

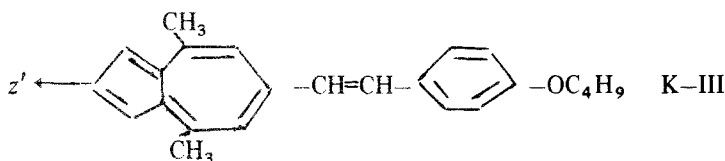
ГИГАНТСКИЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ ОТКЛИК ПРИМЕСНОГО НЕМАТИКА НА ПОЛЕВОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ФРЕДЕРИКСА

Е.М.Аверьянов, В.Г.Румянцев, В.М.Муратов

Перестройка положения максимума ν_e поляризованной полосы поглощения красителя в нематической матрице при переходе Фредерикса в электрическом поле характеризуется гигантской величиной отклика $d\nu_e/dE$, превышающей в 10^5 раз ту же при эффекте Штарка в молекулярных жидкостях и кристаллах.

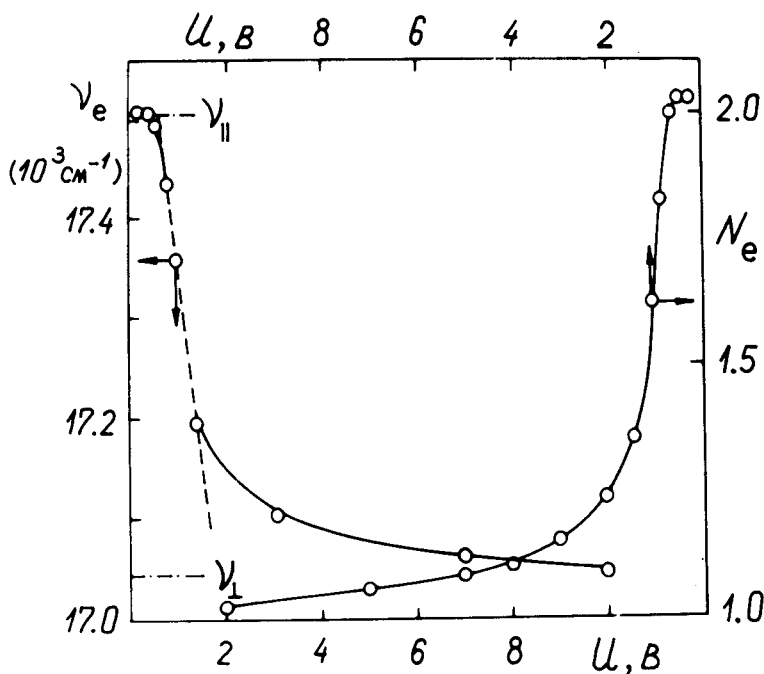
1. Смещение и расщепление спектральных полос конденсированных молекулярных сред при полевых воздействиях представляют научный и практический интерес для систем записи и обработки информации¹, лазерных систем и устройств с модуляцией спектральных параметров. При эффекте Штарка и электронных спектрах молекулярных жидкостей и кристаллов производная $d\nu/dE$, представляющая спектральный отклик среды на полевое воздействие, имеет типичное значение $10^{-5} \text{ см}^{-1}/(\text{В/см})$ ¹. Этот отклик можно существенно увеличить при сочетании трех условий: а) использовании анизотропной молекулярной среды, в которой положение спектральной полосы зависит от поляризации поглощаемого света; б) переориентации оптической оси среды во внешнем поле E ; в) если эта переориентация носит характер фазового перехода второго рода по полю E с аномальным ростом восприимчивости в области порогового значения $E_{\text{п}}$. Всем этим условиям удовлетворяет нематический жидкий кристалл (ЖК) при переходе Фредерикса, используемый в качестве анизотропной матрицы для примесных молекул с перестраиваемой спектральной полосой. В настоящей работе сообщается об экспериментальной реализации этой идеи усиления спектрального отклика среды на внешнее поле.

2. В качестве нематической матрицы использовался 4-н-пентил-4'-цианобифенил (5СВ), в качестве примеси – краситель К-III с известной электронной структурой², (концентрация 0,16 моль/л). Эксперимент проводился при $\Delta T = T_c - T = 4,5^\circ$, где T_c – температура перехода нематик-изотропная жидкость. Толщина слоя ЖК $d = 100$ мкм. Переориентация ЖК при переходе Фредерикса из исходной планарной ориентации проводилась переменным электрическим полем с частотой 400 Гц.



Длинноволновые полосы электронного поглощения К-III с максимумами $\lambda_i = 407$ и 580 нм в изотропной фазе лежат в области прозрачности 5СВ. Поляризованные спектры поглощения К-III в разных матрицах приведены в работе². Симметричная полоса с $\lambda_i = 580$ нм имеет неоднородную поляризацию, т. к. образована перекрытыми вибранными полосами первого электронного перехода с различными значениями параметров $S_\beta = (3\cos^2\beta - 1)/2$, где β – угол между направлением дипольного момента вибранный перехода и продольной осью z' азученового фрагмента. В результате в пределах симметричной огибающей величины $S_\beta(\nu)$ изменяется непрерывно, а в области максимума ν_i функция $S_\beta(\nu)$ является линейной². Эта типичная для молекул красителей неоднородная поляризация полос поглощения приводит к их расщеплению на две компоненты $\nu_{\parallel, \perp}$, поляризованные \parallel и \perp оптической оси ЖК, причем величина $\Delta\nu = \nu_{\parallel} - \nu_{\perp}$ может достигать 10^3 см^{-1} ².

В условиях эксперимента падающая вдоль нормали z к стенкам ячейки световая волна поляризована вдоль оптической оси x ЖК и максимум полосы примесного поглощения ν_e совпадает с ν_{\parallel} . Если приложенное к ячейке напряжение U превышает пороговое U_{Π} , то возникающая в результате перехода Фредерикса переориентация директора в плоскости xz приводит к смещению максимума поглощения необыкновенной волны $\nu_e(U)$ в сторону ν_{\perp} . Запись спектров с автоматической регистрацией положения $\nu_e(U)$ проводилась на спектрофотометре *PYE UNICAM 8800*. Для полосы $\lambda_i = 580$ нм угол $\beta(\nu_i) = 42^\circ$ близок к магическому $\beta_m = 54,7^\circ$, что приводит к малому дихроизму $N \lesssim 1,4$ этой полосы.



Слева – внизу: Экспериментальная (о) и рассчитанная по (1), (2) (сплошная линия) полевые зависимости максимума ν_e полосы поглощения красителя К-III с $\lambda_i = 580$ нм в нематической матрице 5СВ. Справа –вверху: полевая зависимость дихроизма $N_e = D_e/D_{\perp}$, измеренного при $\lambda = 465$ нм на длинноволновом крыле полосы поглощения красителя К-III с $\lambda_i = 407$ нм. Сплошная линия – интерполяция

Зависимость $\nu_e(U)$ представлена на рисунке. При $0,8 \leq U \leq 1,4$ В эта зависимость имеет линейный участок, экстраполяция которого (штриховая линия на рисунке) к $\nu_e = \nu_{\parallel}$ дает эффективное пороговое значение $U_{\Pi 3} = 0,65$ В, совпадающее с оценкой по формуле $U_{\Pi} = \pi(4\pi K_{11}/\Delta\epsilon)^{1/2} = 0,68$ В, в которой $K_{11} = 0,47 \cdot 10^{-6}$ дин и $\Delta\epsilon = 11,46$. Различие этих величин с экспериментальным значением $U_{\Pi} = 0,4$ В может быть связано с малым ($\sim 1-2^\circ$) отклонением директора от оси x на поверхности ячейки. На линейном участке $\nu_e(U)$ величина $d\nu_e/dU = -390$ см $^{-1}$ /В соответствует значению $d\nu_e/dE = 4$ см $^{-1}$ /(В/см), что в 10^5 раз больше, чем при эффекте Штарка в молекулярных жидкостях или кристаллах. Для исследуемой системы и условий эксперимента $\Delta\nu = 460$ см $^{-1}$. Однако при снижении этой величины даже в 100 раз для узких электронных полос поглощения, т. е. до типичных значений $\Delta\nu$ в Штарк-спектроскопии, использование предложенной здесь методики дает величину $d\nu_e/dE$ еще в 10^3 раз большую, чем при обычных условиях.

3. Для рассматриваемого случая неоднородно поляризованных примесных полос зависимость ν_e от усредненной по толщине ячейки величины $\overline{\cos^2 \theta}$ имеет вид¹⁾

$$\nu_e = \nu_i + \frac{aS[(2+c)\overline{\cos^2 \theta} - c]}{c(1-bS) + [1-c + (2+c)bS]\overline{\cos^2 \theta}}, \quad (1)$$

где θ — угол между локальными направлениями вектора $E(z)$ необыкновенной световой волны и директора $r(z)$, S — параметр ориентационного порядка примесной подсистемы, $b = S_{\beta}(\nu_i)$, $a = S'_{\beta}(\nu_i)/\alpha$, $\alpha = |D_i''(\nu_i)|/D_i(\nu_i)$, $D_i(\nu)$ — спектральное распределение оптической плотности примесной полосы в изотропной фазе, ν_i — максимум полосы $D_i(\nu)$, $c = (f_{\perp}/f_{\parallel})^2$, $f_{\parallel, \perp}$ — компоненты тензора локального поля световой волны для ЖК матрицы в области примесной полосы.

Определение $\overline{\cos^2 \theta}$ проводится по формулам¹⁾

$$\overline{\cos^2 \theta} = \frac{N_e g_e - 1}{Ng_e - 1}, \quad g_e = 1 + \frac{g-1}{N-1} (N_e - 1) \quad (2)$$

с использованием дихроизма $N_e(U)$ (рисунок), измеренного при $\lambda = 465$ нм на длинноволновом крыле полосы поглощения К-III ($\lambda_i = 407$ нм), положение которой не зависит от U , а дихроизм $N(\lambda) = D_{\parallel}(\lambda)/D_{\perp}(\lambda)$ не зависит от λ . Здесь $N = N_e(U \ll U_{\Pi})$, $g = n_{\parallel}/n_{\perp} = 1,12$, $n_{\parallel, \perp}$ — показатели преломления ЖК матрицы в области примесного поглощения. Для обсуждаемой примесной системы экспериментальные значения приведенных в (1) параметров $S (\Delta T = 4,5^\circ) = 0,425$, $a = 398 \text{ см}^{-1}$, $b = 0,326$ и $c = 1,26$ взяты соответственно из работ² и⁵. Расчет зависимости $\nu_e(U)$ по (1), (2) во всем интервале изменения U хорошо согласуется с экспериментом, причем, как показывает анализ, приближение $c = 1$ незначительно ухудшает это согласие.

4. При малых значениях $h = (U - U_{\text{пэ}})/U_{\text{пэ}}$ отклонением угла θ от угла θ' между осью x и $r(z)$ можно пренебречь. Полагая $c = 1$ и подставляя в (1) связь³

$$\overline{\sin^2 \theta'} = 2h \left(\frac{K_{33}}{K_{11}} + \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon_{\perp}} \right)^{-1},$$

получаем из (1) отклик

$$\left(\frac{d\nu_e}{dh} \right)_{h=0} = - \frac{6aS}{(1+2bS)^2} \left(\frac{K_{33}}{K_{11}} + \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon_{\perp}} \right)^{-1}.$$

Отсюда видно, что обнаруженное здесь для исследуемой системы гигантское значение спектрального отклика не является рекордным и может быть значительно увеличено за счет подбора ЖК матриц с более высокими значениями S , меньшими параметрами K_{33}/K_{11} и $\Delta\epsilon/\epsilon_{\perp}$. Другая возможность увеличения $d\nu/dE$ состоит в использовании перехода Фредерикса в условиях B -деформации поля директора в ЖК, а также в твист- и супер-твист-ячейках.

Авторы признательны Л.М.Блинову, Е.И.Кацу и В.Г.Чигринову за полезные обсуждения.

Литература

1. Хансон Д.М. и др. В кн.: Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах. М.: Наука, 1987, гл. 10, с. 388.
2. Аверьянов Е.М. и др. ЖЭТФ, 1986, 90, 100.

¹⁾ Вывод формул (1), (2) будет опубликован отдельно.

3. *Блинов Л.М.* Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1978.
4. *Bradshaw M.J. et al.* J. de Phys. (Fr.), 1985, 46, 1513.
5. *Аверьянов Е.М. и др.* ЖЭТФ, 1984, 86, 2111.

Институт физики им. Л.В.Киренского
Академии наук СССР
Сибирское отделение

Научно-исследовательский институт
органических полупроводников и красителей

Поступила в редакцию
29 января 1990 г.
