

УДК 535.373; 532.783  
 © 1991

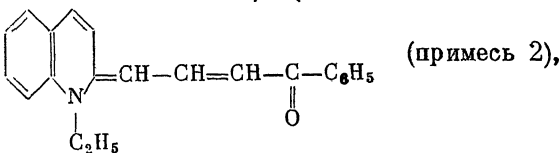
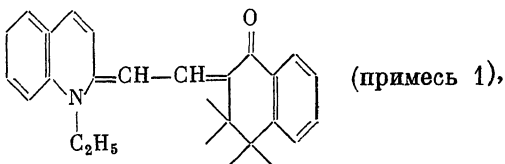
## КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИНДУЦИРОВАННЫХ ХОЛЕСТЕРИКОВ

Л. И. Загайнова, В. В. Данилов, Г. В. Климужева,  
 А. Г. Ильин, Л. П. Яценко

Исследовано влияние примеси на структуру и оптические свойства индуцированных холестериков (нематохиральные смеси). Полученная немонотонная концентрационная зависимость шага спирали объясняется специфическим взаимодействием молекул примеси и хиральных центров в нематиках. Анализируется влияние примесей с разной интенсивностью поглощения и степенью перекрытия областей поглощения и селективного отражения индуцированных холестериков на эффект дифракционного просветления в них.

Индукцированные холестерические жидкие кристаллы, представляющие собой смесь нематиков с оптически активной (хиральной) добавкой, как и обычные холестерики, характеризуются спиральной упаковкой молекул. Однако в отличие от холестериков, имеющих место лишь при высоких температурах, температурный интервал существования индуцированных холестериков может быть понижен до комнатных температур. Это является удобным для изучения линейных и нелинейных оптических эффектов в них, а также для использования в оптоэлектронике. Ранее [1-3] в поглощающих обычных холестериках и индуцированных холестериках наблюдался эффект аномально малого поглощения (аналог эффекта Бормана для рентгеновского излучения [4]). Для холестериков экспериментальные результаты сопоставлены с теорией [5]. В то же время оптические свойства поглощающих индуцированных нематохиральных составов еще мало изучены, особенно влияние примеси на характер спиральной упаковки молекул, что пока не допускает однозначной теоретической трактовки. В настоящей работе представлены результаты изучения концентрационной зависимости оптических характеристик примесных индуцированных холестериков, которые могут быть полезными для создания основных представлений по оптике таких систем.

Для экспериментальных исследований была выбрана нематохиральная смесь на основе цианобифенилов (ЖК-146), имеющая максимум полосы дифракционного селективного отражения при длине волны  $\lambda = 545$  нм. Вводимые примеси 1 и 2 являются производными кетоцианиновых красителей. Они несколько различаются как по структуре молекул



так по интенсивности и положению полос поглощения в шкале частот (рис. 1), в результате чего полосы перекрываются с областью селективного пропускания матрицы в разной степени. Предварительное исследование спектров поглощения примесей в этаноле показало, что они состоят из двух сильно перекрывающихся полос поглощения в области 400—600 нм, которые связываются с существованием двух изомерных форм молекул — цис и транс [6]. При этом более длинноволновая полоса поглощения примесей обусловлена возбуждением молекул трансформы, так как такие молекулы имеют большую степень сопряжения по сравнению с молекулами в виде цисформы.

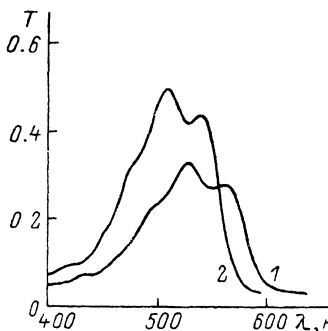


Рис. 1. Спектры поглощения красителей 1 и 2 в растворе этанола ( $T$  — оптическая плотность).

Спектральные измерения проводились на спектрально-вычислительном комплексе КСВУ-23. Исследованы ориентированные натиранием с последующим

сдвигом вдоль натирания жидкие кристаллы в кварцевых кюветах толщиной 1 мм с осью спиральной структуры, расположенной перпендикулярно плоскости кюветы. В работе получены спектры селек-

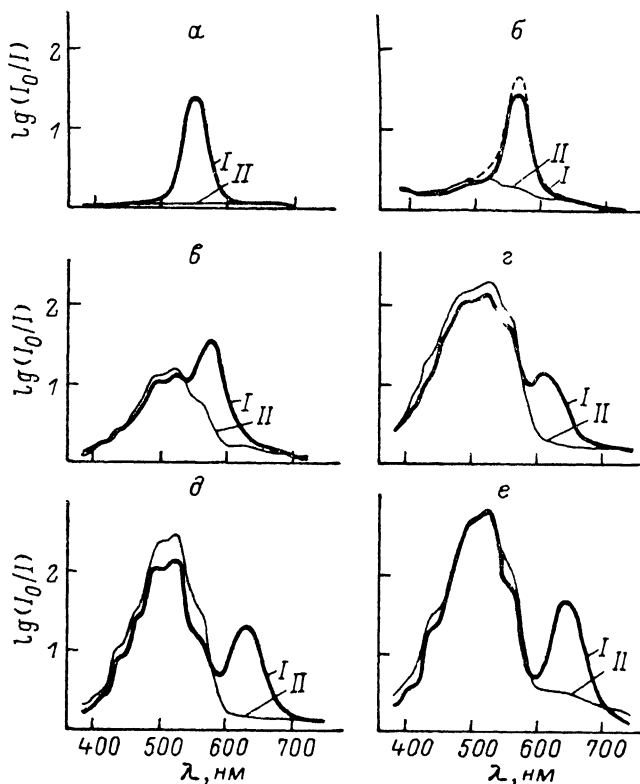


Рис. 2. Оптическая плотность ЖК при различных концентрациях примеси 1 в противоположных круговых поляризациях (I и II).

а — чистый ЖК, б — 1 % примеси (штрихи — арифметическая сумма поглощения примеси и селективного отражения ЖК), в — 4, г — 5, д — 6, е — 7.5 %.

тивного пропускания в поляризованном по кругу свете (компоненты I и II) и на их основе вычислены кривые кругового дихроизма нематохиральной смеси ЖК-146 с примесями 1 и 2 в интервале концентраций от 0.5 до 7.5 вес. %.

Рассмотрим концентрационную зависимость спектров селективного пропускания ЖК-146 с примесью 1 и 2. На рис. 2, 3 представлены кривые селективной оптической плотности чистого и примесных ЖК-146 в поляризованном по кругу свете. Как видно из этих рисунков, спектр селективного пропускания нематохиральной смеси (рис. 2, *a*) заметно изменяется при введении примеси (рис. 2, *b—e*; рис. 3, *б—d*). При распространении света вдоль оптической оси чистого ЖК-146 селективное дифракционное отражение испытывает только свет с круговой поляризацией, совпадающей со знаком холестерической спирали образца (компонента I). Свет с противоположной круговой поляризацией (компонента II) на спиральной периодической структуре жидкого кристалла не дифрагирует.

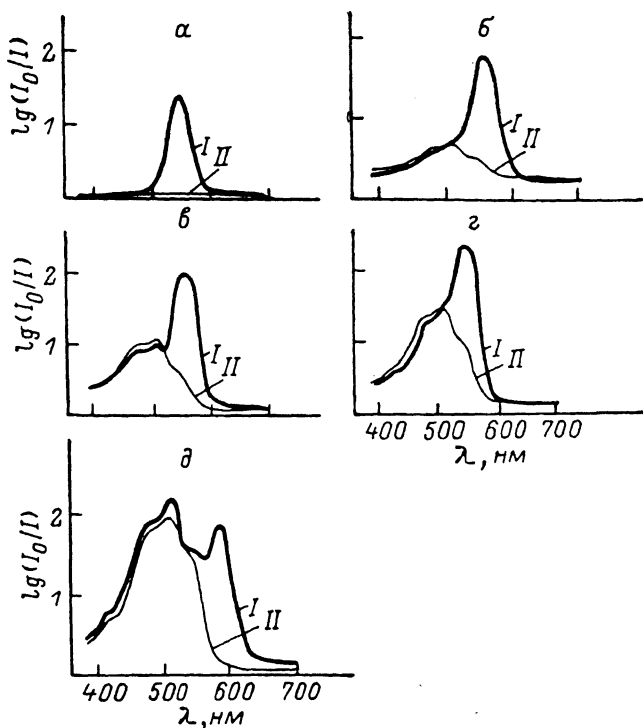
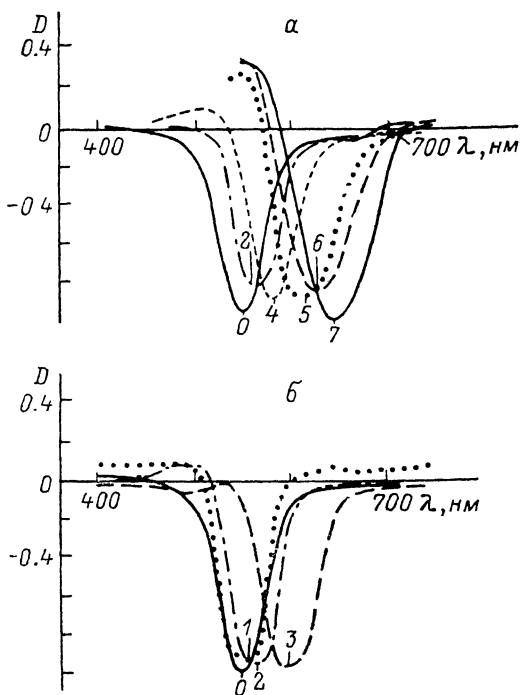


Рис. 3. Оптическая плотность ЖК при различных концентрациях примеси 2.  
*a* — чистый ЖК, *б* — 0,5, *в* — 1, *г* — 2,5, *д* — 5 %.

При введении 1 вес. % примеси 1 в нематохиральную смесь (рис. 2, *б*) в компоненте спектра II можно видеть поглощение примеси, которое возрастает при увеличении ее концентрации. В компоненте I при этом максимум полосы селективного пропускания несколько смещается в длинноволновую сторону. Обращает на себя внимание изменение величины поляризационного отношения интенсивностей полос в компонентах I и II при введении примеси по сравнению со спектром чистой нематохиральной смеси. Это происходит за счет наличия примесного поглощения во II компоненте спектра и своеобразного проявления поглощения света с дифрагирующей поляризацией в I компоненте. Своеобразие заключается в том, что наблюдаемая кривая оптической плотности в I компоненте при 1 вес. % не является суммой полос селективного отражения матрицы и поглощения примеси (рис. 2, *б*). Так, непропорционально мало возрастает интенсивность в максимуме полосы. Кроме того, суммарному наложению полос противоречит частотная зависимость оптической плотности в компоненте I. Особенно заметны аномальные изменения на коротковолновом краю полосы, где интенсивность примесного поглощения наибольшая, а влияние на форму полосы в компоненте I наименьшее. Наблюдаемое аномально малое поглощение примеси в компоненте I

по аналогии с обычными холестериками [3] можно связать с эффектом просветления в примесной нематохиральной смеси. Как показывает сравнение экспериментального спектра в компоненте I и расчетного суммарного, степень дифракционного подавления поглощения света довольно высокая, что реализуется, как правило, при хорошей упорядоченности молекул в ЖК. За величиной эффекта просветления можно также проследить по кривым кругового дихроизма  $D = (I_1 - I_2) / (I_1 + I_2)$  (рис. 4), где  $I_1$  и  $I_2$  — интенсивности пропускания света с дифрагирующей и недифрагирующей круговой поляризацией. Как видно из этого рисунка, полоса кругового дихроизма при концентрации примеси 1 вес. % уменьшается по сравнению с дихроизмом нематохиральной смеси и несколько смещается в длинноволновую сторону. Знак кругового дихроизма  $D$  с коротковолновой стороны полосы изменяется. Перечисленные особенности подтверждают то, что имеет место дифракционное подавление поглощения света в индуцированном холестерике. Так как волна дифрагирующей круговой поляризации ослабляется с коротковолновой стороны полосы селективного отражения ЖК, можно сделать вывод о том, что осцилляторы поглощения молекул примеси в данном случае ориентированы преимущественно вдоль длинных осей молекул матрицы, т. е. поперек вектора суммарного электрического поля волны дифрагирующей поляризации.

При дальнейшем повышении концентрации примеси (рис. 2, 3) наблюдаются рост



при дальнейшем повышении концентрации примеси (рис. 2, 3) наблюдаются рост

Рис. 4. Вид кругового дихроизма  $D$  при различных концентрациях примеси 1 (а) и 2 (б).

0 — 0, 1 — 0.5, 2 — 1, 3 — 2.5, 4 — 4, 5 — 5, 6 — 6, 7 — 7.5 %.

интенсивности примесного поглощения в компоненте II, а также уширение и изменение структуры спектра в компоненте I. Последнее связано с тем, что полоса селективного пропускания начинает заметно смещаться в длинноволновую сторону, давая возможность проявиться поглощению примеси. Примерно начиная с 6 вес. % полоса селективного пропускания ЖК перекрывается лишь с длинноволновой полосой поглощения примеси, обусловленной возбуждением молекул трансформы. При этом величина кругового дихроизма с изменившимся знаком относительно области селективного отражения (рис. 4) продолжает расти с увеличением концентрации примеси. Однако если при малых концентрациях примеси, когда полосы поглощения лежат в области селективного отражения, изменение знака  $D$  обусловлено проявлением эффекта дифракционного подавления поглощения света в жидком кристалле, то при больших концентрациях, когда область поглощения практически мало перекрывается с областью селективного отражения, наблюдающуюся большую величину изменения знака  $D$  можно связать также с круговым дихроизмом самих полос поглощения примеси благодаря спиральной структуре холестерика. На рис. 3 прослеживаются те же тенденции влияния примеси 2 на оптические свойства индуцированного холестерика, как и в случае примеси 1.

Длинноволновый сдвиг полосы селективного пропускания с ростом концентрации примеси является следствием увеличения шага спирали  $P$  индуцированного холестерика, т. е. уменьшения степени ее «закрученности». Фактором, приводящим к увеличению шага спирали нематохиральной смеси под влиянием примеси, можно считать эффективное уменьшение концентрации исходной хиральной добавки в смеси. В отсутствие специфических межмолекулярных взаимодействий имеет место соотношение  $Pc_x = \text{const}$ , где  $c_x$  — концентрация хиральной добавки [5, 7]. Зная исходную концентрацию хиральной добавки (18 %) и шаг спирали беспримесного индуцированного холестерика ( $\lambda - 545$  нм), можно рассчитать константу и построить теоретическую зависимость  $P = f(c)$  (рис. 5). Как видно из этого рисунка, экспериментальные зависимости являются немонотонными и более крутыми. Согласно анализу строения молекул нематохиральной смеси и вводимых примесей, можно предположить, что молекулы примеси не только разрыхляют нематическую смесь, но и внедряются вблизи хиральных молекул добавки в смеси с использованием «пустот», образуемых неплоской частью вытянутых молекул хиральных центров. При этом наличие карбоксильной группы в молекуле примеси, по-види-

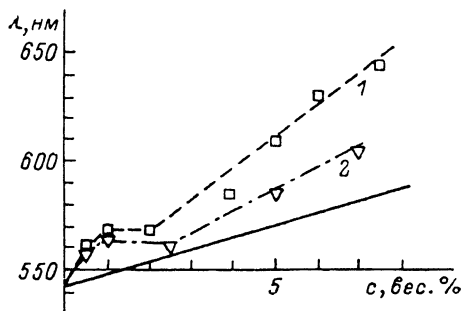


Рис. 5. Зависимость длины волны максимума селективного отражения от концентрации примеси красителей.

Штриховые линии — эксперимент для примеси 1 и 2, сплошная линия — расчет с учетом простого разбавления.

тому, способствует образованию межмолекулярных комплексов с хиральными центрами смеси по типу водородной связи. Подобное блокирование хиральной добавки в смеси и приводит к большей величине изменения шага спирали под влиянием примеси по сравнению с расчетной зависимостью без учета специфических взаимодействий между молекулами. С ростом концентрации вводимых примесей число комплексов увеличивается, с чем может быть связан более крутой подъем зависимостей  $P = f(c)$  (рис. 5). Следует обратить внимание на различное влияние примесей 1 и 2 на изменение шага спирали. Этот факт может быть связан с отличием структуры молекул примесей вблизи карбоксильной группы (рис. 1). По-видимому, из-за стерических препятствий между карбоксильной группой и фенильным кольцом в молекулах примеси 2 они хуже внедряются в «пустоты» нематохиральной смеси и меньше взаимодействуют с молекулами хиральной добавки, чем это происходит в случае примеси 1. При малых концентрациях примеси отклонение экспериментальных точек от теоретических (рис. 5) может быть частично связано с влиянием эффекта дифракционного просветления, который приводит к изменению формы полосы селективного отражения и смещению максимума также в длинноволновую сторону.

Интересно сравнить также концентрационную зависимость эффекта просветления ЖК с примесями 1 и 2, различающихся интенсивностями поглощения и степенью перекрытия полос поглощения с полосой селективного отражения. Как показывает сопоставление вида кривых кругового дихроизма для обеих систем (рис. 4), зависимость эффекта дифракционного просветления от интенсивности поглощения примесей 1 и 2 невелика. В основном более интенсивное поглощение примеси 2 позволяет наблюдать эффект просветления в ЖК при меньших концентрациях, чем для примеси 1. Можно полагать, что влияние более интенсивного поглощения примеси 2 на рассматриваемый эффект несколько ослаблено из-за большей разориентации молекул этой примеси в ЖК по сравнению

с примесью 1. Более длинноволновое расположение области поглощения примеси 1 в шкале частот по сравнению со спектром примеси 2 приводит к тому, что эффект дифракционного просветления в случае примеси 1 наблюдается для больших ее концентраций, чем это в случае примеси 2, т. е. при большем смещении полосы селективного пропускания в длинноволновую сторону.

Как видно из полученных экспериментальных данных, добавление примеси в нематохиральную смесь влияет как на параметры холестерической спирали, так и на оптические свойства рассматриваемых холестериков. В работе рассматривается оригинальная модель упаковки молекул примеси вблизи молекул хиральной добавки в смеси и образования химической связи между ними (комплексообразование). Анализ влияния примесей с разной интенсивностью поглощения и степенью перекрытия областей поглощения и селективного отражения матрицы на эффект дифракционного просветления позволяет оптимизировать систему по спектральному диапазону наблюдения и величине эффекта, использовать в дальнейшем для реализации нелинейных оптических эффектов [8].

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Suresh K. A. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1976. V. 35. P. 267—273.
- [2] Чилая Г. С., Аронишидзе С. Н., Дмитриенко В. Е. // *Письма в ЖЭТФ.* 1980. Т. 32. № 1. С. 19—20.
- [3] Загайнова Л. И., Климушева Г. В., Крыжановский И. П. // *ФТТ.* 1988. Т. 25. № 4. С. 1025—1029.
- [4] Чандрасекар С. *Жидкие кристаллы.* М., 1980. 344 с.
- [5] Беляков В. А., Сонин А. С. *Оптика холестерических жидких кристаллов.* М., 1982. 360 с.
- [6] Давилов В. В., Савельев Д. А. // *Тр. ГОИ им. С. И. Вавилова.* 1986. Т. 60. № 194. С. 31—43.
- [7] Чилая Г. С., Лисецкий Л. Н. // *УФН.* 1981. Т. 30. № 3. С. 279—304.
- [8] Климушева Г. В., Татаринев С. И., Данилов В. В., Загайнова Л. И., Кухтарев Н. В. // *Квант. электр.* 1988. Т. 15. № 4. С. 793—794.

Институт физики АН УССР  
Киев

Поступило в Редакцию  
19 июля 1990 г.