

МЕТОД ОПТИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ГЕНЕРАЦИИ
ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ХИРАЛЬНЫХ СТРУКТУР
В ФОТОАКТИВНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ

Д. Д. ДАРМОРОЗ*, А. О. ПИВЕНЬ, Т. ОРЛОВА

*Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия,
* darmoroz@infochemistry.ru*

Аннотация. Проанализированы метод создания оптической схемы и принцип использования фотоактивных образцов хиральных нематических жидких кристаллов для оптической молекулярной генерации локализованных хиральных структур. Показано, что в зависимости от мощности лазерного УФ-пучка возможно существование двух различных статичных локализованных хиральных структур размером порядка 25 и 10 мкм. Показаны процессы реконфигурации локализованных хиральных жидкокристаллических структур друг в друга и в полностью фрустрированное состояние пленки хирального нематического жидкого кристалла. Эти локализованные структуры могут применяться в качестве миниатюризированных перестраиваемых оптических элементов для фокусировки и структурирования проходящих световых пучков.

Ключевые слова: нематический жидкий кристалл, светопоглощающая хиральная молекулярная добавка, оптическая схема, статичная локализованная хиральная структура, перестройка поля директора

Благодарности: авторы благодарят Prof. Etienne Brasselet (University of Bordeaux, France), Dr. Supitchaya Iamsaard, Dr. Federico Lancía и Prof. Nathalie Katsonis (Stratingh Institute for Chemistry, University of Groningen, The Netherlands) за приготовление смесей фотоактивных хиральных нематических жидких кристаллов и предоставленные жидкокристаллические образцы.

Ссылка для цитирования: Дармороз Д. Д., Пивень А. О., Орлова Т. Метод оптической молекулярной генерации локализованных хиральных структур в фотоактивных жидкокристаллических пленках // Изв. вузов. Приборостроение. 2023. Т. 66, № 4. С. 306—312. DOI: 10.17586/0021-3454-2023-66-4-306-312.

METHOD FOR OPTICAL MOLECULAR GENERATION
OF LOCALIZED CHIRAL STRUCTURES IN PHOTOACTIVE LIQUID CRYSTAL FILMS

D. D. Darmoroz*, A. O. Piven, T. Orlova

*ITMO University, St. Petersburg, Russia
darmoroz@infochemistry.ru*

Abstract. A method for creating an optical scheme and the principle of using photoactive samples of chiral nematic liquid crystals for optical molecular generation of localized chiral structures are considered. It is shown that the existence of two different static localized chiral structures with sizes of about 25 and 10 μm is possible, depending on the power of the UV laser beam. The processes of reconfiguration of localized chiral liquid crystal structures into each other and into a completely frustrated state of a chiral nematic liquid crystal film are described. These localized structures can be used as miniaturized tunable optical elements for focusing and structuring transmitted light beams.

Keywords: nematic liquid crystal, light-absorbing chiral molecular additive, optical scheme, static localized chiral structure, director field restructuring

Acknowledgments: The authors thank Prof. Etienne Brasselet (University of Bordeaux, France), Dr. Supitchaya Iamsaard, Dr. Federico Lancia and Prof. Nathalie Katsonis (Stratingh Institute for Chemistry, University of Groningen, The Netherlands) for preparation of photoactive chiral nematic liquid crystal mixtures and provided liquid crystal samples.

For citation: Darmoroz D. D., Piven A. O., Orlova T. Method for optical molecular generation of localized chiral structures in photoactive liquid crystal films. *Journal of Instrument Engineering*. 2023. Vol. 66, N 4. P. 306—312 (in Russian). DOI: 10.17586/0021-3454-2023-66-4-306-312.

Введение. Локализованные хиральные жидкокристаллические (ЖК) структуры успешно зарекомендовали себя в качестве одиночных микроразмерных оптических элементов [1—3], составных элементов дифракционной оптики [4] и транспортных микромашин [5—7]. Первые методы генерации таких структур (также известных как „холестерические сферулиты“) были основаны на кратковременном приложении переменного электрического поля к фрустрированным пленкам хиральных нематических жидких кристаллов [8, 9]. Эти методы позволяли формировать целые ансамбли сферулитов в ЖК-образце, но не обеспечивали индивидуальный контроль их местоположения. Только с развитием методов оптической генерации стало возможным управлять как положением хиральных микроструктур в ЖК-пленке, так и их супрамолекулярной архитектурой [4, 10]. Однако метод оптически индуцированной локальной переориентации молекул в объеме жидкого кристалла требует достаточно большой мощности падающего лазерного пучка вплоть до сотен милливатт для генерации одной локализованной структуры [11, 12]. Это делает практически невозможным массовое изготовление композитных оптических элементов, состоящих из набора локализованных ЖК-структур: параллельная генерация потребовала бы мощностей лазерного пучка порядка нескольких ватт и выше, а последовательная занимала бы слишком много времени.

Модифицированный метод оптической молекулярной генерации позволяет, во-первых, создавать локализованные структуры в фотоактивных хиральных нематиках при мощности падающего светового пучка всего в десятки и даже единицы нановатт, и, во-вторых, обеспечивает генерацию не только статичных, но и динамических хиральных микроструктур [13, 14].

В настоящей работе проанализирован метод создания оптической схемы на основе УФ-лазера для оптической молекулярной генерации локализованных хиральных ЖК-структур и продемонстрирована зависимость различных типов микроструктур от мощности светового пучка.

Подготовка ЖК-образцов и создание оптической схемы. Метод оптической молекулярной генерации основан на использовании тонких пленок фрустрированных фотоактивных хиральных нематиков как матрицы, в которой будут создаваться локализованные хиральные структуры. Фотоактивный хиральный нематический жидкий кристалл создается допированием нематической матрицы светопоглощающей хиральной молекулярной добавкой. Благодаря закручивающей способности хиральной примеси молекулы жидкого кристалла формируют супрамолекулярную геликоидальную структуру с шагом спирали p_1 (рис. 1), т.е. хиральную нематическую (холестерическую) ЖК-фазу. При освещении хирального нематика в полосе поглощения молекулярной добавки происходит ее фотоизомеризация с перестройкой молекулярной структуры, и, как следствие, изменением закручивающей способности. В результате шаг супрамолекулярной спирали изменяется от p_1 к p_2 . В этом заключается принцип управления шагом спирали хирального нематика с помощью молекулярных фотопереключателей [15].

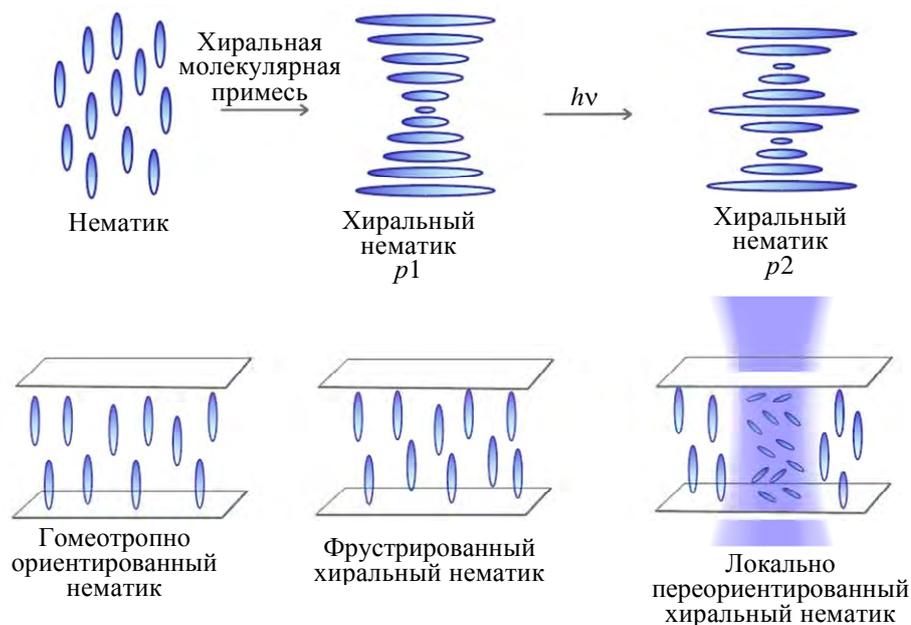


Рис. 1

В том случае, когда нематический кристалл заправляется в ЖК-ячейку с гомеотропными граничными условиями, все его молекулы выстраиваются перпендикулярно подложкам образца (рис. 1). Если вместо нематического кристалла в такую ячейку заправляется хиральный нематик, в общем случае в образце наблюдается так называемая текстура „отпечатков пальцев“ [16]. Однако при определенном соотношении толщины образца и шага спирали хирального нематика (определяемого упругими константами жидкого кристалла; в большинстве случаев это соотношение ~ 1), геликоидальная супрамолекулярная структура оказывается подавленной, т.е. находится в раскрученном (фрустрированном) состоянии. Если шаг спирали уменьшается, например, при освещении фотоактивного жидкого кристалла, супрамолекулярная структура снова становится хиральной. При локальном освещении пленки фрустрированного хирального нематика в ней таким способом можно сформировать локализованные хиральные структуры.

В настоящей работе использовались светууправляемые образцы хирального нематика, основанные на нематическом кристалле E7 (Merck), допированном фотоактивными молекулярными моторами. Такие образцы с начальным шагом холестерической спирали $p_1 = +16$ мкм и светоиндуцированным $p_2 = -1,7$ мкм успешно зарекомендовали себя при генерации локализованных хиральных структур [13, 14]. Фотоизомеризация молекулярных моторов индуцируется светом в ближнем УФ-диапазоне, поскольку использованные молекулярные моторы имеют максимум поглощения в области 365 нм [13].

В оптической установке для генерации локализованных хиральных структур контролируются такие параметры записывающего светового пучка, как интенсивность и диаметр пятна на образце, а также отсутствие общей засветки ЖК-образца в синем и УФ-диапазоне.

Для контроля мощности записывающего УФ-пучка используется следующая последовательность оптических элементов (рис. 2). Полуволновая пластина $\lambda/2$ поворачивает плоскость поляризации лазерного светового пучка ($\lambda = 375$ нм), далее призма Волластона WP делит линейный поляризованный свет с произвольным направлением оси поляризации на два ортогонально поляризованных выходных пучка. Эта комбинация элементов позволяет варьировать соотношение мощностей двух пучков после призмы Волластона и, в случае необходимости, использовать второй световой пучок для создания дополнительных условий генерации структур. В рассматриваемой схеме второй пучок был перекрыт. Установленный после призмы нейтральный оптический фильтр NDF дополнительно уменьшает мощность записывающего

УФ-пучка. Поглощающий нейтральный фильтр использовался во избежание обратного рассеяния УФ-света от передней грани.

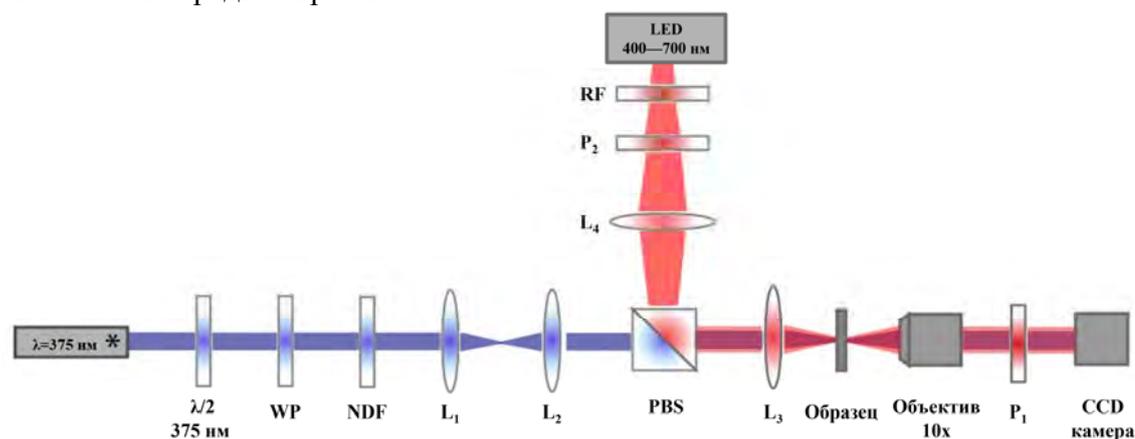


Рис. 2

Светоуправляемые образцы хирального нематика с примесью молекулярных моторов крайне чувствительны к освещению ультрафиолетом: всего 10—50 нВт мощности лазерного УФ-пучка достаточно для формирования локализованных хиральных структур [13, 14]. Поэтому для проведения измерений оптическая установка размещается в темной комнате, а мощность светового пучка, падающего на образец, контролируется с помощью прецизионного фотодиодного датчика мощности. Современные датчики позволяют регистрировать мощность световых пучков начиная с 500 пВт.

Диаметр светового УФ-пятна контролируется при помощи телескопа из линз L_1 и L_2 и линзы L_3 , фокусирующей свет на образце. Как правило, образец ставится в фокус или близко к фокусу линзы L_3 . Для подбора комбинации линз производится расчет исходя из диаметра светового пучка на выходе лазера и требуемого размера пятна на образце, который выбирается равным толщине ЖК-ячейки (в нашем случае 10 мкм) [11]. Как правило, в результате подбора линз диаметр УФ-пучка в фокусе L_3 оказывается порядка 8,5—9,5 мкм, и поэтому ЖК-образец устанавливается за фокусом.

Поскольку основной изомер и фотоизомер молекулярного мотора поглощают вплоть до 500—530 нм [13], для визуализации оптической текстуры ЖК-образца после источника белого света (LED) устанавливается красный фильтр RF с широкой полосой пропускания начиная от 570—600 нм. Поляризатор P_2 формирует линейно поляризованный широкий световой пучок, а линза L_4 коллимирует его. Поляризационный кубик PBS сводит вместе записывающий УФ-пучок и пучок подсветки образца, а также дополнительно уменьшает мощность УФ-света.

Длиннофокусный объектив с 10-кратным увеличением позволяет в режиме реального времени отслеживать УФ-индуцированную переориентацию хирального нематика, проецируя изображение образца на CCD-камеру. Перед камерой устанавливается поляризатор P_1 для наблюдения кристалла в условиях скрещенных поляризаторов. В отсутствие ЖК-образца камера должна регистрировать темное изображение с минимумом интенсивности пикселей (как правило, 10—20 из 256 уровней интенсивности 8-битной камеры).

Важной задачей является позиционирование ЖК-образца относительно фокуса линзы L_3 . Для этого образец, установленный на микрометрической подвижке, смещают вдоль оптической оси и регистрируют время переориентации хирального нематика, соответствующее появлению светлой области в поле зрения камеры. Минимальное время переориентации означает, что пленка хирального жидкого кристалла находится в фокусе линзы L_3 . После этого рассчитывается расстояние z от положения фокуса до положения, при котором диаметр пучка равен 10 мкм, и образец отодвигается от фокуса на рассчитанное расстояние.

Результаты эксперимента. Целью эксперимента было определение мощности лазерного УФ-пучка, который обеспечивает существование статичных локализованных структур LS_1 и LS_2 . Начальным этапом эксперимента являлось создание динамической локализованной структуры [14]. Затем мощность записывающего пучка каждые 15 минут уменьшалась на 1 нВт. Время ожидания 15 минут соответствует времени достижения локализованными хиральными структурами равновесного состояния. При уменьшении мощности записывающего пучка до 11 нВт наблюдалось формирование статичной локализованной структуры LS_2 . С дальнейшим снижением мощности размеры структуры уменьшались, и при достижении порога 7 нВт наблюдалось превращение статичной структуры LS_2 в статичную структуру LS_1 . При достижении мощности записывающего пучка 5 нВт статичная локализованная структура LS_1 релаксировала (прекращала свое существование) и хиральный нематический жидкий кристалл переходил во фрустрированное состояние, внешний вид которого не отличался от обычного гомеотропно ориентированного образца.

Вид структур LS_1 и LS_2 в скрещенных поляризаторах представлен на рис. 3 вместе с зависимостью диаметра структуры от мощности светового пучка (шкала — 10 мкм). Небольшой излом кривой соответствует переходу из LS_2 в LS_1 , а резкое снижение до нуля, очевидно, соответствует исчезновению структуры LS_1 . Таким образом, был определен диапазон существования статичной структуры LS_1 от 6 до 7 нВт. Диапазон существования статичной структуры LS_2 составил от 8 до 11 нВт.

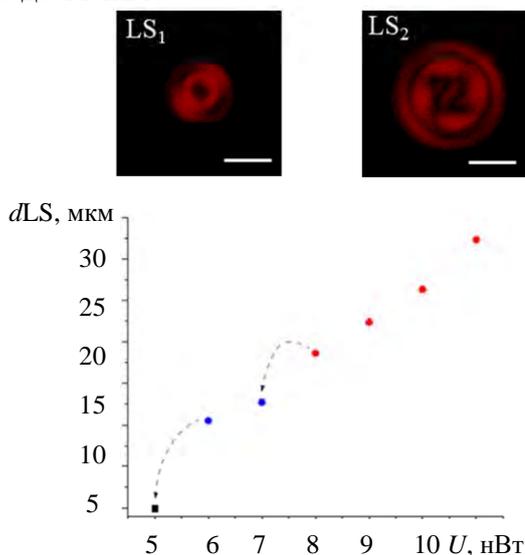


Рис. 3

Трансформации структуры LS_2 в LS_1 при мощности светового пучка 7 нВт и структуры LS_1 во фрустрированное состояние жидкого кристалла при 5 нВт показаны на рис. 4 (шкала — 10 мкм).

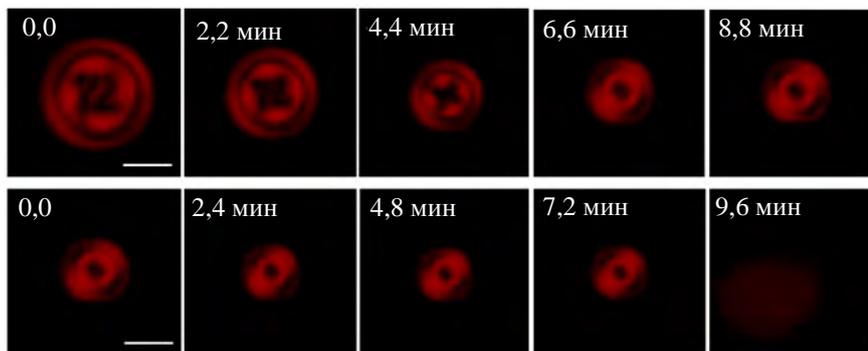


Рис. 4

При первом переходе внешний вид локализованной структуры заметно изменяется, что может свидетельствовать о существенной реконфигурации поля ЖК-директора. При втором переходе внешний вид структуры остается приблизительно постоянным вплоть до ее исчезновения, что означает сохранение трехмерной структуры поля ЖК-директора вплоть до момента фрустрации супрамолекулярной спирали.

Заключение. В настоящей работе рассмотрены принципы подготовки ЖК-образцов фотоактивных хиральных нематиков и методика создания оптической схемы для генерации статичных локализованных хиральных структур размером 10—30 мкм. Определены два диапазона мощности светового УФ-пучка, поддерживающих существование двух различных типов хиральных структур. Также в работе показаны процессы трансформации локализованных хиральных ЖК-структур друг в друга и в полностью фрустрированное состояние пленки хирального нематического жидкого кристалла. Эти локализованные структуры могут применяться в качестве миниатюризованных перестраиваемых оптических элементов для фокусировки и структурирования проходящих световых пучков [2, 3, 17].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hamdi R. et al.* Liquid crystal bubbles forming a tunable micro-lenses array // *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 110, N 7.
2. *Yang B., Brasselet E.* Arbitrary vortex arrays realized from optical winding of frustrated chiral liquid crystals // *J. Opt. (United Kingdom)*. 2013. Vol. 15, N 4. P. 1—5.
3. *Hess A. J. et al.* Control of Light by Topological Solitons in Soft Chiral Birefringent Media // *Phys. Rev. X*. 2020. Vol. 10, N 3. P. 32—40.
4. *Ackerman P. J., Qi Z., Smalyukh I. I.* Optical generation of crystalline, quasicrystalline, and arbitrary arrays of torons in confined cholesteric liquid crystals for patterning of optical vortices in laser beams // *Phys. Rev. E – Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* 2012. Vol. 86, N 2. P. 1—14.
5. *Ackerman P. J. et al.* Plasmon-Exciton Interactions Probed Using Spatial Coentrapment of Nanoparticles by Topological Singularities // *ACS Nano*. 2015. Vol. 9, N 12. P. 12392—12400.
6. *Evans J. S. et al.* Optical generation, templating, and polymerization of three-dimensional arrays of liquid-crystal defects decorated by plasmonic nanoparticles // *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* 2013. Vol. 87, N 3. P. 1—14.
7. *Sohn H. R. O. et al.* Dynamics of topological solitons, knotted streamlines, and transport of cargo in liquid crystals // *Phys. Rev. E. American Physical Society*. 2018. Vol. 97, N 5.
8. *Haas W. E. L., Adams J. E.* Electrically variable diffraction in spherulitic liquid crystals // *Appl. Phys. Lett.* 1974. Vol. 25, N 5. P. 263—264.
9. *Kawachi M., Kogure O., Kato Y.* Bubble domain texture of a liquid crystal // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1974. Vol. 13. P. 1457. DOI:10.1143/jjap.13.1457.
10. *Ackerman P. J., Smalyukh I. I.* Diversity of knot solitons in liquid crystals manifested by linking of preimages in torons and hopfions // *Phys. Rev. X*. 2017. Vol. 7, N 1. P. 1—27.
11. *Smalyukh I. I. et al.* Three-dimensional structure and multistable optical switching of triple-twisted particle-like excitations in anisotropic fluids // *Nat. Mater. Nature Publishing Group*. 2010. Vol. 9, N 2. P. 139—145.
12. *Loussert C., Brasselet E.* Multiple chiral topological states in liquid crystals from unstructured light beams // *Appl. Phys. Lett.* 2014. Vol. 104, N 5.
13. *Loussert C. et al.* Subnanowatt Opto-Molecular Generation of Localized Defects in Chiral Liquid Crystals To cite this version // *Advanced Material*. 2014. Vol. 26. P. 4242—4246.
14. *Orlova T. et al.* Revolving supramolecular chiral structures powered by light in nanomotor-doped liquid crystals // *Nat. Nanotechnol. Springer US*. 2018. Vol. 13, N 4. P. 304—308.
15. *Kim Y., Tamaoki T.* Photoresponsive Chiral Dopants: Light-Driven Helicity Manipulation in Cholesteric Liquid Crystals for Optical and Mechanical Functions // *ChemPhotoChem*. 2019. Vol. 3. P. 284—303.

16. Dierking I. Textures of Liquid Crystals. John Wiley & Sons, 2003. 233 p.
17. Papič M. et al. Topological liquid crystal superstructures as structured light lasers // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2021. Vol. 118, N 49. DOI:10.1073/pnas.2110839118.

Сведения об авторах

- Дарина Дмитриевна Дармороз** — аспирант; Университет ИТМО, факультет наук о жизни;
E-mail: darmoroz@infochemistry.ru
- Анастасия Олеговна Пивень** — магистрант; Университет ИТМО, факультет наук о жизни;
E-mail: piven@infochemistry.ru
- Татьяна Орлова** — канд. физ.-мат. наук; Университет ИТМО, факультет наук о жизни;
вед. научный сотрудник НОЦ инфохимии; E-mail: torlova@itmo.ru

Поступила в редакцию 31.10.22; одобрена после рецензирования 30.11.22; принята к публикации 28.02.23.

REFERENCES

- Hamdi R. et al. *J. Appl. Phys.*, 2011, no. 7(110).
- Yang B., Brasselet E. *J. Opt. (United Kingdom)*, 2013, no. 4(15), pp. 1–5.
- Hess A.J. et al. *Phys. Rev. X*, 2020, no. 3(10), pp. 32–40.
- Ackerman P.J., Qi Z., Smalyukh I.I. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2012, no. 2(86), pp. 1–14.
- Ackerman P.J. et al. *ACS Nano*, 2015, no. 12(9), pp. 12392–12400.
- Evans J.S. et al. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2013, no. 3(87), pp. 1–14.
- Sohn H.R.O. et al. *Phys. Rev. E. American Physical Society*, 2018, no. 5(97).
- Haas W.E.L., Adams J.E. *Appl. Phys. Lett.*, 1974, no. 5(25), pp. 263–264.
- Kawachi M., Kogure O., Kato Y. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1974, vol. 13, pp. 1457, DOI:10.1143/jjap.13.1457.
- Ackerman P.J., Smalyukh I.I. *Phys. Rev. X*, 2017, no. 1(7), pp. 1–27.
- Smalyukh I.I. et al. *Nat. Mater. Nature Publishing Group*, 2010, no. 2(9), pp. 139–145.
- Loussert C., Brasselet E. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, no. 5(104).
- Loussert C. et al. *Advanced Material*, 2014, vol. 26, pp. 4242–4246.
- Orlova T. et al. *Nat. Nanotechnol.*, Springer US, 2018, no. 4(13), pp. 304–308.
- Kim Y., Tamaoki T. *ChemPhotoChem.*, 2019, vol. 3, pp. 284–303.
- Dierking I. *Textures of Liquid Crystals*, John Wiley & Sons, 2003.
- Papič M. et al. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2021, no. 49(118), DOI:10.1073/pnas.2110839118.

Data on authors

- Darina D. Darmoroz** — Post-Graduate Student; ITMO University, Faculty of Life Sciences;
E-mail: darmoroz@infochemistry.ru
- Anastasiia O. Piven** — Master Student; ITMO University, Faculty of Life Sciences;
E-mail: piven@infochemistry.ru
- Tatiana Orlova** — PhD; ITMO University, Faculty of Life Sciences; Infochemistry Scientific Center,
Leading Researcher; E-mail: torlova@itmo.ru

Received 31.10.22; approved after reviewing 30.11.22; accepted for publication 28.02.23.