

УДК 539.19:535.39:532.783; 621.373.826

ИССЛЕДОВАНИЕ ВРЕМЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК: ПЕРЕХОД НЕМАТИК–СМЕКТИК, СТИМУЛИРОВАННЫЙ ПРОЦЕССОМ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

© 2004 г. Н. В. Каманина*, доктор физ.-мат. наук; И. Ю. Денисюк*, доктор физ.-мат. наук, М. М. Михайлова*; И. Ю. Сапурина**, канд. хим. наук

* ВНИИ “Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург

** Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург

E-mail: kamanin@ffm.ioffe.ru

Впервые изучен процесс самоорганизации в жидкокристаллических структурах на основе комплексов с переносом заряда между органическим донором и фуллереном. Показано, что времена переключения исследованных систем могут быть снижены от миллисекундного временного интервала до микросекундного. Предложен возможный физический механизм исследованного процесса, связанный с переходом нематик–сметик, стимулированный комплексобразованием.

Коды OCIS: 160.3710.

Поступила в редакцию 04.03.2004.

Известно, что существуют определенные способы улучшения времен переключения нематических жидкокристаллических (НЖК) ячеек. Они заключаются в повышении напряжения питания и уменьшении толщины структуры [1, 2], а также применении ряда методических усовершенствований, например определенного выбора задержки между импульсом генерации лазера и импульсом питающего напряжения [3]. В настоящее время, кроме известных способов, используют физические принципы, связанные с введением в жидкий кристалл фоточувствительных компонентов, например красителей [4]. Введение красителей способствует увеличению поглощения сложной композитной системы и связанной с поглощением фотопроводимости. Как следствие, в данных структурах наблюдается фоторефрактивный эффект, что приводит к эффективной модуляции лазерного излучения, проходящего через жидкий кристалл, сенсублизированный красителем.

В качестве фоточувствительных компонентов могут выступать комплексы с переносом заряда между органическим донором (мономер, полимер, наночастица) [5–7] и фуллереном как сильным акцептором электронов с энергией сродства к электрону порядка 2,3–2,65 эВ. Обладая повышенным дипольным моментом [8], новый комплекс приводит к увеличенной поляризуемости системы, что вызывает более эффективное ее управление при приложении внешнего электрического или светового воздействия. Графическая схема влияния указанных комплексов

на разворот диполей жидких кристаллов (ЖК) обсуждалась нами ранее и представлена на рис. 1.

В ходе проведенных экспериментов был обнаружен процесс самоорганизации ЖК за счет введения фуллереносодержащих комплексов; указанный процесс существенно влиял на времена переключения ЖК-структур, осуществлен переход из миллисекундного временного диапазона в микросекундный.

Итак, до проявления процесса самоорганизации были получены следующие временные параметры. Времена включения нематических ЖК-ячеек (толщина всех структур составляла 10 мкм) с введенными фуллереносодержащими комплексами на основе 2-циклооктиламина-5-нитропиридина (COANP) [5, 6] и полианилина (PANI) [9] представлены на рис. 2. За-

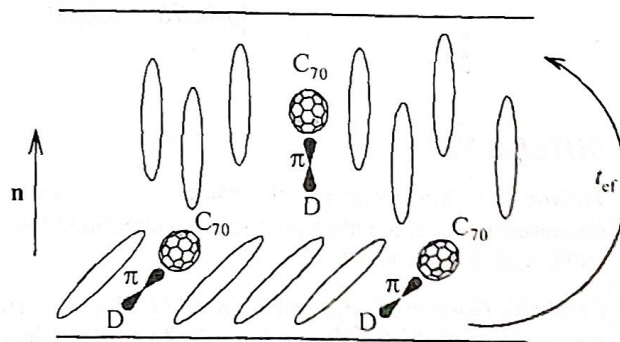


Рис. 1. Возможный механизм переориентации ЖК-композиции при внешнем воздействии в случае использования комплекса с переносом заряда между органическим донором и фуллереном. В качестве акцептора показан фуллерен C_{70} .

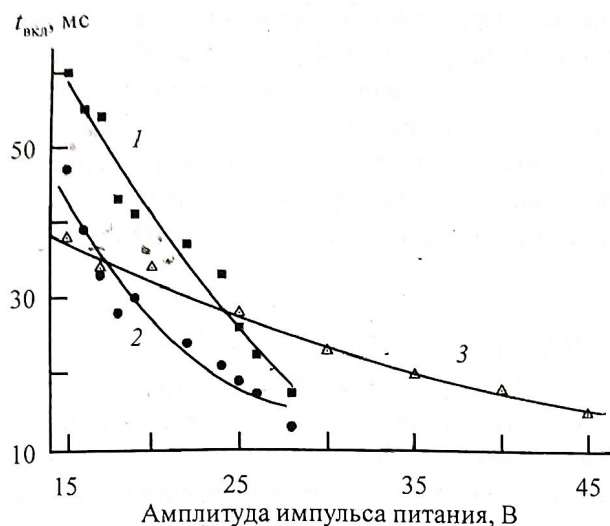


Рис. 2. Зависимости времен включения от амплитуды приложенного импульса питания в отсутствие самоорганизации систем. ЖК-структуры с комплексами на основе молекул COANP: 1 – без фуллерена, 2 – с фуллереном C_{70} и PANI, 3 – с фуллереном C_{60} .

метим, что времена выключения указанных систем изменялись от 160 до 40 мс при аналогичных параметрах управляющего напряжения. Стоит обратить внимание, что указанные данные по изменению времен переключения были получены для ЖК-ячеек, приготовленных сразу после синтеза фуллеренсодержащих смесей. Как следует из представленных экспериментальных данных, временные характеристики ЖК могут быть улучшены при введении фоточувствительных комплексов с переносом заряда, существенно влияющих на скорость переориентации ЖК-диполей.

В процессе приготовления ЖК-смесей, при их сенсибилизации фуллеренсодержащими комплексами был выявлен следующий эффект: по истечении некоторого времени в ЖК-системе происходит изменение укладки ЖК-молекул, что обнаруживается при микроскопических исследованиях, т. е. структура самоорганизуется, принимая энергетически более выгодное состояние. Определенно видно, что структура переходит из нематического состояния в смектическое. На рис. 3 представлены фотографии ЖК с введенным комплексом с переносом заряда на основе фталоцианина с фуллереном C_{70} . Приготовленные из таких самоорганизующихся систем ячейки показали времена переключения на несколько порядков лучшие, чем было исследовано ранее. Из миллисекундного диапазона был осуществлен переход сразу в микросекундный интервал, что характерно для смектического состояния ЖК. Ранее представленные результаты микроскопического анализа (рис. 3) также не противоречат указанному процессу. Времена включения для самоорганизующихся фуллеренсодержащих ЖК-структур представлены на рис. 4, а графическая схема процесса дана на рис. 5. Заметим, что после приложения напряжения на уровне 30 В все

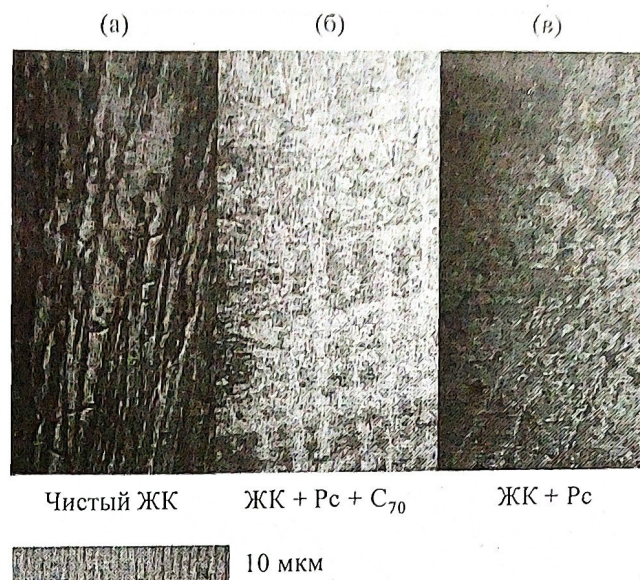


Рис. 3. Сравнительные фотографии чистого нематического жидкого кристалла (а), ЖК+фталочинин (Pc) (в), ЖК+фуллерен+Pc (б).

исследованные структуры показали практически одинаковые временные параметры, что говорит о нивелировании роли органического донора и напрямую согласуется с результатами работы [10], где было теоретически показано, что при данных значениях амплитуды управляющего напряжения происходит увеличение параметра порядка системы, связанное с согласованием параметра порядка внутри капли ЖК с параметром порядка близлежащего окружения в ЖК-мезофазе. На основе наших исследований мы предполагаем, что физический механизм ускоренного разворота ЖК-диполей может быть связан с изменением параметра порядка системы при ее возможном

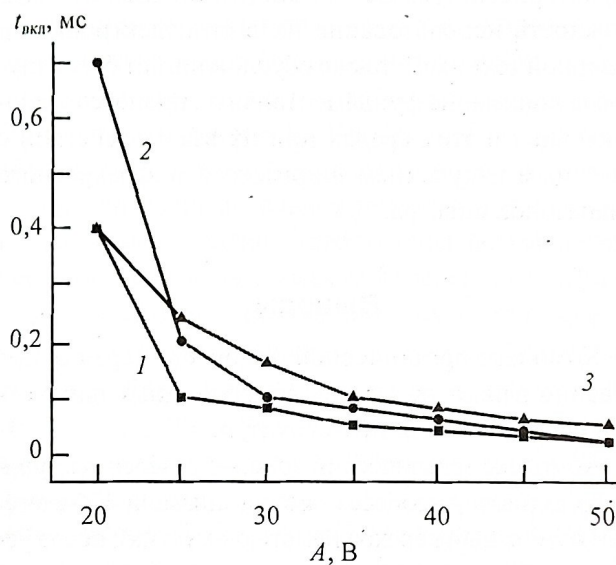


Рис. 4. Зависимости времен включения от амплитуды приложенного импульса питания при самоорганизации систем. ЖК-структуры с комплексами на основе нанокристаллов фталоцианина магния в X-кристаллической форме-фуллерена (1), COANP-фуллерена (2), PANI-фуллерена (3).

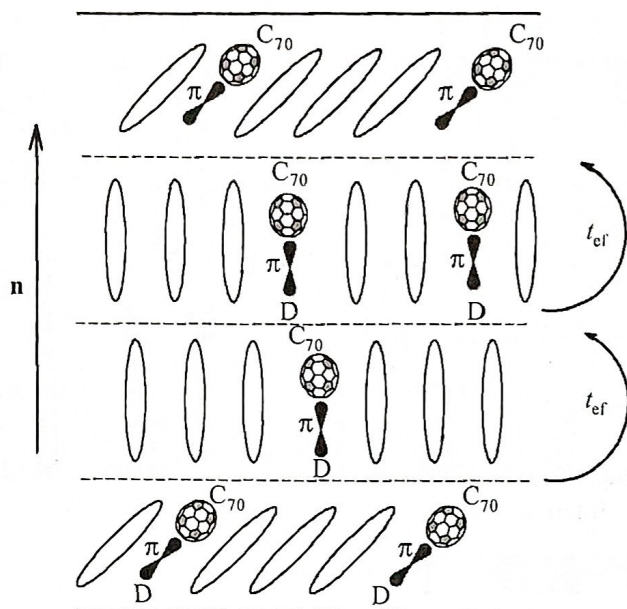


Рис. 5. Графическая схема смектического состояния исследованных фуллеренсодержащих ЖК-ячеек.

переходе из нематика в смектик, обусловленного введением фуллеренсодержащих комплексов.

Заметим, что подтверждение процесса комплексообразования в указанных выше структурах было проведено на основе спектральных измерений (спектры поглощения, люминесценции), масс-спектроскопических данных, квантово-химического моделирования, нелинейно-оптических измерений светоиндуцированных эффектов в данных средах и показано в работах [5, 7, 8, 11, 12].

Итак, результаты исследования новых ЖК-материалов с различными фоточувствительными добавками и способов улучшения электрооптических характеристик указанных систем показывают возможность использования их в оптоэлектронике и лазерной технике, а также обуславливают более глубокое понимание фундаментальных процессов, протекающих в этих средах при их взаимодействии с лазерным излучением видимого и инфракрасного диапазонов спектра.

Выводы

Комплекс органический донор–фуллерен существенно влияет на изменение временных параметров исследованных ЖК-структур.

Комплекс органический донор–фуллерен выступает как активатор процесса самоорганизации ЖК-системы (возможный переход нематик–смектик); после установления термодинамического равновесия с новым параметром порядка динамические характеристики всех изученных систем (на основе мономера, полимера, нанокристаллов) практически не зависят от природы органического донора – общая закономерность.

Молекулярный вес органического донора определенно влияет на время разворота ЖК-диполей (последнее утверждение требует дальнейшего экспериментального исследования и будет проведено далее на основе системы полианилин–фуллерен при изменении молекулярного веса полианилина).

Работа поддержана грантом РФФИ № 04-03-32249а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев А.А., Касасент Д., Компанец И.Н., Парфенов А.В. Пространственные модуляторы света М.: Радио и связь, 1997. 320 с.
2. Блинов Л.М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1978. 384 с.
3. Kamanina N.V., Vasilenko N.A. Influence of operating conditions and of interface properties on dynamic characteristics of liquid-crystal spatial light modulators // Opt. Quant. Electron. 1997. V. 29. № 1. P. 1–9.
4. Miniewicz A., Parka J., Bartkiewicz S., Januszko A. Liquid crystals as materials for real-time holographic optical devices // Pure Appl. Opt. 1998. V. 7. P. 179–189.
5. Kamanina N.V. Optical investigations of a C70-doped 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine–liquid crystal system // J. Opt. A. 2002. V. 4. № 4. P. 571–574.
6. Ракчеева Л.П., Каманина Н.В. Перспективы использования фуллеренов для ориентации жидкокристаллических композиций // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. № 11. С. 28–36.
7. Каманина Н.В., Денисюк И.Ю. Исследование динамических характеристик полимердиспергированных жидкокристаллических композиций: перспективы применения комплексов фуллерен–нанокристалл фталоцианина в оптоэлектронике // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. № 1. С. 78–87.
8. Каманина Н.В., Шека Е.Ф. Ограничители лазерного излучения и дифракционные элементы на основе системы СОАНР–фуллерен: нелинейно-оптические свойства и квантово-химическое моделирование // Опт. и спектр. 2004. Т. 96. № 4 с. 659–673.
9. Каманина Н.В., Денисюк И.Ю., Мезенов А.В., Московских Д.А., Зубцова Ю.А., Шулев В.А., Бутянов С.В., Погарева В.Г., Сапурина И.Ю. Новый эффект “внутреннего ориентанта” – значительное ускорение скорости поворота молекул ЖК при введении в него фуллеренсодержащих комплексов // Оптический журнал. 2004. Т. 71. № 3. С. 72–76.
10. Vicari L. Electro-optic phase modulation by polymer dispersed liquid crystals // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. № 10. P. 6612–6615.
11. Каманина Н.В., Плеханов А.И. Механизмы ограничения оптического излучения в фуллеренсодержащих π-сопряженных органических структурах на примере молекул полиимида и СОАНР // Опт. и спектр. 2002. Т. 93. № 3. С. 443–452.
12. Sapurina I., Mokeev M., Lavrentev V. et al. Polyainiline complex with fullerene C₆₀ // Eur. Polym. J. 2000. V. 36. P. 2321–2326.