

НОВЫЙ ЭФФЕКТ ВНУТРЕННЕГО ОРИЕНТАНТА – ЗНАЧИТЕЛЬНОЕ УСКОРЕНИЕ СКОРОСТИ ПОВОРОТА МОЛЕКУЛ ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА ПРИ ВВЕДЕНИИ В НЕГО ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ

© 2004 г. Н. В. Каманина*, **, доктор физ.-мат. наук; И. Ю. Денисюк*, доктор физ.-мат. наук; М. М. Михайлова*; С. В. Бутянов*; Д. А. Московских*, **, А. В. Мезенов**, канд. техн. наук; Ю. А. Зубцова**, В. А. Шулев**, В. Г. Погарева*, канд. физ.-мат. наук; И. Ю. Сапурина***, канд. хим. наук

* ГОИ им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург
E-mail: kamanin@ffm.ioffe.ru

** СПбГЭТУ "ЛЭТИ", Санкт-Петербург

*** Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

Исследованы времена переключения в полимер-диспергированных жидкокристаллических системах на основе нематиков с примесью комплекса: фуллерен C_{60} и/или C_{70} – донорное органическое вещество. Показано, что введение фуллеренсодержащих комплексов приводит к существенному ускорению процессов переориентации директора жидкокристаллических структур при реализации эффекта Фредерикса и приложении к структурам импульсного напряжения питания. Дискутируется возможный механизм переориентации.

Коды OCIS: 250.0250.

Поступила в редакцию 26.08.2003.

Введение

Интенсивное развитие оптоэлектроники и лазерной техники привело к созданию и использованию новых систем и устройств, выполняющих операции обработки оптической информации в реальном времени. Электро- и светоправляемые пространственно-временные модуляторы света (ПВМС) [1–3] относятся к числу таких устройств и в настоящее время являются основными элементами систем регистрации и обработки оптической информации. Среди них особое место занимают полимер-диспергированные жидкокристаллические (ПДЖК) структуры, в которых фоточувствительный компонент и модулирующая среда составляют один слой. В таком случае не требуется согласовывать такие параметры, как удельные сопротивления и диэлектрические постоянные граничащих друг с другом слоев, поскольку осуществляется достаточно простая процедура подбора показателей преломления фоточувствительного компонента и показателя преломления для обыкновенного луча жидкокристаллической (ЖК) композиции [4, 5].

Важным параметром ЖК структур является их быстродействие. Особенно важно повышение быстродействия нематических ЖК структур, для которых в стандартных условиях эксплуатации характерны достаточно большие времена переключения. Здесь для практических применений важно доведение верхней рабочей частоты нематиков до уровня 25 Гц – полукадровый телевизионный режим.

Целью настоящей работы явилось изучение возможных путей совершенствования динамических характеристик ПДЖК структур на основе молекул

2-циклооктиламин-5-нитропиридина (COANP), полианилина (PANI) и нанокристаллов фталоцианина магния (Mg-Pc) при использовании фуллеренов C_{60} и/или C_{70} .

Условия эксперимента

Образцы ПДЖК модулятора представляли собой многослойную структуру, состоящую из двух стеклянных (кварцевых) подложек, проводящих покрытий, ориентирующих покрытий и модулирующего ЖК слоя, в который была введена фоточувствительная добавка на основе комплекса: электронно-донорная молекула COANP, PANI или нанокристалл Mg-Pc с акцептором – фуллереном C_{60} и/или C_{70} . В качестве проводящих покрытий использовались тонкие пленки из окислов индия и олова, напыленные в вакууме. Для ориентации электрооптического слоя использовались полимерные ориентирующие покрытия из нефоточувствительного полиимида, реализующие малый угол наклона ЖК молекул к поверхности подложки [6]. Ориентирующие пленки были получены центрифугированием 3%-ных растворов полиимидов в тетрахлорэтаноле.

Исследования проводились на ячейках S-типа с исходной планарной ориентацией. В качестве электрооптического слоя были выбраны стандартные нематические ЖК системы с положительной величиной оптической (Δn) и диэлектрической ($\Delta \epsilon$) анизотропии: НЖК 1282 ($\Delta n = 0,164$, $\Delta \epsilon = 9,9$), НЖК 1289 ($\Delta n = 0,168$, $\Delta \epsilon = 10$) и E7 BDH ($\Delta n = 0,224$, $\Delta \epsilon > 0$). Толщина слоев составляла 7–10 мкм. Разброс толщины слоев определялся технологией из-

готовления структуры, однако по результатам наших исследований разброс толщины ЖК слоя в указанном диапазоне и при использовании в качестве акцепторов фуллеренов не оказывал значительного влияния на его динамические характеристики. При изучении ПДЖК систем в объем жидкого кристалла были введены молекулы донорно-акцепторного комплекса. В качестве донорных компонентов использовались молекулы COANP, показатель преломления которого при комнатной температуре близок к показателю преломления n_o обыкновенного луча выбранных ЖК композиций; состав на основе PANI и нанокристаллы фталоцианина магния Mg-Рс в X-кристаллической форме [7]. Соотношение светочувствительного и электрооптического компонентов составляло 1:2 и 1:4 в случае COANP и PANI и соотносилось как 1:100 для нанокристаллов Mg-Рс. Заметим, что COANP-структуры предварительно были сенсibilизированы фуллеренами C_{60} и/или C_{70} (см. о сенсibilизации COANP фуллеренами работы [8, 9]), а система PANI – фуллереном C_{60} (данные по сенсibilизации PANI фуллеренами представлены в публикации [10]). Концентрация фуллеренов составляла 0,5–5 вес.% по отношению к чистому COANP и варьировалась в диапазоне 1–8 вес.% по отношению к чистому PANI. Концентрация в системе фталоцианин–фуллерен была 1:1.

К ячейкам прикладывалось напряжение питания в форме прямоугольных импульсов с амплитудой $A = 10\text{--}60$ В, длительностью ($\tau_{\text{пит}}$) от 10 до 100 мс и частотой следования ($1/T$) от 0,5 до частоты телевизионного стандарта (25 Гц) и далее до 100–120 Гц. Регистрировалось изменение пропускания через ячейку излучения He–Ne-лазера с длиной волны $\lambda = 633$ нм. Диаметр пятна излучения на образце составлял 3–3,5 мм.

В эксперименте исследовались времена нарастания электрооптического отклика по первой осцилляции пропускания и четко фиксировался переход в соседнее экстремальное положение на S-кривой, что соответствовало изменению фазовой задержки на π . Время включения $t_{\text{вкл}}$ определялось по нарастанию электрооптического отклика от уровня 0,1 до уровня 0,9; время выключения $t_{\text{выкл}}$ – по спаду электрооптического отклика от его максимального значения до уровня 0,1.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 и рис. 2 приведены зависимости временных характеристик исследуемых ПДЖК структур от амплитуды импульса питания. В данном комплексе экспериментов длительность импульса питания составляла 30 мс, частота следования 0,5 Гц. Кривые 1 и 2 описывают поведение ячеек № 1 и № 2, которые со-

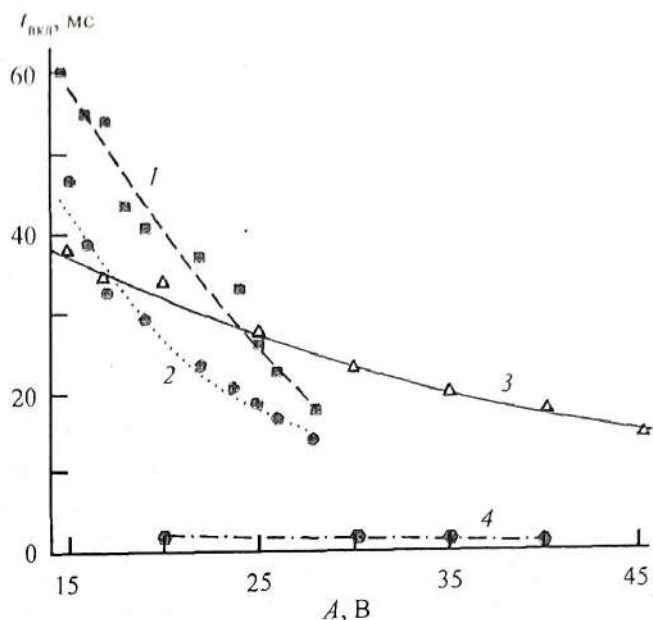


Рис. 1. Зависимость времен включения от амплитуды приложенного импульса питания для ПДЖК структур на основе молекул COANP: 1 – без фуллерена, 2 – с фуллереном C_{70} ; PANI: 3 – с фуллереном C_{60} ; нанокристаллов Mg-Рс: 4 – с фуллереном C_{70} .

ответствовали ПДЖК структурам на основе COANP, чистых и с фуллереном C_{70} ; ячейка № 3 – PANI с фуллереном C_{60} ; ячейка № 4 – Mg-Рс с фуллереном C_{60} . Установлено, что для ПДЖК структур на основе COANP без фуллерена регистрируются большие времена переключения, чем для аналогичных систем с фуллеренами. Например, максимальное время включения для ячейки № 1 (порядка 60 мс) регистрируется при амплитуде приложенного импульса 15 В, минимальное время (16–17,5 мс) – при напряжении 28 В. При тех же значениях управляющего напряжения для ячейки № 2 максимальное время включения составило 45–47 мс, а минимальное время включения 7–10 мс. Заметим, что ячейка № 1 была практически в 2 раза тоньше, чем структура № 2. Таким образом, даже при

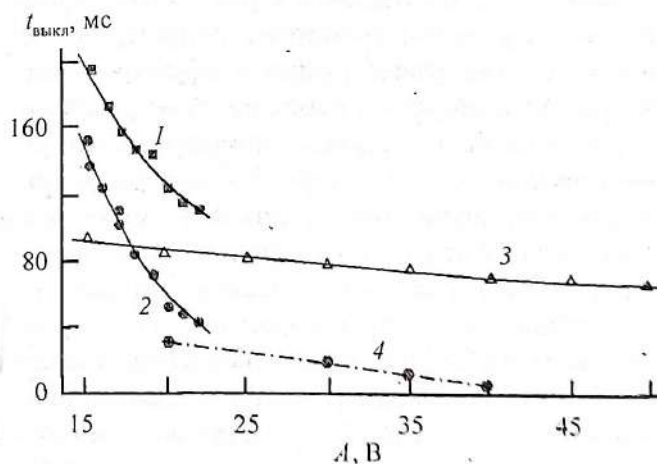


Рис. 2. Зависимость времен выключения от амплитуды импульса питания для ПДЖК структур на основе молекул COANP: 1 – без фуллерена, 2 – с фуллереном C_{70} ; PANI: 3 – с фуллереном C_{60} ; нанокристаллов Mg-Рс: 4 – с фуллереном C_{70} .

несколько большей толщине электрооптической среды в ячейке № 2 последняя показала на 30% лучшие времена включения, чем ячейка № 1. При введении комплексов нанокристаллы Mg-Pc-фуллерен как при включении, так и при выключении ячейки № 4 наблюдается наиболее значительное увеличение быстродействия – более чем на порядок.

Необходимо отметить, что при работе с ПДЖК структурами с введенным чистым PANI, а также нанокристаллами Mg-Pc, не содержащими фуллерены в объеме мезофазы, наблюдалось разупорядочивание системы при включении электрического импульса. В этом случае при отсутствии фуллерена не образуется донорно-акцепторный комплекс, участвующий в процессе переориентации молекул жидкого кристалла. Вероятно, образование донорно-акцепторного комплекса, т. е. образование структур с большим дипольным моментом, способствует равномерному распределению (растворению) в объеме жидкого кристалла введенного в него вещества.

Для объяснения наблюдаемого ускорения поворота ЖК молекул при введении фуллеренсодержащих комплексов надо обратить внимание на следующие факты:

В ряде работ по исследованию вращательной способности фуллеренов C_{60} и C_{70} было установлено, что частота вращения зависит от температуры и при $T = 300$ К она равна примерно 10^{12} с⁻¹. Действительно, при возбуждении молекул C_{60} на 528 нм были установлены следующие значения характерного времени в различных растворах: в толуоле – $7 \pm 1,5$ пс; в *o*-дихлорбензоле – $10,3 \pm 1,5$ пс; в *o*-ксилене – 13 ± 2 пс; в декалине – $3,5 \pm 1,5$ пс [11, 12]. Таким образом, видно, что скорость, с которой молекула фуллерена может отслеживать изменение напряженности электрического вектора световой волны, очень высока. В условиях экспериментов, описанных в работе [13], возбуждение структур излучением He-Ne-лазера вело к достаточно быстрому изменению условий на границе раздела фаз фуллеренсодержащая ориентирующая поверхность–электрооптический слой, что в следующий момент вызывало ускоренную переориентацию ЖК директора при включении импульса напряжения. Заметим, что данное временное изменение граничных условий, вероятно, нужно учитывать при анализе соотношений, приведенных в [4, 14] (в выражении для энергии сцепления ЖК диполей с поверхностью подложки в рамках Рапини), например, в качестве дополнительного временного члена, более адекватно описывающего сложный характер переориентации молекул ЖК композиции. Кроме того, ускоренная переориентация проявлялась уже на первом этапе, без включения импульсного напряжения питания, что вызывало частичное пропускание лазерного излучения до момен-

та прихода импульса питания. Здесь уже напрямую проявляется быстрое отслеживание молекулой фуллерена электрического вектора световой волны (либо напряженности электрического поля) при работе с ячейками, содержащими фуллерены, и в самом электрооптическом слое.

В настоящем исследовании мы предлагаем следующую интерпретацию ускорения динамических процессов в системе органическая донорная молекула–фуллерен–жидкий кристалл. Основная идея связана с созданием дополнительного градиента поля за счет эффективного переноса заряда между органическим донором (COANP, PANI, фталоцианин) и акцептором (фуллерен) с последующим разворотом ЖК диполей вдоль данной сопряженной системы. То есть комплекс донорный фрагмент органической молекулы–фуллерен обладает дополнительным дипольным моментом, ускоряющим процессы переориентации в системе. Изменение дипольного момента комплекса COANP–фуллерен показано в работе [15], а возможный механизм переориентации жидких кристаллов в ней дискутировался в работе [16]. Созданию дополнительного момента в системе фталоцианин–фуллерен, возможно, способствует эффективная генерация зарядов в нанокристаллах фталоцианина [17] при световом воздействии, что увеличивает разделение зарядов между фталоцианином и фуллереном, приводя к увеличению поляризации системы в целом. Заметим, что данный процесс может быть назван “распределенным ориентантом”, поскольку ориентирование жидких кристаллов здесь происходит при дополнительном введении в объем мезофазы распределенной системы донорный фрагмент органической молекулы–фуллерен, имеющей повышенную поляризацию и ориентирующую ЖК директор вдоль вектора диполя комплекса. Отмеченный эффект может быть предложен в качестве нового способа ориентирования ЖК смесей, названного нами “внутренним ориентантом” [18]. Схематично модель представлена на рис. 3. В качестве молекулы фуллерена, используемой для интерпретации акцепторного фрагмента нового композита, показан фуллерен C_{70} . Возможное ориентирование ЖК диполя вдоль сопряженной структуры донор–акцептор представлено на рисунке схематично, где D – донорный фрагмент сопряженной молекулы (COANP, PANI или Mg-Pc), введенной в ПДЖК структуру.

Возможно также, что дипольный момент донорно-акцепторного комплекса возрастает в результате фотогенерации электронно-дырочных пар. Действительно, все перечисленные донорные компоненты (COANP, PANI или Mg-Pc) имеют высокую фотопроводимость. Особенно высокие фотополупроводниковые свойства имеет Mg-Pc в *X*-кристаллической форме. Именно введение комплекса на основе

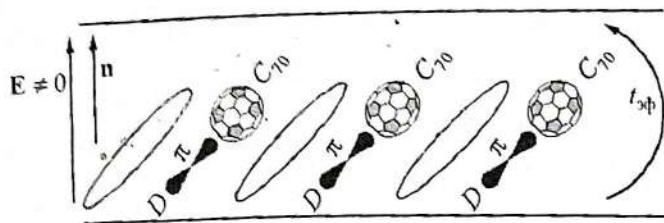


Рис. 3. Возможный механизм переориентации ЖК композиции при учете процесса комплексообразования и вращательной способности молекул фуллеренов. n – конечное направление ориентации директора ЖК композиции; E – внешнее воздействие (электрический вектор световой волны или вектор напряженности электрического поля); D – донорный компонент органической молекулы в новом фуллеренсодержащем комплексе.

Mg-Rs привело к наиболее значительному росту быстродействия системы. В этом случае генерация электронно-дырочных пар в нанокристаллах фталоцианина ведет к разделению зарядов (электрон переходит в фуллерен, как полупроводник n -типа, а дырка остается во фталоцианине – p -тип). Фотогенерация и последующее разделение зарядов ведут к многократному увеличению поляризации комплекса и, следовательно, увеличению сил, действующих на него во внешнем электрическом поле.

Отметим, что некоторое отличие во временах включения для ПДЖК структур на основе фуллеренсодержащих COANP и PANI может быть связано и со следующим обстоятельством. Молекула COANP по своему молекулярному весу значительно отличается от молекулы PANI и сравнительно незначительно – от молекул фуллеренов (ср.: молекулярная масса COANP при комнатной температуре по данным работы [19] составляет 249,32, в то время как молекулярная масса PANI варьируется в пределах 13 000–15 000. Напомним, что у фуллеренов C_{60} и C_{70} указанный выше параметр составляет 720 и 840 соответственно). То есть большая молекулярная масса сенсibilизированного фоточувствительного компонента (PANI- C_{60}), по-видимому, определяет различие в динамических характеристиках, учитывая влияние на последние и вязкоупругих постоянных. Отмеченная особенность, естественно, должна проявляться и при исследовании времен выключения, определяющих процессы релаксации структур к начальному, невозмущенному состоянию.

Вернемся к данным, представленным на рис. 2. Максимальное время выключения для ячейки № 1 составило 190–200 мс при напряжении питания 15 В, минимальное – 110 мс при амплитуде питающего импульса 22 В. Для ячейки № 2, с сенсibilизацией фуллереном C_{70} , максимальное время выключения зарегистрировано на уровне 130–135 мс, а минимальное – на уровне 40–45 мс при тех же зна-

чениях амплитуды напряжения питания. Указанное время выключения для ячейки № 2 практически в 3 раза меньше, чем для ячейки № 1. Для сравнения на том же рисунке показаны времена выключения ПДЖК структуры на основе фуллеренсодержащего PANI (см. рис. 2, кривая 3). Для ПДЖК структуры на основе системы Mg-Rs изменение времени выключения от амплитуды управляющего импульса представлено кривой 4 (см. рис. 2).

Итак, в настоящем эксперименте при электрическом управлении ПДЖК систем за счет эффекта Фредерикса и при введении фуллеренсодержащих комплексов в структуру полученные величины временных параметров существенно лучше, чем наблюдаемые экспериментально в работах [1, 2, 4, 14] для обычных нематических ЖК структур, не содержащих молекулы фуллерена в объеме мезофазы. Особенно высокое, более чем на порядок, уменьшение времен включения и выключения показали ячейки с введенным комплексом Mg-Rs-фуллерен. Наличие эффекта ускорения поворота ЖК молекул при введении всех фуллеренсодержащих комплексов не оставляет сомнений в том, что наблюдаемое уменьшение времен переключения – проявление одного и того же нового, не известного ранее эффекта, который мы назвали эффектом *внутреннего ориентирования*, а фуллеренсодержащий комплекс соответственно – *внутренним ориентантом*. Несомненно, что необходимо продолжение исследований нового эффекта, однако уже и сейчас найденные компоненты обеспечивают существенное повышение быстродействия ЖК модуляторов и могут быть использованы на практике.

Данные исследования могут быть полезны при разработке электро- и светоправляемых ЖК систем, функционирующих в реальном времени в видимом спектральном диапазоне, а также могут быть применимы при создании дисплейной техники, когда нужно четко определить приоритет одного из параметров, скажем, быстродействия, над другим – разрешением, поскольку одновременно получить наилучшие характеристики всех основных характеристик модуляторов света практически невозможно.

Заключение

1. В работе изучены электрооптические эффекты и временные характеристики ПДЖК ячеек с сенсibilизирующими добавками на основе фуллеренов. Показано, что введение фуллеренов сокращает времена переключения ЖК устройств. Данное обстоятельство, по-видимому, связано со способностью фуллеренов взаимодействовать с ЖК и/или с донорным компонентом светочувствительной органической молекулы, что приводит в результате к уве-

личению быстродействия композиционной сенсibilизированной системы. Обращено внимание на тот факт, что разное значение молекулярной массы исследуемых объектов должно учитываться при рассмотрении их временных параметров. Дискутировалось, что использование проводящих фоточувствительных компонентов в ПДЖК структурах имеет существенные особенности, связанные с эффективной генерацией носителей заряда под действием лазерного излучения.

2. Использование фуллеренсодержащего комплекса, т. е. *внутреннего ориентанта*, может быть положено в основу нового метода ориентирования жидкокристаллической мезофазы.

3. Исследования, проведенные в настоящей работе, могут быть полезны при создании современных ЖК ПВМС с другими электрооптическими и светочувствительными компонентами, а также при использовании сенсibilизации красителями. Результаты настоящей работы определяют возможность применения изученных систем для когерентно-оптической обработки информации, функционирующих в видимом диапазоне спектра, а также предполагают перспективы применения данного класса модуляторов в ближнем ИК диапазоне спектра.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ №№ 01-03-33162 и 00-15-99067. Авторы выражают благодарность Т.И. Васильевой (ГОИ им. С.И. Вавилова) за напыление прозрачных проводящих покрытий, а также признательны О.Д. Лаврентовичу (Kent State University, USA) за предоставление ЖК смеси E7 (BDH).

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев А.А., Касасент Д., Компанец И.Н., Парфенов А.В. Пространственные модуляторы света. М.: Радио и связь, 1987. 320 с.
2. McEwen R.S. Liquid crystals, displays and devices for optical processing // J. Phys. B: Sci. Instrum. 1987. V. 20. P. 364–377.
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. Quantum Electron. 1997. V. 29. № 1. P. 19.
4. Жаркова Г.М., Сонин А.С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск: ВО Наука, Сибирская изд. фирма, 1994. 214 с.
5. Баранник А.В., Сморгон С.Л., Зырянов В.Я., Шабанов В.Ф. Стабильность светопропускания оптических модуляторов на основе капсулированных полимером нематических жидких кристаллов // Оптический журнал. 1997. Т. 64. № 5. С. 99–101.
6. Kamanina N.V. and Berendyaev V.I. Influence of solid liquid crystal interface on characteristics of liquid crystal cells // Proc. SPIE. 1998. V. 3292. P. 154–158.
7. Акимов И.А., Денисюк И.Ю., Мешков А.М., Горелова А.В. Полиморфные модификации наночастиц фталоцианина Mg и их спектры оптического поглощения // Оптический журнал. 2003. Т. 70. № 2. С. 3–8.
8. Kamanina N., Barrientos A., Leyderman A., Cui Y., Vikhnin V. and Vlasse M. Effect of fullerene doping on the absorption edge shift in COANP // Molecular Materials 2000. V. 13. № 1–4. P. 275–280.
9. Каманина Н.В., Вихнин В.С., Leyderman A., Barrientos A., Cui Y., and Vlasse M. Влияние фуллеренов C₆₀ и C₇₀ на спектр поглощения 2-цикло-октиламино-5-нитропиридина // Опт. и спектр. 2000. Т. 89. № 3. С. 404–406.
10. Sapurina I., Mokeev M., Lavrentev V., Zgonnik V., Trchova M., Hlavata D., Stejskal J. Polyimide complex with fullerene C₆₀ // European Polymer Journal. 2000. V. 36. P. 2321–2326.
11. Rubtsov I.V., Khudiakov D.V., Nadtochenko V.A., Lobach A.S., Moravskii A.P. Rotational reorientation dynamics of C₆₀ in various solvents. Picosecond transient grating experiments // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 229. № 4–5. P. 517–523.
12. Rubtsov I.V., Khudiakov D.V., Moravskii A.P., Nadtochenko V.A. Orientational behavior of C₇₀ molecules in chlorobenzene // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 249. № 1–2. P. 101–104.
13. Ракчеева Л.П., Каманина Н.В. Перспективы использования фуллеренов для ориентации жидкокристаллических композиций // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. № 11. С. 28–36.
14. Блинов Л.М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1978. 384 с.
15. Каманина Н.В., Шека Е.Ф. Ограничители лазерного излучения и дифракционные элементы на основе системы COANP–фуллерен: нелинейно-оптические свойства и квантово-химическое моделирование // Опт. и спектр. 2004. № 2.
16. Kamanina N.V. Optical investigations of a C₇₀-doped 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine–liquid crystal system // Journal of Optics A: Pure and Applied Optics. 2002. V. 4. № 4. P. 571–574.
17. Акимов И.А., Денисюк И.Ю., Мешков А.М. Спектральная сенсibilизация регистрирующих материалов // Опт. и спектр. 1997. Т. 83. № 4. С. 685–690.
18. Каманина Н.В., Денисюк И.Ю. Исследование динамических характеристик полимердиспергированных жидкокристаллических композиций: перспективы применения комплексов фуллерен–нанокристалл фталоцианина в оптоэлектронике // Письма в ЖТФ. 2004. № 1. С. 78–87.
19. Bosshard Ch., Sutter K., Günter P. and Chapuis G. Linear and nonlinear-optical properties of 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine // J. Opt. Soc. Am. 1989. V. B6. P. 721–725.