

СПИРАЛЬНОЕ ЗАКРУЧИВАНИЕ В НЕМАТИКО-ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ХОЛЕСТЕРИНА И ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ АЗОКСИСОЕДИНЕНИЙ

© 2013 г. М. И. Сербина, Н. А. Касян, Л. Н. Лисецкий

Институт сцинтилляционных материалов,
НТК “Институт монокристаллов” НАН Украины, Харьков
E-mail: lisetski@isma.kharkov.ua

Поступила в редакцию 25.05.2011 г.

Для холестерических жидкокристаллических систем, содержащих фотоактивный нематик ЖК-440 и смесь эфиров холестерина, исследовано изменение спирального закручивания под действием УФ-облучения. Показано, что знак и величина сдвига длины волны селективного отражения λ_{\max} зависят от концентрации фотоактивного азоксинематика: для малых концентраций ЖК-440 λ_{\max} увеличивается, что коррелирует с соответствующим изменением при повышении температуры; для больших концентраций, напротив, отмечалось снижение λ_{\max} независимо от температурного поведения системы. Предложено теоретическое описание имеющихся экспериментальных данных на основе развития молекулярных моделей спирального закручивания, включая предполагаемую возможность упорядоченной ориентации коротких осей молекул *цис*-изомеров, образующихся при УФ-облучении, определяемую знаком имеющейся в системе холестерической спирали.

DOI: 10.7868/S0023476112060124

ВВЕДЕНИЕ

Возможность фотоуправления шагом спирали холестерических жидких кристаллов (ХЖК) давно привлекает внимание исследователей. В последнее время наблюдается возрастание интереса к таким системам, обусловленное появлением новых перспектив их использования. В частности, в жидкокристаллических (ЖК) лазерах на красителях с распределенной обратной связью [1–3], в которых лазерная генерация возникает на длинноволновом краю селективного отражения ХЖК при перекрывании полосы поглощения красителя и полосы селективного отражения холестерика, управление длиной волны лазерного излучения может осуществляться обратимой фотоиндуцированной перестройкой шага холестерической спирали [4–8].

Фотоуправление шагом спирали обусловлено наличием в ХЖК-системе фоточувствительного конформационно-активного компонента. Одним из наиболее распространенных классов фотоактивных веществ являются азо- и азоксибензолы, способные к обратимой *транс*-*цис*-изомеризации при определенных условиях облучения. Ряду этих соединений присущ собственный мезоморфизм, что открывает возможности их использования и в качестве фоточувствительной добавки, и в качестве нематической матрицы-хозяина. Так, в [9–13] использовался нематик ЖК-440 на основе производных азоксибензола. Для таких мезогенных молекул в условиях ориентационно упорядо-

ченной ЖК-фазы энергетически более выгодной является *транс*-конформация. При ультрафиолетовом (УФ) облучении в пределах полосы поглощения (~300–370 нм) образуется *цис*-форма, концентрация которой в фотостационарном состоянии достигает ~50% [12]. Обратный переход *цис*-формы в *транс*-форму происходит при облучении системы коротковолновым видимым светом (~400–450 нм) или самопроизвольно при темновом хранении образца в течение нескольких суток. Такое поведение азоксинематиков обусловлено различиями электронных спектров поглощения *транс*- и *цис*-форм его молекул [12]. Логично, что палочковидные и анизометричные *транс*-изомеры азоксибензолов поддерживают мезоморфизм или даже являются мезогенными, в то время как изогнутые *цис*-изомеры практически с нулевой анизометрией действуют как немезогенные добавки, существенно снижая параметр порядка ЖК. Поэтому накопление *цис*-форм способствует значительному снижению температуры изотропного перехода t_i ЖК, вплоть до полного подавления мезофазы [9, 12].

Анализ литературных данных дает противоречивые сведения о характере изменения спирального закручивания при фотоизомеризации азо- и азоксисоединений в холестерических системах. Для различных систем наблюдалось как увеличение [4, 14–16], так и уменьшение [9–11] шага спирали p (и соответственно длины волны селективного отражения $\lambda_{\max} = np$) под действием УФ-

облучения. При этом температурные зависимости шага спирали для исходной матрицы не были исследованы, а сдвиг λ_{\max} приведен для одной (комнатной) температуры [4, 9, 14, 17–20]. Данный аспект рассмотрен в [10, 11], где усиление спирального закручивания наблюдалось для систем с различной температурной зависимостью шага спирали. Из общих соображений можно было ожидать, что накопление *цис*-изомера аналогично введению в систему немезогенной добавки, которая вызывает снижение параметра порядка S ЖК и соответственно повышение эффективной температуры системы, что приводит либо к уменьшению (для систем с $dp/dt < 0$), либо к увеличению (для систем с $dp/dt > 0$) шага спирали. Аналогичные выводы относительно влияния знака dp/dt на характер сдвига шага спирали сделаны в [21, 22]. При этом аномальное увеличение спирального закручивания при облучении наблюдалось для ХЖК разной природы – стероидных и нестероидных (хиральных нематиков), что не позволяет объяснить полученные данные с позиции избыточного спирального закручивания, возникающего в нематико-холестерических смесях [11]. В [21] продемонстрирован еще один эффект, а именно, полное отсутствие изменения шага спирали при облучении холестерических систем, содержащих нехиральные производные азобензолов, у которых обе *транс*- и *цис*-конформации имеют «палочковидную» форму.

В [22] показано, что фотоиндуцированные сдвиги шага спирали не могут быть обусловлены лишь температурной зависимостью шага спирали dp/dt , поскольку являются в несколько раз большими, чем термоиндуцированные. Аналогично нельзя объяснить фотоиндуцированные сдвиги λ_{\max} на несколько сот нанометров изменением среднего показателя преломления n ЖК, как это предполагалось в [22] – значения n для *транс*- и *цис*-формы азоксинематиков различаются менее чем на 1% [8].

Следует отметить, что за исключением [22], нигде не уделялось внимание влиянию концентрации ω фоточувствительного компонента, а также параметра $dp/d\omega$ (по аналогии с dp/dt) на сдвиг шага холестерической спирали при облучении. Однако в [23] для ЖК-систем отмечено наличие сильной корреляции между чувствительностью шага к незначительному изменению состава и восприимчивостью к воздействию внешних стимулов, таких как температура, УФ-излучение и т.п. Кроме того, в данном случае влияние УФ-излучения приводит к изменению состава ЖК-системы – убыли *транс*-молекул азоксибензола и появлению низкоанизотропных изогнутых *цис*-форм.

Подытоживая, можно сказать, что важнейшей характерной особенностью холестерических систем с фоточувствительными азо- и азоксиком-

понентами является тенденция к аномальному снижению шага спирали (т.е. возрастанию спирального закручивания) при УФ-облучении вследствие образования в системе *цис*-изомера. Такое поведение не имеет четкого объяснения в рамках существующих теорий холестерической мезофазы.

Для уяснения природы этого явления в настоящей работе изучены температурно-концентрационные зависимости шага спирали нематико-холестерических смесей с различным содержанием фотоактивного азоксинематика (от 0 до 65%) и их изменение при УФ-облучении. Для теоретической интерпретации полученных результатов использовался подход, развитый ранее [24, 25] для феноменологического описания холестерических систем с немезогенными добавками.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Базовая ХЖК система представляла смесь холестерического ЖК на основе эфиров холестерина М23 (холестерилхлорид и холестерилолеилкарбонат, 18 и 82 мас. % соответственно) и фотоактивного нематического ЖК с коммерческим названием ЖК-440 (4-*n*-бутил-4'-метоксиазоксибензол и 4-*n*-бутил-4'-гептаноилазоксибензол 2 : 1) (НИОПИК, Россия). Необходимое требование к такой системе – отсутствие перекрывания спектров электронного поглощения и селективного отражения ХЖК. Температурные зависимости спектров селективного отражения планарной текстуры холестерика и электронные спектры поглощения получены на спектрофотометре Hitachi 330 (Япония), оборудованном термостабилизированной ячейкой. Концентрация нематического компонента варьировалась от 0 до 65%, что обеспечивало наличие пиков селективного отражения в видимой области спектра.

Исследуемые образцы в изотропной фазе вводили методом капиллярного втягивания в плоскую спектрофотометрическую ячейку. Толщина слоя (10 мкм) фиксировалась лавсановой прокладкой. Для обеспечения спонтанного образования планарной текстуры лейкосапфировые стекла ячейки с внутренней стороны предварительно обрабатывались 1%-ным водным раствором поливинилового спирта с последующим запеканием и нанесением на него параллельных микроцарапин.

Для перехода азоксибензолов из *транс*- в *цис*-форму проводили облучение образцов ртутной лампой ДРТ-240 с известным распределением спектральной освещенности [26]. Доза УФ-излучения составляла 1.9 Дж/см². Указанная доза излучения соответствует фотостационарному состоянию, при котором, согласно [12], около 50% ЖК-440 переходит в *цис*-форму.

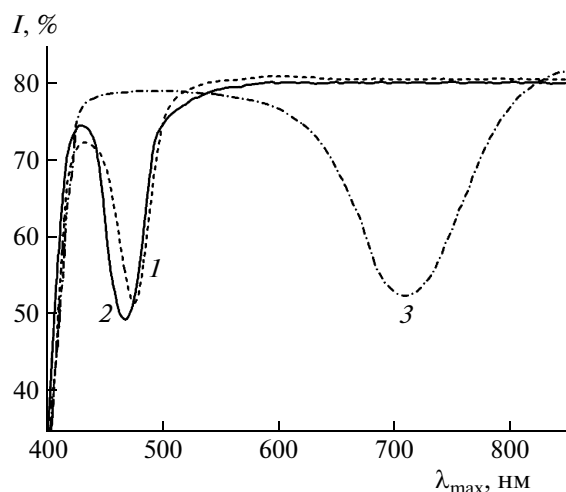


Рис. 1. Спектры пропускания в области селективного отражения нематико-холестерических смесей ($t = 35^\circ\text{C}$): 1 – 10% ЖК-440 + 90% М23; 2 – 35% ЖК-440 + 65% М23; 3 – 65% ЖК-440 + 35% М23.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичный вид спектров пропускания в области селективного отражения для нематико-холестерических смесей (М23 + ЖК-440) с различным содержанием фоточувствительного компонента ЖК-440 ($t = 35^\circ\text{C}$) представлен на рис. 1. Полосы пропускания в видимой области спектра соответствуют селективному отражению ЖК-систем, а резкое снижение пропускания для всех исследованных образцов при $\lambda < 425$ нм – собственному поглощению ЖК-смесей. Видно, что с увеличением концентрации нематика ЖК-440 сдвигается максимум и увеличивается полуширина пика селективного отражения.

Значения длины волны максимума селективного отражения λ_{max} , определяемые из измеренных спектров пропускания, воспроизводились в параллельных измерениях на различных образцах одинакового состава в пределах ± 3 нм, что позволяет считать образующуюся планарную текстуру достаточно совершенной.

Температурные зависимости λ_{max} для ЖК-смесей до и после облучения получены для различных концентраций фотоактивного компонента ЖК-440. На рис. 2 приведены полученные зависимости для отдельных концентраций. Исходная холестерическая матрица М23 характеризуется небольшим положительным $d\lambda_{\text{max}}/dt$ (2.8 нм/К), при добавлении нематика ЖК-440 этот параметр немонотонно меняется. Облучение приводит к изменению как величины λ_{max} , так и угла наклона его температурной зависимости. Для систем с 25 и 35% нематика после УФ-облучения не удалось получить зависимость $\lambda_{\text{max}}(t)$ во всем температурном интервале в связи со сдвигом полосы селек-

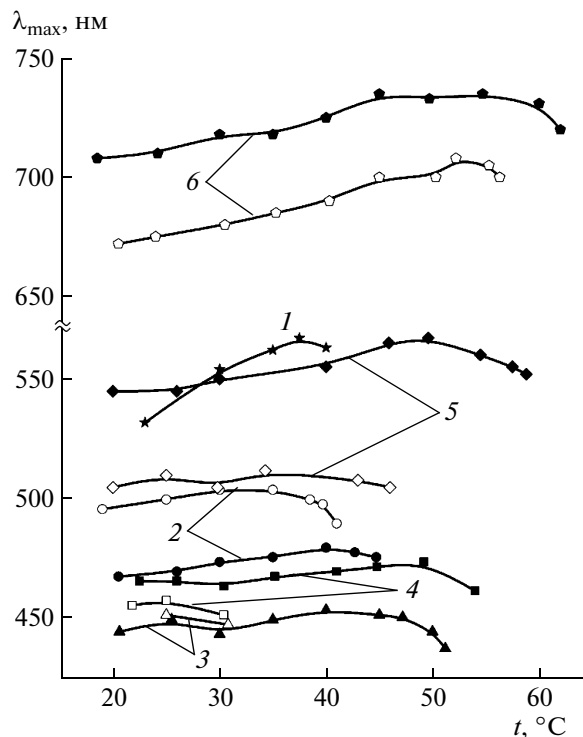


Рис. 2. Температурные зависимости λ_{max} для нематико-холестерических систем до (черные символы) и после (белые символы) облучения с различным содержанием фоточувствительного нематического компонента ЖК-440: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 25, 4 – 35, 5 – 50, 6 – 65%.

тивного отражения системы при повышении температуры в область поглощения ЖК-440. Считая, что изменение среднего показателя преломления n ЖК-смеси (при изменении температуры или при облучении) незначительно, сдвиг длины волны селективного отражения λ_{max} свяжем с изменением шага холестерической спирали p , исходя из известного соотношения $\lambda_{\text{max}} = np$. Примем $n = 1.5$, что соответствует реальным значениям этой величины как для производных холестерина, так и для исследуемых нематиков [8]. Так как в теории спирального закручивания холестерической мезофазы физический смысл имеет величина, обратная шагу спирали (называемая спиральным закручиванием), далее будем говорить именно об этой величине p^{-1} . На основе полученных данных построена зависимость p^{-1} от концентрации азоксинематика (рис. 3).

Как следует из полученных данных, введение в стероидсодержащую холестерическую матрицу М23 нематического компонента ЖК-440 приводит к существенным изменениям шага холестерической спирали. При малых концентрациях нематика (до ~25%) происходит увеличение спирального закручивания смеси (λ_{max} снижается), при дальнейшем увеличении концентрации ЖК-440

λ_{\max} возрастает, достигая ближней ИК-области. Как видно из концентрационной зависимости обратного шага (рис. 3), для такой системы наблюдается наличие избыточного (по сравнению с аддитивной зависимостью – пунктирная прямая) спирального закручивания, что характерно для нематико-холестерических смесей, содержащих стероидные молекулы [24, 27].

Рассмотрим изменение шага спирали при *транс-цис*-изомеризации ЖК-440 под действием излучения. При малых концентрациях нематика образование *цис*-изомеров под действием УФ-излучения приводит к уменьшению спирального закручивания (соответственно увеличению λ_{\max}) системы. Это изменение согласуется с температурным поведением шага спирали исходной матрицы ($dp/dt > 0$). С дальнейшим ростом концентрации нематика в характере изменения спирального закручивания наблюдается точка инверсии, которая приходится на ~31% ЖК-440. Выше этой концентрации влияние УФ-излучения приводит к противоположному эффекту – увеличению спирального закручивания системы (или уменьшению λ_{\max}), что противоречит ходу dp/dt . При определенной концентрации нематика (в данном случае ~31%) шаг спирали системы становится нечувствительным к воздействию УФ-излучения. (Иную природу носит аналогичный эффект в [17], где отсутствие изменения шага спирали при *транс-цис*-изомеризации наблюдается для азокисоединения с близкой эффективной молекулярной формой *транс*- и *цис*-изомеров.)

Образование в результате УФ-облучения низкоанизотричного *цис*-изомера формально можно рассматривать как введение немезогенной добавки (НМД) в систему. Тогда для описания наблюдаемых эффектов можно применить теоретические представления, развитые в [24, 25], описывающие влияние НМД на спиральное закручивание холестерических систем.

Изменение обратного шага Δp^{-1} холестерической системы при введении НМД имеет следующий вид:

$$\Delta p^{-1} = \left(\gamma t \frac{\partial p_0^{-1}}{\partial t} - p_0^{-1} + k_p \right) \omega - \left(\gamma t \frac{\partial p_0^{-1}}{\partial t} + 2k_p \right) \frac{\omega^2}{2}, \quad (1)$$

где t – температура, ω – массовая доля НМД в холестерической системе, p_0 – шаг спирали исходной холестерической матрицы, k_p – коэффициент, отвечающий за появление избыточного спирального закручивания в нематико-холестерических смесях (обусловленный вкладом стерических факторов при ориентации молекулы добавки со стероидным ядром производных холестерина [24, 27]), γ – коэффициент немезогенности добавки, который равен нулю для мезогенных веществ, и единице для НМД с нулевой анизотрией.

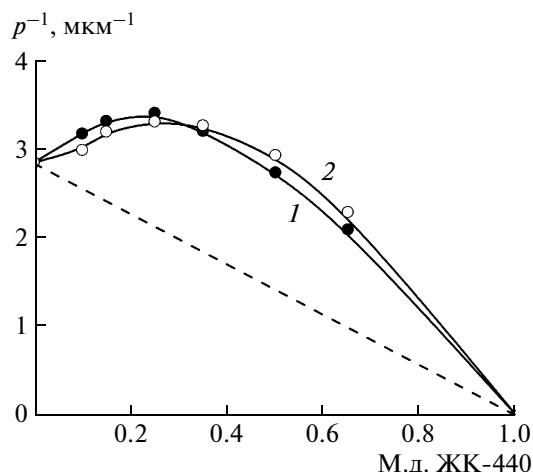


Рис. 3. Зависимость обратного шага холестерической спирали для системы М23 + ЖК-440 ($t = 25^\circ\text{C}$) от концентрации нематика ЖК-440 до (1) и после (2) УФ-облучения. Пунктирная линия соответствует аддитивной зависимости p^{-1} от концентрации нематического компонента.

Если в первом приближении пренебречь влиянием убыви нематогенного *транс*-компонента на изменение шага спирали ЖК-системы, тогда для настоящего случая можно применить уравнение (1), модифицировав его следующим образом:

$$\Delta p^{-1} = \omega_{\text{цис}} \left[\gamma t \frac{\partial p_{bi}^{-1}}{\partial t} \left(1 - \frac{\omega_{\text{цис}}}{2} \right) - p_{bi}^{-1} + p_{bi}^{-1} k_{\text{цис}} (1 - \omega_{\text{цис}}) \omega_{\text{цис}} \right], \quad (2)$$

где $\omega_{\text{цис}}$ – массовая доля образующегося *цис*-изомера, p_{bi} – шаг спирали системы до УФ-облучения, $k_{\text{цис}}$ – коэффициент, характеризующий эффективное спиральное закручивание образующегося в системе *цис*-изомера.

Можно сказать, что феноменологический параметр k_p из уравнения (1), описывающий вклад взаимодействия молекул нематического и холестерического компонентов, формально представлен в виде $k_p = p_{bi}^{-1} k_{\text{цис}} \omega_{\text{цис}}$.

На основании уравнения (2) получены расчетные значения изменения обратного шага Δp^{-1} при УФ-облучении системы, которые приведены на рис. 4 вместе с экспериментальными данными. При этом коэффициент γ был принят равным единице, поскольку образующийся *цис*-изомер обладает практически нулевой анизотрией [25]. Так как все измерения проводились для фотостационарного состояния, то массовая доля *цис*-изомера $\omega_{\text{цис}}$ была принята равной половине массовой доли нематика ЖК-440 в исходной системе до облучения, т.е. $\omega_{\text{цис}} = \omega/2$ [12]. Варьированием феноменологического параметра $k_{\text{цис}}$ определено значение $k_{\text{цис}} = 8.15$, обеспечивающее

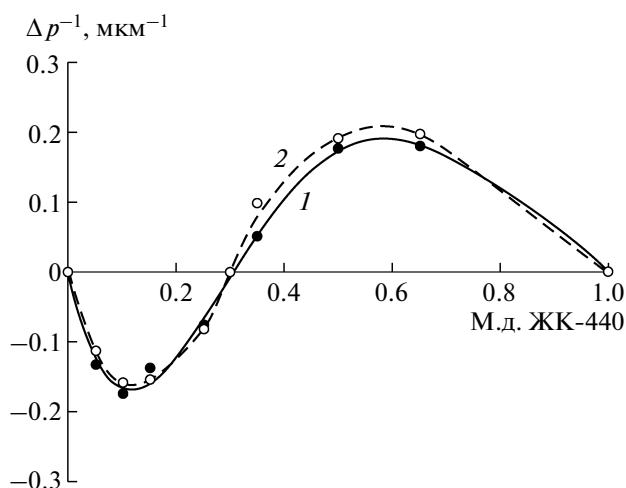


Рис. 4. Зависимость изменения спирального закручивания системы при УФ-облучении от концентрации фотоактивного нематика ЖК-440: 1 – экспериментальные данные; 2 – значения, рассчитанные по формуле (2).

наилучшую сходимость экспериментальных и расчетных данных.

Первый член в квадратных скобках в (2) описывает уменьшение спирального закручивания системы ($c \, dp^{-1}/dt < 0$) при УФ облучении вследствие снижения ориентационного порядка при образовании немезогенного малоанизотропного *цис*-изомера, а второй – уменьшение p^{-1} вследствие снижения содержания в системе исходной нематико-холестерической смеси с шагом p_{bi} при образовании формально нехирального *цис*-изомера. Третий член описывает аномальное увеличение спирального закручивания с ростом $\omega_{цис}$, т.е. образующийся немезогенный и нехиральный *цис*-изомер приобретает эффективную закручивающую способность (которая характеризуется параметром $k_{цис}$) в хиральном поле ХЖК. Знак этой закручивающей способности (т.е. преобладание “условно правой” или “условно левой” формы (ориентации)) молекулы *цис*-изомера определяется знаком имеющейся в системе холестерической спирали [13]. Подобное явление описано в [28], где наблюдалось увеличение спирального закручивания хиральной нематической фазы при введении нехиральных банановидных молекул. Более детальный анализ механизма возникновения дополнительного вклада в спиральное закручивание может быть дан на основе представлений о дерациемизации молекул такого типа [29], развитых в рамках концепции псевдоскалярных ЖК [30]. Важно отметить, что сдвиг шага спирали при УФ-облучении зависит от двух главных факторов: величины dp/dt ХЖК-матрицы до облучения и от концентрации образующегося *цис*-изомера $\omega_{цис}$. Эти параметры определяют на-

личие на указанной зависимости двух экстремумов и точки инверсии знака Δp^{-1} . В то же время при значениях параметра $\gamma \leq 1$ ход зависимости $\Delta p^{-1}(\omega)$ качественно не меняется.

ВЫВОДЫ

Впервые продемонстрировано влияние концентрации азоксинематика ЖК-440 на величину и знак фотоиндуцированного сдвига длины волны селективного отражения нематико-холестерической смеси, содержащей эфиры холестерина. При малых концентрациях нематика его *транс* → *цис*-изомеризация приводит к уменьшению спирального закручивания системы, при больших – к возрастанию; при этом в некой точке, получившей название “точка инверсии”, сдвиг λ_{\max} при УФ-облучении отсутствует.

На основе имеющихся теоретических представлений о поведении спирального закручивания ХЖК-систем с немезогенными добавками предложена феноменологическая модель, описывающая полученные экспериментальные данные.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильчишин И., Тихонов Е., Тищенко В., Шпак М. // Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 32. С. 27.
2. Kopp V.I., Zhang Z.-Q., Genack A.Z. // Progr. Quantum Electron. 2003. V. 27. № 6. P. 369.
3. Chilaya G., Chanishvili A., Petriashvili G. et al. // Mater. Sci. Appl. 2011. V. 2. № 2. P. 116.
4. Ichishin I., Yaroshchuk O., Gryshchenko S., Shaydiuk E. // Proc. SPIE. 2004. V. 5507. P. 229.
5. Chilaya G.S. // Crystallography Reports. 2006. V. 51. P. S108.
6. Huang Y., Zhou Y., Doyle Ch., Wu S. // Opt. Exp. 2006. V. 14. № 3. P. 1236.
7. Ichishin I.P., Lisetski L.N., Mykytiuk T.V. // Opt. Mater. Exp. 2011. V. 1. № 8. P. 1484.
8. Kang B., Choi H., Jeong M.-Y., Wu J.W. // J. Opt. Soc. Am. B. 2010. V. 27. P. 204.
9. Chanishvili A., Chilaya G., Petriashvili G., Sikharulidze D. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2004. V. 409. P. 209.
10. Chanishvili A., Chilaya G., Petriashvili G. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2005. V. 434. P. 25.
11. Chilaya G., Chanishvili A., Petriashvili G. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2006. V. 453. P. 123.
12. Aronzon D., Levy E.P., Collings P.J. et al. // Liq. Cryst. 2007. V. 34. № 6. P. 707.
13. Serbina M., Lisetski L., Gvozдовskyy I. et al. // Funct. Mater. 2010. V. 17. № 4. P. 449.
14. Sackman E. // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 7088.
15. Ruslim Ch., Ichimura K. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 6529.
16. Liu J., Yang P., Wang Y., Wang Ch. // Liq. Cryst. 2006. V. 33. № 3. P. 237.

17. *Yoshioka T., Alam Z., Ogata T. et al.* // *Liq. Cryst.* 2004. V. 31. № 9. P. 1285.
18. *Liu J., Yang P., Wang Y., Wang Ch.* // *Liq. Cryst.* 2006. V. 33. № 3. P. 237.
19. *Yoshioka T., Ogata T., Alam Z. et al.* // *Liq. Cryst.* 2004. V. 31. №1. P. 15.
20. *Ruslim Ch., Nakagawa M., Morino S., Ichimura K.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2001. V. 365. P. 55.
21. *Ruslim Ch., Ichimura K.* // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. P. 6529.
22. *Hrozuk V.A., Serak S.V., Tabiryan N.V., Bunning T.J.* // *Adv. Funct. Mater.* 2007. V. 17. P. 1735.
23. *Adams J., Haas W.* // *J. Electrochem. Soc.* 1971. V. 118. № 12. P. 2026.
24. *Chilaya G.S., Lisetski L.N.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1986. V. 140. № 2/4. P. 243.
25. *Лусецкий Л.Н., Антоян Т.П.* // *Журн. физ. химии.* 1980. Т. 54. № 5. P. 1169.
26. *Lisetski L.N., Panikarskaya V.D., Kasyan N.A. et al.* // *Proc. SPIE.* 2005. V. 6023. P. 60230F.
27. *Чилая Г., Лусецкий Л.* // *УФН.* 1981. Т. 34. № 2. С. 279.
28. *Thisayukta J., Niwano H., Takezoe H. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. P. 3354.
29. *Герасимов А.А., Шияновский С.В.* // *Укр. физ. журн.* 1989. Т. 34. № 10. С. 1527.
30. *Зельдович Я.Б.* // *ЖЭТФ.* 1974. Т. 67. № 12. С. 2357.