

ВЛИЯНИЕ ДАЛЬНОДЕЙСТВИЯ В МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

В. И. Сугаков и С. В. Шияновский

Методом функций Грина исследовано влияние диполь-дипольного резонансного взаимодействия на распространение света в одноосных жидких кристаллах при частотах, близких к собственным полосам поглощения. Анализируются вклады близкодействующего и дальнедействующего взаимодействий в нулевой и первый моменты полосы поглощения. Обнаружена зависимость моментов от направления распространения света по отношению к директору. Найденные явления близки по своей природе к явлениям в молекулярных кристаллах (неаналитичность закона дисперсии для экситонов при малых значениях волнового вектора) и доступны для экспериментального обнаружения.

Детальных исследований особенностей собственных полос поглощения в жидких кристаллах крайне мало. В то же время собственные полосы чувствительны к внутренней структуре системы и известно, какую полезную информацию дает изучение собственных полос в кристаллах.

В данной работе проводится выяснение ряда особенностей собственных полос поглощения в жидких кристаллах, накладываемых резонансным взаимодействием между молекулами. Резонансное взаимодействие в диполь-дипольном приближении медленно убывает с ростом расстояния между молекулами. Поэтому важным является учет взаимодействия между удаленными молекулами. Дальнедействующее резонансное взаимодействие, как известно из теории экситонов [1], в анизотропных кристаллах приводит к качественному явлению — зависимости оптических свойств системы от направления распространения света. Мы покажем, что это явление имеет место также в жидких кристаллах. Величина резонансного взаимодействия зависит от ориентации молекулы. Это позволяет обнаружить ряд явлений в оптических свойствах, обусловленных степенью ориентационной упорядоченности молекул, в частности, параметром порядка жидкого кристалла.

Полученные в работе результаты применимы к одноосным (ориентированным) молекулярным системам. Однако при анализе результатов мы будем применять их к частному случаю таких систем — одноосным жидким кристаллам.

Ч а с т о т н ы е з а в и с и м о с т и д и э л е к т р и ч е с к о й в о с п р и и м ч и в о с т и

Разобьем все состояния жидкого кристалла на две подсистемы. Первая, быстрая подсистема включает в себя внутренние возбужденные состояния молекул жидкого кристалла, к ним относятся либо электронные возбужденные состояния, либо внутримолекулярные колебания. Вторая, медленная подсистема включает в себя поступательное и вращательное движения недеформированных молекул. Состояния второй подсистемы будем описывать классически, т. е. точками на фазовой траектории.

В адиабатическом приближении состояния быстрой подсистемы определяются решениями уравнения Шредингера со следующим гамильтонианом:

$$H_e = \sum_{n, f} [\varepsilon_{0f} + D_{nf}(R)] B_{nf}^+ B_{nf} + \sum_{\substack{n, m \\ f, g}} M_{nm}^{fg}(R) B_{nf}^+ B_{mg}, \quad (1)$$

где ε_{pf} — энергия возбуждения f -го состояния изолированной молекулы, $D_{nf}(R)$ — изменение энергии статического взаимодействия n -й молекулы с окружением при переходе молекулы из основного состояния в f -е возбужденное; $M_{nm}^{fg}(R)$ — матричный элемент резонансного взаимодействия между n -й и m -й молекулами; B_{nf}^+ и B_{nf} — соответственно операторы рождения и уничтожения возбуждения типа f на n -й молекуле; R — условное обозначение совокупности координат центров тяжести и ориентаций всех молекул жидкого кристалла.

Оптические свойства системы можно описать поперечным тензором диэлектрической восприимчивости $\chi_{\alpha\beta}^{\pm}(\omega, \mathbf{Q})$, связывающим дипольный момент единицы объема и поперечную часть электрического поля

$$P_{\alpha} = \chi_{\alpha\beta}^{\pm}(\omega, \mathbf{Q}) E_{\beta}^{\pm}, \quad (2)$$

где ω и \mathbf{Q} — соответственно частота и волновой вектор электромагнитной волны.

При вычислении $\chi_{\alpha\beta}^{\pm}(\omega, \mathbf{Q})$, используя адиабатическое приближение, усреднение проводим в два этапа: сначала по квантовомеханическим состояниям, а затем по координатам и ориентации молекул. Тогда можно показать, что поперечный тензор диэлектрической восприимчивости выражается через запаздывающую функцию Грина $G_{nf}^{\beta}(\omega, \mathbf{Q})$

$$\chi_{\alpha\beta}^{\pm}(\omega, \mathbf{Q}) = -\frac{1}{v} \left\langle \sum_f d_{nf}^{\alpha} G_{nf}^{\beta}(\omega, \mathbf{Q}) \right\rangle_R, \quad (3)$$

где v — объем одной молекулы, d_{nf} — дипольный момент перехода молекулы из основного состояния в f -е возбужденное, $\langle \rangle_R$ — усреднение по координатам и ориентации молекул, $G_{nf}^{\beta}(\omega, \mathbf{Q})$ является решением следующей системы уравнений:

$$(\hbar^2 \omega^2 - \varepsilon_{nf}^2) G_{nf}^{\beta}(\omega, \mathbf{Q}) = 2\varepsilon_{nf} \left[d_{nf}^{\beta} + \sum_{m, g} M_{nm}^{fg}(\mathbf{Q}) G_{mg}^{\beta}(\omega, \mathbf{Q}) \right], \quad (4)$$

где $\varepsilon_{nf} = \varepsilon_{0f} + D_{nf}(R)$,

$$M_{nm}^{fg}(\mathbf{Q}) = M_{nm}^{fg}(R) e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{nm}} = d_{nf}^{\alpha} \varphi_{nm}^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}) d_{mg}^{\beta}, \quad (5)$$

\mathbf{r}_{nm} — вектор, соединяющий центры тяжести n -й и m -й молекул.

Будем рассматривать оптические свойства системы вблизи частоты перехода с основного на некоторый изолированный i -й уровень. Тогда, решая систему уравнений (4) методом последовательных приближений по степеням $M/(\hbar\omega - \varepsilon_g)$ ($g \neq i$), удается $\chi_{\alpha\beta}^{\pm}(\omega, \mathbf{Q})$ разделить на два слагаемые: диэлектрическую восприимчивость $\chi_{\alpha\beta}^{\pm 0}$, создаваемую остальными уровнями и поэтому слабо зависящую от частоты, и резонансное слагаемое, которое выражается через $G_{ni}^{\beta}(\omega, \mathbf{Q})$ и компоненту эффективного дипольного момента перехода d_n^{α}

$$\chi_{\alpha\beta}^{\pm}(\omega, \mathbf{Q}) = \chi_{\alpha\beta}^{\pm 0} - \frac{1}{v} \langle d_n^{\alpha} G_{ni}^{\beta}(\omega, \mathbf{Q}) \rangle_R. \quad (6)$$

Величины $\chi_{\alpha\beta}^{\pm 0}$ и d_n^{α} удобно выразить через тензор вклада далеких уровней $\Gamma_m^{\xi\mu}$ в поляризуемость m -й молекулы

$$\chi_{\alpha\beta}^{\pm 0} = \frac{1}{v} \left\langle \Gamma_n^{\alpha\gamma} \left[\delta_{\gamma\beta} - \sum_m \varphi_{nm}^{\xi}(\mathbf{Q}) \Gamma_m^{\xi\mu} (\delta_{\mu\beta} - \dots) \right] \right\rangle_R, \quad (7)$$

$$d_n^{\beta} = d_n^{\gamma} \left[\delta_{\gamma\beta} - \sum_m \varphi_{nm}^{\xi}(\mathbf{Q}) \Gamma_m^{\xi\mu} (\delta_{\mu\beta} - \dots) \right], \quad (8)$$

$$\Gamma_m^{\xi\mu} = - \sum_{g \neq i} \frac{2\varepsilon_{mg}}{\hbar^2\omega^2 - \varepsilon_{mg}^2} d_{mg}^{\xi} d_{mg}^{\mu}. \quad (9)$$

Для функции $G_{ni}^{\beta}(\omega, \mathbf{Q})$ уравнение (4) преобразуется к виду

$$(\hbar\omega - \tilde{\varepsilon}_n) G_{ni}^{\beta}(\omega, \mathbf{Q}) = \kappa \left[d_n^{\beta} + d_{ni}^{\gamma} \sum_{m \neq n} \tilde{\varphi}_{nm}^{\gamma\xi} d_{mi}^{\xi} G_{mi}^{\beta}(\omega, \mathbf{Q}) \right], \quad (10)$$

где

$$\kappa = \frac{2\varepsilon_{ni}}{\hbar\omega + \varepsilon_{ni}}, \quad (11)$$

$$\tilde{\varepsilon}_n = \varepsilon_{ni} + d_{ni}^{\alpha} \tilde{\varphi}_{nm}^{\alpha\beta} d_{ni}^{\beta} \text{ не зависит от } \mathbf{Q}, \quad (12)$$

$$\tilde{\varphi}_{nm}^{\gamma\xi} = \sum_l \varphi_{nl}^{\gamma\mu}(\mathbf{Q}) \left[\delta_{lm} \delta_{\mu\xi} - \Gamma_l^{\mu\nu} \sum_k \varphi_{lk}^{\nu\beta}(\mathbf{Q}) (\delta_{km} \delta_{\beta\xi} - \dots) \right]. \quad (13)$$

Предполагая, что ширина полосы поглощения значительно меньше расстояния между уровнями, можно в области поглощения считать величины $\chi_{\alpha\beta}^{10}$, d_n^{α} , $\tilde{\varphi}_{nm}^{\gamma\xi}$ и κ не зависящими от частоты ($\kappa=1$). В этом приближении уравнение (10) имеет вид уравнения для двухуровневой системы.

Таким образом, учет остальных уровней сводится к изменению энергии возбуждения и перенормировке дипольного момента перехода и матрицы резонансного взаимодействия, причем величина перенормировки зависит от направления волнового вектора.

Вычисление моментов полос поглощения

Решение уравнения (10) зависит от многих факторов: данных о дисперсионном взаимодействии между молекулами, о распределении молекул по ориентации, корреляционных функций и т. д. Более общие результаты можно получить методом моментов, которые определяются по формулам

$$M_{\alpha}^{\alpha} = 4\pi T_{\alpha}^{\alpha}, \quad (14)$$

$$M_r^{\alpha} = \frac{T_r^{\alpha}}{T_{\alpha}^{\alpha}}, \quad (15)$$

$$T_r^{\alpha\alpha} = \int \text{Im } \chi_{\alpha\alpha}^{\perp}(\omega, \mathbf{Q}) \omega^2 d\omega, \quad \alpha = x, y, \quad (16)$$

где интегрирование проводится по области полосы поглощения, а система координат выбрана таким образом, что ось Oz совпадает с направлением волнового вектора \mathbf{Q} , ось Ox перпендикулярна директору \mathbf{N} (рис. 1).

Как известно, в одноосном жидком кристалле могут распространяться две волны. В обыкновенной волне вектор электрического поля направлен вдоль оси Ox и моменты поглощения M_r^x не зависят от направления \mathbf{Q} . В необыкновенной волне вектор электрического поля перпендикулярен оси Ox и моменты поглощения M_r^y зависят от направления распространения волны.

Для вычисления моментов рассмотрим последовательность функций $\Omega_{n,r}^{\beta}$,

$$\Omega_{n,r}^{\beta} = \int \text{Im } G_{ni}^{\beta}(\omega, \mathbf{Q}) \omega^2 d\omega, \quad (17)$$

где интегрирование проводится по области полосы поглощения.

Поскольку в этой области $G_{ni}^{\beta}(\omega, \mathbf{Q})$ совпадает с функцией Грина, для двухуровневой системы из соотношения Лемана—Челена следует выражение для $\Omega_{n,0}^{\beta}$

$$\Omega_{n,0}^{\beta} = -\frac{1}{\hbar} d_n^{\beta}. \quad (18)$$

Умножая уравнение (10) на ω^r и интегрируя по ω , получаем рекуррентную формулу

$$\hbar \Omega_{n,r+1}^{\beta} = \tilde{\varepsilon}_n \Omega_{n,r}^{\beta} + \sum_{m \neq n} d_{ni}^{\gamma} \tilde{\varphi}_{nm}^{\gamma\xi} d_{mi}^{\xi} \Omega_{m,r}^{\beta}. \quad (19)$$

Из формул (6), (16) и (17) следует выражение для $T_r^{\alpha\beta}$

$$T_r^{\alpha\beta} = -\frac{1}{v} \langle \bar{d}_n^{\alpha} Q_n^{\beta} \rangle_R. \quad (20)$$

С помощью полученных формул в принципе можно определить все моменты поглощения. Однако, поскольку корреляционные функции в жидком кристалле неизвестны, в выражениях для эффективного дипольного момента перехода и матрицы резонансного взаимодействия члены, связанные со вкладом далеких уровней, заменены своими средними значениями

$$\bar{d}_n^{\alpha} = d_{ni}^{\gamma} [\delta_{\gamma\alpha} - \Phi_{\gamma\xi}(\mathbf{Q}) \chi_{\xi\alpha}^{\perp 0}], \quad (21)$$

$$\Phi_{\gamma\xi}(\mathbf{Q}) = v \left\langle \sum_m \bar{\varphi}_{nm}^{\gamma\xi} \right\rangle_R = [\delta_{\gamma\nu} - \Phi_{\gamma\mu}(\mathbf{Q}) \chi_{\mu\nu}^{\perp 0}] \Phi_{\nu\xi}(\mathbf{Q}), \quad (22)$$

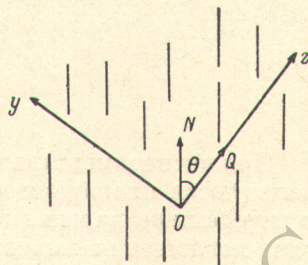


Рис. 1. Ориентация координатных осей, волнового вектора Q и директора N .

где

$$\Phi_{\gamma\xi}(\mathbf{Q}) = v \left\langle \sum_m \bar{\varphi}_{nm}^{\gamma\xi}(\mathbf{Q}) \right\rangle_R = 4\pi \left(\frac{Q_{\gamma} Q_{\xi}}{Q^2} - L_{\gamma\xi} \right), \quad (23)$$

$L_{\gamma\xi}$ — компонента тензора Лорентца.

Тогда, выражая $\chi_{\alpha\beta}^{\perp 0}$ через диагональные компоненты ϵ_{\parallel}^0 и ϵ_{\perp}^0 нерезонансной части тензора диэлектрической проницаемости, получаем выражение для нулевых моментов

$$M_0^x = M_0^y = \frac{4\pi}{\hbar v} D_{\perp} [1 + L_{\perp} (\epsilon_{\perp}^0 - 1)]^2, \quad (24)$$

$$M_0^z = \frac{M_0^+ (\epsilon_{\parallel}^0)^2 \cos^2 \theta + M_0^0 (\epsilon_{\perp}^0)^2 \sin^2 \theta}{(\epsilon_{\parallel}^0 \cos^2 \theta + \epsilon_{\perp}^0 \sin^2 \theta)}, \quad (25)$$

где

$$M_0^{\pm} = \frac{4\pi}{\hbar v} D_{\parallel} [1 + L_{\parallel} (\epsilon_{\parallel}^0 - 1)]^2, \quad (26)$$

θ — угол между волновым вектором и директором; D_{\parallel} и D_{\perp} — соответственно средние квадраты параллельной и перпендикулярной директору проекции дипольного момента, зависящие от параметра порядка S и угла ψ между дипольным моментом и длинной осью молекулы

$$\left. \begin{aligned} D_{\parallel} &= \frac{d_{\pm}^2}{3} [(2S + 1) \cos^2 \psi + (1 - S) \sin^2 \psi], \\ D_{\perp} &= \frac{d_{\pm}^2}{3} \left[(1 - S) \cos^2 \psi + \left(1 + \frac{S}{2}\right) \sin^2 \psi \right]. \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Аналогичным способом вычисляются первые моменты поглощения. В пренебрежении корреляциями тензор $T_1^{\alpha\beta}$ имеет вид

$$T_1^{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar^2 v} \left\{ \langle \epsilon_n^{\alpha} \bar{d}_n^{\alpha} \bar{d}_n^{\beta} \rangle_R + \frac{1}{v} \langle \bar{d}_n^{\alpha} d_{ni}^{\beta} \rangle [\Phi_{\gamma\xi}(\mathbf{Q}) - F_{\gamma\xi}] \langle d_{m\alpha}^{\xi} \bar{d}_m^{\beta} \rangle_R \right\}, \quad (28)$$

где

$$F_{\gamma\xi} = v \langle \bar{\varphi}_{nm}^{\gamma\xi} \rangle_R \text{ не зависит от } \mathbf{Q}. \quad (29)$$

Из формулы (28) легко получить выражения для первых моментов

$$M_1^x = M_1^y = \frac{1}{\hbar} \left\{ \epsilon_{\perp} - \frac{4\pi}{v} D_{\perp} L_{\perp} [1 + L_{\perp} (\epsilon_{\perp}^0 - 1)] \right\}, \quad (30)$$

$$M_1^z = \frac{M_{\perp}^+ M_0^+ (\epsilon_{\parallel}^0)^2 \cos^2 \theta + M_{\perp}^0 M_0^0 (\epsilon_{\perp}^0)^2 \sin^2 \theta}{M_0^+ (\epsilon_{\parallel}^0)^2 \cos^2 \theta + M_0^0 (\epsilon_{\perp}^0)^2 \sin^2 \theta} +$$

$$+ \frac{(\varepsilon_{\parallel}^0 M_0^{\parallel} - \varepsilon_0 M_0^{\perp})^2 \cos^2 \Theta \sin^2 \Theta}{[M_0^{\perp} (\varepsilon_{\parallel}^0)^2 \cos^2 \Theta + M_0^{\parallel} (\varepsilon_{\perp}^0) \sin^2 \Theta] (\varepsilon_0 \cos^2 \Theta + \varepsilon_0 \sin^2 \Theta)}, \quad (31)$$

где

$$M_1^{\parallel} = \frac{1}{\hbar} \left\{ \varepsilon_{\parallel} - \frac{4\pi}{v} D_{\parallel} L_{\parallel} [1 + L_{\parallel} (\varepsilon_{\parallel}^0 - 1)] \right\}, \quad (32)$$

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{W_{\perp}}{D_{\perp}} - \frac{1}{v} F_{\perp} D_{\perp}, \quad (33)$$

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{W_{\parallel}}{D_{\parallel}} - \frac{1}{v} F_{\parallel} D_{\parallel}, \quad (34)$$

$$W_{\alpha\beta} = \langle \tilde{\varepsilon}_n a_{ni}^{\alpha} a_{ni}^{\beta} \rangle_R. \quad (35)$$

Обсуждение

При экспериментальных исследованиях оптических свойств обычно используются планарная или гомеотронная ориентации жидкого кристалла и нормальное падение электромагнитной волны. В этих случаях моментами поглощения являются M_+^{\parallel} и M_+^{\perp} соответственно для параллельной и перпендикулярной директору ориентации вектора напряженности электрического поля. Для нулевых моментов, определяющих интегральные интенсивности поглощения, соответствующие формулы (24) и (26) уже были получены методом локального поля [2], однако используемый в данной работе метод позволяет качественно учесть корреляции, которые, сохраняя вид формулы (24) и (26), нарушают условие равенства единице следа тензора Лорентца.

В выражениях для первых моментов, определяющих центры тяжести полос поглощения [формулы (30) и (32)], различные члены имеют разную физическую природу. Первое слагаемое (ε_{\perp} или ε_{\parallel}) представляет собой энергию возбуждения с учетом смещения, обусловленного различием дисперсионного взаимодействия в возбужденном и основном состоянии молекулы. Различие между ε_{\perp} и ε_{\parallel} вызвано тем, что дисперсионное взаимодействие зависит от угла между длинной осью молекулы и директором, в то же время при поглощении света в разных компонентах спектра главный вклад дают молекулы с разной ориентацией. Это явление было рассмотрено и наблюдалось Долгановым [3] для примеси нафтацена в нематическом жидком кристалле 4-метоксипбензилиден-4-бутиланилина. По порядку величины различие между ε_{\perp} и ε_{\parallel} составляет сотни обратных сантиметров.

Второе слагаемое связано с диполь-дипольным резонансным взаимодействием. Его относительный вклад при $D_{\parallel} > D_{\perp}$ сильно зависит от анизотропии тензора Лорентца. Для изотропного тензора это слагаемое приводит к большему длинноволновому сдвигу центра тяжести полосы поглощения для необыкновенной волны, чем для обыкновенной, а в случае сильно анизотропного тензора Лорентца имеет место обратная ситуация. При $D_{\perp} > D_{\parallel}$ длинноволновое смещение центра тяжести полосы поглощения для обыкновенной волны будет больше. Величина смещения зависит от силы осциллятора перехода и составляет десятки—сотни обратных сантиметров.

При произвольном направлении распространения света моменты поглощения необыкновенной волны зависят от угла θ между волновым вектором Q и директором N . Для нулевого момента эта зависимость (25) легко объяснима: при изменении направления распространения меняется угол между вектором напряженности электрического поля и директором, меняется энергия взаимодействия электромагнитной волны с жидким кристаллом и, следовательно, интегральное поглощение.

Зависимость первого момента от направления распространения света сложнее (31). Изменение первого слагаемого имеет ту же причину, что и изменение нулевого момента. Появление второго слагаемого обусловлено дальнедействующим характером резонансного взаимодействия и приводит

к коротковолновому сдвигу центра тяжести. Этот сдвиг имеет ту же природу, что и неаналитичность закона дисперсии для экситонов в молекулярных кристаллах [1].

На рис. 2 представлена зависимость первого момента от угла θ между волновым вектором и директором. Нижние кривые соответствуют отсутствию резонансного взаимодействия. Видно, что появление резонансного взаимодействия качественно изменяет кривую (при $M_1^{\parallel} > M_1^{\perp}$ появляется немонотонная зависимость от угла). Величина взаимодействия зависит от параметра порядка и равна нулю в изотропной фазе.

Таким образом, в данной работе получены формулы, связывающие нулевой и первый моменты полосы поглощения с тензором локального поля и парамет-

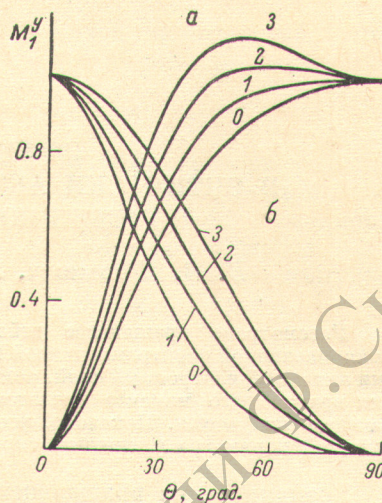


Рис. 2. Зависимость первого момента необыкновенной волны M_{y1} от угла θ между волновым вектором Q и директором N при $\epsilon_{\parallel}^0 = \epsilon_{\perp}^0$, $M_0^{\parallel}/M_0^{\perp} = 4$.

$a - M_1^{\parallel} = 1, M_1^{\perp} = 0$; $b - M_1^{\parallel} = 0, M_1^{\perp} = 1$. Цифры у кривых указывают значения величины $A = (M_0^{\parallel} - M_0^{\perp})^2 / M_0^{\perp} \epsilon_{\parallel}^0$.

ром порядка жидкого кристалла. Обнаружено, что центр тяжести полосы поглощения зависит от направления распространения электромагнитной волны по отношению к директору.

Рассматриваемые явления могут быть измерены экспериментально, например, в нематическом жидком кристалле, ориентация директора в котором измеряется под действием электрического или магнитного поля. Величины ϵ_{\parallel}^0 и ϵ_{\perp}^0 могут быть определены из данных о диэлектрической проницаемости вне полосы поглощения, d_{ij}^2 — по данным об интегральном поглощении в изотропной фазе. Поэтому измерение четырех величин M_0^{\parallel} , M_0^{\perp} , M_1^{\parallel} и M_1^{\perp} в пренебрежении корреляциями позволяет определить четыре параметра \mathcal{E}_{\perp} , \mathcal{E}_{\parallel} , S и L_{\parallel} (напомним, что $L_{\parallel} + 2L_{\perp} = 1$). Таким образом, можно найти важные параметры жидкого кристалла: изменение дисперсионного взаимодействия при переходе молекулы в возбужденное состояние, параметр порядка и тензор Лорентца.

Литература

- [1] А. С. Давыдов. Физика твердого тела. «Наука», М., 1976; В. М. Агранович. Теория экситонов. «Наука», М., 1968.
- [2] Л. М. Блинов. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. «Наука», М., 1978.
- [3] В. К. Долганов. ФТТ, 19, 3269, 1977.

Поступило в Редакцию 3 мая 1979 г.