

На правах рукописи



Богданов Алексей Владимирович

**Кинетика и механизм фотоориентации
азобензолсодержащего жидкокристаллического полимера**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Москва – 2013

Работа выполнена на кафедре химической кинетики Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный
руководитель:

доктор химических наук, профессор
Воробьёв Андрей Харлампьевич

Официальные
оппоненты:

доктор физико-математических наук,
Пожидаев Евгений Павлович
(ФГБУН Физический институт имени П. Н. Лебедева
Российской академии наук)

доктор химических наук,
Бойко Наталья Ивановна
(химический факультет МГУ
имени М. В. Ломоносова)

Ведущая организация: ФГБУН Институт химической физики
им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук.

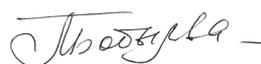
Защита состоится 13 декабря 2013 года в 15.00 в аудитории 344 Химического факультета МГУ на заседании диссертационного совета Д 501.001.90 при МГУ имени М. В. Ломоносова (119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27.

Автореферат диссертации размещён на сайте ВАК Министерства образования и науки РФ: vak.ed.gov.ru

Автореферат разослан «12» ноября 2013 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 501.001.90
кандидат химических наук



Бобылева М. С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

Задача управления надмолекулярной структурой частично упорядоченных сред является актуальной для разработки «умных» материалов, сред для записи информации, оптических устройств и материалов биомедицинского назначения. Одним из перспективных направлений в этой области исследований является использование материалов, свойствами которых можно управлять с помощью воздействия светом. В настоящее время в качестве наиболее перспективных материалов с управляемыми свойствами рассматриваются азобензолсодержащие жидкокристаллические материалы, способные к фотоиндуцированному упорядочению (фотоориентации). Несмотря на длительную историю изучения явления фотоориентации, детального понимания его микроскопического механизма в настоящее время не достигнуто. Предлагаемые теоретические подходы к описанию фотоориентации различаются базовыми предположениями о физической природе этого явления. Количественная проверка предлагаемых моделей затруднена отсутствием детальной экспериментальной информации об ориентационной упорядоченности материала в ходе процесса фотоориентации, структурных и динамических характеристиках материала, фотохимических и оптических характеристиках азобензольных хромофоров. Для получения этой информации необходимо использование разнообразных, дополняющих друг друга физико-химических методов анализа структуры и ориентационной упорядоченности материалов. Одна из основных проблем существующих моделей процесса фотоориентации связана с трудностью объяснения и количественного описания переориентации нефоточувствительных молекулярных фрагментов материала наряду с азобензольными. В связи с этой трудностью, многие из предложенных моделей имеют феноменологический характер и содержат экспериментально неизмеримые параметры. Предсказательная сила таких моделей ограничена. Вследствие этого актуальной задачей является построение микроскопической модели фотоориентации азобензолсодержащих жидкокристаллических материалов, учитывающей структурные особенности этих материалов и содержащей физически ясные и экспериментально измеримые параметры.

Цели работы.

Настоящая работа направлена на

1) экспериментальное измерение детальных характеристик ориентационной упорядоченности азобензолсодержащего жидкокристаллического материала при протекании в нём фотоориентации;

2) экспериментальную проверку существующих теоретических моделей фотоориентации, включающую независимое измерение фотохимических, оптических, структурных и молекулярнодинамических характеристик ориентирующегося материала;

3) выяснение микроскопического механизма фотоориентации азобензолсодержащего ЖК полимера.

Научная новизна работы.

Впервые определена кинетика изменения ориентационной функции распределения молекул в азобензолсодержащем материале в ходе фотоориентации.

Обнаружено явление голографического рассеяния при воздействии когерентного света на азобензолсодержащий жидкокристаллический полимер.

Впервые проведена прямая количественная проверка ряда теоретических моделей фотоориентации с использованием независимо измеренных фотохимических, оптических, структурных и молекулярнодинамических характеристик азобензолсодержащего жидкокристаллического полимера.

Предложена модель фотоориентации, основанная на представлении о фотоиндуцированной перестройке доменной структуры жидкокристаллического материала.

Практическая значимость работы.

Работа направлена на решение фундаментальных вопросов, однако её результаты могут иметь практическое значение. Фотоориентация азобензолсодержащих полимеров перспективна для создания новых оптических устройств и сред для голографической записи информации. Построение микроскопической, обладающей предсказательной силой, модели фотоориентации открывает возможности осуществления направленного синтеза новых материалов с требуемыми свойствами.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на следующих международных научных конференциях: 14 Международная конференция по оптике жидких кристаллов (Ереван, 2011), 15 Международная конференция-

школа «Актуальные проблемы магнитного резонанса и его применений» (Казань, 2012), Международная конференция по фотохимии (Лёвен, 2013), на 49 заседании семинара жидкокристаллического общества «Содружество» (сентябрь 2013).

Публикации. Основные результаты диссертационной работы изложены в 3 статьях и 3 тезисах докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической части, двух глав с изложением и обсуждением результатов работы, выводов и списка литературы. Работа изложена на 128 страницах, содержит 47 рисунков и 10 таблиц. Библиография включает 200 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Во **введении** ставится задача детального экспериментального изучения фотоориентации жидкокристаллических полимеров и независимой экспериментальной проверки теоретических моделей этого явления.

2. **Фотоориентация азобензолсодержащих материалов (литературный обзор).**

Литературный обзор состоит из трёх частей. В первой части излагаются экспериментальные наблюдения, связанные с явлением фотоориентации в азобензолсодержащих материалах. Явление фотоориентации состоит в преимущественном упорядочении азобензольных хромофоров перпендикулярно электрическому вектору облучающего света. Показано, что фотоориентация в жидкокристаллических полимерах имеет следующие особенности: (а) высокие степени фотоиндуцированного упорядочения; (б) упорядочение нефоточувствительных фрагментов материала наряду с азобензольными; (в) возможность увеличения степени упорядоченности материала при отжиге, следующем за облучением.

Во второй части литературного обзора обсуждаются явления, сопутствующие или являющиеся следствием фотоориентации: появление кругового дихроизма материала под действием циркулярно поляризованного света, образование поляризационных голограмм в азобензолсодержащих материалах.

В третьей части литературного обзора обсуждаются существующие теоретические представления о механизме фотоиндуцированного упорядочения. В качестве причины фотоориентации в разных работах

предлагается случайная переориентация азобензольных фрагментов, вызванная реакцией фотоизомеризации (Б. С. Непорент, ГОИ им. Вавилова, СССР, М. Dumont, Франция, Z. Sekkat, Япония, А. Д. Киселёв, Украина), фотоиндуцированная вращательная диффузия поглощающих свет молекулярных фрагментов (А. С. Albrecht, США, С. А. Пикин, ИК РАН), переориентация директора жидкого кристалла под действием момента сил со стороны ориентационно неравновесного ансамбля возбуждённых светом хромофоров (С. П. Палто, ИК РАН, I. Jánossy, Венгрия). Обсуждаются попытки количественной проверки предложенных моделей.

3. Методика эксперимента и обработки экспериментальных данных.

В качестве модельного объекта использовался азобензолсодержащий жидкокристаллический сополимер PAAzob, химическая структура которого изображена на рис. 1а. Сополимер содержит равные количества цианоазобензольных и фенилбензоатных боковых групп, отделенных от основной цепи гибкими алкильными цепями-спейсерами. Температуры фазовых переходов для этого полимера составляют 120°C (нематический жидкий кристалл – изотропный расплав) и 24°C (температура стеклования). Полимер был синтезирован А. В. Рябчуном и А. Ю. Бобровским (лаборатория химических превращений полимеров, МГУ). Структура спинового зонда, использованного в настоящей работе, представлена на Рис. 1б. Использованное вещество представляло собой рацемическую смесь двух энантиомеров, структура одного из которых представлена на Рис. 1б. Спиновый зонд был синтезирован в группе проф. Р. Тамуры (университет Киото, Япония).

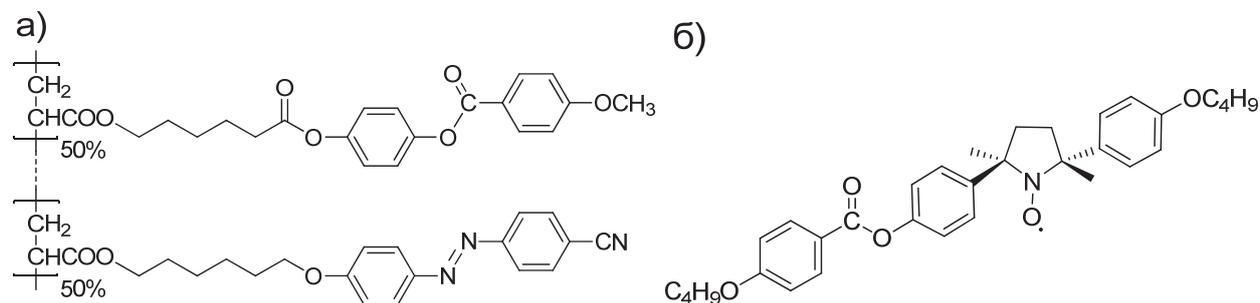


Рис. 1. Химическая структура жидкокристаллического сополимера PAAzob (а) и спинового зонда (б), использованных в настоящей работе.

Для приготовления плёночных образцов полимер помещали на пластину из стекла или плавленого кварца, нагревали до 120°C, накрывали сверху второй пластиной и охлаждали. Толщина образцов фиксировалась стеклянными или тефлоновыми спейсерами известной толщины (5–30 мкм),

помещёнными между двух стёкол по краям образца. Для приготовления образца жидкокристаллического полимера, содержащего спиновый зонд, раствор полимера в хлороформе смешивали с раствором спинового зонда в хлороформе. Полученную смесь сначала упаривали при комнатной температуре на воздухе, затем удаляли остатки хлороформа выдерживанием в вакууме 10^{-3} Торр в течение трёх суток.

Спектры оптического поглощения в УФ и видимой области регистрировали при помощи двухлучевого спектрофотометра Specord M40. Для регистрации спектров поглощения в поляризованном свете зондирующий луч спектрофотометра пропускали через подходящий поляризатор.

В работе показано, что в однородном одноосно ориентированном материале зависимость эффективного коэффициента поглощения от ориентации директора материала задаётся для линейно поляризованного света выражением

$$\varepsilon_{lp}(\beta_{SF}) = \bar{\varepsilon} \left[1 + 2 \cdot A_{0,0}^2 \cdot d \cdot P_2(\cos \beta_{SF}) \right] \quad (1)$$

и для неполяризованного света выражением:

$$\varepsilon_{np}(\tilde{\beta}_{SF}) = \bar{\varepsilon} \cdot \left[1 - d \cdot A_{0,0}^2 \cdot P_2(\cos \tilde{\beta}_{SF}) \right] \quad (2)$$

В выражениях (1) и (2) β_{SF} – угол между директором материала и электрическим вектором поляризованного света, $\tilde{\beta}_{SF}$ – угол между директором материала и направлением распространения луча неполяризованного света, $A_{0,0}^2$ – ориентационный параметр порядка второго ранга для молекул хромофоров, $P_2(\cos \beta) \equiv \frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2}$, $\bar{\varepsilon}$ – средний (по ориентациям) коэффициент экстинкции хромофора, d – молекулярный дихроизм, характеризующий анизотропию тензора коэффициента экстинкции хромофора.

Для наблюдения микроструктуры образцов жидкокристаллического полимера использовали оптические поляризационные микроскопы МИН–8 и Axioscope 40Pol (Carl Zeiss), снабжённые ПЗС-камерами. Средний размер жидкокристаллических доменов оценивали следующим образом. Микроскопическую фотографию образца между двух скрещенных поляризаторов переводили в шкалу оттенков серого и нормировали на минимальную и максимальную яркость. Полученное изображение

переводили в бинарную форму с пороговой интенсивностью 0,5 и рассчитывали число связных областей n в бинарном изображении. Средний диаметр доменов оценивали как $\sqrt{\frac{4 \cdot S}{\pi \cdot n}}$, где S – площадь образца, изображённая на анализируемой микрофотографии.

Индикатрисы рассеяния регистрировались при помощи самодельного нефелометра, в котором датчик интенсивности рассеянного света был закреплён на подвижном плече, способном вращаться относительно анализируемого образца. Точность задания угла поворота датчика составляла $\pm 1^\circ$. Полученные индикатрисы рассеяния были исправлены с учётом преломления света на границах полимер-стекло и стекло-воздух.

Спектры электронного парамагнитного резонанса регистрировали при помощи спектрометра X-диапазона Varian E-3. Для контроля развёртки магнитного поля были использованы третья и четвёртая компоненты сверхтонкой структуры примесных ионов Mn^{2+} в кристаллической решётке MgO. Для регистрации температурных зависимостей спектров ЭПР образцы термостатировались внутри резонатора спектрометра в потоке газа. В качестве термостатирующего газа использовался азот, получаемый испарением жидкого азота (100–303К), или воздух (303–453 К).

Численное моделирование спектров ЭПР проводили с использованием нелинейного метода наименьших квадратов. Расчёт спектров ЭПР в отсутствие вращательных движений зонда проводили в рамках теории возмущений второго порядка в приближении слабого внешнего поля, в приближении ромбической симметрии тензоров зеемановского и сверхтонкого взаимодействия. Форму спектра ЭПР нитроксильных зондов рассчитывали по формуле:

$$F(H) = \frac{1}{8\pi^2} \int f(H, \Omega_{FX}) \rho(\Omega_{FX}) d\Omega_{FX} \quad (3)$$

где Ω_{FX} — углы Эйлера, переводящие макроскопическую систему координат, связанную с магнитным полем спектрометра, в систему координат парамагнитной частицы, $f(H, \Omega_{FX})$ — функция формы индивидуальной линии, $\rho(\Omega_{FX})$ – ориентационная функция распределения молекул зонда. Для описания формы индивидуальной линии спектра ЭПР использовали функцию Фойгта, являющуюся конволюцией гауссовой и лоренцевой линий.

Регистрация угловых зависимостей спектра ЭПР проводилась при 295 К. При этой температуре спектр ЭПР использованного зонда в матрице PAAzob имеет вид характерный для нитроксильных радикалов в отсутствие вращательных движений (жесткий предел). Путём анализа спектра ЭПР изотропного образца при 295 К были определены магнитнорезонансные параметры – главные значения тензоров зеемановского и сверхтонкого взаимодействий (Таблица 1).

Таблица 1. Параметры спин-гамильтониана, определённые из спектра изотропного образца при 295 К.

	g		СТВ, 10^{-4} Гл
g_{xx}	$2,00888 \pm 0,00009$	A_{xx}	$5,3 \pm 0,2$
g_{yy}	$2,00637 \pm 0,00006$	A_{yy}	$4,28 \pm 0,16$
g_{zz}	$2,00225 \pm 0,00015$	A_{zz}	$32,15 \pm 0,11$

Эти параметры использовались для определения ориентационных характеристик зонда в анизотропных образцах. Для этого производилось совместное численное моделирование ~ 10 спектров ЭПР, зарегистрированных при разных ориентациях анизотропного образца в магнитном поле спектрометра. В ходе численного моделирования методом наименьших квадратов определялись значения ориентационных параметров порядка спинового зонда и взаимное расположение главных осей g -тензора и тензора ориентации Заупе в молекуле спинового зонда. Ориентационные параметры порядка $A_{m,n}^j$ представляют собой коэффициенты разложения ориентационной функции распределения в ряд по функциям Вигнера и характеризуют ориентационную упорядоченность, усреднённую по всему объёму образца.

Облучение образцов проводили светом ртутной лампы ДРШ-1000 (546 нм, $2,0 \cdot 10^{-7}$ эйнштейн \cdot с $^{-1}$ \cdot см $^{-2}$) и твердотельных лазеров с диодной накачкой (473 нм, $7,9 \cdot 10^{-8}$ эйнштейн \cdot с $^{-1}$ \cdot см $^{-2}$ и 532 нм, $5,4 \cdot 10^{-8}$ эйнштейн \cdot с $^{-1}$ \cdot см $^{-2}$). Для получения поляризованного света облучающий свет пропускали через подходящий поляризатор. В экспериментах по определению индикатрис рассеяния в качестве источника зондирующего света использовался диодный ИК лазер (780 нм) и твердотельный лазер с диодной накачкой (532 нм).

4. Экспериментальные результаты.

Фотоизомеризация.

Спектр оптического поглощения изучаемого сополимера PAAzob имеет вид, характерный для производных транс-азобензола. В нём наблюдаются $\pi-\pi^*$ полоса с максимумом при 365 нм и $n-\pi^*$ полоса в области 430-550 нм. При облучении PAAzob светом происходит увеличение поглощения в $n-\pi^*$ полосе и уменьшение поглощения в $\pi-\pi^*$ полосе, что связано с протеканием транс-цис фотоизомеризации азобензольного фрагмента. В плёнках PAAzob толщины 10–30 мкм, используемых в настоящей работе, вследствие высокого поглощения, в спектрах можно наблюдать только длинноволновый край $n-\pi^*$ полосы оптического поглощения.

Экспериментально показано, что при используемых интенсивностях света скорость термической цис-транс изомеризации намного ниже, чем скорость фотоизомеризации. Определённая величина константы скорости термической изомеризации составляет $k_{ct} = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

Для измерения фотохимических и оптических характеристик транс- и цис-азобензольных фрагментов изучаемого материала проводили анализ кинетики изменения спектров оптического поглощения анизотропного образца полимера при протекании транс-цис фотоизомеризации. Для этого был приготовлен образец материала PAAzob, сориентированный в нематической фазе поверхностью натёртой полиимидной подложки.

Кинетика роста мольной доли цис-азобензольных фрагментов $x_c(t)$ при фотоизомеризации из чистого транс-изомера описывается выражением:

$$x_c(t) = \left(1 - \exp\left[-I \ln 10 \left\{\varepsilon_t \varphi_{tc} + \varepsilon_c \varphi_{ct}\right\} \cdot \tilde{t}\right]\right) \cdot \frac{\varepsilon_t \varphi_{tc}}{\varepsilon_t \varphi_{tc} + \varepsilon_c \varphi_{ct}}, \quad (4)$$

где I – интенсивность облучающего света, φ_{tc} и φ_{ct} – квантовые выходы реакций транс-цис и цис-транс фотоизомеризации, ε_t и ε_c – коэффициенты поглощения транс- и цис-азобензольных фрагментов при заданном направлении электрического вектора облучающего света, усреднённые по ориентационному распределению хромофоров в образце (выражение (1)).

Переменная $\tilde{t} = \int_0^t \frac{1 - 10^{-D(\tau)}}{D(\tau) \ln 10} d\tau$ введена для учёта нелинейности поглощения света в оптически плотном образце. Кинетика изменения поглощения описывается выражением:

$$D(t) = lc_0 \left\{ (1 - x_c(t)) \varepsilon_t + x_c(t) \varepsilon_c \right\}, \quad (5)$$

где l – толщина образца, c_0 – общая концентрация азобензольных фрагментов, ε_t и ε_c – коэффициенты поглощения транс- и цис-азобензольных фрагментов при заданном направлении электрического вектора зондирующего света спектрофотометра, усреднённые по ориентационному распределению хромофоров.

Выражения (4)–(5) были использованы для описания кинетических кривых изменения оптической плотности упорядоченного образца PAAzob при фотоизомеризации. В ходе моделирования определялись фотохимические и оптические характеристики транс- и цис-азобензольных фрагментов сополимера. Полученные величины представлены в Таблице 2 (столбцы 1–2).

Таблица 2. Экспериментально измеренные значения фотохимических и оптических характеристик азобензольных фрагментов жидкокристаллического сополимера PAAzob и значения ориентационных параметров порядка PAAzob в однородно ориентированном образце, измеренные методом спинового зонда.

Фотохимические характеристики *)		Локальные ориентационные параметры порядка ЖК полимера	
φ_{tc}	0,16	$\langle P_2 \rangle$	0,78±0,02
φ_{ct}	0,66	$\langle P_4 \rangle$	0,506±0,010
$\bar{\varepsilon}_t$	100 л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	$\langle P_6 \rangle$	0,214±0,015
$\bar{\varepsilon}_c$	344 л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	$\langle P_8 \rangle$	0,065±0,006
k_{ct}	5,1·10 ⁻³ мин ⁻¹		
$d_t \langle P_2 \rangle_t$	0,576±0,016		
$d_c \langle P_2 \rangle_c$	0,034±0,017		

*) φ_{tc} , φ_{ct} – квантовые выходы транс-цис и цис-транс изомеризации, $\bar{\varepsilon}_t$ и $\bar{\varepsilon}_c$ – средние (по ориентации) коэффициенты экстинкции транс- и цис-азобензольных фрагментов PAAzob, k_{ct} – константа скорости термической цис-транс изомеризации, d_t , d_c – молекулярный дихроизм транс- и цис-азобензольных фрагментов, $\langle P_2 \rangle_t$ и $\langle P_2 \rangle_c$ – локальные ориентационные параметры порядка 2-го ранга для транс- и цис-азобензольных фрагментов.

Голографическое рассеяние.

При облучении образца PAAzob линейно поляризованным лазерным светом в поляризованных спектрах оптического поглощения наблюдаются

следующие фотоиндуцированные процессы. В первые минуты облучения наблюдается увеличение оптической плотности, связанное с установлением фотостационарного состояния транс-цис изомеризации. При длительном облучении в спектрах поглощения наблюдается появление полосы с максимумом вблизи длины волны облучающего света (рис. 2а). Эта полоса полностью поляризована параллельно поляризации облучающего света. Процесс сопровождается заметным увеличением рассеяния образца и уменьшением размеров доменов. При облучении некогерентным поляризованным светом (линия 546 нм ртутной лампы) сопоставимой мощности появления полосы на длине волны облучения не наблюдается.

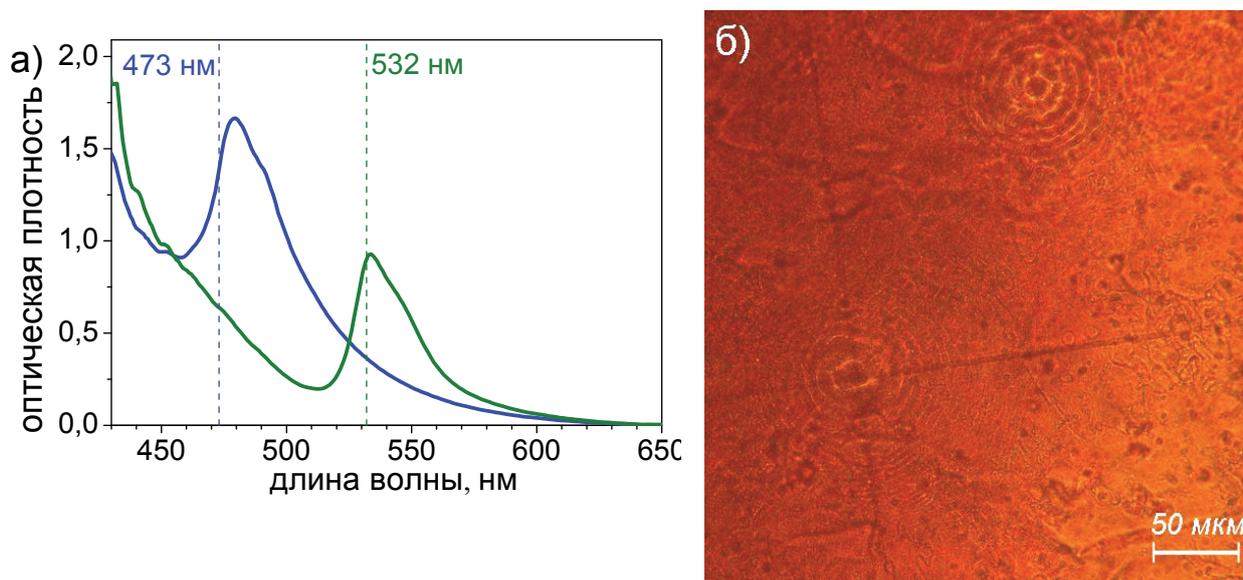


Рис. 2. (а) Полоса селективного рассеяния, появляющаяся при облучении образца РААзоб лазерным светом с длинами волн 473 и 532 нм; (б) микрофотография участка образца РААзоб, облучённого лазерным светом (532 нм).

Форма лазерно-индуцированной полосы изменяется при наклонном падении зондирующего луча спектрофотометра. При изменении угла падения полоса либо раздваивается, либо уширяется, в зависимости от относительной ориентации электрического вектора облучающего света и плоскости падения зондирующего света. Повороты на небольшие углы (несколько градусов) приводят к значительному изменению формы регистрируемых спектров.

При облучении образца полимера циркулярно поляризованным лазерным светом длины волны 532 нм также появляется полоса на длине волны облучающего света, регистрируемая только в свете той же круговой поляризации, что и облучающий.

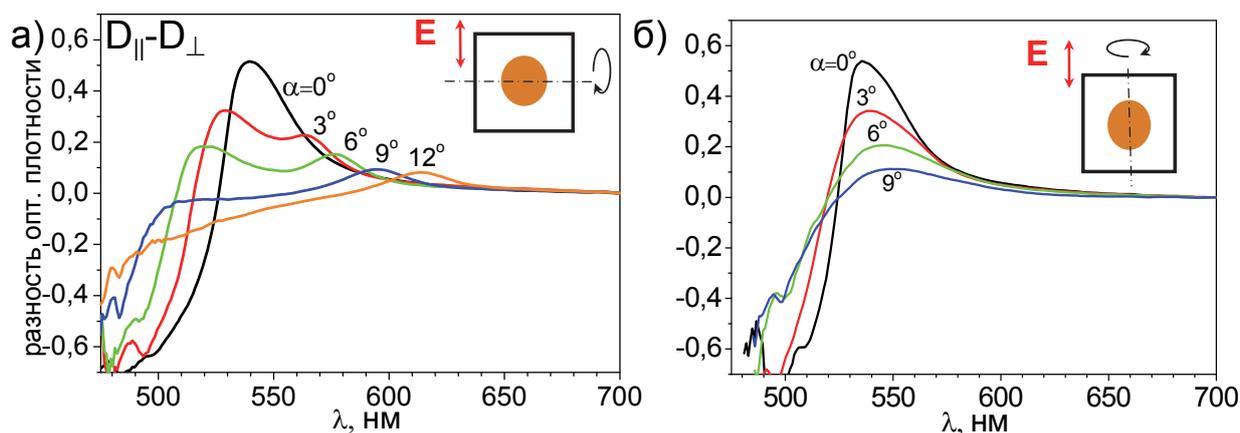


Рис. 3. Изменение анизотропии спектра рассеяния (разности оптической плотности при взаимно перпендикулярных поляризациях зондирующего света) в образце PAAzоб, облучённом когерентным светом (532 нм) при наклонном падении зондирующего луча (α – угол падения), плоскость падения параллельна (а) и перпендикулярна (б) электрическому вектору облучающего света.

Мы считаем, что появление в спектрах оптического поглощения таких селективных полос на длине волны облучающего света связано с интерференцией облучающего света со светом, когерентно рассеянным внутри образца. В каждой точке образующейся интерференционной картины происходит фотоориентация материала в направлении, перпендикулярном электрическому вектору света в данной точке. Таким образом, в облучаемом материале рассеянный свет записывается в виде голограммы. На образовавшейся голограмме, в свою очередь, происходит селективное рассеяние света той же длины волны и поляризации, что и у облучающего света. Подобное явление ранее наблюдалось в фоторефрактивных кристаллах (LiNbO_3 , BaTiO_3). Оно получило название голографического рассеяния.

Раздвоение или уширение полосы селективной экстинкции при наклонном падении зондирующего луча (рис. 3) объясняется следующей причиной. Голограмма рассеянного света симметрична относительно плоскости, содержащей волновой вектор и электрический вектор облучающего света. При наклонном падении зондирующего луча симметричным элементам голограммы соответствуют различные брэгговские длины волн. Вследствие этого, полоса селективного отражения разделяется на две. Поскольку рассеяние света в образце происходит во всех направлениях, наблюдаемая голограмма является суперпозицией многих решёток с различной ориентацией. При наклонном падении зондирующего луча компоненты в спектре селективного отражения, соответствующие

разным парам симметричных решёток, расщепляются по-разному, что приводит к уширению лазерно-индуцированной полосы.

Для прояснения деталей голографического рассеяния было проведено экспериментальное измерение индикатрис рассеяния света. На рис. 4а изображены экспериментально полученные индикатрисы рассеяния инфракрасного света (780 нм) до и после облучения зелёным лазерным светом (532 нм). Вид этих индикатрис не зависит от того, как поляризован зондирующий луч относительно поляризации облучающего света. Рассеянный свет не поляризован. Можно видеть, что облучение приводит к значительному увеличению рассеяния (интенсивность рассеянного света отложена в логарифмической шкале). На рис. 4б приведены результаты измерений индикатрисы рассеяния на длине волны облучающего света. Видно, что рассеяние селективно к поляризации зондирующего луча. Свет той же поляризации, что и облучающий, диффузно отражается (преимущественное рассеяние «назад»; углы, бóльшие 90 градусов). Перпендикулярно поляризованный свет в большей мере рассеивается на малые углы, что характерно для рассеяния в жидких кристаллах. Было экспериментально выяснено, что диффузно отражённый свет сохраняет поляризацию, в то время как рассеянный свет, прошедший через толщу образца, деполаризован. Таким образом, голографическое рассеяние приводит к диффузному отражению света той же длины волны и поляризации, что и облучающий свет.

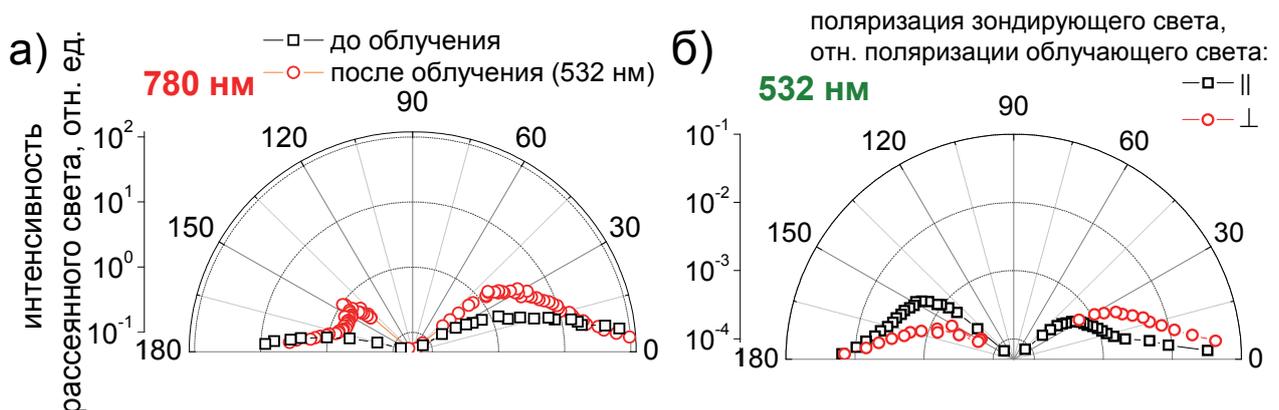


Рис. 4. (а) Индикатриса рассеяния света 780 нм в образце РААзо6 до (квадраты) и после (круги) облучения когерентным светом (532 нм); (б) индикатриса рассеяния света 532 нм в образце РААзо6 после облучения когерентным светом (532 нм), зондирующий свет поляризован параллельно (квадраты) и перпендикулярно (круги) поляризации облучающего света.

Ещё одним доказательством того, что описываемое явление обусловлено рассеянием света, являются характерные элементы текстуры,

появляющиеся на облучённой поверхности образца (рис. 2б). Образование этих структур, имеющих форму концентрических колец, по-видимому, вызвано голографической записью света, рассеянного на крупных неоднородностях материала образца. На необлучённых участках полимера подобных структур не наблюдается.

Фотоориентация.

При облучении сополимера PAAzob (доза облучения >100 Дж/см²) неполяризованным некогерентным светом длины волны 546 нм происходит индуцированная светом ориентация материала (фотоориентация). Методом спинового зонда измерена эволюция ориентационной функции распределения полимера при облучении (рис. 5а). Мезогенные молекулярные фрагменты PAAzob ориентируются в направлении, перпендикулярном плоскости, содержащей электрические векторы облучающего света. Предельные значения параметров порядка после длительного (32 часа) облучения материала представлены в Таблице 2 (столбцы 3-4). Эти величины описывают упорядоченность однородно ориентированного образца и соответствуют локальному, то есть обусловленному собственными свойствами жидкокристаллической фазы, ориентационному порядку.

Облучение образца полимера, предварительно сориентированного магнитным полем, приводит к фото-переориентации. При этом наблюдается сначала уменьшение анизотропии ориентационной функции распределения, а затем рост анизотропии в новом направлении (рис. 5б).

Количественной мерой анизотропии ориентационного распределения являются ориентационные параметры порядка, кинетика изменения которых при фото-ориентации и фото-переориентации представлена на рис. 5в, г. На рис. 5в также изображена кинетика изменения оптического поглощения при облучении. Фотоориентация сопровождается уменьшением поглощения образца. Это связано с тем, что хромофоры преимущественно упорядочиваются в направлении, перпендикулярном плоскости образца. В такой ориентации дипольный момент оптического перехода транс-азобензольных хромофоров перпендикулярен электрическому вектору света, поэтому их поглощение мало.

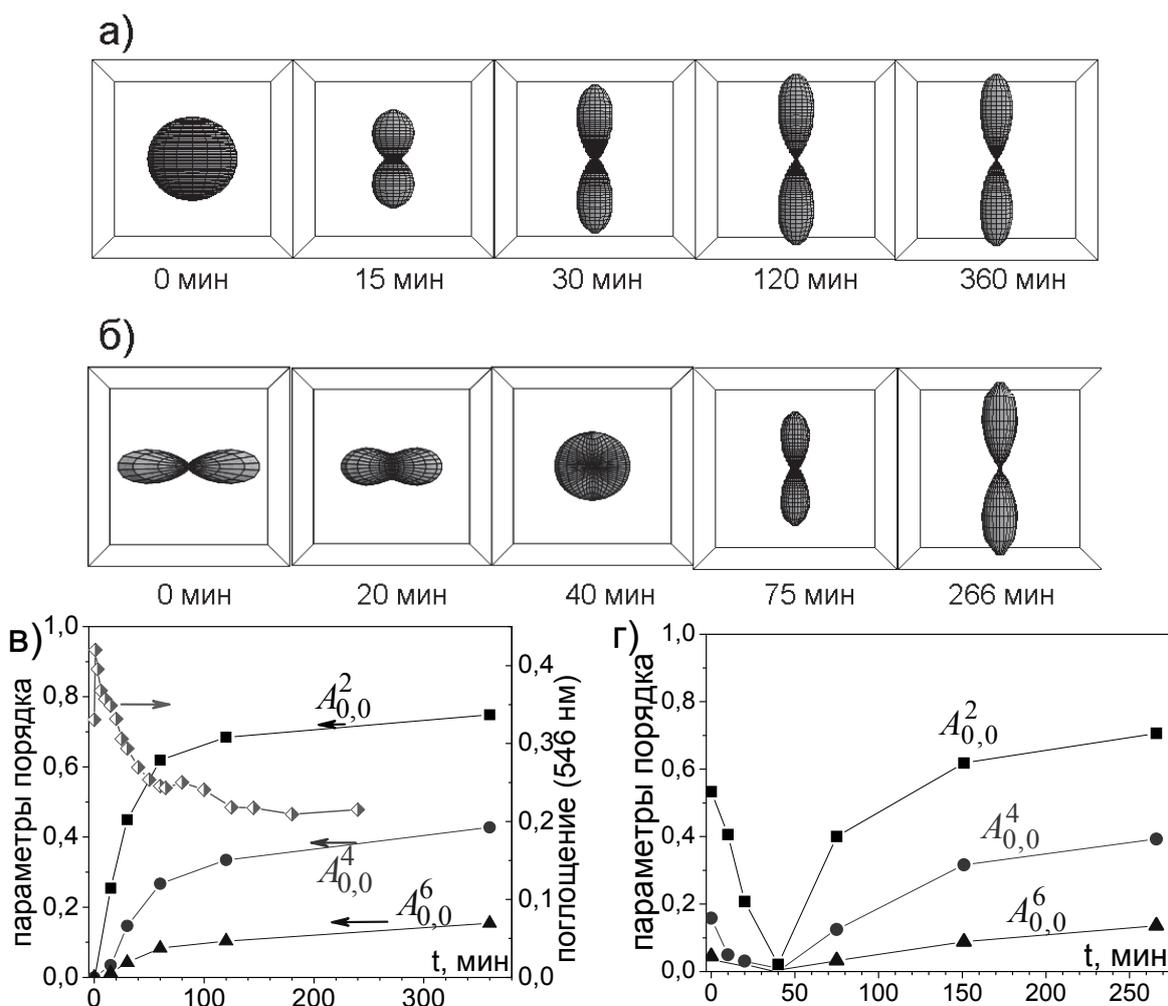


Рис 5. Изменение ориентационной функции распределения при фотоориентации (а) и фото-переориентации (б) РААзоb при облучении неполяризованным светом (546 нм). Кинетика изменения ориентационных параметров порядка образца при фотоориентации (в) и фото-переориентации (г).

Обнаружено, что фотоориентация сопровождается изменением текстуры облучаемых образцов. Наблюдается рост средних размеров жидкокристаллических доменов в ходе облучения (рис. 6).

5. Применимость существующих моделей фотоориентации.

Полученные экспериментальные величины ориентационных параметров порядка материала в ходе фотоориентации, квантовых выходов фотоизомеризации и коэффициентов поглощения хромофоров в транс- и цис-формах позволили осуществить количественную проверку существующих в литературе моделей процесса фотоориентации. Наиболее распространённым в литературе является представление о том, что фотоориентация осуществляется путём случайных поворотов хромофоров в циклах транс-цис-транс фотоизомеризации. Попытка описать полученные в настоящей работе

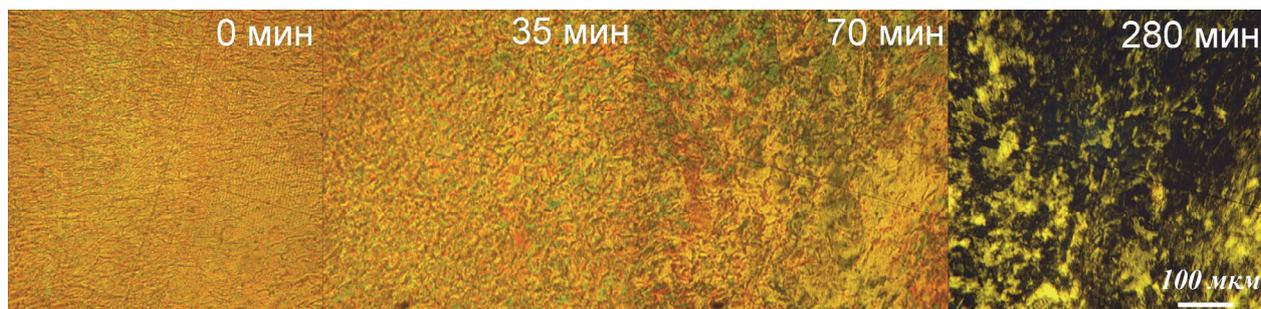


Рис. 6. Микроскопические фотографии образца PAAzob в скрещенных поляризаторах при разных временах облучения неполяризованным светом 546 нм.

экспериментальные данные с использованием этой модели оказались безуспешными. Эта модель предсказывает значительно меньшую степень фотоиндуцированного упорядочения и не воспроизводит наблюдаемой в эксперименте формы ориентационной функции распределения материала. Показано, что ряд других моделей фотоориентации, в том числе модель фотоиндуцированной вращательной диффузии и фотоиндуцированного момента сил, также не описывают экспериментальных наблюдений, связанных с фотоориентацией жидкокристаллического полимера. Изменение жидкокристаллической текстуры материала в ходе фотоориентации (рис. 6) не объясняется ни одним из существующих механизмов.

6. Построение модели фотоориентации, основанной на фотоиндуцированной перестройке доменной структуры материала.

В настоящей работе предлагается альтернативная модель фотоориентации. Она основана на представлении о том, что жидкокристаллические материалы состоят из микроскопических областей с разными ориентациями директора. Эти области называют жидкокристаллическими доменами. В работе используется приближение, согласно которому относительно обширные области с однородной ориентацией жидкокристаллического директора (домены) разделены относительно небольшими переходными областями (междоменными границами). Следует отметить, что в случае нематических материалов модельное представление об однородно ориентированных доменах, разделённых тонкими междоменными границами, является существенным упрощением.

В рамках предлагаемой модели фотоориентация происходит путём уменьшения доменов, ориентированных параллельно электрическому вектору облучающего света, и увеличения перпендикулярно

ориентированных доменов. Движущей силой этого процесса является дестабилизация жидкокристаллической фазы в поглощающих свет доменах за счёт образования в них немезогенных цис-азобензольных фрагментов.

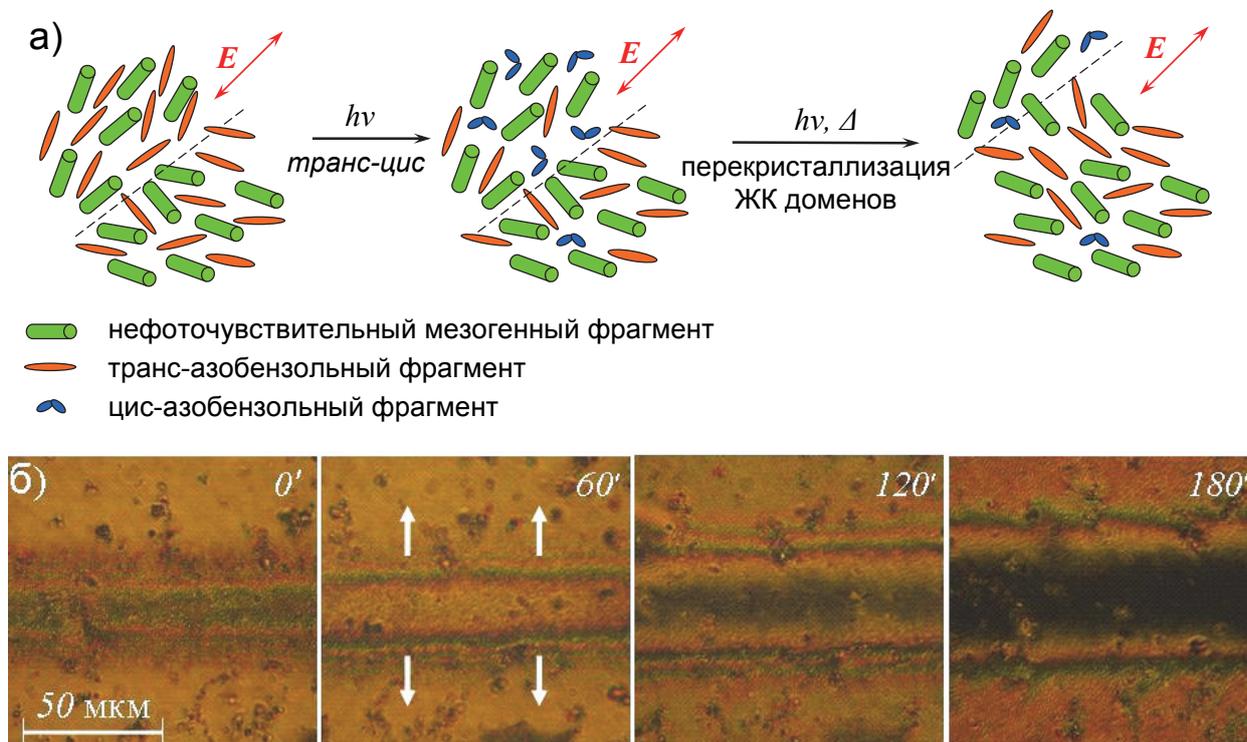


Рис. 7. (а) Схема предполагаемого механизма фотоориентации путём фотоиндуцированной перестройки доменной структуры материала; (б) микрофотографии в скрещенных поляризаторах образца PAAzob, содержащего области с взаимно перпендикулярными ориентациями директора; полоса посередине – область с ориентацией материала, перпендикулярной плоскости плёнки; смежные области ориентированы в плоскости плёнки горизонтально; представлены фотографии при разных временах облучения образца неполяризованным светом (546 нм).

На рис. 7а схематически проиллюстрирован предполагаемый нами механизм фотоориентации. Рассмотрено два домена, один из которых ориентирован параллельно электрическому вектору облучающего света, другой – перпендикулярно. В параллельно ориентированном домене транс-азобензольные фрагменты выстроены вдоль электрического вектора света, поэтому эффективно поглощают свет. Вследствие этого, в параллельном домене образуется большое фотостационарное количество цис-азобензольных фрагментов. В перпендикулярно ориентированном домене транс-азобензольные хромофоры поглощают свет в меньшей степени, поэтому он накапливает незначительное количество цис-азобензола. Разница фотостационарных концентраций цис-азобензольных фрагментов приводит к более низкой стабильности жидкокристаллической фазы в параллельно

ориентированном домене по сравнению с перпендикулярно ориентированным. За счёт поворотов молекул в области междоменной границы происходит уменьшение относительно менее стабильного параллельного домена и рост перпендикулярного. Макроскопически это приводит к преимущественному упорядочению молекул в направлении, перпендикулярном электрическому вектору облучающего света.

Гипотеза о движении междоменной границы при облучении светом была экспериментально проверена следующим образом. Был приготовлен образец азобензолсодержащего полимера PAAzob, состоящий из участков с взаимно перпендикулярными ориентациями директора, разделённых плоскими границами. При облучении такого образца наблюдается рост области, ориентированной перпендикулярно электрическому вектору света (рис 7б). Таким образом, эксперимент подтверждает протекание индуцированного светом движения междоменной границы.

На основании предложенного механизма была построена математическая модель фотоориентации в полидоменном образце. В предположении, что свободная энергия жидкокристаллической фазы линейно зависит от количества цис-азобензольных фрагментов, эта модель предсказывает следующее выражение для скорости изменения размеров доменов заданной ориентации:

$$\frac{dR(\theta)}{dt} = B' \int (x_c(\theta') - x_c(\theta)) \cdot \frac{R^2(\theta') \sin \theta' d\theta'}{\int R^2(\theta'') \sin \theta'' d\theta''} \quad (6)$$

Здесь $R(\theta)$ – средний размер доменов, ориентация которых в системе координат, связанной с поляризацией облучающего света, задаётся углом θ ,

$x_c(\theta) = \frac{\varphi_{tc}\varepsilon_t(\theta)}{\varphi_{tc}\varepsilon_t(\theta) + \varphi_{ct}\varepsilon_c(\theta) + k_{ct}/I \ln 10}$ – фотостационарная концентрация цис-азобензольных фрагментов в таких доменах, I – интенсивность света, коэффициенты поглощения изомеров $\varepsilon_{t,c}(\theta)$ зависят от ориентации домена в соответствии с выражениями (1) и (2).

В соответствии с уравнением (6), скорость роста доменов заданной ориентации пропорциональна (а) движущей силе процесса, равной разности мольной доли цис-азобензольных фрагментов в соседних доменах и (б) площади соприкосновения соседних доменов. Интегрирование по углу θ' в уравнении (6) соответствует учёту всех возможных взаимных ориентаций соседних доменов. Коэффициент пропорциональности B' имеет физический

смысл скорости движения плоской границы между доменами с единичной разницей мольных долей цис-азобензольных фрагментов. Величина V' для полимера PAAzob была определена из эксперимента, результаты которого представлены на рис. 7б, и составила $V' = 2,2 \text{ мкм/мин}$ (облучение 546 нм, 43 мВт/см²).

Численное интегрирование уравнения (6) проводили с использованием экспериментально измеренных параметров. Результатом решения уравнения (6) является эволюция ориентационной функции распределения директоров доменов

$$\rho_D(\theta) \sin \theta = \frac{R^3(\theta) \sin \theta}{\int R^3(\theta') \sin \theta' d\theta'}, \quad (7)$$

на основании которой можно вычислить значения экспериментально наблюдаемых величин:

- ориентационных параметров порядка $A_{0,0}^J = \langle P_J \rangle \cdot \int P_J(\cos \theta) \rho_D(\theta) \sin \theta d\theta$,
- среднего радиуса доменов $\langle R \rangle = \int R(\theta) \rho_D(\theta) \sin \theta d\theta$,
- оптической плотности образца.

На рис. 8 видно, что предсказания построенной модели фотоориентации находятся в количественном согласии с экспериментальными данными. Следует отметить, что для материала PAAzob все параметры рассматриваемой модели были измерены в независимых экспериментах; подгоночных параметров при моделировании не использовалось.

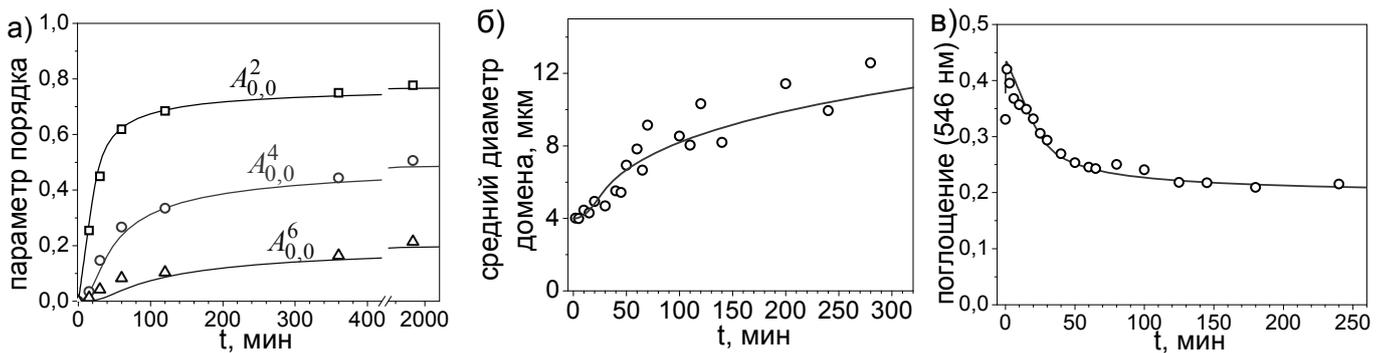


Рис. 8. Сравнение предсказаний предложенной модели фотоориентации, основанной на перестройке доменной структуры, с экспериментальными наблюдениями; а) кинетика ориентационных параметров порядка; б) кинетика изменения среднего размера доменов; в) кинетика изменения поглощения на длине волны облучающего света (546 нм). Линии - предсказания модели, точки – экспериментально измеренные величины.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые экспериментально определена эволюция ориентационного распределения молекул в ходе процесса фотоориентации азобензолсодержащего жидкокристаллического полимера. В независимых экспериментах определены все кинетические параметры фотохимической реакции изомеризации азобензольного хромофора.

2. Экспериментально обнаружено явление голографического рассеяния в азобензолсодержащем жидкокристаллическом полимере при облучении когерентным светом. Это явление проявляется в селективном рассеянии света заданной поляризации на длине волны облучения.

3. Обнаружена и количественно охарактеризована перестройка под действием света микроскопической доменной структуры жидкокристаллического азобензолсодержащего материала.

4. Предложена математическая модель процесса фотоориентации по механизму роста и уменьшения доменов. Предложенная модель количественно описывает экспериментальные данные, полученные методами спинового зонда, оптической спектроскопии поглощения, поляризационной оптической микроскопии.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Bogdanov A. V., Bobrovsky A. Yu., Ryabchun A. V., Vorobiev A. Kh. *Laser-induced holographic light scattering in a liquid-crystalline azobenzene containing polymer* // **Phys. Rev. E. 2012. V. 85. P. 011704-1 – 011704-7.**
2. Bogdanov A. V., Vorobiev A. Kh. *ESR and optical study of photo-orientation in azobenzene-containing liquid-crystalline polymer* // **J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117. N. 40. P. 12328 – 12338.**
3. Bogdanov A. V., Vorobiev A. Kh. *Photo-orientation of azobenzene-containing liquid-crystalline materials by means of domain structure rearrangement* // **J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117. N. 44. P. 13936 – 13945.**
4. Bogdanov A. V., Bobrovsky A. Yu., Vorobiev A. Kh. *Laser induced holographic scattering in azobenzene-containing liquid crystalline polymer* // **Book of abstracts. 14th Topical Meeting on Optics of Liquid Crystals, Yerevan, 2011. P. P-27.**
5. Bogdanov A. V., Vorobiev A. Kh. *ESR study of photoorientation in azobenzene-containing liquid-crystalline polymer* // **Proceedings of XV International Young Scientists School "Actual Problems of Magnetic Resonance and its Applications", Kazan, October 22-26, 2012. P. 146–149.**
6. Bogdanov A. V., Bobrovsky A. Yu., Vorobiev A. Kh., *The role of domain rearrangement in photo-orientation of azobenzene-containing liquid crystalline materials* // **Book of abstracts. International Conference in Photochemistry, Leuven, Belgium, July 21–26, 2013. P. 361.**