

**Физический  
ИНСТИТУТ**



*имени  
П.Н. Лебедева*

Российской академии наук

**Ф И А Н**

ПРЕПРИНТ

**16**

И.А. БУДАГОВСКИЙ, А.С. ЗОЛОТЬКО,  
М.П. СМАЕВ, С.А. ШВЕЦОВ, Н.И. БОЙКО

**ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИЯ НИЗКО-  
И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
ПОГЛОЩАЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ  
В НЕМАТИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ  
И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ОРИЕНТАЦИОННУЮ  
НЕЛИНЕЙНОСТЬ**

Москва — 2015

# ПРЕПРИНТЫ ФИАН им. П. Н. ЛЕБЕДЕВА

ISSN 2410-4914

**Главный редактор** В. И. Ритус, *зам. главного редактора* А. А. Гиппиус,  
*научный секретарь* С. А. Богачев, *ответственный секретарь* Л. В. Селезнев

**Редакционная коллегия:** В. С. Бескин, А. А. Горбацевич, О. Д. Далькаров,  
Е. И. Демихов, И. Г. Зубарев, К. П. Зыбин, А. А. Ионин, Н. Н. Колачевский,  
Е. Р. Корешева, С. Ф. Лихачев, А. С. Насибов, И. Д. Новиков, В. Н. Очкин,  
Н. Г. Полухина, В. С. Лебедев, Н. Н. Сибельдин, Д. Р. Хохлов, С. А. Чайковский

## Информация

Препринты ФИАН им. П. Н. Лебедева издаются с 1964 г.

**Издатель:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН)

**Адрес редакции:** Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53, ФИАН

Тел.: +7 (499) 132-6137, +7 (499) 783-3640;

E-mail: [preprins@sci.lebedev.ru](mailto:preprins@sci.lebedev.ru), [irinakh@sci.lebedev.ru](mailto:irinakh@sci.lebedev.ru)

Страница сборника «Препринты ФИАН им. П. Н. Лебедева» в интернете:

<http://preprints.lebedev.ru/>

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. П.Н. ЛЕБЕДЕВА

И.А. Будаговский, А.С. Золотько, М.П. Смаев, С.А. Швецов, Н.И. Бойко

**ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИЯ НИЗКО- И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
ПОГЛОЩАЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕМАТИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ  
И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ОРИЕНТАЦИОННУЮ НЕЛИНЕЙНОСТЬ**

**№ 16**

Москва 2015

**Фотоизомеризация низко- и высокомолекулярных поглощающих соединений в нематической матрице и их влияние на ориентационную нелинейность**

И.А. Будаговский<sup>1</sup>, А.С. Золотько<sup>1</sup>, М.П. Смаев<sup>1</sup>, С.А. Швецов<sup>1,2</sup>, Н.И. Бойко<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>*Московский физико-технический институт, Московская область*

*Долгопрудный, Институтский пер. 9*

<sup>3</sup>*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва,*

*Ленинские горы 1*

Проведено сравнительное исследование фотоконформационной активности азобензольных добавок (дендримера и мономера, аналогичного по строению терминальным фрагментам дендримера) в нематической матрице и ориентационной нелинейности этих жидкокристаллических систем. Определены доли изомеров при возбуждении азодобавок лазерным пучком. Оценены вклады в нелинейность каждого из изомеров.

**Photoisomerization of Low- and High-Molar-Mass Light-Absorbing Compounds in Nematic Host and their Effect on Orientational Nonlinearity**

I.A. Budagovsky<sup>1</sup>, A.S. Zolot'ko<sup>1</sup>, M.P. Smayev<sup>1</sup>, S.A. Shvetsov<sup>1,2</sup>, N.I. Boiko<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, Leninsky pr. 53, Moscow, 119991, Russia*

<sup>2</sup>*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Institutskiy per. 9, Moscow oblast, 141700, Russia*

<sup>3</sup>*Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory 1, Moscow, 119991, Russia*

Comparative studies of the photoconformational activity of the azobenzene dopants (a dendrimer and a monomer similar in structure to the dendrimer terminal fragments) in a nematic host and orientational nonlinearity of these liquid crystal systems were carried out. Isomer fractions under laser light exposure were determined. Contributions of each isomer to orientational nonlinearity were estimated.

## ВВЕДЕНИЕ

Использование поглощающих добавок ( $\sim 0.1$  % по массе) может приводить к значительному увеличению ориентационной оптической нелинейности нематических жидких кристаллов (НЖК) [1-3]. В таких жидкокристаллических системах, помимо действия светового поля на индуцированные диполи молекул НЖК, возникает вращающий момент, связанный с ориентационно-селективным возбуждением молекул красителя и изменением их взаимодействия с окружающими молекулами НЖК. Оптический вращающий момент, действующий на директор поглощающего (легированного красителями) НЖК, можно представить, в виде  $\Gamma_{dye} = \eta \Gamma_{tr}$ , где  $\eta$  – фактор усиления,  $\Gamma_{tr}$  – вращающий момент для нелегированного (прозрачного) НЖК. Фактор усиления  $\eta$  вращающего момента определяет значение оптической нелинейности поглощающего НЖК.

В случае фотоконформационно активных поглощающих соединений фактор усиления  $\eta$  зависит от геометрии взаимодействия НЖК и светового пучка. Так, например, в НЖК с добавками низкомолекулярных азокрасителей проявляется знакопеременная оптическая нелинейность (при увеличении угла  $\Psi$  между падающим световым полем и директором фактор усиления  $\eta$  уменьшается, переходя от положительных значений к отрицательным) [4].

В последнее время особый интерес представляют различные высокомолекулярные поглощающие добавки: гребнеобразные полимеры различной архитектуры [5–7], дендримеры [7–11], комплексы с водородными связями [12–14], POSS-наночастицы (polyhedral oligomeric silsesquioxane nanoparticles) [15]. Для таких систем было обнаружено значительное увеличение нелинейно-оптического отклика в сравнении с мономерами (при одинаковой концентрации хромофоров в объеме НЖК).

Нелинейно-оптический отклик НЖК с примесью дендримеров и полимеров возрастает при увеличении молекулярного веса поглощающей добавки. При этом меняется знак нелинейности. Так, для мономера и дендримера первой генерации наблюдалась знакопеременная нелинейность НЖК [8]. Для дендримеров второй–пятой генераций с увеличением молекулярной массы нелинейность и,

соответственно, фактор усиления  $\eta$  оставались отрицательными и возрастали по модулю, при этом зависимость  $\eta$  от угла  $\Psi$  ослаблялась [8, 10]. Аналогичное поведение наблюдалось для НЖК с добавками гребнеобразных полимеров различной степени полимеризации [6].

Поясним, следуя [16, 17], связь фотоизомеризации азодобавок и свойств ориентационной нелинейности. При поглощении светового кванта азомолекула переходит в возбужденное состояние, а затем релаксирует с вероятностью  $\Phi_{tr}$  в транс- и с вероятностью  $\Phi_{cis}$  ( $\Phi_{cis} = 1 - \Phi_{tr}$ ) в цис-состояние. Таким образом, транс-изомер (соответствует основной конфигурации молекулы) после возбуждения световым квантом может перейти в цис-состояние. Цис-изомер может перейти в транс-состояние под действием света или в результате тепловой релаксации.

Цис-изомеры индуцируют положительную нелинейность, в то время как транс-изомеры - отрицательную. Поэтому нелинейно-оптический отклик НЖК зависит от концентраций цис- и транс-изомеров азобензольных фрагментов в световом поле. Фактор усиления может быть выражен через относительные концентрации транс-  $X_{tr} = N_{tr} / N_0$  и цис-изомеров  $X_{cis} = N_{cis} / N_0$  ( $N_{tr}$ ,  $N_{cis}$ ,  $N_0$  - концентрации транс-, цис- изомеров и их суммарная концентрация) и факторы усиления  $\eta_{tr}$  и  $\eta_{cis}$  для случаев, когда все азохромофоры находятся в транс- или цис-состоянии

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

Транс-изомер имеет палочкообразную форму, поэтому в большей степени, чем цис-изомер, ориентируется вдоль директора. Как следствие, вероятность поглощения транс-изомером светового кванта сильнее зависит от угла  $\Psi$  между световым полем и директором. Различие этих зависимостей объясняет изменение соотношения концентраций изомеров и, соответственно, фактора усиления от угла  $\Psi$ .

Увеличение нелинейности НЖК при переходе от низкомолекулярных к высокомолекулярным примесям может происходить как за счет изменения отно-

сительных концентраций изомеров, так и за счет изменения параметров  $\eta_{tr}$  и  $\eta_{cis}$ . Вдали от точки фазового перехода НЖК в изотропное состояние эффекты, связанные с изменением параметра порядка нематической матрицы при фотоизомеризации азодобавки, незначительны и не должны оказывать существенного влияния на нелинейность НЖК, так как концентрация азодобавок мала  $\sim 10^{-4}$ .

Целью данной работы является установление причин различия нелинейно-оптического отклика, индуцированного низко- и высокомолекулярными поглощающими добавками в нематической матрице. Для этого проведено сравнительное исследование фотоизомеризационных свойств азобензольных добавок в нематической матрице, ориентационного нелинейнооптического отклика НЖК и вклада каждого из изомеров в ориентационную нелинейность.

Статья построена следующим образом: в первом разделе описаны методики измерения концентраций и факторов усиления изомеров; во втором разделе описаны процедуры и представлены результаты измерения конформационного состава азобензольного мономера и азобензольных хромофоров дендримера; в третьем разделе приведены результаты измерения факторов усиления, относящихся к каждому из изомеров исследуемых соединений.

## 1. МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЯ РАВНОВЕСНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ИЗОМЕРОВ В СВЕТОВОМ ПОЛЕ И ФАКТОРОВ УСИЛЕНИЯ

Для определения концентраций изомеров в нематической матрице воспользуемся их связью с коэффициентом поглощения  $\alpha$

$$\alpha = \alpha_{tr} X_{tr} + \alpha_{cis} X_{cis}, \quad (2)$$

где  $\alpha_{tr}$  и  $\alpha_{cis}$  - коэффициенты поглощения транс- и цис-изомеров. Спектр транс-изомера совпадает со спектром азосоединения в НЖК, записанным до облучения, так как молекулы красителя находятся в транс-состоянии. Для нахождения спектра поглощения цис-изомера использовали метод, аналогичный [16]. Образец последовательно облучается при нормальном падении световым пучком накачки обыкновенной и необыкновенной поляризаций (рис. 1а). Для каждой

поляризации  $i$  пучка накачки (необыкновенной,  $i = e$ , или обыкновенной,  $i = o$ ) измеряется коэффициент поглощения  $\alpha_i^j$  необыкновенной ( $j = e$ ) и обыкновенной ( $j = o$ ) волн с помощью пробного светового пучка. Коэффициенты поглощения изомеров азосоединения в световом поле  $\alpha_i^j$  связаны с концентрациями цис-изомеров  $X_{cis}^i$  в поле накачки четырьмя соотношениями

$$\alpha_i^j = \alpha_{tr}^j (1 - X_{cis}^i) + \alpha_{cis}^j X_{cis}^i. \quad (3)$$

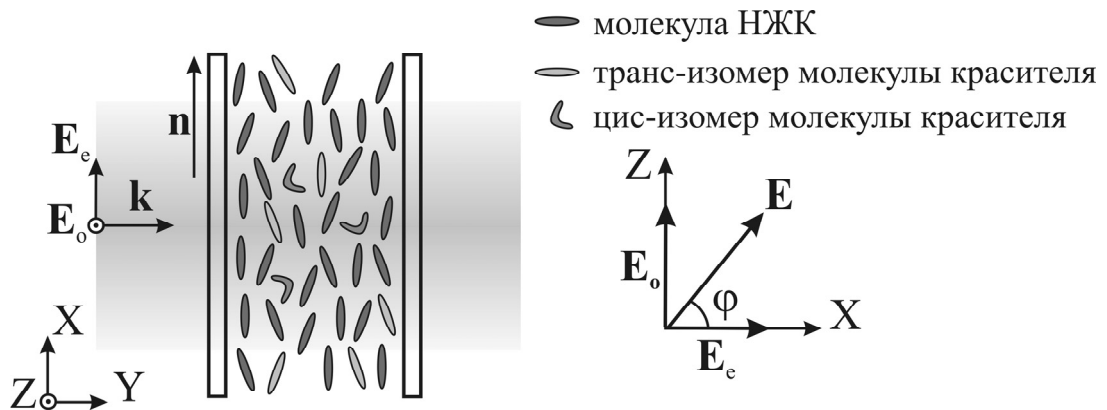


Рис. 1. Нормальное падение света на планарно ориентированный НЖК:  $\mathbf{E}$  - поле падающего на НЖК светового пучка,  $\mathbf{E}_e$  – поле необыкновенной волны,  $\mathbf{E}_o$  – поле обыкновенной волны,  $\mathbf{k}$  – волновой вектор,  $\mathbf{n}$  – директор НЖК,  $\varphi$  - угол поворота плоскости поляризации падающей световой волны относительно директора  $\mathbf{n}$  (оси X).

Только три уравнения системы (3) являются независимыми, поэтому было использовано дополнительное уравнение для стационарных концентраций изомеров, следующее из уравнения динамики фотоизомеризации,

$$\frac{\Phi_{tr} \alpha_{tr}^k}{\Phi_{cis} \alpha_{cis}^k} = \frac{X_{cis}^k}{(1 - X_{cis}^k)}, \quad (4)$$

где  $k = e, o$ . Соотношение (4) выполняется при достаточно большой интенсивности пучка накачки ( $I \gg \hbar c N_0 / \lambda \alpha_{cis} \tau_{cis}$ , где,  $c$  – скорость света,  $\tau_{cis}$  – время тепловой релаксации цис-изомера) и соответствует состоянию насыщения, при котором стационарные концентрации изомеров не зависят от интенсивности.



Как следует из (3) и (4), коэффициенты поглощения цис-изомера в нематической матрице равны

$$\alpha_{cis}^e = \frac{\alpha_{tr}^e \alpha_e^e A}{\alpha_{tr}^e (A+1) - \alpha_e^e}, \quad (5)$$

$$\alpha_{cis}^o = \frac{\alpha_{tr}^o \alpha_o^o A}{\alpha_{tr}^o (A+1) - \alpha_o^o}, \quad (6)$$

где  $A$  является отношением квантовых выходов  $\Phi_{cis} / \Phi_{tr}$ , равным

$$A = \frac{\alpha_{tr}^e - \alpha_e^e \left( \frac{\alpha_o^e}{\alpha_{tr}^e} - \frac{\alpha_o^o}{\alpha_{tr}^o} \right)}{\alpha_e^e - \alpha_o^e \left( \frac{\alpha_{tr}^e}{\alpha_{tr}^e} - \frac{\alpha_{tr}^o}{\alpha_{tr}^o} \right)}, \quad (7)$$

Коэффициенты поглощения в (5)–(7) должны соответствовать длине волны накачки. Вычислив коэффициенты поглощения цис-изомера, доли изомеров найдем из (3)

$$X_{cis}^i = \frac{\alpha_{trans}^e - \alpha_i^e}{\alpha_{trans}^e - \alpha_{cis}^e}. \quad (8)$$

Заметим, что в отличие от предыдущих формул для вычисления  $\alpha_{cis}^j$ , соотношение (8) выполняется для произвольной длины волны.

Определение  $\alpha_{cis}^j$  в видимой области спектра, в которой проводились эксперименты по оптической ориентации НЖК, затруднено малостью величин  $\alpha_{tr}^j$  и  $\alpha_i^j$ . Для преодоления этой трудности, из (5)–(7) определим значения  $X_{cis}^e$  при облучении УФ накачкой с длиной волны  $\lambda_1$ , близкой к максимуму поглощения транс-изомера. Далее, по измерениям коэффициентов поглощения  $\alpha_i^e(\lambda_1)$  при облучении пучком накачки с длиной волны  $\lambda_2$  видимого диапазона, с помощью (8), получим доли изомеров  $X_{cis}^i(\lambda_2)$ .

Такой подход позволяет восстановить весь спектр цис-изомера

$$\alpha_{cis}^j(\lambda) = \frac{\alpha_i^j(\lambda) - \alpha_{trans}^j(\lambda)(1 - X_{cis}^e(\lambda_1))}{X_{cis}^e(\lambda_1)}. \quad (9)$$

Отметим, что соотношение (8) позволяет определить зависимость концентрации изомеров от угла  $\Psi$  между падающим световым полем и директором НЖК. Это соотношение также справедливо для любой поляризации накачки и наклонного падения света, где угол  $\Psi$  определяется формулой

$$\cos \Psi = \cos \beta \cos \varphi, \quad (10)$$

где  $\beta$  - угол преломления. В случае нормального падения угол  $\Psi$  равен углу поворота плоскости поляризации  $\varphi$ .

Соотношение изомеров не зависит от изменения поляризации при распространении света в анизотропной среде и определяется углом  $\Psi$  [11, 17]. Так, например, освещение НЖК необыкновенной волной, проходящей под углом  $\beta$ , приводит к тому же соотношению изомеров, что и нормальное падение света, плоскость поляризации которого повернута на угол  $\beta$ .

Перейдем к методике определения факторов усиления  $\eta_{tr}$  и  $\eta_{cis}$ , связанных с отдельными изомерами. Из соотношения (1) следует, что для этого достаточно измерить факторы усиления вращающего момента  $\eta$  и относительные концентрации изомеров при двух различных геометриях взаимодействия между световым полем и директором НЖК. Фактор усиления  $\eta$  можно найти, измерив интенсивности светового пучка, приводящие к одному и тому же малому изменению показателя преломления для НЖК с добавками М и G5, а также для нелегированного НЖК. Отношение интенсивности для НЖК с азодобавкой к интенсивности для нелегированного НЖК даст фактор усиления при данном угле  $\Psi$  между световым полем и директором. Зная факторы усиления  $\eta_1$  и  $\eta_2$  и доли цис-изомеров  $X_{cis}^{(1)}$  и  $X_{cis}^{(2)}$  для двух геометрий взаимодействия светового поля с НЖК, получим факторы усиления, обусловленные отдельными изомерами

$$\eta_{trans} = \frac{\eta_1 X_{cis}^{(2)} - \eta_2 X_{cis}^{(1)}}{X_{cis}^{(2)} - X_{cis}^{(1)}}, \quad (11)$$

$$\eta_{cis} = \frac{\eta_2(1 - X_{cis}^{(1)}) - \eta_1(1 - X_{cis}^{(2)})}{X_{cis}^{(2)} - X_{cis}^{(1)}}. \quad (12)$$

## 2. СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИИ АЗОДОБАВОК В НЕМАТИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ

### 2.1 Экспериментальная установка и образцы

Использовалась нематическая матрица MLC-6816 (Merck) (температура перехода в изотропную фазу  $76.5^\circ \text{C}$ ), прозрачная в УФ и видимом диапазоне. НЖК легировались добавками низкомолекулярного красителя (мономера) М и карбосиланового гомодендримера G5 (рис. 2). Терминальные азобензольные фрагменты дендримера аналогичны по строению молекулам мономера. Концентрация поглощающих добавок составляла 0.075% по массе.

Были изготовлены жидкокристаллические ячейки толщиной  $L = 100$  мкм с кварцевыми подложками. Внутренние поверхности подложек были покрыты слоем полиимида и натерты для достижения планарной ориентации НЖК. Исследование проводилось при комнатной температуре.

Для изучения фотоизомеризации азосоединений в нематической матрице использовались два источника света: светодиод с длиной волны в максимуме излучения  $\lambda_1 = 365$  нм (ширина линии  $\sim 10$  нм), которая близка к максимуму поглощения транс-изомера, и твердотельный непрерывный лазер LCS-DTL-364 (Laser Export, Россия) с длиной волны  $\lambda_2 = 473$  нм и линейной поляризацией излучения (рис. 3). В случае светодиода световой пучок проходил через поляризационную призму, рассеивающую линзу и падал на образец. При использовании твердотельного лазера плоскость поляризации поворачивалась с помощью двойного ромба Френеля.

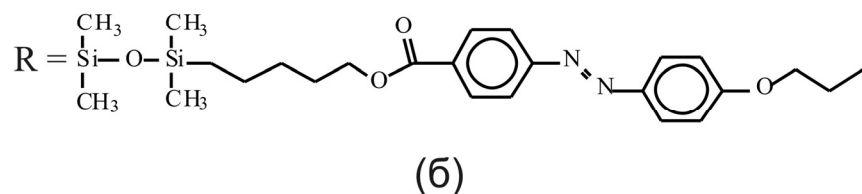
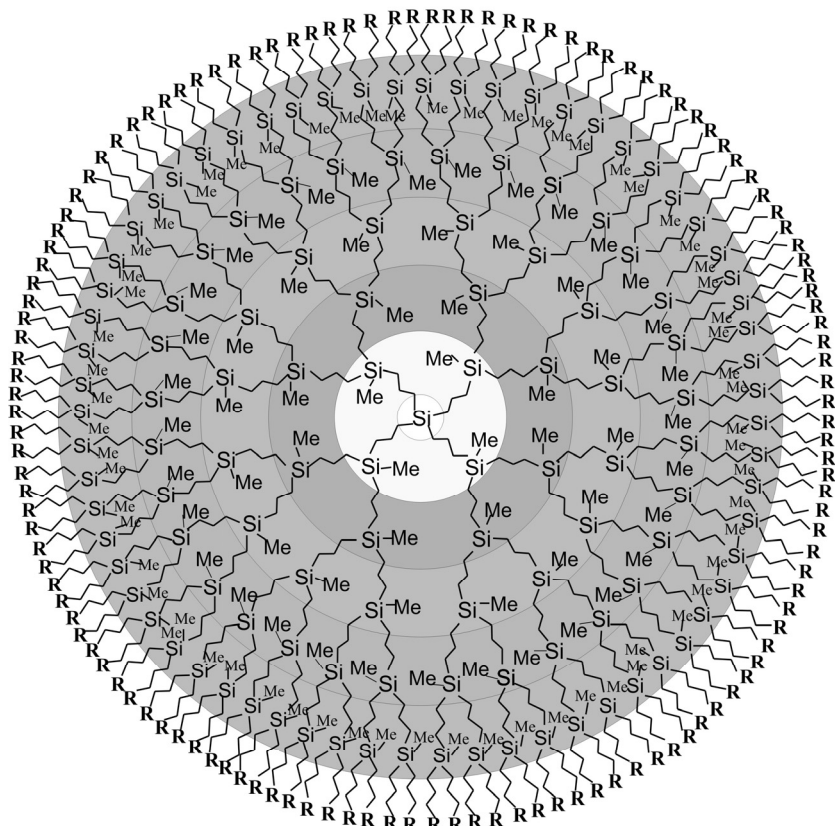
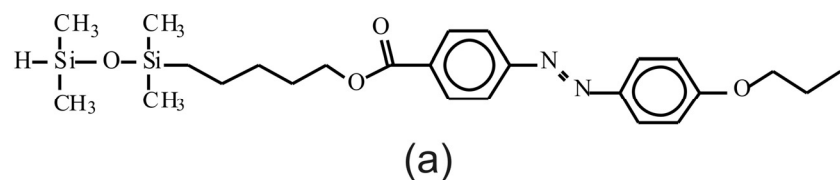


Рис. 2. Химические формулы (а) мономера М и (б) дендримера пятой генерации G5. Ме – метиловая группа.

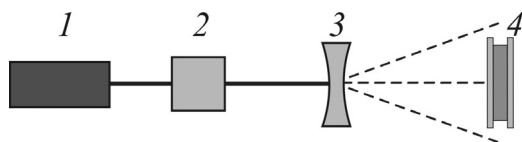


Рис. 3. Схема эксперимента по определению концентраций изомеров: 1 – светодиод (365 нм) или лазер (473 нм), 2 – поляризационная призма или двойной ромб Френеля, 3 – рассеивающая линза, 4 – НЖК.

## 2.2 Определение спектров поглощения цис-изомеров

Время релаксации цис-изомеров было достаточно большим ( $\sim 10$  часов). Это позволяло получить поляризационные спектры, соответствующие состоянию насыщения фотоизомеризации, в течение нескольких минут после облучения. Для записи спектров использовался спектрофотометр МС-122 (Proscan Special Instruments, Belarus).

Спектры поглощения необлученных образцов, соответствующие спектрам транс-изомеров, приведены на рисунках 4а и 5а. Коэффициенты поглощения на длине волны 365 нм для необыкновенной и обыкновенной волн составляют  $\alpha_{trans}^e(M) = 337 \text{ см}^{-1}$ ,  $\alpha_{trans}^o(M) = 60 \text{ см}^{-1}$  и  $\alpha_{trans}^e(G5) = 276 \text{ см}^{-1}$ ,  $\alpha_{trans}^o(G5) = 70 \text{ см}^{-1}$ . Погрешность измерения коэффициента поглощения не превышала  $3 \text{ см}^{-1}$ . Параметры порядка транс-изомеров, определенные с помощью соотношения  $S_{trans} = (\alpha_{trans}^e - \alpha_{trans}^o) / (\alpha_{trans}^e + 2\alpha_{trans}^o)$ , равны 0.61 и 0.50 для М и G5, соответственно. Таким образом, включение хромофора в структуру дендримера приводит к уменьшению его ориентационной упорядоченности в нематической матрице.

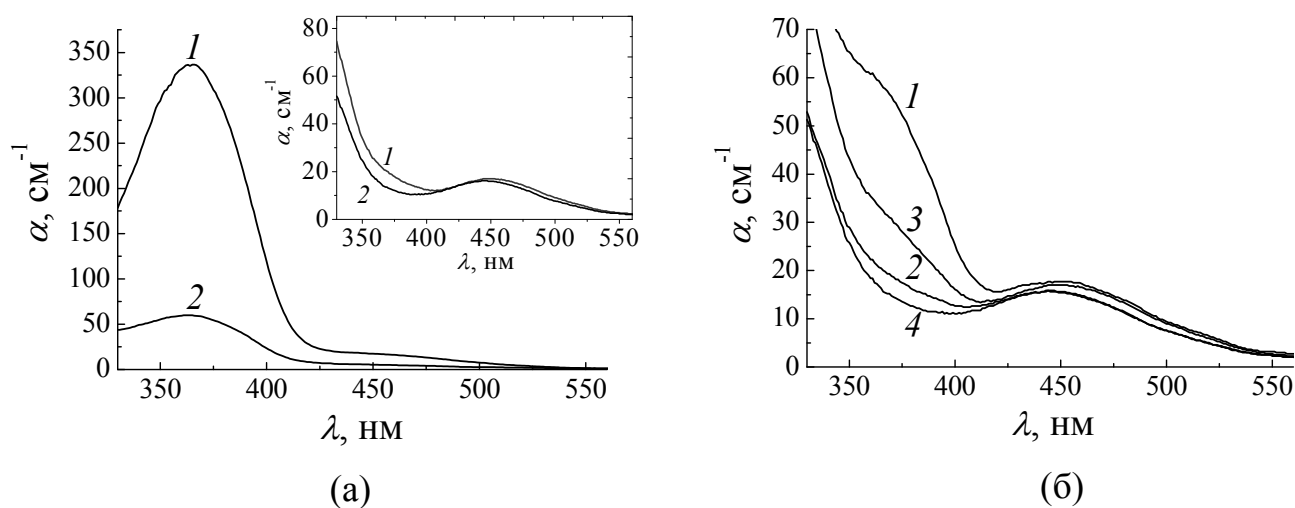


Рис. 4. Спектры поглощения НЖК MLC-6816 с добавкой мономера М (а) до облучения и (б) после облучения светом ( $\lambda = 365$  нм) (1, 2) обыкновенной и (3, 4) необыкновенной поляризаций. Линии 1, 3 соответствуют поглощению необыкновенной волны, 2, 4 - поглощению обыкновенной волны. На вставке приведены спектры поглощения (1) необыкновенной и (2) обыкновенной волн для цис-изомера, восстановленные с помощью соотношения (9).

Спектры, полученные после облучения образцов УФ излучением, соответствовали насыщению фотоизомеризации, т.е. при увеличении интенсивности и времени облучения дальнейшее изменение поглощения не происходило. Состояние насыщения достигалось при плотности мощности  $I \sim 0.3$  мВт/см<sup>2</sup> и времени облучения  $t \sim 5$  мин.

Спектры поглощения НЖК с добавкой мономера М после облучения светодиодом представлены на рис. 4б. Подставив коэффициенты поглощения на длине волны  $\lambda = 365$  нм в (5)-(7), получим коэффициенты поглощения цис-изомера  $\alpha_{cis}^e(M) = 22$  см<sup>-1</sup>,  $\alpha_{cis}^o(M) = 16$  см<sup>-1</sup> и отношение квантовых выходов  $A = 1.85$ . Учитывая очевидное соотношение  $\Phi_{tr} + \Phi_{cis} = 1$ , находим квантовые выходы  $\Phi_{cis} = 0.65$ ,  $\Phi_{tr} = 0.35$ . Согласно (8), доли цис-изомеров в поле необыкновенной и обыкновенной волн равны  $X_{cis}^e = 0.97$  и  $X_{cis}^o = 0.88$ . Далее, используя (9), получим спектр цис-изомера (рис. 4а, вставка).

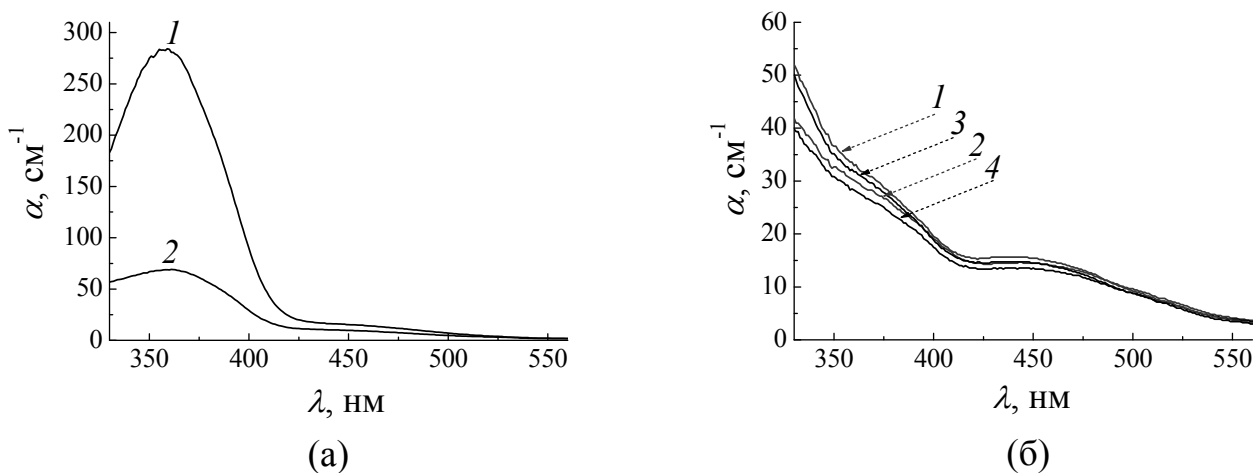


Рис. 5. Спектры поглощения для НЖК MLC-6816 с добавкой дендримера G5 (а) до облучения и (б) после облучения светом ( $\lambda = 365$  нм) (1, 2) обыкновенной и (3, 4) необыкновенной поляризации. Линии 1, 3 соответствуют поглощению необыкновенной волны, 2, 4 - поглощению обыкновенной волны.

Спектр поглощения НЖК с добавкой G5 после облучения светодиодом практически не зависел от поляризации накачки (рис. 4б, кривые 1, 2 и кривые 3, 4). Исчезало также различие между коэффициентами поглощения обыкновенной (кривые 2, 4) и необыкновенной (кривые 1, 3) волн; небольшое различие наблю-

далось только в диапазоне 330-350 нм. Так как транс-изомер обладает существенным дихроизмом, совпадение спектров поглощения обыкновенной и необыкновенной волн свидетельствовало о том, что молекулы почти полностью перешли в цис-форму. Таким образом, полученные спектры с точностью до ошибки измерения соответствуют спектру цис-изомера. Этот вывод следует также из (5)–(7) в предельном переходе при  $\alpha_e^e \rightarrow \alpha_o^e$ . Из рис. 5б получены значения  $\alpha_{cis}^e(G5) = \alpha_{cis}^o(G5) \approx 30 \text{ см}^{-1}$  на длине волны  $\lambda = 365 \text{ нм}$ .

### 2.3 Концентрации цис-изомеров в световом поле (473 нм)

Перейдем к определению зависимости относительных концентраций изомеров от угла  $\psi$  между падающим световым полем и директором НЖК при возбуждении поглощающих молекул светом с длиной волны  $\lambda = 473 \text{ нм}$ . Спектры поглощения были получены при времени экспозиции  $t \sim 10 \text{ мин}$  и интенсивности  $I = 1.3 \text{ мВт/см}^2$ . В этих условиях достигалось насыщение концентраций изомеров.

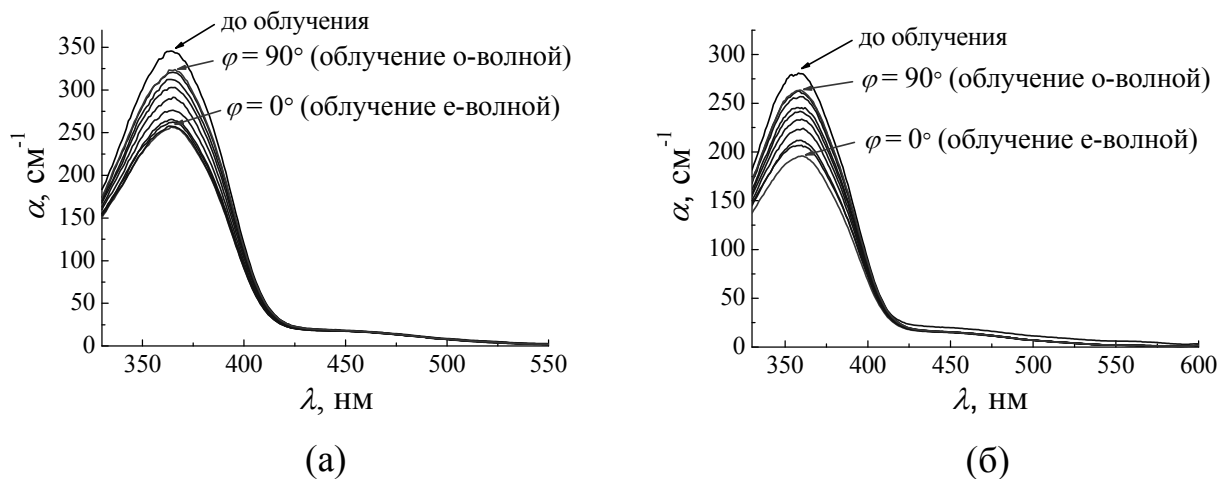


Рис. 6. Спектры поглощения необыкновенной волны для НЖК MLC-6816 с добавкой (а) мономера М и (б) дендримера G5 до и после облучения световым пучком ( $\lambda = 473 \text{ нм}$ ) при изменении угла  $\varphi$  между электрическим полем падающей световой волны и директором НЖК с шагом в  $10^\circ$  ( $\varphi = 0^\circ$  соответствует облучению НЖК необыкновенной световой волной,  $\varphi = 90^\circ$  - облучению НЖК обыкновенной световой волной).

Были записаны спектры поглощения НЖК в диапазоне  $0^\circ \leq \varphi \leq 90^\circ$  (рис. 6). При переходе от обыкновенной к необыкновенной волне накачки происходит монотонное уменьшение максимума поглощения. Подставляя в (8) коэффициенты поглощения цис- и транс-изомеров на длине волны 365 нм, а также коэффициенты поглощения на этой длине волны после облучения пучком накачки (473 нм), определим зависимость доли цис-изомеров от угла  $\Psi$  между световым полем и директором (рис. 7), который в данном случае совпадает с углом  $\varphi$ . Для каждого из образцов при повороте плоскости поляризации светового пучка, т.е. увеличении угла  $\varphi$ , происходит уменьшение доли цис-изомеров. Наблюдаемые расхождения концентраций цис-изомеров мономера М и дендримера G5 сравнимы с ошибкой измерения.

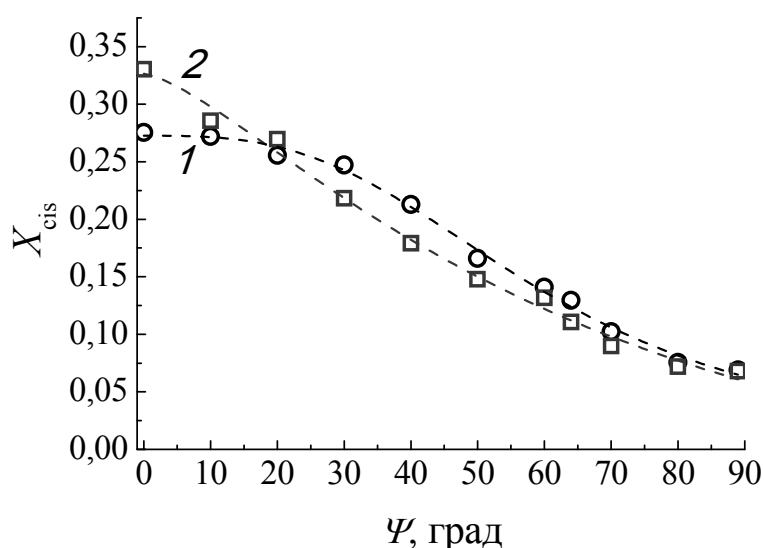


Рис. 7. Относительные концентрации цис-изомеров (1) мономера М и (2) дендримера G5 в нематической матрице MLC-6816 при облучении световым пучком ( $\lambda = 473$  нм), плоскость поляризации которого составляет угол  $\Psi$  с невозмущенным директором.

Таким образом, существенных различий фотоизомеризации мономера М и дендримера G5 в нематической матрице не наблюдается.



### 3. НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЙ ОТКЛИК НЖК

#### 3.1. Ориентационная нелинейность НЖК с добавками мономера и димера

Исследовались планарные и гомеотропные НЖК MLC-6816 с добавками М и G5 (0.075% по весу). Толщина ячеек составляла  $L = 100$  мкм. Для изготовления планарных образцов использовался натертый слой полиимида, нанесенный на стеклянные подложки; для изготовления гомеотропных образцов – слой стеарилхлорида хрома.

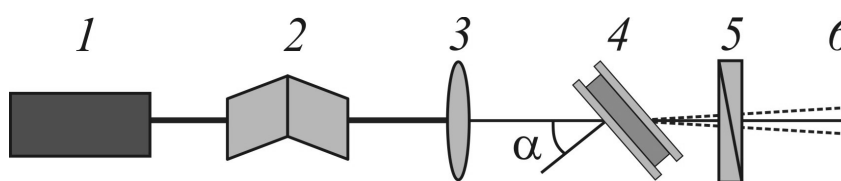


Рис. 8. Экспериментальная установка для исследования ориентационной нелинейности НЖК: 1 – твердотельный лазер, 2 – двойной ромб Френеля 3 – собирающая линза, 4 – НЖК, 5 - анализатор, 6 – экран.

Световой пучок от лазера (1) с длиной волны  $\lambda = 473$  нм фокусировался линзой (3) на вертикально расположенную жидкокристаллическую ячейку (4) (FWHM = 50 мкм) (рис. 8). Плоскость поляризации светового пучка могла поворачиваться с помощью двойного ромба Френеля (2). Угол падения света на образец составлял  $\alpha = 50^\circ$ . За образцом были установлены анализатор (5) и экран (6).

Для изучения нелинейно-оптического отклика использовался метод абберационного самовоздействия света [18]. Искажение волнового фронта светового пучка, проходящего через деформированный НЖК, приводило к формированию абберационной картины в виде системы концентрических колец, наблюдавшейся на экране. По числу абберационных колец  $N$  можно определить среднее по толщине абсолютное значение изменения показателя преломления

$$|\Delta n| = N \lambda \cos \beta / L. \quad (13)$$

Знак светоиндуцированного показателя преломления  $\Delta n$  определялся по трансформации абберационной картины при быстром сдвиге жидкокристаллической ячейки перпендикулярно световому пучку [7, 18]. Положительные значения  $\Delta n$  соответствуют повороту директора к световому полю необыкновенной волны, отрицательные – от светового поля.

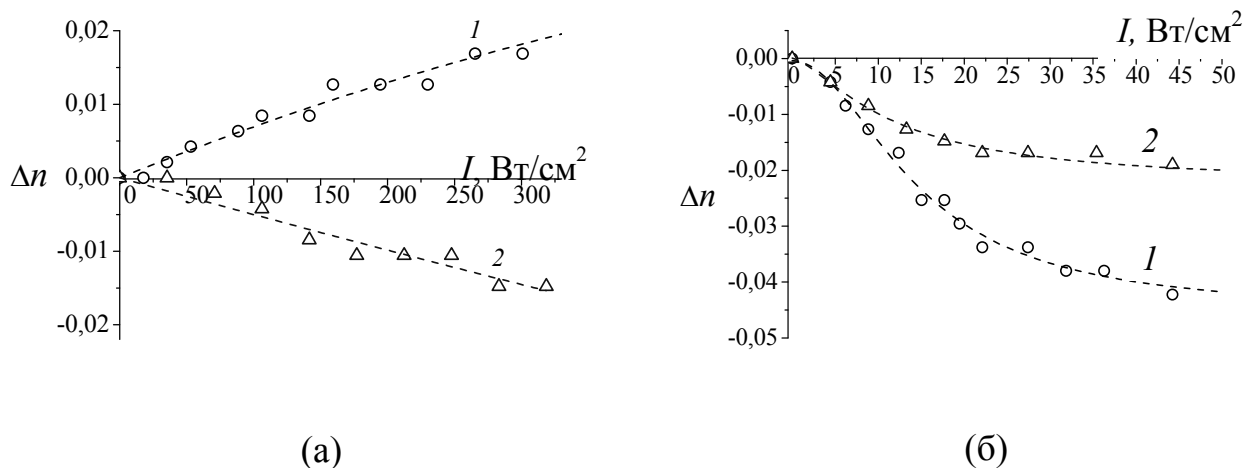


Рис. 9. Зависимости светоиндуцированного показателя преломления  $\Delta n$  от интенсивности  $I$  наклонно падающего ( $\alpha = 50^\circ$ ) светового пучка ( $\lambda = 473$  нм) для НЖК MLC-6816 с добавкой (а) мономера М и (б) дендримера G5: (1) планарная и (2) гомеотропная ориентации.

При падении светового пучка горизонтальной поляризации на исследуемые образцы на экране формировалась абберационная картина. Времена установления и релаксации абберационной картины ( $\sim 10$  с) были характерны для ориентационной нелинейности НЖК. Зависимости светоиндуцированного показателя преломления  $\Delta n$  для исследуемых образцов от интенсивности света  $I$  на оси пучка представлены на рис. 9. Для планарного НЖК с добавкой мономера М значение  $\Delta n$  было положительным (рис. 9а, кривая 1), в то время как для гомеотропного – отрицательным (кривая 2). Значение  $\Delta n$  для планарного и гомеотропного НЖК с добавкой G5, независимо от угла падения светового пучка, было отрицательным (рис. 9б). Коэффициент нелинейности  $n_2 = \Delta n/I$  для НЖК с добавкой дендримера на порядок превышает соответствующую величину для НЖК с

добавкой мономера. Так, значения  $n_2$ , определенные для планарных НЖК с добавками М и G5 при  $\Delta n = 0.1$ , равны 0.7 и -13 см<sup>2</sup>/кВт, соответственно.

Черты переориентации директора в НЖК с добавками мономера М и дендримера G5 (увеличение ориентационного отклика и смена знакопеременной нелинейности на отрицательную) являются типичными для ориентационной нелинейности, индуцированной низко- и высокомолекулярными азобензольными соединениями [5, 7, 13].

### 3.2. Факторы усиления нелинейности, обусловленные изомерами.

Было проведено сравнение ориентационного действия света на НЖК с поглощающими добавками и на нелегированный НЖК MLC-6816 ( $L = 100$  мкм) планарной ориентации. Для этого измерялись интенсивности на оси падающего светового пучка, приводящие к одному и тому же небольшому нелинейному набегу фазы  $S_{nl}$  необыкновенной волны. Отношение интенсивностей для нелегированного и легированного образцов определяет фактор усиления вращающего момента при соответствующем угле  $\Psi$  между световым полем и директором. Измерив факторы усиления при двух различных значениях угла  $\varphi$  поворота плоскости поляризации, согласно (10)–(12) можно определить факторы усиления, связанные с транс- и цис-изомерами.

Светоиндуцированный поворот директора регистрировался по изменению интенсивности света, прошедшего через НЖК и анализатор. Интенсивность света после анализатора определяется выражением

$$I = I_0 \left[ \cos^2(\gamma - \varphi) - \sin 2\varphi \sin 2\gamma \sin^2 \left( \frac{S_0 + S_{nl}}{2} \right) \right], \quad (14)$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего на НЖК светового пучка,  $\gamma$  – угол между направлением пропускания анализатора и горизонтальной плоскостью,  $S_0$  – набег фазы между необыкновенной и обыкновенной волнами в недеформированном НЖК. Из (14) видно, что при повороте директора, т.е. изменении  $S_{nl}$ , интенсивность после анализатора будет осциллировать.

Изменение интенсивности света после анализатора регистрировалось с помощью ССD-камеры, установленной перед экраном. Направление пропускания анализатора выбиралось так, чтобы обеспечить максимальную глубину модуляции интенсивности ( $\gamma \approx \varphi + \pi/2$ ). Угол падения  $\alpha$  подстраивался на несколько градусов, чтобы обеспечить максимальное начальное значение интенсивности, которое достигается при условии  $\sin^2(S_0/2) = 1$ . Далее определялась интенсивность света, при которой величина  $S_{nl}$  достигала величины  $\pi$ , то есть интенсивность после анализатора изменялась с максимального до минимального значения.

Таблица 1. Интенсивности светового пучка, приводящие к дополнительному набегу фазы  $S_{nl} = \pi$  необыкновенной волны, и знаки нелинейности при наклонном падении ( $\alpha = 50^\circ$ ) светового пучка при двух углах поворота плоскости поляризации  $0^\circ$  и  $60^\circ$ .

Образец	Интенсивность светового пучка и знак нелинейности при различных углах $\varphi$	
	$0^\circ$	$60^\circ$
НЖК MLC-6816	380 Вт/см <sup>2</sup> (положительная нелинейность)	1500 Вт/см <sup>2</sup> (положительная нелинейность)
НЖК MLC-6816 с добавкой мономера М	17 Вт/см <sup>2</sup> (положительная нелинейность)	190 Вт/см <sup>2</sup> (отрицательная нелинейность)
НЖК MLC-6816 с добавкой дендримера G5	0.26 Вт/см <sup>2</sup> (отрицательная нелинейность)	5.5 Вт/см <sup>2</sup> (отрицательная нелинейность)

Измерения проводились при углах поворота плоскости поляризации  $\varphi \approx 0^\circ$  и  $\varphi = 60^\circ$ . В первом случае поляризация света слегка отстраивалась от горизонтали, обеспечивая добавление пробного светового пучка вертикальной поляризации. Соответствующие интенсивности и знак нелинейности для нелегирован-

ного НЖК и для НЖК с добавками М и G5, приведены в таблице 1. Значение интенсивности при  $\varphi = 60^\circ$  для нелегированного НЖК рассчитывалось из значения, измеренного при  $\varphi = 0^\circ$ , с учетом того, что обыкновенная волна не взаимодействует с образцом.

Используя полученные интенсивности, а также значения относительных концентраций цис-изомеров при соответствующих углах  $\Psi$  (рис. 7), согласно (10)–(12), получим значения для факторов усиления вращающего момента, обусловленных изомерами:  $\eta_{tr} \approx -1 \cdot 10^2$  и  $-5 \cdot 10^2$ ,  $\eta_{cis} \approx 4 \cdot 10^2$  и  $9 \cdot 10^2$  для М и G5. Таким образом, при переходе от мономера к полимеру, возрастают абсолютные значения факторов усиления, связанных как с транс-, так и с цис-изомерами; при этом  $|\eta_{tr}|$  возрастает сильнее, чем  $|\eta_{cis}|$ .

Согласно теоретическим моделям [19–21], фактор усиления нелинейности изомеров должен зависеть от коэффициентов вращательной диффузии хромофоров  $D_r$ . Уменьшение коэффициента вращательной диффузии приводит к увеличению нелинейно-оптического отклика. В работе [22] было показано, что коэффициент вращательной диффузии молекул НЖК существенно зависит от длины мезогена. В [23, 24] показано, что коэффициент вращательной диффузии бокового фрагмента гребнеобразного полимера, образующего нематическую фазу, значительно уменьшается с увеличением степени полимеризации. Так, для полимера со степенью полимеризации  $p = 100$  величина  $D_r$  на 3 порядка меньше, чем для соответствующего мономера. Поэтому можно предположить, что наблюдаемое увеличение нелинейнооптического отклика для НЖК с добавкой дендримера G5 по сравнению с НЖК, легированным мономером М, обусловлено уменьшением коэффициента вращательной диффузии хромофоров.

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

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнительное исследование фотоизомеризации низко- и высокомолекулярных азобензольных добавок в нематической матрице и их влияния на ориентационную оптическую нелинейность НЖК.

Исследованы НЖК с добавками мономера и дендримера пятой генерации с терминальными фрагментами, аналогичными мономеру. Определены доли изомеров при возбуждении азодобавок лазерным пучком в нематической матрице. Существенных различий в равновесных концентрациях изомеров мономера и дендримера выявлено не было.

Коэффициент нелинейности НЖК с добавкой дендримера существенно превышает по модулю соответствующее значение для НЖК с добавкой мономера, а также отличается по знаку (для планарных образцов). Установлено, что факторы усиления нелинейности при переходе от мономера к дендримеру существенно возрастают как для транс-изомеров, так и цис-изомеров. При этом коэффициент усиления для транс-изомера возрастает сильнее, что соответствует переходу от знакопеременной к отрицательной нелинейности НЖК.

Причины в различии светоиндуцированной нелинейности НЖК связаны, по-видимому, со значительным увеличением времени вращательной диффузии азофрагментов при переходе от мономера к высокомолекулярному соединению.

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

## ЛИТЕРАТУРА

1. Jánossy, I.; Csillag, L.; Lloyd A.D. *Phys. Rev. A* **1991**, 44, 8410-8413.
2. Jánossy, I.; Kósa, T. *Opt. Lett.* **1992**, 17, 1183-1185.
3. Marrucci, L.; Paparo, D.; Maddalena, P.; Massera, E.; Prudnikova, E.; Santamato, E. *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 9783-9793.
4. Barnik, M.I.; Zolot'ko, A.S.; Rumyantsev, V.G.; Terskov, D.B. *Crystallogr. Rep.* **1995**, 40, 691–694.

5. Budagovsky, I.A.; Zolot'ko, A.S.; Ochkin, V.N.; Smayev, M.P.; Bobrovsky, A.Y.; Shibaev, V.P.; Barnik, M.I. *J. Exp. Theor. Phys.* **2008**, 106, 172–181.
6. Budagovsky, I.A.; Pavlov, D.S.; Shvetsov, S.A.; Smayev, M.P.; Zolot'ko, A.S.; Boiko, N.I.; Barnik, M.I. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2012**, 561, 89-96.
7. Zolot'ko, A.S.; Budagovsky, I.A.; Ochkin, V.N.; Smayev, M.P.; Bobrovsky, A.Y.; Shibaev, V.P.; Boiko, N.I.; Lysachkov, A.I.; Barnik, M.I. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2008**, 488, 265–278.
8. Budagovsky, I.A.; Ochkin, V.N.; Smayev, M.P.; Zolot'ko, A.S.; Bobrovsky, A.Y.; Boiko, N.I.; Lysachkov, A.I.; Shibaev, V.P.; Barnik, M.I. *Liq. Cryst.* **2009**, 36, 101-107.
9. Babayan, E.A.; Budagovsky, I.A.; Shvetsov, S.A.; Smayev, M.P.; Zolot'ko, A.S.; Boiko, N.I.; Barnik, M.I. *Phys. Rev. E* **2010**, 82, 061705.
10. Budagovsky, I.A.; Ochkin, V.N.; Shvetsov, S.A.; Smayev, M.P.; Zolot'ko, A.S.; Brazhnikov, D.A.; Boiko, N.I.; Barnik, M.I. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2011**, 544, 112-118.
11. Zolot'ko, A.S.; Smayev, M.P.; Shvetsov, S.A.; Boiko, N.I.; Barnik, M.I. *Quantum Electronics* **2012**, 42, 327-331.
12. Ouskova, E.; Kaivola, M. *Opt. Mater. Express* **2012**, 2, 1056-1063.
13. Uklein, A.V.; Vasko, A.A.; Ouskova, E.V.; Brodyn, M.S.; Gayvoronsky, V.Ya. *Opt. Commun.* **2013**, 296, 79-83.
14. Ouskova, E.; Pshenychnyi, A; Sánchez-Ferrer, A; Lysenko, D; Vapaavuori, J; Kaivola, M. *J. Opt. Soc. Am. B* **2014**, 31, 1456-1464.
15. Miniewicz, A.; Girones, J.; Karpinski, P.; Mossety-Leszczak, B.; Galina, H.; Dutkiewicz, M. *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 432-440.
16. Jánossy, I.; Szabados, L. *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* **1998**, 7, 539-551.
17. Jánossy, I.; Szabados, L. *Phys. Rev. E* **1998**, 58, 4598-4604.
18. Kitaeva, V.F.; Zolot'ko, A.S.; Barnik, M.I. *Mol. Materials* **2000**, 12, 271-293.
19. Jánossy, I. *Phys. Rev. E* **1994**, 49, 2957-2963.
20. Marrucci, L.; Paparo, D. *Phys. Rev. E* **1997**, 56, 1765-1772.
21. Zolot'ko, A.S. *JETP Lett.* **1998**, 68, 437-441.

22. Rjuntsev, E.I.; Kowshik, A.P.; Saburov, B.S.; Umursokov, R.M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, 303, 331-339.
23. Seiberle, H.; Stille, W.; and Strobl, G. *Macromolecules* **1990**, 23, 2008-2016.
24. Götz, S.; Stille, W.; and Strobl, G. *Macromolecules* **1993**, 26, 1520-1528.



Иван Андреевич Будаговский  
Александр Степанович Золотько  
Михаил Петрович Смаев  
Сергей Александрович Швецов  
Наталья Ивановна Бойко

**Фотоизомеризация низко- и высокомолекулярных поглощающих соединений  
в нематической матрице и их влияние на ориентационную нелинейность**

Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Печать офсетная. Тираж 140 экз. Заказ №61. П.л.1,5  
Отпечатано с оригинал-макета заказчика в типографии РИИС ФИАН  
119991 Москва, Ленинский проспект 53