

05; 12

© 1991 г.

СОЛИТОННАЯ МОДЕЛЬ ЗАПИСИ ИНФОРМАЦИИ НА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЛЕНКАХ

Ю. Б. Гайдидей, А. С. Трофимов

Предложена модель ориентационно упорядоченной молекулярной пленки. Теоретически исследовано воздействие поляризованного света на структуру ориентационно упорядоченной пленки. Показано, что при определенных условиях в такой пленке при облучении светом будет происходить ориентационная перестройка молекул. Описана структура пленки, подвергнутой воздействию светом.

Введение

В настоящей работе изучаются двумерные ориентационно упорядоченные молекулярные структуры. Цель исследования — выяснить возможность их использования для записи и хранения информации. Выяснены условия, при которых в таких системах возникает несколько неравновесных, однако достаточно устойчивых состояний. Рассмотрены физические явления, обуславливающие переход системы из одного состояния в другое (процесс перезаписи информации).

В качестве примера таких молекулярных структур можно указать лэнгмюровские пленки молекул азокрасителей. Гидрофобные хвосты этих молекул расположены почти перпендикулярно слою, а бензольные кольца и гидрофильная группа определенным образом ориентированы в плоскости пленки. По данным рентгеноструктурного анализа [1] центры молекул образуют в слое решетку с осью симметрии высокого порядка. Кроме того, экспериментальные данные свидетельствуют о разбиении слоя на области, в каждой из которых «скелеты» из бензольных колец ориентированы практически в одном направлении [2]. Это указывает на существенную роль ориентационных взаимодействий между молекулами.

Модель молекулярного слоя

Рассмотрим отдельный молекулярный слой. Будем считать, что центры молекул в слое образуют квадратную решетку, а расстояние между молекулами выберем в качестве единицы длины. Ориентация молекул в плоскости слоя характеризуется углом φ . Энергию ориентационного упорядочения молекул в слое представим следующим образом:

$$U(\varphi) = -\frac{J}{4} \sum_{\mathbf{n}, \Delta} \cos^2(\varphi_{\mathbf{n}+\Delta} - \varphi_{\mathbf{n}}) + A \sum_{\mathbf{n}} \cos(4\varphi_{\mathbf{n}}), \quad (1)$$

где \mathbf{n} — радиус-вектор центра молекулы, Δ — вектор решетки.

Параметры J и A определяются молекулярными константами, температурой среды, расстояниями между молекулами и симметрией их взаимного расположения. Если $J > 0$, то ориентационные взаимодействия стремятся упорядочить молекулы параллельно друг другу. Именно этот случай мы и будем рассматривать в дальнейшем. Для определенности положим $A > 0$.

Пусть на молекулярный слой перпендикулярно его поверхности падает линейно поляризованный свет с частотой Ω , близкой к собственной частоте погло-

щения молекул Ω_0 . Вектор напряженности электрического поля \mathbf{E} в луче будет ориентирован в плоскости слоя под некоторым углом относительно вектора дипольного момента \mathbf{d}_n оптического перехода молекулы в возбужденное состояние (этот угол равен разности $\varphi_n - \varphi_0$).

Гамильтониан такой молекулярной системы, взаимодействующей со светом, можно записать в следующем виде:

$$H = \sum_n (\Omega_0 + D \cos(4\varphi_n)) B_n^+ B_n + U(\varphi) + \sum_n (\mathbf{E}, \mathbf{d}_n) (B_n^+ e^{-i\Omega t} + \text{к. с.}) \quad (2)$$

Здесь B_n^+ , B_n — операторы рождения и уничтожения электронного возбуждения с частотой Ω_0 на молекуле в n -м узле. Член $DB_n^+ B_n \cos(4\varphi_n)$ характеризует изменение взаимодействия молекулы с окружением при переходе ее в возбужденное состояние. Наличие этого члена в гамильтониане позволяет учесть, что ориентации молекул при поглощении света становятся неравновесными и это вызывает коллективную их перестройку по всему слою.

Будем интересоваться состоянием молекулярного слоя под воздействием слабоинтенсивного облучения, предполагая, что вероятность обнаружить молекулу в возбужденном состоянии $N_n(t) \ll 1$.

В этих условиях медленные ориентационные изменения положений молекул в слое будут описываться следующей системой уравнений [3]:

$$\begin{aligned} \dot{N}_n &= \frac{2}{\Gamma} (|\mathbf{E}| \cdot |\mathbf{d}_n|)^2 \cos^2(\varphi_n - \varphi_0) - \gamma N_n, \\ \lambda \dot{\varphi}_n &= J \Delta \varphi + 4(A + DN_n) \sin(4\varphi_n) + \zeta_n(t), \end{aligned} \quad (3)$$

где λ — константа диссипации ориентационных движений молекул.

При выводе уравнений (3) мы считали, что в исследуемых веществах значения констант поперечной релаксации Γ возбужденных состояний молекул значительно превышают величины констант их продольной релаксации γ , а также не рассматривали эффекты, связанные с зависимостью от частоты падающего света. Последние подробно исследованы в работе [3].

Введение случайной функции $\zeta_n(t)$ в уравнение (3) позволяет учесть флуктуации окружения молекулы. Относительно функции $\zeta_n(t)$ предполагается, что ее среднее по ансамблю возможных реализаций равно нулю, а корреляционные свойства идентичны свойствам гауссовского белого шума

$$\langle \zeta_n(t) \zeta_{n'}(t') \rangle = 2M \delta_{nn'} \delta(t - t').$$

Воздействие света на ориентацию молекул в слое

Определим плотность вероятности для решения $\varphi_n(t)$ системы уравнений (3) следующим образом:

$$\mathcal{P}(\varphi, t) = \left\langle \prod_n \delta(\varphi_n - \varphi_n(t)) \right\rangle, \quad (4)$$

где $\varphi_n(t)$ — решение системы, соответствующее определенной реализации $\zeta_n(t)$.

Разрешая систему уравнений (3) с учетом предполагаемой иерархии времен релаксации [4] и определения (4), получим для плотности вероятности $\mathcal{P}(\varphi, t)$ уравнение Эйнштейна—Фоккера в следующем виде:

$$\dot{\mathcal{P}} = \frac{1}{\lambda} \sum_n \frac{\partial}{\partial \varphi_n} \left(\frac{\partial V}{\partial \varphi_n} \mathcal{P} \right) + \frac{M}{\lambda^2} \sum_n \frac{\partial^2 \mathcal{P}}{\partial \varphi_n^2}, \quad (5)$$

где

$$\begin{aligned} V &= \frac{J}{4} \sum_n (\varphi_{n+1} - \varphi_n)^2 + (A + \mathcal{E}) \cos(4\varphi_n) + \\ &+ \mathcal{E} \left(\cos(2(\varphi_n + \varphi_0)) + \frac{1}{3} \cos(2(3\varphi_n - \varphi_0)) \right) \end{aligned} \quad (6)$$

— неравновесная потенциальная функция ориентационных степеней свободы, $\mathcal{E} = (|\vec{E}| \cdot |\mathbf{d}_n|)^2 D / \Gamma \gamma$.

Стационарное решение уравнения (5) имеет вид канонического распределения Гиббса при данной температуре T

$$\mathcal{P}(\varphi, t) |_{t \rightarrow \infty} = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{V}{kT}\right) \quad (7)$$

и выполнении соотношения Эйнштейна $M = \lambda kT$.

Наиболее вероятные стационарные распределения ориентаций молекул в слое определяются минимумами неравновесной потенциальной функции (6). В отсутствие дисперсии ориентационной переменной для нахождения минимумов V получим следующее уравнение:

$$\sin(4\varphi_n) \left(1 + \frac{\mathcal{E}}{A + \mathcal{E}} \cos(2(\varphi_n - \varphi_0))\right) = 0. \quad (8)$$

При $|\mathcal{E}/(A + \mathcal{E})| < 1$ минимальные значения потенциальной энергии V соответствуют двум различным ориентациям молекул $\varphi_n^{(0)} = \pi/4$ и $\varphi_n^{(0)} = 3\pi/4$.

В отсутствие внешнего воздействия (рис. 1, кривая 1) эти ориентации молекул энергетически эквивалентны. Поэтому в процессе образования в пленках с равной вероятностью возникают области упорядочения молекул в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Воздействие поляризованным светом на пленку не изменяет положения минимумов потенциальной энергии. Однако значения потенциальной энергии в минимумах при этом определяются направлением поляризации света, концентрацией возбуждаемых молекул, величиной и знаком параметра D . Как видно из рис. 1

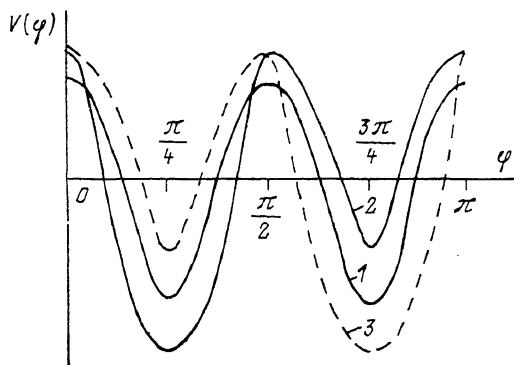


Рис. 1. Неравновесная потенциальная функция ориентационных степеней свободы в отсутствие дисперсии ($D > 0$).

кривая 2), при воздействии на молекулярный слой светом, поляризованным под углом $\varphi_0 = \varphi_n = \pi/4$, это направление ориентации молекул становится энергетически более выгодным при $D > 0$ (или менее выгодным при $D < 0$). Здесь и далее мы полагаем, что вектор дипольного момента оптического перехода \mathbf{d} лежит в плоскости молекулы. Разница в значениях потенциальной энергии в минимумах тем больше, чем выше концентрация возбуждаемых молекул и чем сильнее изменение взаимодействия с окружением у возбужденной молекулы по сравнению с невозбужденной. Под действием температурных флуктуаций и ориентационного взаимодействия молекул их ориентация в слое изменяется, причем молекулы стремятся выстроиться в направлении, которому соответствует наименьшее значение потенциальной энергии.

Таким образом, под действием поляризованного света первоначально оптически изотропная пленка переводится в анизотропное состояние. Однако если облучение пленки прекратить, то индуцированное светом анизотропное состояние будет достаточно быстро релаксировать в изотропное.

Как следует из выражения (7), с ростом температуры плотность вероятности ориентации молекул под углом φ будет все более слабо зависеть от величины V и анизотропия, наведенная поляризованным светом, будет уменьшаться.

Периодическая доменная структура молекулярного слоя под воздействием света

При учете эффектов дисперсии в континуальном приближении уравнение, определяющее минимумы V , принимает следующий вид:

$$\Delta\varphi + \left[a^2 + \frac{4A}{J} [1 + \cos(2(\varphi - \varphi_0))] \right] \sin(4\varphi) = 0, \quad (9)$$

где $a^2 = 4A/J$.

Для необлученной пленки, т. е. при $\xi = 0$, как следует из (9), наиболее вероятные распределения ориентаций молекул описываются двумерным синус-Гордон уравнением. Из решений этого уравнения [4] мы выберем класс периодических решений, симметрия которых соответствует рассмотренным молекулярным пленкам,

$$\Phi(x, y) = \frac{\pi}{4} + \operatorname{arctg} \frac{\operatorname{sc}(\tau_0 a x; \tau)}{\operatorname{sc}(\tau_0 a y; \tau)}, \quad (10)$$

где

$$\operatorname{sc}(x; \tau) = \frac{\operatorname{sn}(x; \tau)}{\operatorname{cn}(x; \tau)}$$

— эллиптическая функция Якоби, $\tau_0 = (2/(2 - \tau^2))^{1/2}$.

Решение (10) проиллюстрировано на рис. 2. В процессе образования в молекулярной пленке появляются домены. Внутри каждого из этих доменов молекулы

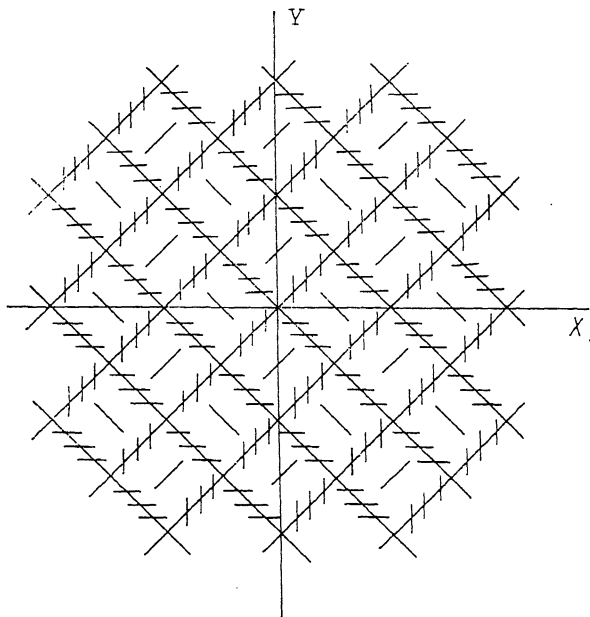


Рис. 2. Структура необлученной пленки.

кулы ориентированы под углом $\varphi_n = \pi/4$ и $\varphi_n = 3\pi/4$. Между доменами существуют переходные области — стенки. Молекулы в стенках ориентированы приблизительно под углом 0 или $\pi/2$. Образование двух доменов, ориентации молекул в которых сдвинуты на угол $\pi/2$ по отношению друг к другу, т. е. двойникование, происходит в случайно разбросанных по пленке точках — центрах, характеризующихся ненулевым топологическим зарядом (вихрях) [4]. Точками двойникования могут являться примесные центры, неоднородности и пр. Однако энергетически наиболее выгодна конфигурация, при которой вся пленка покрыта чередующимися в шахматном порядке доменами одинаковой площади, как это показано на рис. 2. Период такой структуры, соответствующей решению (10), $L = 2K(\tau)/(a\tau_0)$ определяется условиями роста и химическим составом молекулярной пленки ($K(\tau)$ — полный эллиптический интеграл I рода).

В отсутствие внешнего воздействия все домены энергетически эквивалентны. Под воздействием света различным образом ориентированные относительно направления поляризации света домены оказываются в энергетически неэквивалентном положении (см. рис. 1 и объяснение к нему в тексте). При этом

со стороны энергетически более выгодных доменов возникает давление на стенку с соседними доменами. Стенки деформируются так, что площадь выгодных доменов увеличивается за счет площади невыгодных. Суммарная площадь доменов выгодной ориентации становится больше площади доменов, ориентированных перпендикулярно. Симметрия пленки понижается, ось IV порядка заменяется осью II порядка. В пленке появляются выделенное направление и связанная с ним анизотропия.

Рассмотрим, как искажаются стенки между доменами под воздействием света. С этой целью, полагая, что облучение пленки приводит к малым изменениям структуры, приведенной на рис. 2, будем искать решение уравнения (9) в виде суммы решения синус-Гордон уравнения и малой поправки

$$\varphi(x, y) = \tilde{\Phi}(x, y) + \Psi(x, y), \quad (11)$$

где

$$\tilde{\Phi} = \Phi|_{a=\tilde{a}}, \quad \tilde{a}^2 = a^2 + \frac{4\delta}{J}.$$

Для нахождения малой поправки $\Psi(x, y)$ к решению (10), из выражения (9) получим следующее уравнение:

$$\Delta\Psi + (4a^2 \cos(4\tilde{\Phi}))\Psi + \frac{4\delta}{J} \cos(2(\tilde{\Phi} - \varphi_0)) \sin(4\tilde{\Phi}) = 0. \quad (12)$$

При анализе решения (10) и уравнения (12) обращает на себя внимание поведение функций $\Phi(x, y)$ и $\Psi(x, y)$ вблизи особых точек — точек пересечения стенок между доменами. В этих точках — точках двойникования в процессе образования пленки происходит зарождение доменов с взаимно перпендикулярной ориентацией молекул. При этом точки nL ; mL являются центрами вихрей, а точки $(n+1/2)L$, $(m+1/2)L$ — антивихрей решения двумерного синус-Гордон уравнения $\Phi(x, y)$, n ; $m=0$; ± 1 ; ± 2 ... [4]. Силы, которые приводят к изменению структуры пленки при воздействии света, а следовательно, и поправка $\Psi(x, y)$ в этих точках обращаются в нуль. Следует упомянуть, что на устойчивость таких точек стыка различных энергетически эквивалентных доменов обращал внимание И. М. Лифшиц в работе [5]. Если в плоской структуре возможно образование трех и более различных доменов, то каждый из них оказывается окруженным доменами другого сорта. В нашем рассмотрении мы ограничились приближением квадратной решетки, которая дает два сорта доменов. Более реальной является гексагональная решетка, в которой в каждой точке стыка соприкасаются три энергетически эквивалентных домена с различной ориентацией молекул. При наличии таких точек, как отмечал И. М. Лифшиц, возникают устойчивые к локальным флуктуациям доменные структуры. Они невыгодны с термодинамической точки зрения, однако устойчивы из кинетических соображений. Таким образом, наличие флуктуационно устойчивых центров в пленке обеспечивает стабильность ее доменной структуры.

Будем искать решение уравнения (12) сначала в окрестностях точек двойникования. Для этого перейдем в уравнении (12) к полярным координатам r и θ и представим функцию $\Psi(r, \theta)$ в виде ряда

$$\Psi(r, \theta) = \sum_m b_m(r) \cos(2(m\theta - \varphi_0)). \quad (13)$$

При этом решение уравнения (9) в области $0 < r \ll \tilde{a}^{-1}$ и $0 < \theta < \pi$ получим в следующем виде:

$$\varphi(r, \theta) = \frac{3\pi}{4} - \theta + \frac{\delta}{2J} r^2 \ln r \cdot \cos(2(\theta - \varphi_0)). \quad (14)$$

На одной из стенок между доменами молекулы ориентированы под углом $\varphi(r, \theta) = \pi/2$, ее уравнение —

$$\theta_{\pi/2} = \frac{\pi}{4} + \frac{\delta}{2J} r^2 \ln r \cdot \sin(2\varphi_0), \quad (14a)$$

для другой стенки ($\varphi(r, \theta) = 0$) —

$$\theta_0 = \frac{3\pi}{4} - \frac{\delta}{2J} r^2 \ln r \cdot \sin(2\varphi_0). \quad (146)$$

Аналогичным образом найдем решение уравнения (9) вблизи точки ($\bar{L}/2$; $\bar{L}/2$), $\bar{L} = L/u = \bar{a}$.

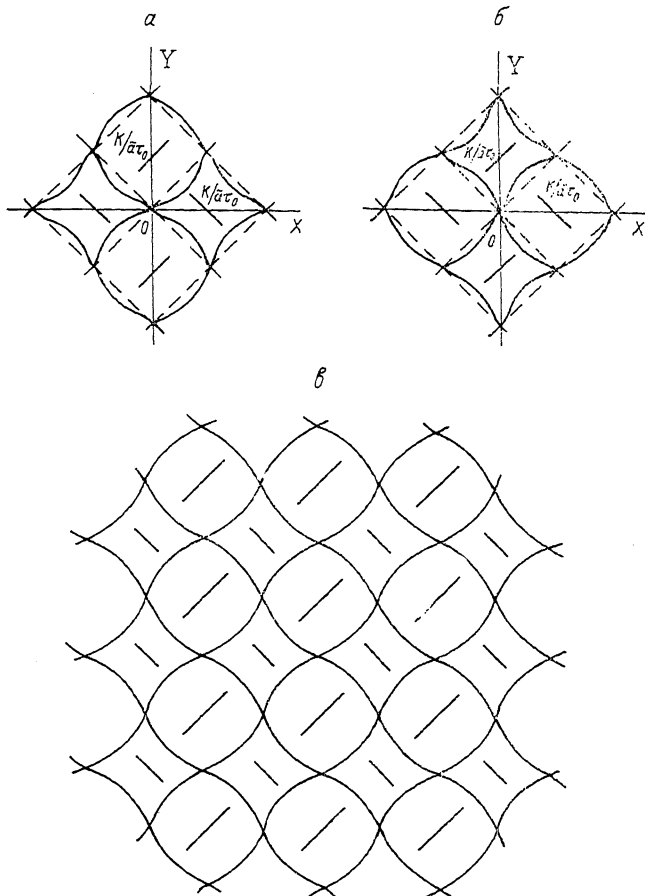


Рис. 3. Искажение стенок доменов ориентации молекул под воздействием света ($D > 0$).

Для того чтобы выяснить вид решения уравнения (12) вне окрестностей точек двойникования, разложим функцию $\Psi(x, y)$ в ряд Фурье

$$\Psi_1(x, y) = \frac{2}{L} \sum_{n, m=1}^{\infty} b_{nm} \sin\left(\frac{2\pi}{L} nx\right) \sin\left(\frac{2\pi}{L} my\right). \quad (15)$$

Подставляя функцию $\Psi(x, y)$ в виде ряда (15) в уравнение (12) и анализируя уравнения для коэффициентов разложения, приходим к заключению, что доминирующим в разложении является вклад от первой гармоники и влиянием более высоких гармоник можно пренебречь. Поэтому, например, для $\varphi_0 = 3\pi/4$ решение уравнения (9) на всей плоскости, за исключением малой окрестности точек двойникования, принимает вид

$$\varphi(x, y) = \frac{\pi}{4} + \arctg \frac{\text{sc}(\tau_0 \bar{a}x; \tau)}{\text{sc}(\tau_0 \bar{a}y; \tau)} + \frac{2\bar{L}^2}{\pi^2} \frac{\delta}{J} C \sin\left(\frac{2\pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{2\pi}{L} y\right), \quad (16)$$

где C — постоянная порядка единицы.

Для стенок решение (16) принимает следующую форму:

$$y = \pm x \pm \frac{4\tilde{L}^2}{\tau_0 a \pi^2} \frac{\delta}{J} C \frac{\operatorname{sn}(\tau_0 \tilde{a} x; \tau) \operatorname{cn}(\tau_0 \tilde{a} x; \tau)}{\operatorname{dn}(\tau_0 \tilde{a} x; \tau)} \sin^2\left(\frac{2\pi}{L} x\right). \quad (16a)$$

Здесь верхний знак соответствует стенке с ориентацией молекул $\varphi_n = \pi/2$, нижний — $\varphi_n = 0$. Аналогичные выражения с точностью до знаков получаются и в случае воздействия на пленку светом линейно поляризованным под углом $\varphi_0 = \pi/4$.

Выражения (14)—(14б) и (16), (16a) описывают искажения структуры слоя и стенок между доменами под воздействием на пленку поляризованным облучением (рис. 3). На рис. 3, а, б схематически показано искажение стенок под воздействием света поляризованного под углом $\varphi_0 = \pi/4$ и $\varphi_0 = 3\pi/4$ соответственно. Описанное искажение структуры слоя под действием света, как видно из рис. 3, приводит к удлинению стенок. Поэтому процесс деформации структуры при длительном облучении будет прекращаться, как только выигрыш в ориентационной потенциальной энергии при перестройке будет скомпенсирован проигрышем в энергии стенок из-за их удлинения.

Обсуждение результатов. Сравнение с экспериментом

Рассмотренная нами модель индуцирования в пленках анизотропных состояний с помощью линейно поляризованного света объясняет результаты эксперимента, изложенного в работе [6]. На лэнгмюровских пленках азокрасителей первоначально оптически изотропных было зарегистрировано возникновение существенной анизотропии при облучении их линейно поляризованным светом. Это состояние сохранялось длительное время (до восьми месяцев) после прекращения облучения пленки. Однако при облучении анизотропной пленки светом, поляризованным перпендикулярно первоначальному, анизотропия сначала исчезала, а затем индуцировалась анизотропия противоположного знака. В изотропное состояние пленку можно было перевести также прогревом. В качестве активирующего использовалось слабоинтенсивное световое излучение с частотой, попадающей в область поглощения вещества пленки, направленное перпендикулярно ее поверхности. Причем большая ось индикатрисы поглощения в индуцированном анизотропном состоянии была направлена перпендикулярно направлению поляризации активирующего облучения. Величина наведенной анизотропии пленки сначала возрастала с увеличением длительности облучения, а затем достигала значения насыщения.

Все эти результаты получили объяснение в рассмотренной выше модели. Ориентация осей индикатрисы поглощения в наведенном в эксперименте анизотропном состоянии указывает на ослабление взаимодействия молекулы с окружением при переходе в возбужденное состояние (параметр $D < 0$), при этом рис. 1 (кривая 2) и 3, а, в отвечают $\varphi_0 = 3\pi/4$, а рис. 1 (кривая 3) и 3, б — $\varphi_0 = \pi/4$.

При реально наблюдаемых размерах ориентационных доменов $0.5-10 \times 10^{-4}$ см и соотношении параметров $D/J/R_0^2 \sim 1-0.1$, $R_0 \sim 10^{-7}$ см (параметр решетки) величина фотоиндуцированной оптической анизотропии, полученная в эксперименте авторами [6], достигается, согласно выражению (16a), при относительной концентрации возбужденных молекул $\sim 10^{-5}-10^{-4}$.

В заключение отметим, что процессы переориентации молекул происходят в основном за счет кооперативных эффектов, возникающих в доменах при возбуждении молекул.

Это объясняет, во-первых, существенную перестройку ориентаций молекул в слое даже при слабых интенсивностях активирующего облучения, во-вторых, длительное сохранение формы искажений стенок после прекращения облучения.

Список литературы

- [1] *Ayrapetiants S. V., Bannikov V. S., Lvov Yu. M. et al. // Proc. of the IV Intern. School on Condensed Matter Physics. Varna, 1985. P. 593—620.*

- [2] *Gaididei Yu. B., Trofimov A. S.* // J. Mol. Electr. 1989. Vol. 5. P. 239—245.
- [3] *Хакем Г.* Синергетика. М.: Мир, 1980. 404 с.
- [4] *Борисов А. Б., Талуц Г. Г., Танкеев А. П., Безматерных Г. В.* // **Современные проблемы теории магнетизма**. Киев: Наукова думка, 1986. С. 103—111.
- [5] *Лифшиц И. М.* // ЖЭТФ. 1962. Т. 42. Вып. 5. С. 1354—1359.
- [6] *Barnik M. I., Kozenkov V. M., Shtykov N. M. et al.* // J. Mol. Electron. 1989. Vol. 5. P. 53—56.

Институт теоретической физики
АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
21 мая 1990 г.