

УДК 539.6:539.22

Барабанова Н.Н., Штрек О.В.*Московский государственный областной университет***ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИМЕРА КРАСИТЕЛЯ CD-1
С ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ**

Аннотация. По схеме тензорной аддитивности электронной поляризуемости рассчитаны компоненты тензора поляризуемости димера красителя CD-1. Определена зависимость энергии взаимодействия димера красителя CD-1 с электрическим полем лазерного излучения от углов, определяющих ориентацию димера относительно лабораторной системы координат. Найдено направление преимущественной ориентации димеров красителя относительно электрического поля и функция распределения по углам, определяющим ориентацию димера.

Ключевые слова: жидкий кристалл, фотоориентация, лазерное излучение, димер, функция распределения.

N. Barabanova, O. Shtrek*Moscow State Regional University***INTERACTION OF THE DIMER OF CD-1 DYE WITH LASER IRRADIATION**

Abstract. Components of a polarizability tensor of a CD-1 dye dimer are calculated according to the scheme of tensor additivity of electronic polarizability. The dependence of the energy of interaction of the CD-1 dye dimer with the electric field of laser irradiation on the angles defining the orientation of the dimer in a laboratory system of coordinates is determined. The direction of the primary orientation of the dye dimer in the electric field and the distribution function of the angles defining the dimer orientation are found.

Key words: liquid crystal, photoorientation, laser irradiation, dimer, distribution function of angles.

Среди многих методов ориентирования жидких кристаллов (ЖК) одним из наиболее перспективных является метод фотоориентации: ориентирование ЖК через ориентирование молекул красителя под действием лазерного излучения [1-8]. Теория этого явления рассматривалась в ряде работ [3, 9-11]. В работе [3] было рассмотрено поглощение молекулами красителя лазерного излучения, решено диффузионное уравнение и получена зависимость параметра порядка S от времени, однако не было рассчитано

значение угла ориентации молекул. В работах [9-11] была рассмотрена ориентация вытянутых транс-молекул красителя CD-1 при взаимодействии с электромагнитным полем лазерного излучения. Так как анизотропия оптической поляризуемости положительна, в результате взаимодействия с электрическим полем световой волны оси легкого вращения молекулы должны ориентироваться параллельно направлению электрического поля [3-12], что не соответствует результатам эксперимента.

Авторы работы [11] рассмотрели взаимодействие молекул красителя с магнитным полем излучения. Было показано, что вследствие положительного знака анизотропии магнитной восприимчивости молекулы CD-1 ее взаимодействие с магнитным полем приводит к ориентации оси легкого вращения молекулы в направлении магнитного поля излучения. Однако величина энергии взаимодействия молекулы с магнитным полем на два порядка меньше взаимодействия с электрическим, поэтому ориентация молекул достигается в результате взаимодействия с электрическим полем. Таким образом, ось легкого вращения должна быть направлена по электрическому полю.

Молекулы многих красителей, используемые при фотоориентации, имеют структуру, близкую к структуре молекулы CD-1, поэтому результаты, полученные для CD-1, можно обобщить на большой класс красителей.

В работах [12-13] было высказано предположение, что ориентацию молекул красителя или хромофорных групп можно объяснить с помощью гипотезы о цис-транс-изомеризации в этих молекулах, однако не было приведено доказательство ее справедливости.

В работах [14-15] было показано, что данные по полярной и азимутальной энергии сцепления ЖК можно объяснить тем, что молекулы CD-1 образуют димеры, в которых боковые карбоксильные группы молекул, находящиеся в середине молекулы, образуют водородные связи.

Квантово-механические расчеты, проведенные в этих работах методом Хартри-Фока с использованием программы GAMESS, и расчет энтропии димеризации показали, что вероятность существования красителя в виде

димеров при температурах 300–600 К намного превышает вероятность существования его в виде отдельных молекул.

В связи с этим целью работы является определение энергии взаимодействия димеров красителя с полем лазерного излучения и их ориентации относительно направления электрического поля световой волны.

Величина энергии взаимодействия молекулы красителя с электрическим полем излучения, как указывалось выше, на два порядка больше ее взаимодействия с магнитным полем световой волны. Поэтому найдем энергию взаимодействия димера красителя с электрическим полем лазерного излучения и определим его ориентацию относительно направления электрического поля световой волны.

Энергия взаимодействия димера красителя с электрическим полем определяется выражением:

$$U = -\frac{1}{2} \sum \alpha_{ik} E_i E_k, \quad i, k = x, y, z, \quad (1)$$

где α_{ik} – компоненты тензора поляризуемости молекулы в лабораторной системе координат x, y, z . E_i, E_k – компоненты вектора электрического поля в той же системе координат.

Пусть пучок света направлен по оси z , электрическое поле – по x , магнитное поле – по z .

Тогда величина энергии будет равна:

$$E_{xx} = -\frac{1}{2} \alpha_{xx} E_x^2. \quad (2)$$

Величина $\alpha_{ik} = \sum_{\tau, k=1,2,3} \alpha_{\sigma\tau} (\sigma i)(\tau k)$, где $\alpha_{\sigma\tau}$ – компоненты тензора поляризуемости в собственной системе координат, $(\sigma i), (\tau k)$ – косинусы углов между осями $\vec{\sigma}$ и \vec{i} и $\vec{\tau}$ и \vec{k} соответственно.

В собственной системе координат отличны от нуля только диагональные компоненты тензора поляризуемости, поэтому обозначим

$$\alpha_{11} = \alpha_1, \quad \alpha_{22} = \alpha_2, \quad \alpha_{33} = \alpha_3.$$

Компонента тензора поляризуемости α_{xx} равна:

$$\begin{aligned}
 a_{xx} = & \alpha_1 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + \alpha_2 (\cos \varphi \cos \psi \cos \theta - \sin \varphi \sin \psi)^2 + \\
 & + \alpha_3 (-\sin \psi \cos \varphi \cos \theta - \cos \psi \cos \varphi)^2 = \alpha_1 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + \\
 & + \alpha_2 (\cos^2 \varphi \cos^2 \psi \cos^2 \theta - 2 \cos \varphi \cos \psi \cos \theta + \sin^2 \varphi \sin^2 \psi) + \\
 & + \alpha_3 (\sin^2 \psi \cos^2 \varphi \cos^2 \theta - 2 \sin \psi \cos \varphi \cos \theta \cos \psi \sin \varphi + \cos^2 \psi \sin^2 \varphi)
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

После усреднения по углам получим:

$$\begin{aligned}
 \overline{a_{xx}} = & \alpha_1 \overline{\sin^2 \theta} \cdot \overline{\cos^2 \varphi} + \alpha_2 (\overline{\cos^2 \varphi} \cdot \overline{\cos^2 \psi} \cdot \overline{\cos^2 \theta} + \overline{\sin^2 \varphi} \cdot \overline{\sin^2 \psi}) + \\
 & + \alpha_3 (\overline{\sin^2 \psi} \cdot \overline{\cos^2 \varphi} \cdot \overline{\cos^2 \theta} + \overline{\cos^2 \psi} \cdot \overline{\sin^2 \varphi})
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

Так как для CD-1 реализуется изомер транс-транс, то рассмотрим димеры данного изомера. Структурные формулы изомеров CD-1 изображены на рис. 1 (а, б) [15]. Плоскости фенильных колец, карбоксильных групп и групп $-N=N-$ составляют с плоскостью, делящей угол между двумя фенильными группами бифенила, угол 16° . Ось 1 выбрана перпендикулярно этой плоскости, ось 2 – в направлении оси легкого вращения, ось 3 – перпендикулярно осям 1 и 2. На рисунке приведены проекции димера CD-1.

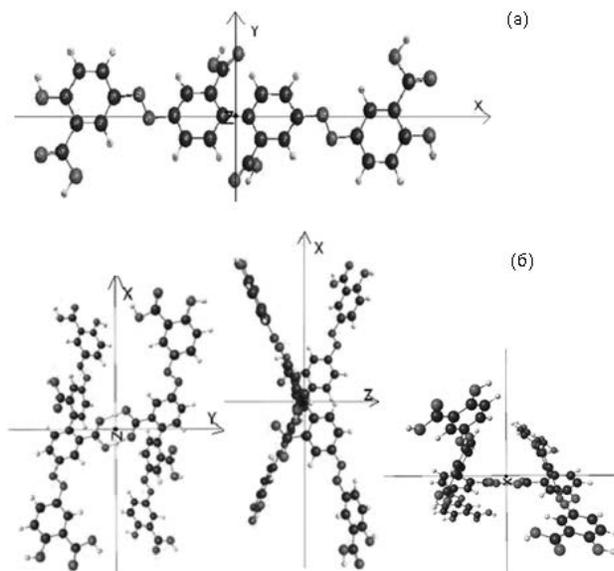


Рис. 1. а) Молекула красителя CD-1; б) молекула димера красителя CD-1.

Пользуясь валентно-оптической схемой и известными значениями поляризуемостей связей [15], рассчитаны компоненты тензора поляризуемости молекулы и димера CD-1:

$$\alpha_{\sigma,\tau} = \sum_{n,u,v} \alpha_{u_n v_n} (\vec{\sigma}, \vec{u}_n) (\vec{\tau}, \vec{v}_n), \quad (5)$$

где $\alpha_{u_n v_n}$ – компоненты тензора поляризуемости n -ой связи; $(\vec{\sigma}, \vec{u}_n)$, $(\vec{\tau}, \vec{v}_n)$ – косинусы углов между осями $\vec{\sigma}$, $\vec{\tau}$ молекулы и \vec{u}_n и \vec{v}_n . $\sigma, \tau = 1, 2, 3$, $u_n, v_n = x_n, y_n, z_n$ – оси координат, связанные с n -ой связью.

Для компонент тензора поляризуемости молекулы CD-1 с учетом сопряжения связей были получены значения:

$$\alpha_1 = 167 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3,$$

$$\alpha_2 = 123 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3,$$

$$\alpha_3 = 92 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3.$$

Энергия взаимодействия димера с полем излучения:

$$P = 100 \frac{\text{мВт} \cdot \text{с}}{\text{см}^2} = 10^6 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2},$$

$$P = \frac{c}{4\pi} [\vec{E}, \vec{H}], \quad \varepsilon E^2 = \mu H^2, \quad E^2 = \frac{\mu}{\varepsilon} H^2,$$

$$H^2 = \frac{4\pi P}{c} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} = 10^{-3} \text{ Э}^2,$$

$$E = 2 \cdot 10^{-2} \frac{\text{CGSM}}{\text{см}}.$$

Зависимости энергии от углов, определяющих ориентацию молекулы, приведены на рис. 2 и рис. 3. Анализ полученных результатов показывает, что направление преимущественной ориентации легкой оси димера совпадает с направлением электрического поля. Как видно, наблюдается сильная зависимость энергии от θ . При этом максимальное значение соответствует следующим условиям: $\psi=0^0$, $\varphi=0^0$ и $\theta=90^0$. Таким образом, молекулы димера ориентируются так, что ось легкого вращения составляет с направлением электрического поля угол 30^0 .

Можно оценить число кооперативно ориентирующихся молекул N . Энергия N кооперативно ориентирующихся молекул в электрическом поле равна:

$$NU = -\frac{1}{2} N \alpha_{xx} E^2 \approx N \cdot 5 \cdot 10^{-26} \text{ эрг.}$$

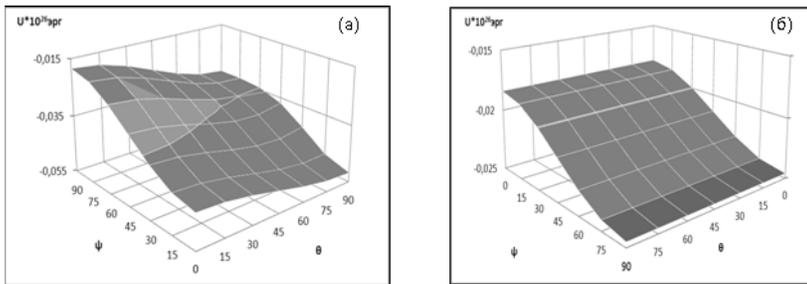


Рис. 2. Зависимость энергии взаимодействия димера красителя CD-1 с электрическим полем излучения от углов ψ и θ при значениях $\varphi=0^\circ$ (а) и $\varphi=90^\circ$ (б).

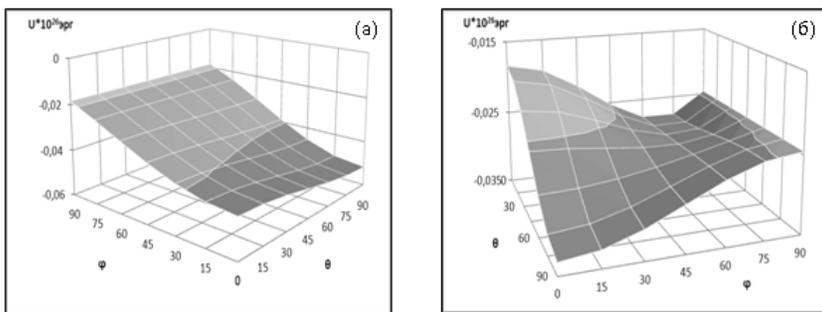


Рис. 3. Зависимость энергии взаимодействия димера красителя CD-1 с электрическим полем излучения от углов φ и θ при $\psi=0^\circ$ (а) и $\psi=90^\circ$ (б).

Чтобы N молекул могли кооперативно ориентироваться при температуре T , эта энергия должна быть равна энергии теплового движения kT :

$$NU \approx kT \approx 4,2 \cdot 10^{-14} \text{ эрг.}$$

Тогда $N \approx 10^{12}$, что примерно равно числу кооперативно ориентирующихся молекул без димеризации [10].

Функция распределения димера красителя в электрическом поле лазерного излучения по углам θ , φ и ψ :

$$\rho(\theta, \varphi, \psi) = C \cdot e^{\frac{1}{2} N \left(\frac{n^2+2}{3} \right)^2 \frac{\alpha_{xx} E^2}{kT}},$$

$$C = \frac{1}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{\frac{1}{2} N \left(\frac{n^2+2}{3} \right)^2 \frac{\alpha_{xx} E^2}{kT}} \sin \theta d\theta d\varphi d\psi}.$$

Выводы:

1. По схеме тензорной аддитивности электронной поляризуемости рассчитаны компоненты тензора поляризуемости димера красителя CD-1.
2. Определена зависимость энергии взаимодействия димера красителя CD-1 с электрическим полем лазерного излучения от углов, определяющих ориентацию димера относительно лабораторной системы координат.
3. Найдено направление преимущественной ориентации димеров красителя относительно электрического поля.
4. Оценено число димеров, кооперативно ориентирующихся в поле лазерного излучения.
5. Найдена функция распределения по углам, определяющим ориентацию димера.

Авторы выражают глубокую благодарность проф. А.К. Дадиваняну за полезное обсуждение.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №14-07-00574_a) и частично по проекту РФФИ и Правительства Московской области №14-47-03608).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Коньяр Ж. Ориентация НЖК и их смесей. Минск: БГУ, 1986. 104 с.
2. Cui L., Xie P., Zhang R., Yang T. Photo-driven liquid crystal cell with high sensitivity // *Liq. Cryst.* 1999. Vol. 26. № 10. P. 1541–1546.
3. Chigrinov V., Pikin S., Verevochnikov A., Kozenkov V., Khazimullin M., Ho J., Huang D., Kwok H. Diffusion model of photoaligning in azo-dye layers // *Phys. Rev.* 2004. P. 1.
4. Tabiryan N., Hrozhyk U., Serak S. Nonlinear Refraction in Photoinduced Isotropic State of Liquid Crystalline Azobenzenes // *Phys. Rev. Lett.* 2004. P. 93.
5. Muravsky A., Murauski A., Chigrinov V., Kwok H. Optical rewritable liquid-crystal-alignment technology // *J. SID.* 2007. Vol. 15. № 4. P. 267–273.

6. Statman D., Basore V., Sulai Y., Dunlap B., Janossy I. Photoinduced gliding of the surface director in azo-dye doped nematic liquid crystals // *Liquid Crystals*. 2008. Vol. 35. № 1. P. 33–38.
7. Chigrinov V., Kozenkov V., Kwok H. Photoalignment of Liquid Crystalline Materials // *Wiley-SID Series Display Technology*. John Wiley & Sons, 2008.
8. Невская Г.Е., Томилин М.Г., Чигринов В.Г. Достижения в ориентации жидких кристаллов // *Жидкие кристаллы и их практическое применение*, 2009. Вып. 1. С. 8–23.
9. Барабанова Н.Н., Беляев В.В., Богданов Д.Л., Бугримов А.Л., Дадиванян А.К., Чигринов В.Г. Распределение ориентации молекул красителя в фотоориентирующем слое в зависимости от угла падения поляризованного пучка // *Вестник Московского государственного областного университета. Серия «Физика-Математика»*. 2013. № 2. С. 28–34.
10. Barabanova N, Belyaev V., Bogdanov D., Bugrimov A., Chigrinov V., Dadivanyan A., Rodionova Ye. Distribution of Dye and Mesogen Molecules Orientation in Photoaligning Layer vs. aperture of Polarized Light Beam // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2014. 596. Issue 1. P. 76–81.
11. Барабанова Н.Н., Беляев В.В., Богданов Д.Л., Бугримов А.Л., Дадиванян А.К., Осипов М.А., Чигринов В.Г. Ориентация красителей при взаимодействии с лазерным излучением // *Вестник Московского государственного областного университета. Серия «Физика-Математика»*. 2015. № 1. С. 37–43.
12. Ichimura K., Suzuki Y., Seki T., Kawanishi Y., Aoki K. Photo alignment of liquid crystalline polymers systems // *Makromol. Chem. Rapid Commun*. 1989. Vol. 10. P. 5.
13. Takotoh K., Hasegawa M., Kodan M. et al. Alignment technologies and applications of liquid crystal devices. Taylor & Francis, 2005. P. 263.
14. Барабанова Н.Н., Беляев В.В., Богданов Д.Л., Бугримов А.Л., Дадиванян А.К., Назаров А.П., Чигринов В.Г. Влияние димеризации молекул азокрасителей на свойства систем ЖК–краситель при взаимодействии с лазерным излучением // *Жидкие кристаллы и их практическое применение*. 2015. Вып. 3. С. 13.
15. Вукс М.Ф. Электрические и оптические свойства молекул конденсированных сред. Л., 1984.