30. Браун Г., Уолкен Дж., *Жидкие кристаллы и биологические структуры*, М., Мир (1982).

31. Сонин А.С., *УФН*, **153**, 2, 273 (1987).
32. Janossy I., *Phys. Rev. E*, **49**, 4, 2957 (1994).
33. Marrucci L. and Paparo D., *Phys. Rev. E*, **56**, 2, 1765 (1997).
34. Золотько А.С., *Письма в ЖЭТФ*, **68**, 5, 410 (1998).
35. Zolot'ko A.S., Averyushkin A.S., Kitaeva V.F., Lobanov A.N., Ochkin V.N., Smayev M.P., Vitukhnovsky A.G., Barnik M.I., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **451**, 41 (2006).
36. Janossy I. and Szabados, L., *Phys. Rev. E*, **58**, 4, 4598 (1999).
37. Benkler E., Janossy I., and Kreuzer M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **375**, 701 (2002).
38. Vecchi M., Janossy I., Shankar Rao D.S., Statman D., *Phys. Rev. E*, **69**, art. no. 051707 (2004).
39. Де Жен П., *Физика жидких кристаллов*, М.: Мир, 1977.
40. Блинов Л.М., *Электро- и магнитооптика жидких кристаллов*, М.: Наука, 1978.
41. Kosa T., Palfy-Muhoray P., Zhang H., and Ikeda T., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **421**, 107 (2004).
42. Marrucci L., Paparo D., Maddalena P., Massera E., Prudnikova E., and Santamato E., *J. Chem. Phys.*, **107**, 23, 9783 (1997).
43. Marrucci L., Paparo D., Vetrano M.R., Collicchio M., Santamato E., and Viscardi G., *J. Chem. Phys.*, **113**, 22, 10361 (2000).
44. Харченко С.А., *Ориентационное самовоздействие света в нематических жидких кристаллах, легированных азокрасителями*, Магистерская диссертация, МФТИ (2000).
45. Базаров И.П., Геворкян Э.В., *Статистическая физика жидких кристаллов*, М.: Издательство МГУ, 1992.