

УДК 533

Барабанова Н.Н. *, Беляев В.В. *, Богданов Д.Л. *,
Бугримов А.Л. *,

Дадиванян А.К. *, Осипов М.А. **, Чигринов В.Г. ***

*Московский государственный областной университет

** Университет Стратклайд, Глазго, Великобритания

*** Гонконгский университет науки и технологии, Гонконг, Китай

ОРИЕНТАЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Аннотация. Предложена теория ориентирования красителя в поле лазерного излучения. Определена энергия взаимодействия молекул красителя с магнитным полем излучения. Показано, что ориентация молекул красителя определяется их взаимодействием с электрическим полем излучения.

Ключевые слова: красители, лазерное излучение, поле световой волны, диамагнитная восприимчивость.

N. Barabanova, V. Belyaev*, D. Bogdanov*, A. Bugrimov*, A. Dadivanyan*, M. Osipov**,
V. Chigrinov****

** Moscow State Regional University (Moscow, Russia)*

*** Strathclyde University (Glasgow, UK)*

**** University of Science and Technology (Hong Kong, China)*

ORIENTATION OF DYES UNDER LASER IRRADIATION ORIENTATION OF DYES UNDER THE ACTION OF LASER IRRADIATION

Abstract. A theory of dyes orientation in the field of a light wave is proposed. The energy of dye molecules' interaction with the magnetic field of laser radiation is determined. The orientation of the dye molecules is shown to depend on their interaction with electric field of radiation.

Keywords: dyes, laser radiation, light wave field, diamagnetic susceptibility

Одним из наиболее эффективных методов ориентирования жидких кристаллов (ЖК) является метод их ориентации в смеси с красителями лазерным излучением [1–9]. Теория этого явления была рассмотрена в [5, 10, 11]. Авторы работы [5] рассмотрели поглощение излучения молекулами, решили диффузионное уравнение и получили зависимость параметра порядка от времени. Однако в этой работе не было получено значение угла ориентации

молекул. В [10, 11] была рассмотрена ориентация молекул электрическим полем световой волны и показано, что для ориентации молекул красителя, значительно отличающейся от хаотичной, необходимо, чтобы кооперативно ориентировалось не менее 10^8 молекул. Согласно этим работам, ось легкого ориентирования направлена преимущественно по электрическому полю.

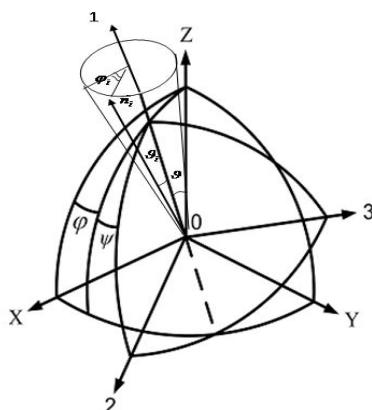


Рис. 1. Взаимное расположение неподвижной XYZ и подвижной 123 систем координат (XYZ – система координат, связанная с поверхностью; 123 – система координат, связанная с кластером; ϑ – полярный угол оси 1 в неподвижной системе координат; φ – азимут оси 1 (угол между плоскостями XZ и $1Z$); ψ – азимут подвижной системы (угол между плоскостями $1Z$ и 12)). Ось 1 направлена по директору кластера, $\vec{n}_i$ – по оси симметрии эллипсоида диамагнитной восприимчивости χ ; ϑ_i , φ_i – полярный и азимутальный углы, определяющие ориентацию эллипсоида диамагнитной восприимчивости в системе координат 123 .

Цель настоящей работы – найти направление преимущественной ориентации молекул красителя при взаимодействии с магнитным полем лазерного излучения.

Так как молекулы красителя содержат несколько фенильных групп, диамагнитная восприимчивость которых в направлении, перпендикулярном плоскости кольца $\chi_{\perp}$, существенно отличается от диамагнитной восприимчивости в плоскости кольца $\chi_{\parallel}$, то диамагнитную восприимчивость молекул красителя можно аппроксимировать аксиально симметричным

эллипсоидом, ось симметрии которого перпендикулярна плоскости, в которой лежат фенильные кольца молекул.

Энергия взаимодействия магнитного поля с молекулой определяется соотношением:

$$U = -\frac{1}{2} \sum \chi_{ij} H_i H_j, \quad (1)$$

где $i, j = x, y, z$, χ_{ij} – компоненты тензора диамагнитной восприимчивости молекулы, H_i, H_j – компоненты вектора напряженности магнитного поля в той же системе координат.

Пусть луч света с волновым вектором $\vec{k}$ направлен по оси z , YOZ – плоскость поляризации света (рис. 1). Волновой вектор направлен по оси z , электрическое поле $\vec{E}$ – по оси x , магнитное поле $\vec{H}$ – по оси y .

Найдем компоненты тензора диамагнитной восприимчивости группы кооперативно ориентирующихся молекул – назовем ее кластером – в системе XYZ. Воспользуемся таблицей 1, которая определяет косинусы углов перехода $\cos(i, x), \cos(i, y), \cos(i, z)$ от системы координат 123 к системе координат XYZ [12].

Таблица 1.

Косинусы углов перехода $\cos(i, x), \cos(i, y), \cos(i, z)$ от системы координат 123 к системе координат XYZ.

	x	y	z
1	$\sin \vartheta \cdot \cos \varphi$	$\sin \vartheta \cdot \sin \varphi$	$\cos \vartheta$
2	$\cos \varphi \cdot \cos \psi \cdot \cos \vartheta - \sin \varphi \cdot \sin \psi$	$\sin \psi \cdot \cos \varphi + \cos \psi \cdot \sin \varphi \cdot \cos \vartheta$	$-\sin \vartheta \cdot \cos \psi$
3	$-\sin \psi \cdot \cos \varphi \cdot \cos \vartheta - \cos \psi \cdot \sin \varphi$	$\cos \psi \cdot \cos \varphi + \sin \psi \cdot \sin \varphi \cdot \cos \vartheta$	$\sin \vartheta \cdot \sin \psi$

Значения компонент тензора диамагнитной восприимчивости кластера равны:

$$\begin{aligned} \bar{\chi}_{11} &= N \left[(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) \cdot \frac{2S+1}{3} + \chi_{\parallel} \right], \\ \bar{\chi}_{22} &= N \left[(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) \cdot \frac{1-S}{3} + \chi_{\parallel} \right], \end{aligned} \quad (2)$$

$$\bar{\chi}_{33} = N \left[(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) \cdot \frac{1-S}{3} + \chi_{\parallel} \right],$$

где N – число кооперативно ориентирующихся молекул. Остальные компоненты равны нулю.

Так как магнитное поле направлено по оси y , то необходимо найти χ_{yy} :

$$\chi_{yy} = \chi_{11} \cos^2(1y) + \chi_{22} \cos^2(2y) + \chi_{33} \cos^2(3y).$$

Так как эллипсоид диамагнитной восприимчивости кластера является аксиально симметричным ($\bar{\chi}_{22} = \bar{\chi}_{33}$), то в таблице 1 угол ψ можно взять любым. Пусть $\psi=0$, тогда:

$$\begin{aligned} \chi_{yy} &= N \{ \bar{\chi}_{11} \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi + \bar{\chi}_{22} \cos^2 \vartheta \sin^2 \varphi + \bar{\chi}_{33} \cos^2 \varphi \} = \\ &= N \{ \bar{\chi}_{11} \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi + \bar{\chi}_{22} (1 - \sin^2 \varphi) \sin^2 \varphi + \bar{\chi}_{22} \sin^2 \varphi \} = \\ &= N (\bar{\chi}_{11} - \bar{\chi}_{22}) \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi + \bar{\chi}_{22} \sin^2 \varphi + \bar{\chi}_{22} \cos^2 \varphi = \\ &= N [(\bar{\chi}_{11} - \bar{\chi}_{22}) \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi + \bar{\chi}_{22}]. \end{aligned} \quad (3)$$

Подставляя уравнения (2) в (3), получим:

$$\chi_{yy} = N \left[(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) \cdot S (\sin^2 \vartheta \cdot \sin^2 \varphi - \frac{1}{3}) + \frac{(\chi_{\perp} + 2\chi_{\parallel})}{3} \right]$$

Тогда энергия кластера в магнитном поле лазерного излучения

$$- \frac{NH^2}{2} \left[(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) \cdot S (\sin^2 \vartheta \cdot \sin^2 \varphi - \frac{1}{3}) + \frac{(\chi_{\perp} + 2\chi_{\parallel})}{3} \right],$$

а полная энергия кластера в поле излучения будет равна

$$U_1(S) + U_2 - \frac{NH^2}{2} \left[(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) \cdot S (\sin^2 \vartheta \cdot \sin^2 \varphi - \frac{1}{3}) + \frac{(\chi_{\perp} + 2\chi_{\parallel})}{3} \right] \quad (4)$$

где $U_1(S)$ – энергия взаимодействия молекул внутри кластера, U_2 – энергия взаимодействия кластеров друг с другом.

Величина магнитной восприимчивости в направлении, перпендикулярном плоскости фенильных колец $\chi_{\perp}$, больше восприимчивости в плоскости кольца $\chi_{\parallel}$, поэтому энергия минимальна в случае $\nu=0$ и $\varphi=0$, т. е. когда плоскость колец лежит в плоскости, образованной волновым вектором и магнитным полем. Это означает, что ось легкого ориентирования лежит в этой плоскости, а значит, направлена по магнитному полю.

Магнитная восприимчивость молекулы красителя имеет порядок 10^{-25} см³, а оптическая поляризуемость – 10^{-23} см³. При интенсивности лазерного излучения 100 мВт/см² энергия взаимодействия молекул красителя с электрическим полем излучения имеет порядок 10^{-27} эрг, а с магнитным – 10^{-29} эрг, т. е. энергия взаимодействия с электрическим полем на два порядка больше, чем с магнитным. Это означает, что ось легкого ориентирования молекулы красителя должна быть направлена преимущественно по электрическому полю. При этом чтобы ориентация молекул существенно отличалась от хаотической, энергия кластера должна быть близка к энергии теплового движения, т. е. иметь порядок 10^{-14} эрг, для этого кооперативно должны ориентироваться 10^{13} молекул, что соответствует магнитной длине когерентности [13].

В экспериментах ось легкого ориентирования молекул красителя направлена преимущественно по магнитному полю. Это означает, что поляризуемость молекул красителя в направлении, перпендикулярном оси легкого ориентирования, больше, чем в направлении этой оси. Такой эффект можно объяснить, пользуясь представлением об обменно-резонансном взаимодействии.

Известно, что при поглощении излучения молекулами красителя происходит безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения от молекул в триплетном состоянии к невозбужденным [14, 15], что обусловлено обменно-резонансным взаимодействием возбужденной и невозбужденной молекул с перекрыванием их электронных оболочек. При этом происходит обмен как энергией взаимодействия, так и электронами. Такое взаимодействие оказывает влияние на структуру молекул и сопровождается изменением электронной поляризуемости с инверсией анизотропии поляризуемости, при этом поляризуемость в направлении, перпендикулярном оси легкого ориентирования, окажется больше, чем в ее направлении.

В результате ось легкого ориентирования молекулы будет направлена перпендикулярно электрическому полю.

Можно получить зависимость степени ориентации от времени облучения t или от поглощенной энергии, которая при малых t пропорциональна времени облучения:

$$\begin{aligned}dn &= -\xi n dt, \\ n &= n_0(1 - \exp(-\xi t)),\end{aligned}$$

где n – число неориентированных молекул в момент времени t ; n_0 – число неориентированных молекул в необлученном образце, т. е. при $t=0$. Так как энергия излучения пропорциональна времени t , то

$$n = n_0(1 - \exp(-\xi' E)).$$

Выводы:

1. Определена энергия взаимодействия молекул красителя с магнитным полем лазерного излучения.
2. Показано, что ориентация молекул красителя определяется их взаимодействием с электрическим полем излучения.
3. Оценено число молекул в кластере.
4. Получена зависимость числа ориентированных молекул от времени облучения.

Работа выполнена при частичной поддержке по грантам РФФИ #14-07-00574-а, 14-47-03608 (совместно с Правительством Московской области).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Квасников Е.Д., Козенков В.М., Барачевский В.А. / Е.Д. Квасников, В.М. Козенков, В.А. Барачевский // Доклады Академии наук СССР. 1977. 237. С. 633.
2. Ishimura K., Hayashi Y., Akiyama H., Ikeda T., Ishizuki N. / K. Ishimura, Y. Hayashi, H. Akiyama, T. Ikeda, N. Ishizuki. // Applied Physics Letters/ 1993. 63. P. 449.
3. Gibbons W.M., Kosa T., Palfy-Muhoray P., Shannon P.J., Sun S.T. / W.M. Gibbons, T. Kosa, P. Palfy-Muhoray, P.J. Shannon, S.T. Sun. // Letters to Nature. 1995. 377. P. 43.
4. Schadt M., Seiberle H., Schuster A. / M. Schadt, H. Seiberle, A. Schuster // Nature. 1996. 381. P. 212.
5. Chigrinov V., Pikin S., Verevochnikov A., Kozenkov V., Khazimullin M., Ho, J., Huang, D.D., Kwok H.-S. / V. Chigrinov, S. Pikin, A. Verevochnikov, V. Kozenkov, M. Khazimullin, J. Ho, D.D. Huang, H.-S. Kwok // Phys. Rev. 2004. 69. 061713. P. 1.
6. Tabiryan N., Hrozhyk U., Serak S. / N. Tabiryan, U. Hrozhyk, S. Serak // Phys. Rev. Lett. 2004. 93. 113901.

7. Chigrinov V., Kozenkov V., Kwok H.-S. Photoalignment of Liquid Crystalline Materials / V.Chigrinov, V.Kozenkov, H.-S.Kwok. // Wiley-SID Serlesin Display Technology. John Wiley & Sons. 2008.
8. Невская Г.Е., Томилин М.Г., Чигринов В.Г. / Г.Е. Невская, М.Г. Томилин, В.Г. Чигринов // Жидкие кристаллы и их практическое применение. 2009. Вып. 1. С. 8.
9. Kozenkov V., Belyaev V., Chigrinov V., Tumovskii G., Spakhov A. Structure and Properties of Azo Dye Films for Photoalignment and Photochromic Applications / V.Kozenkov, V.Belyaev, V. Chigrinov, G. Tumovskii, and A. Spakhov // SID'12 Digest. 2012. P. 1411.
10. Барабанова Н.Н., Беляев В.В., Богданов Д.Л., Бугримов А.Л., Дадиванян А.К., Чигринов В.Г. / Н.Н. Барабанова, В.В. Беляев, Д.Л. Богданов, А.Л. Бугримов, А.К. Дадиванян, В.Г. Чигринов // Вестник МГОУ. Серия Физика-Математика 2013. Вып. 2. С. 28–34.
11. Barabanova N.N., Belyaev V.V., Bogdanov D.L., Bugrimov A.L., Chigrinov V.G., Dadivanyan A.K., Rodionova Ye.A. / N.N. Barabanova, V.V. Belyaev, D.L. Bogdanov, A.L. Bugrimov, V.G. Chigrinov, A.K. Dadivanyan, Ye.A. Rodionova // Molecular Crystals and Liquid Crystals. 2014. 596. Issue 1. P. 76–81.
12. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структуры макромолекул в растворах / В.Н. Цветков, В.Е. Эскин, С.Я. Френкель. // М.: Наука, 1964.
13. Фредерикс В.К., Цветков В.Н. / В.К. Фредерикс, В.Н. Цветков // Sov. Phys. 1934. 6. P. 490.
14. Ермолаев В.Л., Теренин А.Н. / В.Л. Ермолаев, А.Н. Теренин. // 1971. Открытие № 108. Государственный реестр открытий СССР.
15. Ермолаев В.Л., Теренин А.Н. / В.Л. Ермолаев, А.Н. Теренин. // 1952. Доклады Академии наук СССР. 85. 547.