

3. Получение гидроокисей тетраалкиламмония электрохимическим методом, www.ximicat.com/ebook.php?file=li.djvu&page=38.
4. Вольфсон, А.И. Крохов В.В. Получение гидрата окиси тетраметиламмония из тетраметиламмония иодистого на анионите // ЖПХ, 1961, XXXIV, С.223-237.
5. Крешков, А.П. Саюшкина Е.Н. Дроздов В.А. Получение раствора гидроокиси тетраметиламмония методом ионного обмена // Журнал прикладной химии, 1964, 37, 9-10, С.1894-1897.
6. Теория систем. Математические методы моделирование. Сборник. М.: Мир; 1989.
7. Батулин Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. Л.: Химия, 1971.

ION-EXCHANGE PROCESSES TO OBTAIN HIGH PURE SOLUTIONS OF TETRAALKYLAMMONIUM HYDROOXIDES AND THEIR MODELLING

E. Krysin, A. Konovalov, M. Ryabtseva

*Institute for Chemically Pure Reagents
3, Bogorodsky Val, Moscow, 107076, Russia*

Abstract. Making solutions of tetramethylammonium hydroxide (ТМАН) and tetra-n-butylammonium hydroxide on the ion-exchange resin is discussed. Optimizing the ratio of the used resins number and the degree of conversion of initial concentration of Hal-tetraalkylammonium to obtain high purity target hydroxides solutions is considered.

Keywords: ion-exchange pitch, solutions of hydroxides

УДК 533

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОРИЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЯ В ФОТООРИЕНТИРУЮЩЕМ СЛОЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УГЛА ПАДЕНИЯ ПОЛЯРИЗОВАННОГО ПУЧКА

Н.Н.Барабанова*, В.В.Беляев*, Д.Л.Богданов*,
А.Л. Бугримов*, А.К.Дадиванян*, В.Г.Чигринов**

**Московский государственный областной университет (МГОУ)
105005, Москва, ул. Радио, 10а*

***Гонконгский университет науки и технологии, Гонконг, Китай*

Аннотация. Предложен механизм ориентации красителей лазерным излучением, основанный на учете анизотропии оптической поляризуемости молекул. Найдена зависимость энергии кластера молекул красителя от анизотропии оптической поляризуемости молекул, параметра порядка и числа молекул в кластере. Построена функция распределения кластера по углам.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, фотоориентация, лазерное излучение, функция распределение, кластер

Одним из наиболее эффективных методов ориентирования жидких кристаллов и красителей является метод их ориентации лазерным излучением [1-6]. Теория этого яв-

ления, основанная на решении уравнения диффузии [7], позволила получить зависимость параметра порядка от времени. Однако зависимость распределения молекул по углам как функция угла падения светового пучка не была рассмотрена.

Цель настоящей работы – найти связь распределения по углам директора кластера жидкого кристалла и красителя при их ориентации лазерным излучением со свойствами ЖК и красителей и углом падения волнового вектора лазера (под кластером будем понимать группу молекул, ориентирующихся под действием световой волны).

Энергия взаимодействия электрического поля с молекулой определяется соотношением:

$$U = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \alpha_{ij} E_i E_j,$$

$i, j = x, y, z$; α_{ij} – компоненты тензора поляризуемости молекулы; E_i, E_j – компоненты вектора электрического поля в той же системе координат.

Пусть луч света с волновым вектором \mathbf{k} падает под углом γ к нормали \mathbf{n} к поверхности. \mathbf{n}' направлена по оси z лабораторной системы координат x, y, z . yOz – плоскость поляризации излучения (рис. 1).

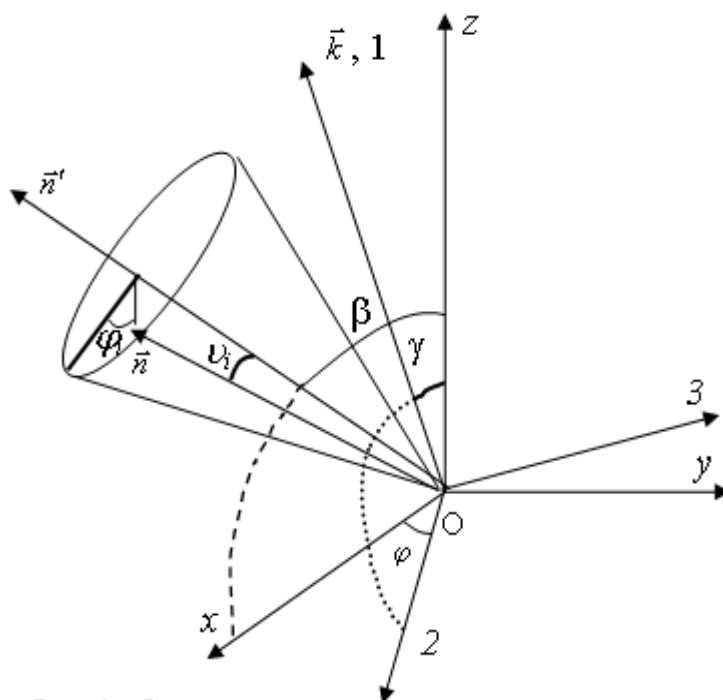


Рис. 1. Ориентация молекулы красителя или мезогена относительно лабораторной системы координат XYZ. Ось z перпендикулярна поверхности раздела, \mathbf{n} и \mathbf{n}' – направления оси симметрии эллипсоида поляризуемости молекулы и директора кластера соответственно, лежащие в плоскости xOz ; ψ и φ – полярный и азимутальный углы, определяющие ориентацию молекулы в системе координат $x'y'z'$, связанной с кластером (ось z' направлена вдоль \mathbf{n}'); \mathbf{k} – волновой вектор излучения лазера; углы β и γ – углы между осью z и волновым вектором и осью z и директором кластера.

Волновой вектор направлен по оси 1, электрическое поле по оси 2. Компоненты напряженности электрического поля E_x и E_z найдем, пользуясь матрицей перехода от системы координат, связанной с волновым вектором световой волны к лабораторной системе координат:

$$\begin{aligned} E_x &= E_0 (\cos \varphi \cdot \cos \psi \cdot \cos \gamma - \sin \varphi \cdot \sin \psi) \\ E_y &= E_0 (\cos \varphi \cdot \sin \psi + \sin \varphi \cdot \cos \psi \cdot \cos \gamma) \\ E_z &= -E_0 \sin \gamma \cdot \cos \psi. \end{aligned}$$

γ - полярный угол оси 1 в неподвижной системе координат; φ - азимут оси 1 (угол между плоскостями XZ и 1Z); ψ - азимут подвижной системы (угол между плоскостями 1Z и 12)).

Так как излучение плоско поляризовано (плоскость поляризации xOz), то $E_y = 0$, т.е.

$$\cos \varphi \cdot \sin \psi + \sin \varphi \cdot \cos \psi \cdot \cos \gamma = 0 \text{ и } \operatorname{tg} \psi = -\operatorname{tg} \varphi \cdot \cos \gamma \Rightarrow \psi = -\operatorname{arctg}(\operatorname{tg} \varphi \cdot \cos \gamma).$$

Отсюда следует, что

$$\begin{aligned} E_x &= E_0 \{ \cos \varphi \cdot \cos[-\operatorname{arctg}(\operatorname{tg} \varphi \cdot \cos \gamma)] \cdot \cos \gamma - \sin \varphi \cdot \sin[-\operatorname{arctg}(\operatorname{tg} \varphi \cdot \cos \gamma)] \} \\ E_y &= 0, \quad E_z = -E_0 \sin \gamma \cdot \cos[-\operatorname{arctg}(\operatorname{tg} \varphi \cdot \cos \gamma)]. \end{aligned}$$

Компоненты тензора поляризуемости молекулы в системе координат x', y', z' , связанной с кластером красителя или ЖК, определяются соотношением:

$$\alpha_{ij} = \sum_{\sigma, \tau} \alpha_{\sigma\tau}(\sigma, i)(\tau, j).$$

$i, j = x', y', z'$; $\sigma, \tau = 1, 2, 3$; $\alpha_{\sigma\tau}$ и α_{ij} - компоненты тензора поляризуемости соответственно в системах координат, связанных с молекулой и кластером.

Считая эллипсоид поляризуемости молекулы аксиально симметричным, $\alpha_{11} \equiv \alpha_1$, $\alpha_{22} = \alpha_{33} \equiv \alpha_2$ и пользуясь матрицей перехода от системы координат, связанной с кластером, к лабораторной системе координат для поляризуемостей молекулы в направлениях, параллельном и перпендикулярном направлениям директора кластера \mathbf{n}' (соответственно, $\alpha_{||}$ и α_{\perp}), при равномерном распределении молекул по углу φ_i можно получить [8]:

$$\alpha_{||} = (\alpha_1 - \alpha_2) \cos^2 \vartheta_i + \alpha_2, \quad \alpha_{\perp} = \frac{1}{2} (\alpha_1 - \alpha_2) \sin^2 \vartheta_i + \alpha_2,$$

где ϑ_i - угол между направлениями оси симметрии молекулы и директора.

После усреднения по ϑ_i , учитывая, что $\overline{\cos^2 \vartheta_i} = \frac{2S+1}{3}$ и $\overline{\sin^2 \vartheta_i} = \frac{2-2S}{3}$, где S - параметр порядка:

$$S = \frac{\overline{3 \cos^2 \vartheta_i} - 1}{2}$$

имеем:
$$\alpha_{||} = \frac{2S+1}{3} (\alpha_1 - \alpha_2) + \alpha_2, \quad \alpha_{\perp} = \frac{1-S}{3} (\alpha_1 - \alpha_2) + \alpha_2.$$

Если угол между директором кластера и нормалью к поверхности пленки (ось z) равен β , компоненты тензора поляризуемости молекулы в системе координат, связанной с поверхностью раздела, равны:

$$\begin{aligned}\alpha_{xx} &= (\alpha_1 - \alpha_2) \left(\frac{1-S}{3} + S \sin^2 \beta \right) + \alpha_2, \\ \alpha_{xz} &= \alpha_{zx} = (\alpha_1 - \alpha_2) S \sin \beta \cos \beta, \\ \alpha_{zz} &= (\alpha_1 - \alpha_2) \left(\frac{1-S}{3} + S \cos^2 \beta \right) + \alpha_2.\end{aligned}$$

Так как электрическое поле перпендикулярно оси y ($E_y = 0$), то нас интересуют только приведенные выше компоненты тензора поляризуемости и остальные компоненты мы не приводим. При $\beta = 0^\circ$ получим:

$$\bar{\alpha}_{xx} = (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{1-S}{3} + \alpha_2, \quad \bar{\alpha}_{xz} = \bar{\alpha}_{zx} = 0, \quad \bar{\alpha}_{zz} = (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{2S+1}{3} + \alpha_2.$$

При апертуре источника света δ величина γ меняется от 0 до $\delta/2$ величину E необходимо усреднить по γ и φ , и энергия кластера в поле световой волны будет равна:

$$U = U_1(\beta, \varphi) + U_2(\beta, \varphi) - \frac{1}{2} N F^2 A,$$

где $U_1(\beta, \varphi)$ – энергия взаимодействия молекул внутри кластера, $U_2(\beta, \varphi)$ – энергия взаимодействия между кластерами,

$$\begin{aligned}A &= \left[(\alpha_1 - \alpha_2) \left(\frac{1-S}{3} + S \sin^2 \beta \right) + \alpha_2 \right] \times \\ &\times \left\{ \cos \varphi \cdot \cos[-\arctg(\tg \varphi \cdot \cos \gamma)] \cos \gamma - \sin \varphi \sin[-\arctg(\tg \varphi \cdot \cos \gamma)] \right\}^2 - \\ &- 2(\alpha_1 - \alpha_2) S \sin \beta \cos \beta \left\{ \cos \varphi \cdot \cos[-\arctg(\tg \varphi \cdot \cos \gamma)] \cos \gamma - \right. \\ &- \left. \sin \varphi \cdot \sin[-\arctg(\tg \varphi \cdot \cos \gamma)] \right\} \sin \gamma \cos[-\arctg(\tg \varphi \cdot \cos \gamma)] + \\ &+ \left[(\alpha_1 - \alpha_2) \left[\left(\frac{1-S}{3} + S \cos^2 \beta \right) + \alpha_2 \right] \sin^2 \gamma \cdot \cos^2[\arctg(\tg \varphi \cdot \cos \gamma)] \right]\end{aligned}$$

$$\text{и } F = E_0 \frac{n_0^2 + 2}{3},$$

n_0 – показатель преломления, N – число молекул в кластере.

Для функции распределения директора по углам имеем:

$$\rho(\beta) = C \exp \left(\frac{U_1(\beta) + U_2(\beta) - \frac{1}{2} N F^2 A}{kT} \right),$$

$$\text{где } C = \left(\int_0^{\pi/2} \exp \left(\frac{U_1(\beta) + U_2(\beta) - \frac{1}{2} N F^2 A}{kT} \right) \sin \beta d\beta \right)^{-1}.$$

При не очень больших значениях интенсивности света $I < 10^4$ Вт/м² можно считать U_1 и U_2 независимыми от β . Тогда

$$\rho(\beta) = C \exp\left(\frac{-\frac{1}{2}NF^2A}{kT}\right),$$

где $C = \left(\int_0^{\pi/2} \exp\left(\frac{-\frac{1}{2}NF^2A}{kT}\right) \sin \beta d\beta \right)^{-1}$.

При $N=10^7$ функция распределения имеет вид δ -функции (отношение $\rho(90^\circ)/\rho(0^\circ)$ составляет порядка 10^{43}), при $N=10^5$ она достаточно размыта (рис. 2). Сравнение с экспериментальными данными показывает, что $N=10^5$. Эта величина близка к данным, полученным в работе [5]. В работе [9] получено значение N на несколько порядков ниже. Это расхождение связано, по-видимому, с тем, что разные экспериментальные методы дают разные значения размеров кластера.

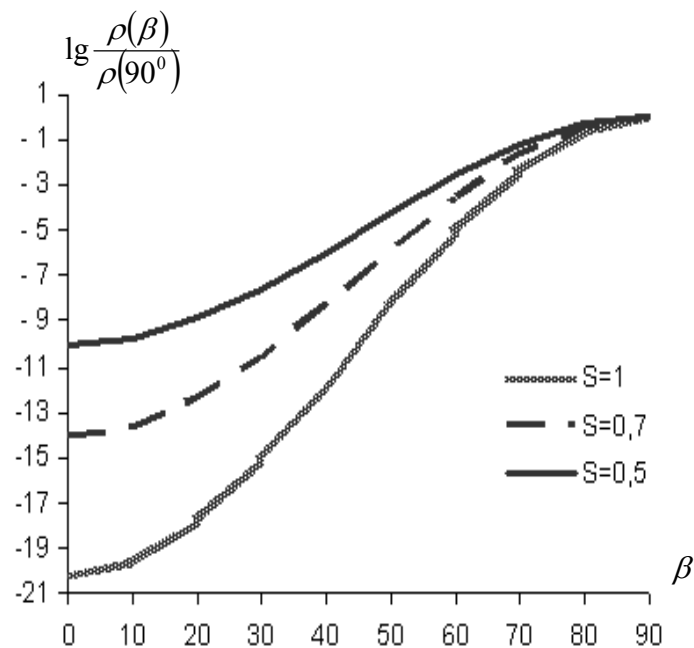


Рис. 2. График зависимости $\lg \frac{\rho(\beta)}{\rho(90^\circ)}$ от угла β при различных значениях параметра порядка S

Можно получить зависимость степени ориентации от времени облучения или от поглощенной энергии E , которая пропорциональна времени облучения:

$$\begin{aligned}dn &= -\xi n dt, \\n &= n_0(1 - \exp(-\xi t)),\end{aligned}$$

где n – число неориентированных молекул в момент времени t ; n_0 – число неориентированных молекул в необлученном образце, т.е. при $t=0$. Так как энергия излучения пропорциональна времени t , то

$$n = n_0(1 - \exp(-\xi' E)).$$

ВЫВОДЫ. Предложен механизм ориентации жидких кристаллов и красителей лазерным излучением, основанный на учете анизотропии оптической поляризуемости молекул. Найдена зависимость энергии молекул мезогенов и красителя от анизотропии оптической поляризуемости молекул, параметра порядка и числа молекул в кластере. Найдена зависимость энергии молекул от напряженности электрического поля световой волны и угла падения светового пучка. Построена функция распределения кластера по углам. Оценено число молекул в кластере. Получена зависимость числа ориентированных молекул от времени облучения.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 12-07-31172_мол-а 12-07-90006-Бел-а, 12-07-90007-Бел-а, грантов Президента РФ НШ-1495.2012.8 и МК-1969.2012.9.

ЛИТЕРАТУРА

1. Квасников, Е.Д., Козенков, В.М., Барачевский, В.А./Е. Д. Квасников, В. М. Козенков, В.А. Барачевский // Доклады Академии наук СССР. – 1977. – **237**. – С. 633.
2. Ishimura, K., Hayashi, Y., Akiyama, H., Ikeda, T., Ishizuki, N. / K. Ishimura, Y. Hayashi, H. Akiyama, T. Ikeda, N. Ishizuki. // Applied Physics Letters/ - 1993. - **63**. – p. 449.
3. Gibbons, W.M., Kosa, T., Palffy-Muhoray, P., Shannon, P.J., Sun, S.T. / W.M. Gibbons, T. Kosa, P. Palffy-Muhoray, P.J. Shannon, S.T. Sun. // Letters to Nature. 1995. – **377**. – p. 43.
4. Schadt, M., Seiberle, H., Schuster, A. / M. Schadt, H. Seiberle, A. Schuster // Nature. 1996. - **381**, p. 212.
5. Chigrinov, V., Kozenkov, V., Kwok, H.-S. Photoalignment of Liquid Crystalline Materials / V. Chigrinov, V. Kozenkov, H.-S. Kwok. // Wiley-SID Serlesin Display Technology. John Wiley & Sons. - 2008.
6. Kozenkov, V., Belyaev, V., Chigrinov, V., Tumovskii, G., Spakhov, A. Structure and Properties of Azo Dye Films for Photoalignment and Photochromic Applications / V. Kozenkov, V. Belyaev, V. Chigrinov, G. Tumovskii, and A. Spakhov // SID'12 Digest. – 2012. - p.1411.

7. Chigrinov, V., Pikin, S., Verevochnikov, A., Kozenkov, V., Khazimullin, M., Ho, J., Huang, D.D., Kwok H.-S./ V.Chigrinov, S.Pikin, A.Verevochnikov, V.Kozenkov, M. Khazimullin, J. Ho, D.D. Huang, H.-S. Kwok // *Phys. Rev.* – **69**. – 061713. - p. 1.
8. Цветков, В.Н., Эскин, В.Е., Френкель, С.Я. Структуры макромолекул в растворах / В.Н. Цветков, В.Е. Эскин, С.Я. Френкель. // М.: Наука, 1964.
9. Беляев, В.В., Немцов В.Б. Молекулярное трение и вращательная вязкость нематических жидких кристаллов / В.В. Беляев, В.Б. Немцов // *Журнал физической химии.* – 1992. – **66**. - № 10. С. 1492.

DISTRIBUTION OF DYE MOLECULES ORIENTATION IN PHOTOALIGNING LAYERS. INCIDENCE ANGLE OF POLARIZED LIGHT BEAM

**N. Barabanova*, V. Belyaev*, D. Bogdanov*,
A. Bugrimov*, A. Dadivanyan*. V. Chigrinov****

**Moscow Region State University*

10a, Radio st., Moscow, 105005, Russia

***University of Science and Technology, Hong Kong, China*

Abstract. A mechanism of dyes molecules orientation by laser radiation is proposed that takes into account anisotropy of molecular optical polarizability. A dependence of dye molecules energy on polarizability anisotropy, order parameter, quantity of molecules in a cluster dyes, strength of light wave electrical field, light beam incidence angle is derived.

Keywords: liquid crystals, photoorientation, laser radiation, cluster.

УДК 621.378+514.76

КВАНТОВО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ПОДХОД К РАСПРОСТРАНЕНИЮ СИГНАЛОВ ВО ВСЕЛЕННОЙ ГЁДЕЛЯ

Е.О. Матвеева

Московский государственный технологический университет «СТАНКИН»

127994, Москва, Вадковский пер., 1

Аннотация. Рассматриваются геометрические основания для мгновенного распространения световых сигналов в пространстве Вселенной Гёделя с использованием квантовой теории информации. Исследуются тензорные характеристики пространства, получена система обыкновенных дифференциальных уравнений для описания геодезических линий.