

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Фуллеренсодержащие диспергированные нематические жидкокристаллические структуры: динамические характеристики и процессы самоорганизации

Н.В. Каманина

Изучен один из возможных путей повышения быстродействия жидкокристаллических структур на основе нематических смесей при введении комплексов с переносом заряда между донорным фрагментом органической молекулы и фуллереном. В качестве объектов с внутримолекулярным донорно-акцепторным взаимодействием выбраны мономерная и полимерная системы из класса пиридинов и полианилинов. Установлен процесс самоорганизации в данных структурах. Показано, что времена переключения могут быть снижены более чем на порядок. Дискутируется возможный физический механизм ускорения процессов переориентации жидкокристаллических диполей, стимулированный межмолекулярным комплексобразованием.

PACS numbers: 42.70.Df, 42.79.Kr, 61.30. – v, 61.48. + c

Содержание

1. Введение. Постановка задачи (445).
 2. Условия эксперимента (447).
 3. Обсуждение результатов (448).
 4. Заключение (453).
- Список литературы (453).

1. Введение. Постановка задачи

Со времени проведения Первой международной конференции по жидким кристаллам (ЖК), которая состоялась в 1965 г. в Кентском университете (США), связь этих систем с различными аспектами лазерной и дисплейной техники, термооптики, медицины стала предметом оживленной полемики. Действительно, ЖК, являясь уникальной мезоморфной фазой вещества, сочетают в себе свойства как твердых тел (наличие дальнего ориентационного порядка и проявление брэгговской дифракции), так и жидкостей (проявление текучести, вязкости) [1–3]. Важной особенностью ЖК является существование слабых дисперсионных сил между молекулами и высокая ориентирующая способность. Жидкокристаллическое состояние может обладать упорядоченностью либо в одном направлении (нематическая структура),

либо в двух направлениях (смектическая структура), но не в трех измерениях, как это наблюдается в реальном кристалле. Это состояние, следовательно, более структурировано, чем жидкое, но менее чем твердое состояние. Параметр порядка ЖК — это степень упорядоченности ЖК, которая характеризуется величиной отклонения направления длинных осей молекул от направления директора жидкого кристалла:

$$S = \frac{3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2}, \quad (1)$$

где θ — угол между длинной осью молекулы и директором, а величина S составляет $0,3–0,4 < S < 1$ [3].

Ориентирующая способность ЖК используется при создании композитных материалов. ЖК, ориентируя взвешенные в них частицы, действуют как матрицы, достаточно легко управляемые упругими силами, тепловым, магнитным, световым и электрическим полями. Так, электрическое поле, приложенное к жидкому кристаллу, или протекающий через среду электрический ток приводят к эффектам, не имеющим аналогов в прочих электрооптических средах. К таким эффектам относится, например, эффект Фредерикса — изменение ориентации директора ЖК в электрическом или магнитном полях. Изменение пропускания ЖК-среды при реализации в ней эффекта Фредерикса позволяет, в принципе, исследовать временные параметры системы при ее реакции на приложенное воздействие с последующей релаксацией к исходному состоянию. Исследование, а также поиск новых путей сокращения времен переключения ЖК-сред являются актуальной проблемой при решении ряда задач оптоэлектроники, лазерной техники, медицины и, безусловно, дисплейной техники.

Н.В. Каманина. Всероссийский научный центр "Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова",
199034 Санкт-Петербург, Биржевая линия 12, Российская Федерация
Тел. (812) 323-80-30 доб. 7486. Факс (812) 247-10-17
E-mail: kamanin@ffm.ioffe.ru

Статья поступила 2 ноября 2004 г.,
после доработки 18 ноября 2004 г.

Стоит сказать, что применение жидких кристаллов в качестве электрооптических переключателей, лазерных затворов, модуляторов света, внутрирезонаторных зеркал, дисплеев и других устройств реального масштаба времени требует получения не только высокого быстродействия, но и хорошего контраста и модуляционных параметров [4]. Однако данные задачи не могут быть решены путем выбора уникального схемного решения или за счет простого подбора конструктивных параметров системы. Как правило, при улучшении одной из характеристик, например, быстродействия или чувствительности, наблюдается снижение разрешающей способности. С другой стороны, способы увеличения разрешающей способности, связанные с замедлением процесса растекания носителей заряда при создании потенциального рельефа при записи информации в среде, ведут к изменению быстродействия. При исследовании жидкокристаллических структур по голографической методике можно показать, что данное рассогласование вполне объяснимо. Действительно, разрешающая способность, определяемая из зависимости дифракционной эффективности от пространственной частоты, определяется глубиной фазового рельефа и его соответствием распределению интенсивности в интерференционной решетке, создаваемой в слое. При записи на фоточувствительной структуре тонкой решетки с синусоидальным распределением пропускания интенсивность дифракционного максимума i -го порядка, I_i , в соответствии с критерием, предложенным в работе [5], описывается выражением

$$I_i = \frac{J_i^2(\Delta\Phi_{\max} - \Delta\Phi_{\min})}{2}, \quad (2)$$

где $(\Delta\Phi_{\max} - \Delta\Phi_{\min})$ — глубина фазовой модуляции, J_i — функция Бесселя первого рода порядка i .

Глубина фазовой модуляции связана с толщиной жидкокристаллического слоя прямо пропорциональной зависимостью [4]

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi d \Delta n}{\lambda}, \quad (3)$$

где d — толщина электрооптического слоя, Δn — двулучепреломление жидкого кристалла, λ — длина волны излучения, воздействующего на электрооптическую среду.

Таким образом, следуя (2) и (3), увеличение толщины жидкокристаллического слоя должно приводить к увеличению глубины фазовой модуляции и, следовательно, величины электрооптического отклика, определяющего значение дифракционной эффективности. Однако стандартным способом улучшения временных параметров структуры является уменьшение толщины электрооптического кристалла. Итак, чисто конструктивно решить вопрос о повышении быстродействия при сохранении высокого разрешения довольно сложно, что предполагает поиск новых путей оптимизации динамических и модуляционных характеристик жидкокристаллических устройств за счет изучения фотофизических процессов, происходящих в электрооптической среде при воздействии на нее как электрического поля, так и лазерного излучения.

Заметим, что, конечно, существуют и зачастую используются определенные классические способы улучшения времени переключения нематических жидкокристал-

лических (НЖК) ячеек [4]. Они состоят в повышении напряжения питания и указанном выше уменьшении толщины структуры, изменении вязкости, скажем, за счет нагрева среды или введения дополнительного количества органического растворителя, а также в применении ряда схемных решений: импульсного питания, импульсной засветки, определенного выбора задержки между импульсом генерации лазера и импульсом питающего напряжения [6, 7]. Естественно, можно пойти от простого к сложному, а именно кардинально изменить структуру, перейдя от использования нематического ЖК к быстродействующему смектику. Здесь, однако, сразу возникают две достаточно серьезные проблемы. Первая определяется дороговизной смектиков, вторая — сложностью ориентирования смектических слоев. Слоистая структура смектической жидкокристаллической фазы легко нарушается при создании геометрического рельефа поверхности ориентирующего покрытия при его обработке натиранием. Данные проблемы практически отсутствуют при работе с простыми системами на основе нематиков, например, из класса цианобифенилов.

Для оптимизации характеристик нематиков, кроме известных классических способов, используют новые физические принципы, связанные с введением в жидкий кристалл фоточувствительных компонентов, например, красителей [8, 9]. Введение красителей способствует увеличению поглощения сложной композитной системы и связанной с поглощением фотопроводимости. Как следствие, в данных структурах наблюдается усиленный фоторефрактивный эффект, что приводит к эффективной модуляции лазерного излучения, проходящего через жидкий кристалл, сенсибилизированный красителем. Здесь речь уже идет именно о сложном композитном материале, так называемом полимер-диспергированном жидком кристалле (ПДЖК). Для него процесс управления состоит в следующем [10]. Подбирается жидкий кристалл, например, нематик, показатель преломления которого для обыкновенного луча n_0 близок к показателю преломления полимерной матрицы n_p . В исходном состоянии, вследствие произвольной ориентации директора жидкого кристалла, на границе капля ЖК — полимер существует градиент показателя преломления, что вызывает сильное рассеяние света таким композитом. При приложении электрического поля или светового сигнала для света, распространяющегося нормально к поверхности ячейки, $n_0 \cong n_p$, градиенты показателей преломления очень малы, директор жидкого кристалла ориентируется по полю либо по направлению электрического вектора световой волны, рассеяния не происходит и система просветляется. Равенству показателей преломления способствует и тот факт, что при интенсивном световом или электрическом воздействии происходит нагрев жидкого кристалла [11] вплоть до его перехода в изотропное состояние. При снятии электрического или светового воздействия композит возвращается в исходное, рассеивающее состояние. Заметим, что размер капель ЖК в полимерной матрице может варьироваться в достаточно широком диапазоне — от 0,1 до 20 мкм; концентрация ЖК в полимере может достигать до 35–40 % и более. Итак, обратим внимание, что термин "полимер-диспергированный жидкий кристалл" неадекватно отражает наличие двух типов ПДЖК, которые на современном этапе исследуются довольно интенсивно — это полимер-

ные матрицы, в которые введены капли ЖК (как правило, размером не более 100 нм, чтобы избежать рассеяния света), и системы, в которых в матричный ЖК-слой введены красители, полимерные составляющие, стабилизаторы, различные фоточувствительные компоненты. Работы ведутся как с быстродействующими смектиками, так и с классическими нематическими композициями.

Диапазон областей использования ПДЖК в настоящее время достаточно многообразен и постоянно расширяется как в связи с созданием новых жидкокристаллических и полимерных составов, так и с усовершенствованием технологии их обработки. Не последнюю роль в этом играет использование нанобъектов, в том числе наноразмерных капель ЖК [12]. Показано, что введение капель ЖК с линейным размером ~ 100 нм существенно изменяет параметр порядка композита и может привести к более эффективной электрооптической модуляции света полученными структурами. Более того, в силу своих уникальных оптических и нелинейных оптических свойств жидкие кристаллы, в том числе ПДЖК, и устройства на их основе находят широкое применение в лазерной физике в качестве перспективных систем, эффективно ограничивающих лазерное излучение за счет введения фуллеренов и допускающих обратимые процессы записи оптической информации [13–19]. Для жидкокристаллических систем с фуллеренами, без введения полимерной основы, порог ограничения был установлен на уровне $\leq 0,09$ Дж см $^{-2}$, а при использовании резонансных нелинейностей нематических жидких кристаллов данный параметр составил 10^{-6} Дж см $^{-2}$. Лазерные затворы на основе полимер-диспергированных систем ограничивают мощность лазерного излучения в диапазоне $\leq 0,3$ – $0,4$ Дж см $^{-2}$. Таким образом, жидкокристаллические системы с фуллеренами, в том числе и полимер-диспергированные, при таком низком уровне порога ограничения (безопасной для глаз считается плотность энергии $\sim 10^{-7}$ Дж см $^{-2}$) можно использовать для защиты глаз человека от воздействия лазерного излучения при создании многокаскадных систем защиты. При этом как порогом ограничения, так и спектральным диапазоном реального ограничивающего устройства на основе ПДЖК, а также их динамическими свойствами можно варьировать, вводя различные фоточувствительные компоненты.

В качестве фоточувствительных компонентов могут выступать комплексы с переносом заряда между органическим донором (мономер, полимер, наночастица) [20–23] и фуллереном как сильным акцептором электронов с энергией сродства к электрону 2,3–2,65 эВ, что зачастую превосходит аналогичный параметр для внутримолекулярных акцепторных фрагментов органических молекул. Для сравнения акцепторный фрагмент молекул пиридинового ряда, например, молекулы 2-циклооктиламин-5-нитропиридин (COANP) представляет собой группу NO $_2$, связанную с донорным фрагментом бензольным кольцом. Для отдельной молекулы или радикала NO $_2$ характерна энергия сродства к электрону 2,3 эВ, однако в соединении с бензольным кольцом группа NO $_2$ имеет энергию сродства к электрону всего 0,54 эВ [24], что более чем в 4 раза ниже значения данного параметра для фуллерена. В другой донорно-акцепторной системе — молекуле полиимида с трифениламинным фрагментом в качестве донора и диимидом в качестве акцептора — последний имеет сродство к электрону 1,12–1,46 эВ [25],

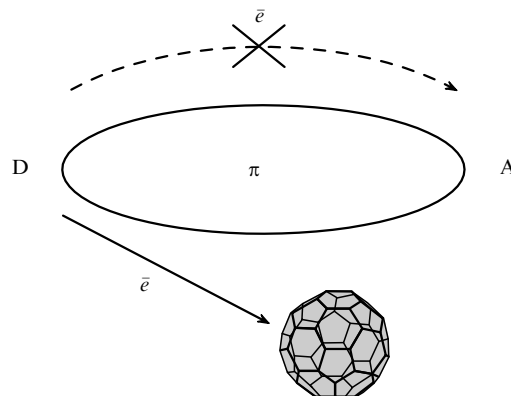


Рис. 1. Схема донорно-акцепторного взаимодействия между молекулой фуллерена и донорной частью фуллеренсодержащего композита.

что в 2 раза меньше, чем у фуллерена. На рисунке 1 показана возможная схема донорно-акцепторного взаимодействия в фуллеренсодержащем композите. Обладая повышенным дипольным моментом [26], новый комплекс приводит к увеличенной поляризуемости системы, что вызывает более эффективное управление данной системой при приложении внешнего электрического или светового воздействия.

В настоящей работе показан перспективный путь увеличения быстродействия нематической ЖК структуры в условиях экспериментально наблюдаемого процесса самоорганизации системы. Исследуются времена включения и выключения в нематических фуллеренсодержащих диспергированных ЖК (ФДЖК) на основе комплексов с переносом заряда: 2-циклооктиламин-5-нитропиридин (COANP)–фуллерен и полианилин (PANI)–фуллерен. Дается ссылка на работы, где была использована система фталоцианин магния–фуллерен.

2. Условия эксперимента

ФДЖК-ячейки представляли собой классическую многослойную структуру (рис. 2), состоящую из двух стеклянных (кварцевых) подложек, проводящих покрытий, ориентирующих покрытий и электрооптического жидкокристаллического слоя, в который была введена фоточувствительная добавка на основе комплекса: электронно-донорная мономерная молекула COANP или полимер PANI с акцептором — фуллереном C $_{60}$ и/или

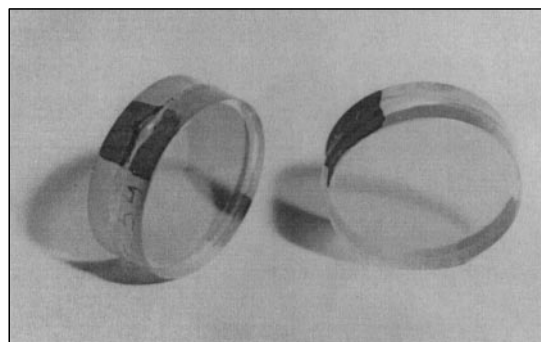


Рис. 2. Общий вид жидкокристаллической структуры, так называемая сэндвич-конструкция.

C_{70} . Порошки фуллеренов с 99%- и 97%-ным содержанием C_{60} и C_{70} соответственно были предоставлены фирмой Alfa Aesar (A Johnson Matthey Company, США). В качестве проводящих покрытий использовались тонкие пленки из окислов индия и олова. Для ориентирования электрооптического слоя использовались полимерные ориентирующие покрытия из класса нефоточувствительных полиимидов, дающие малый угол наклона ЖК-молекул к поверхности подложки [27]. Ориентирующие пленки были синтезированы путем "полива" 3%-ных растворов полиимидов в тетрахлорэтаноле методом центрифугирования.

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: НЖК1282 ($\Delta n = 0,164$, $\Delta \epsilon = 9,9$), НЖК1289 ($\Delta n = 0,168$, $\Delta \epsilon = 10$) и E7 ($\Delta n = 0,224$, $\Delta \epsilon > 0$). Толщина слоев составляла 10–12 мкм. Как указывалось, при изучении ЖК-систем в объем ЖК были введены молекулы донорно-акцепторного комплекса. Соотношение светочувствительного и электрооптического компонентов составляло 1 : 2 и 1 : 4 в случае COANP и PANI соответственно. Заметим, что COANP структуры предварительно были сенсibilизированы фуллеренами C_{60} и/или C_{70} (см. о сенсibilизации COANP фуллеренами работы [20, 28]), а система PANI — фуллереном C_{60} [22]. Концентрация фуллеренов составляла 0,5–5 вес % по отношению к чистому COANP и варьировалась в диапазоне 0,5–8 вес % по отношению к чистому PANI. Эффективность сенсibilизации COANP при введении красителя была впервые продемонстрирована в публикации [29], при этом край спектра поглощения чистого COANP соответствовал 420–430 нм. Спектры поглощения растворов на основе COANP с фуллереном были впервые представлены в работах [28, 30], а для тонкопленочного композита — в [20, 31]. Сенсibilизация красителями позволяла получать длинноволновые полосы в спектрах поглощения вблизи 600 нм, в случае использования фуллеренов при создании нанокompозита регистрировалась дополнительная полоса поглощения вблизи 800 нм. На рисунке 3 показан спектр поглощения тонкопленочного композита COANP– C_{70} ; на вставке приведена структурная формула молекулы COANP.

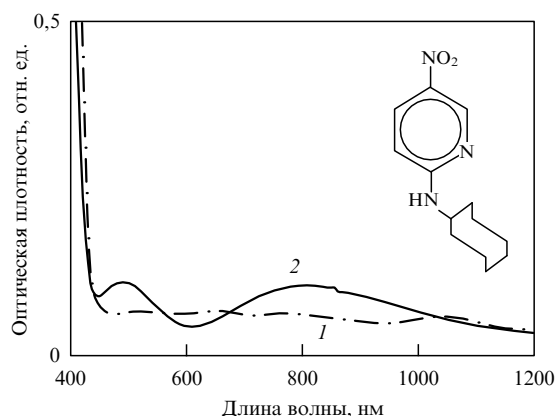


Рис. 3. Спектры поглощения тонких пленок: 1 — чистый образец COANP; 2 — структура COANP– C_{70} . На вставке изображена структура молекулы COANP.

К ячейкам прикладывалось напряжение питания в форме прямоугольных импульсов с амплитудой 10–60 В, длительностью от 10 до 100 мс и частотой следования от 0,5 до 2000 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, фиксировался переход в соседнее экстремальное положение на S-кривой, что соответствовало изменению фазовой задержки на π . Время включения определялось по нарастанию электрооптического отклика от уровня 0,1 до уровня 0,9; время выключения — по спаду электрооптического отклика от его максимального значения до уровня 0,1. Для структуры ЖК–PANI– C_{60} была получена концентрационная зависимость времен переключения.

3. Обсуждение результатов

На рисунке 4 представлены зависимости времени включения всех исследованных диспергированных жидкокристаллических структур с фуллеренсодержащими комплексами от параметров управляющего воздействия для двух случаев: зависимости полученные в отсутствие процесса самоорганизации (ячейки были сделаны сразу после приготовления ЖК-смесей) и после проявления в структурах процесса самоорганизации (ячейки были приготовлены и выдержаны при комнатной температуре в течение нескольких дней после сенсibilизации ЖК-составов). Как следует из приведенных данных, в последнем случае происходит резкое изменение временных параметров. Проявляется упорядочение: система принимает термодинамически более выгодное состояние, приводящее к новой укладке молекул, проявлению двуосности системы, возможному изменению параметра порядка. На рисунке 5а, б приведены микрофотографии такого структурного процесса для жидкокристаллической системы на основе COANP с фуллереном C_{70} . Хорошо видно, что структура переходит в

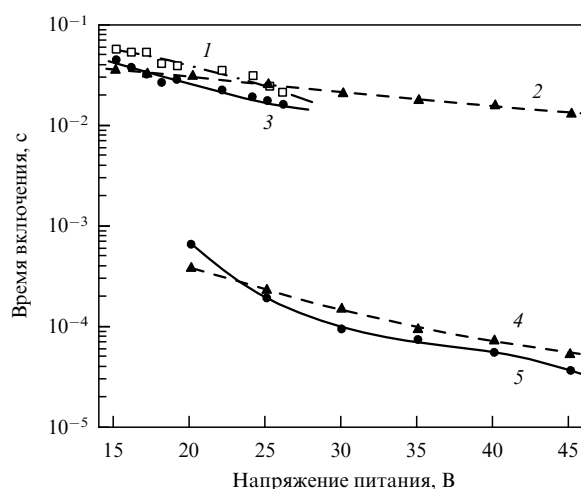


Рис. 4. Зависимость времени включения от амплитуды импульса питания для НЖК-систем на основе чистого COANP (1), PANI– C_{60} (2, 4) и COANP– C_{70} (3, 5). Исходные характеристики (1–3), после установления процесса самоорганизации (4, 5).

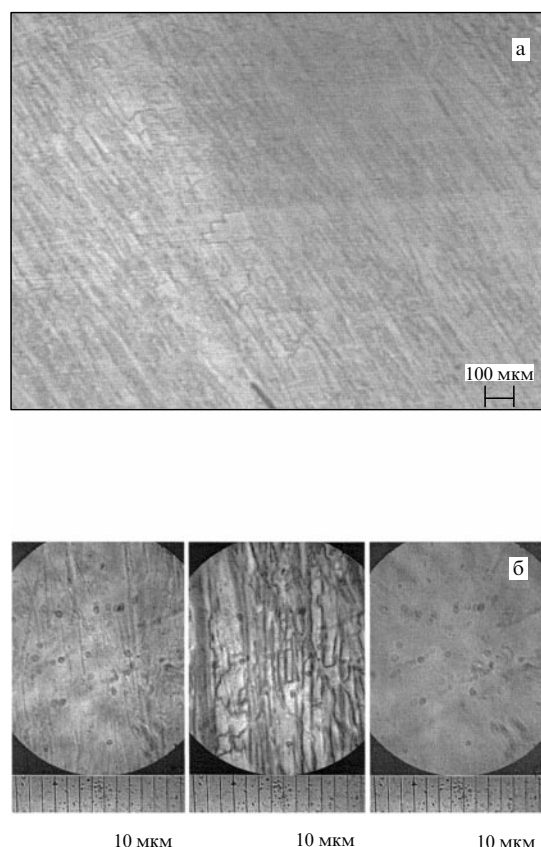


Рис. 5. (а) Фотография структуры на основе ЖК-COANP-C₇₀. (б) Фотографии ЖК-структур: чистый ЖК (слева); ЖК-COANP-C₇₀ (в центре); ЖК-COANP (справа). Цена деления шкалы, приведенной ниже, составляет 10 мкм.

состояние, существенно отличное от первоначального. При введении комплекса с переносом заряда в чистый ЖК в структуре с характерной одноосностью наблюдается проявление двуосности. В поляризованном свете четко проявляются области с изменением двулучепреломления системы, доменная структура сенсibilизированного ЖК очевидна. В дополнение был также осуществлен сдвиг верхней подложки, который приводил к некоторому нарушению в укладке молекул, восстанавливаемому по истечении времени до ранее полученного самоупорядоченного состояния. Анализ микрофотографий позволяет предположить, что введение наноструктурных объектов в виде фуллеренсодержащих комплексов стимулирует существенные изменения в динамике разворота ЖК-директора сенсibilизированной мезофазы. Основная идея связана с созданием дополнительного градиента поля за счет эффективного переноса заряда между органическим донором (мономером, полимером, наночастицей) и акцептором (фуллереном) с последующим разворотом ЖК-диполей вдоль сопряженной системы органический донор-фуллерен.

Проведем качественное рассмотрение данного процесса. Рассмотрим, для примера, небольшой локальный объем нашей среды, существенно меньший длины волны падающего излучения. Действительно, для систем с размерами, много меньшими оптической длины волны (633 нм в нашем эксперименте; для сравнения, по данным источников [32, 33] размер молекул фуллеренов

составляет 0,65–0,7 нм), наиболее существенной оптической характеристикой является индуцированный диполь, зависимость которого от приложенного локального поля может быть выражена через дипольные поляризуемости $\alpha^{(n)}$ [34]. В свою очередь, нелинейные восприимчивости $\chi^{(n)}$ связаны пропорциональной зависимостью с дипольными поляризуемостями и обратно пропорциональны объему элементарной ячейки v , принятой к рассмотрению:

$$\chi^{(n)} = \frac{\alpha^{(n)}}{v}. \quad (4)$$

Как было показано ранее в работе [21], нелинейная восприимчивость третьего порядка сенсibilизированной ЖК-системы на основе комплекса COANP-фуллерен проявляет существенно более высокое значение $\chi^{(3)}$, чем таковое возможно рассчитать при анализе наведенного значения светоиндуцированного изменения показателя преломления (а значит, и $\chi^{(3)}$) несенсibilизированной структуры. Действительно, отклик в первом порядке дифракции в условиях записи тонкой амплитудно-фазовой голограммы на структуре ЖК-COANP-фуллерен изменялся от 2×10^{-4} до $3,7 \times 10^{-3}$ мДж при изменении плотности падающей энергии от 2,5 до 17,5 мДж см⁻² в наносекундном режиме. На рисунке 6 приведены соответствующие зависимости отклика в первом порядке дифракции для структуры ЖК-COANP-C₇₀. Используя известное соотношение для пересчета светоиндуцированного изменения показателя преломления из экспериментально измеренных значений дифракционной интенсивности, приведенное в [35], а также указанную выше толщину пленки и диаметр пятна на образце, можно рассчитать, что светоиндуцированная величина показателя преломления в ЖК-структуре на основе COANP с фуллеренами в наносекундном диапазоне длительностей лазерного импульса изменяется от $7,3 \times 10^{-4}$ до $1,4 \times 10^{-3}$. Полученное изменение показателя преломления выше значений термической составляющей Δn , характерной для ЖК-структур ($\sim 10^{-5}$), а также на два порядка превосходит отклик несенсibilизированной COANP системы.

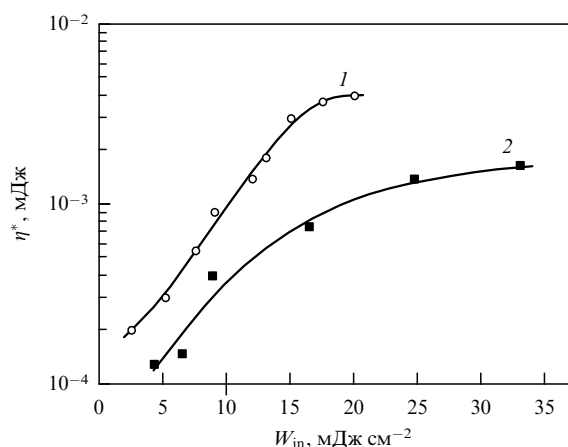


Рис. 6. Зависимость отклика в первом порядке дифракции (η^*) от входной плотности энергии лазерного излучения (W_{in}) для ФДЖК на основе COANP-C₇₀ (5 вес %) при длительности лазерного импульса 20 нс (1); 400 пс (2).

Таким образом, учитывая полученные экспериментальные данные и взаимосвязь нелинейной восприимчивости с поляризуемостью системы, определяемую соотношением (4), можно предположить, что как дипольные поляризуемости локального микрообъема, так и макроскопическая поляризация системы в целом выше для случая ЖК-мезофазы с введенным фуллеренсодержащим комплексом, чем таковая для чистой ЖК-смеси. Из научных публикаций по изучению смектического состояния вещества, в том числе для полимер-диспергированных ЖК-систем [36] известно, что поляризация системы обратно пропорциональна временным параметрам, т.е. увеличение поляризации системы приводит к ускорению фотофизических процессов в ней, что во многом стимулирует малые времена переключения смектической мезофазы. Авторы [36] на трехмикронной ПДЖК системе со смектическим ЖК установили время нарастания отклика на уровне ~ 150 мкс при амплитуде импульса питания структуры 20 В и регистрировали время включения ~ 40 мкс при амплитуде импульса 40 В. Данные приведенного в настоящей работе исследования близки по величинам регистрируемых временных параметров к результатам работы [36], однако заметим, что нами использовались структуры с толщиной в три раза большей, чем указывалось в публикации [36], а также исследовались нематики, а не смектики. Регистрация времен переключения в диапазоне сотен микросекунд для сенсibilизированного фуллеренсодержащими комплексами нематического ЖК, по-видимому, действительно приводит к квазипереходу из нематического в смектическое состояние, что не противоречит регистрируемым временным параметрам (см. рис. 4).

Итак, введение в нематическую ЖК-мезофазу комплекса с переносом заряда органический донор–фуллерен, обладающего дополнительным дипольным моментом (см. данные квантово-химического расчета [26], а также вышеприведенное качественное рассмотрение указанного процесса, показывающее непротиворечивость увеличения поляризации в сенсibilизированной структуре), способно ускорить процессы переориентации молекул в системе. Заметим, что созданию этого дополнительного момента, возможно, также способствует эффективная генерация зарядов в структурах, например, на основе PANI при световом воздействии, что увеличивает и эффективное разделение зарядов между донором и фуллереном, приводя к увеличению поляризации системы в целом. Тем самым ориентирование ЖК происходит при дополнительном введении в объем мезофазы распределенной системы органический донор–фуллерен, имеющей повышенную поляризацию и ориентирующей директор ЖК вдоль вектора диполя комплекса, что приводит к существенному увеличению быстроты действия системы. Исследование зависимости времени включения и выключения электрооптического отклика от введенной фуллереновой добавки достаточно хорошо подтверждает указанный факт. Для системы ЖК–PANI–фуллерен данная зависимость показана на рис. 7. Видно, что с увеличением концентрации фуллеренов, по крайней мере, в диапазоне 0,5–5 вес % по отношению к матричному PANI, наблюдается снижение времен переключения, что, возможно, связано с увеличением числа комплексов с переносом заряда, участвующих в переориентации ЖК-диполей. Данная зависимость проверена на прямом и обратном ходе изменения амплитуды импульса питания.

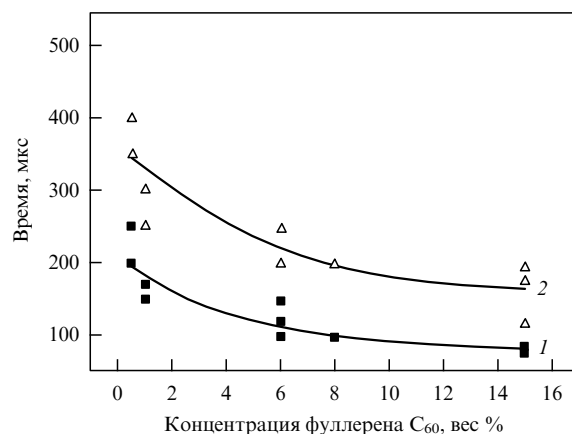


Рис. 7. Зависимость времени включения (1) и выключения (2) от концентрации фуллерена C_{60} для структуры ЖК–PANI–фуллерен. Параметры управляющего импульса питания: амплитуда $A = 30$ В, длительность импульса $\tau_{\text{имп}} = 30$ мс, частота следования импульсов $1/T = 2$ Гц.

Итак, вернемся к основной идее. Новизна данного исследования, его интерпретации заключается в том, что удалось разделить уже в процессе технологического синтеза образцов два состояния ЖК, обусловленные различной укладкой его молекул: нематическое и, возможно, смектическое, вернее, квазисмектическое состояние, причем последнее было стимулировано не прямым полемым или световым воздействием, достаточно хорошо известным из научной литературы [37, 38], а введенным фуллеренсодержащим комплексом с переносом заряда.

Еще раз вернемся к временным зависимостям, полученным в эксперименте. Как следует из представленных экспериментальных данных, временные характеристики ЖК существенно сокращены при введении фоточувствительных комплексов с переносом заряда, более сильно влияющих на скорость переориентации ЖК-диполей при самоорганизации структуры. Заметим, что приготовленные из самоорганизующихся систем ячейки показали времена переключения на два порядка лучше, чем было получено ранее. Из миллисекундного диапазона был осуществлен переход в микросекундный интервал (десятки микросекунд при управляющем напряжении с амплитудой 50 В), что характерно именно для смектического жидкокристаллического состояния вещества. Более того, в наших экспериментах было установлено, что после приложения напряжения на уровне 30 В все исследованные структуры показали практически одинаковые временные параметры. Данный факт требует дальнейшей как практической, так и теоретической проработки, однако уже на стадии проведения настоящего изучения говорит о нивелировании роли органического донора и напрямую согласуется с результатами работы [39], где было теоретически показано, что при данных значениях амплитуды управляющего напряжения происходит пороговое увеличение параметра порядка системы, связанное с согласованием параметра порядка внутри капли ЖК с параметром порядка близлежащего окружения в ЖК-мезофазе.

На основе рассмотренных в настоящей работе исследований предполагается, что физический механизм ускоренного разворота ЖК-диполей, вызывающего ускорен-

Таблица. Быстродействие жидкокристаллических композитов

Состав ЖК	Толщина слоя, мкм	Длина волны излучения, нм	Параметры импульсов управляющего напряжения питания: амплитуда (A , В), длительность (τ , мс), частота следования ($1/T$, Гц)	Время вкл./выкл., мс	Возможный механизм улучшения быстродействия ЖК-композита	Примечание	Литература
НЖК + оранжевый краситель	30	514,5	—	20	Эффект переключения за счет усиления тепловой нелинейности	Перекрывали непрерывный лазерный луч	[42]
Нематик (капли ЖК размером 100 нм в полимерной матрице)	12–36				Изучалось влияние электрического поля на изменение параметра порядка. Учен параметр порядка внутри капли и его совпадение или различие с ПДЖК. Вывод: понижение параметра порядка при низких управляющих напряжениях и его рост при высоких (более 35 В)	Прогноз о возможном изменении электрооптического отклика	[39] (теоретическая работа)
НЖК + мономер + стабилизатор	13–36	632,8	$1/T = 100$ Гц	0,5/0,7	Изменение параметра порядка системы	Изучали индуцированный фазовый сдвиг, временные параметры — попутно	[12]
НЖК + РММА + азокраситель	36	Ag^+ — запись, Ne — считывание	$A = 100$ В $1/T = 100$ Гц; макс. до $1/T = 2000$ Гц	5/5	<i>Cis-trans</i> фотоиндуцированная изомеризация	Изучали зависимость дифракционной интенсивности η от пространственной частоты A ; $A = 200$ – 100 мм $^{-1}$; $I = 5$ – 350 Вт см $^{-2}$; $V = 0$ – 100 В	[43]
НЖК + РММА + краситель	36	514,5		Секунды	Отказались от идеи фотополимеризации, поскольку отклик не зависел от поляризации записывающих лучей. Акцент на фоторефрактивный эффект внутри капли	Выделили роль красителя: 1) усиление поглощения приводит к нагреву среды; 2) краситель как генератор зарядов для фоторефрактивного эффекта; оценили величину внутреннего поля $0,03$ В мкм $^{-1}$ (устанавливается в течение нескольких минут после облучения)	[9]
Нематик + краситель DRed-1 (дисперсный красный-1)	32	532 и 670		74	Фотоизомеризация; изменение параметра порядка системы при учете дихроизма красителя	Перекрывали лазерный луч на 0,2 с. Время отклика и значение η ; $\Delta n = 9,6 \times 10^{-4}$	[44]
НЖК + родамин 6G; ЖК-полимеры; разделенные системы фотослой – ЖК	15	532	Постоянное напряжение 10 В	10 мс – 1 с, наиболее общий результат 100 мс	Усиленный процесс фотогенерации носителей заряда в объеме ЖК-мезофазы, изменение Δn системы	Оценивали также n_2 и $\chi^{(3)}$. Один из выводов касается необходимости уменьшения концентрации красителя для уменьшения тепловой нелинейности	[8]

Таблица (продолжение)

Состав ЖК	Толщина слоя, мкм	Длина волны излучения, нм	Параметры импульсов управляющего напряжения питания: амплитуда (A , В), длительность (τ , мс), частота следования ($1/T$, Гц)	Время вкл./выкл., мс	Возможный механизм улучшения быстрого действия ЖК-композита	Примечание	Литература
Система фотослой – ЖК, сенсibilизация смесью фуллеренов C_{60} (85 %) + C_{70} (15 %)	5–10	532	$A = 30–60$ В $\tau = 30–300$ мс $1/T = 0,2–7$ Гц	5–10	Ускорение переходных процессов на границе раздела фотослой – ЖК при введении фуллеренов за счет комплексобразования	Прогноз о сохранении высокого разрешения при некотором уменьшении времен переключения	[45]
COANP + C_{60} + НЖК	10–12	633	$A = 30–50$ В $\tau = 30–60$ мс $1/T = 50$ Гц	6–2,5/15–10	Переориентация ЖК-диполей при учете высокой скорости разворота молекул C_{60} и C_{70} во внешнем поле	В смесь был введен пластификатор на основе высокомолекулярного полиимида	[46]
COANP + C_{70} + НЖК + пластификатор	10–12	633	$A = 30–50$ В $\tau = 30–60$ мс $1/T = 50$ Гц	4–2/12–8	Влияние высокой скорости разворота молекул C_{60} и C_{70} во внешнем поле на переориентирование ЖК-диполей	Влияние природы фуллеренов C_{60} и C_{70} на скорость разворота ЖК. Соотношение пластификатора по отношению к ЖК также менялось, чтобы выявить влияние на динамику молекулярной массы	[47]
COANP + C_{70} + НЖК	10–12	532			Предложена модель разворота ЖК-диполей	Рассчитаны светондущиванная добавка к показателю преломления ($\sim 10^{-3}$), а также n_2 и $\chi^{(3)}$	[21]
COANP + C_{70} ; <i>N</i> -(4-нитрофенил)- <i>L</i> -пролинол	10–12	532; 805			Один из выводов: донорно-акцепторное взаимодействие необходимо учитывать как механизм светондущиванных эффектов в ПДЖК	Исследования проведены в нано-, пико- и фемтосекундном диапазонах	[19]
НЖК + фталоцианин магния + C_{70}	10–12	633	$A = 30–50$ В $\tau = 1–100$ мс $1/T = 0,2–100$ Гц	1/3	Комплексообразование между фуллереном и фталоцианином	Ячейки были изготовлены сразу после смешивания компонентов композита	[23, 48]
НЖК + полианилин + C_{60}	10–12	633	$A = 30–50$ В $\tau = 1–100$ мс $1/T = 0,2–100$ Гц	30–17/90–70	Комплексообразование между фуллереном и полианилином	Молекулярная масса полианилина ~ 15000 . Проведено сравнение с ранее исследованными системами	[49]
COANP + C_{70} + НЖК	10		$1/T$ до 2000 Гц	0,05/0,2	Комплексообразование между фуллереном и донорной частью органической молекулы	Измерения были сделаны после установления в системах самоупорядочения	[50]
НЖК + полианилин + C_{60}	10		$1/T$ до 2000 Гц	0,07/0,22			
НЖК + фталоцианин магния + C_{70}	10		$1/T$ до 2000 Гц	0,045/0,10			

ное переключение сенсibilизированного нематического ЖК, может быть связан с межмолекулярным процессом комплексообразования в сопряженной наноструктурированной органической системе при создании дополнительного полевого градиента и увеличенной поляризации. Данный процесс, по-видимому, стимулирует изменение параметра порядка системы при ее возможном квазипереходе из нематика в смектик, обусловленном введением фуллеренсодержащих комплексов. Измерение параметра порядка рентгеноструктурным методом — дальнейшее перспективное направление в указанном комплексе исследований.

Заметим, что подтверждение процесса комплексообразования в изученных структурах было проведено на основе спектральных измерений (спектры поглощения, фотопроводимости [20–22]), масс-спектроскопических данных (см., например, [40]), квантово-химического моделирования [26], нелинейно-оптических измерений светоиндуцированных эффектов в данных средах [18–21, 40, 41] и др. В ходе работы было оценено место проведенных исследований среди работ других научных групп по данной тематике. Результаты такого анализа приведены в таблице. Показана динамика развития представлений по изменению динамических и электрооптических характеристик ЖК-сред при введении в структуры красителей и комплексов с переносом заряда. Акцент сделан на полимер-диспергированных нематических составах, хотя часть данных, связанная с оптимизацией именно времен переключения, приведена и для разделенных структур фотослой – ЖК.

Итак, исследование как новых жидкокристаллических материалов с различными фоточувствительными добавками, так и способов улучшения электрооптических характеристик указанных систем дает возможность использовать их в оптоэлектронике, лазерной, медицинской и дисплейной технике, в перспективе — в солнечной энергетике, а также обуславливает более глубокое понимание фундаментальных процессов, протекающих в этих средах при их взаимодействии со светом, в том числе с лазерным излучением. Естественно, наибольший интерес данная проблема и указанный возможный путь ее решения представляют для совершенствования работы жидкокристаллических дисплеев; автор настоящей публикации надеется, что исследование будет частично стимулировать данное направление и найдет своих последователей и, возможно, получит наиболее адекватное теоретическое подтверждение. Последнее рассуждение не безосновательно, поскольку оно обусловлено тем фактом, что в данном исследовании не учитывалась вероятность взаимодействия фуллерена непосредственно с ЖК-матрицей через CN-группу цианобифенилов.

4. Заключение

Проведено исследование временных параметров, эффекта самоорганизации в ФДЖК-системах на основе комплексов органический донор – фуллерен. Установлено существенное, на два порядка, сокращение времени переключения структур. На основе анализа расчетов светоиндуцированного измерения показателя преломления, дающих возможность оценить величину нелинейной восприимчивости, данных квантово-химического моделирования, данных микроскопических исследований систем показано наличие дополнительной поля-

ризации в системе, рассмотрен возможный переход из нематического состояния в более упорядоченное квазисмектическое, что стимулировано процессом комплексообразования. Анализ результатов позволил выделить основные акценты проведенного исследования:

1. Введение фуллеренов и/или фуллеренсодержащих комплексов с переносом заряда существенно влияет на изменение временных параметров нематических ЖК-структур.

2. Комплекс органический донор – фуллерен выступает как активатор процесса самоорганизации ЖК-системы, обуславливая более упорядоченную укладку молекул ЖК.

3. Комплекс органический донор – фуллерен стимулирует возможный квазипереход из нематической мезофазы в смектическую ЖК-мезофазу.

4. После установления термодинамического равновесия временные характеристики всех изученных систем на основе мономера, полимера, нанокристаллов (о системе нанокристаллы фталоцианина магния – фуллерен – ЖК см. в работах [23, 48]), практически не зависят от природы органического донора.

5. Исследование актуально для оптимизации характеристик ЖК-дисплеев и динамических параметров жидкокристаллических пространственно-временных модуляторов света, работающих в реальном масштабе времени.

Результаты представленного исследования — его становление, идея ускорения процессов переориентации ЖК-мезофазы при введении фуллеренов и/или фуллеренсодержащих комплексов, набор данных по комплексообразованию — были представлены на обсуждение в Лаборатории квантовой оптики и молекулярной фотоники, руководитель — J. Zyss (май 2001 г., Париж, Франция; приглашенная лекция-семинар Н.В. Каманиной), обсуждались автором данной работы с коллегами на различных международных конференциях в 1999–2004 гг., в том числе ICEROM-5 (24–29 мая 2004 г., Киев, Украина) и ММТ-2004 (6–10 сентября 2004 г., Ариэль, Израиль). Оригинальность идеи отмечена дипломом второй степени на конкурсе идей "Перспективные дисплейные технологии и методы обработки изображений", проводимом компанией Samsung.

Автор искренне признательна В.М. Бусову, Н.М. Шмидт, И.Ю. Денисюку и Ю.М. Воронину за помощь в проведении микроскопических исследований. Весьма полезными были беседы с Е.Ф. Шека, И.Ю. Сапуриной, А.И. Плехановым, С.В. Мурашовым, В.В. Беляевым, И.М. Белоусовой, А.М. Бонч-Бруевичем. Автор также благодарит всех своих студентов и аспирантов, на разных этапах исследования подключенных к работе.

Работа частично финансировалась программой Национальная технологическая база (тема "Лимитер") и РФФИ (грант № 04-03-32249-а).

Список литературы

1. Блинов Л М *Электро- и магнитооптика жидких кристаллов* (М.: Наука, 1978)
2. Сонин А С *Введение в физику жидких кристаллов* (М.: Наука, 1983)
3. Беляев В В *Вязкость нематических жидких кристаллов* (М.: Физматлит, 2002)
4. Васильев А А и др. *Пространственные модуляторы света* (Под ред. И Н Компанца) (М.: Радио и связь, 1987)
5. Думаревский Ю Д и др. *Оптико-механическая промышленность* (12) 9 (1989)

6. Каманина Н В, Сомс Л Н, Тарасов А А *Оптика и спектроск.* **68** 691 (1990)
7. Kamanina N V, Vasilenko N A *Opt. Quantum Electron.* **29** 1 (1997)
8. Miniewicz A et al. *Pure Appl. Opt.* **7** 179 (1998)
9. Simoni F et al. *Chem. Phys.* **245** 429 (1999)
10. Жаркова Г М, Сонин А С *Жидкокристаллические композиты* (Новосибирск: Наука, 1994)
11. Simoni F et al. *Appl. Phys. Lett.* **54** 896 (1989)
12. Lucchetta D E et al. *J. Appl. Phys.* **91** 6060 (2002)
13. Khoo I C, Li H *Appl. Phys. B* **59** 573 (1994)
14. Данилов В В и др. *Письма в ЖТФ* **24** (9) 66 (1998)
15. Khoo I C *Opt. Lett.* **20** 2137 (1995)
16. Ono H, Kawatsuki N *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** 6444 (1997)
17. Каманина Н В, Капорский Л Н *Письма в ЖТФ* **25** (7) 18 (1999)
18. Каманина Н В, Сизов В Н, Стаселько Д И *Оптика и спектроск.* **90** 5 (2001)
19. Kamanina N, Putilin S, Stasel'ko D *Synth. Met.* **127** 129 (2002)
20. Kamanina N V *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **3** 321 (2001)
21. Kamanina N V *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **4** 571 (2002)
22. Sapurina I et al. *Eur. Polym. J.* **36** 2321 (2000)
23. Kamanina N, Denisjuk I *Opt. Commun.* **235** 361 (2004)
24. Гурвич Л В и др. *Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону* (Отв. ред. В Н Кондратьев) (М.: Наука, 1974)
25. Румянцев Б М и др. *Высокомолекулярные соединения А* **39** 720 (1997)
26. Каманина Н В, Шека Е Ф *Оптика и спектроск.* **96** 659 (2004)
27. Kamanina N V, Berendyaev V I *Proc. SPIE* **3292** 154 (1998)
28. Kamanina N et al. *Mol. Mater.* **13** 275 (2000)
29. Sutter K, Hulliger J, Günter P *Solid State Commun.* **74** 867 (1990)
30. Каманина Н В и др. *Оптика и спектроск.* **89** 404 (2000)
31. Каманина Н В *Оптика и спектроск.* **90** 1027 (2001)
32. Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **163** (2) 33 (1993)
33. Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **165** 977 (1995)
34. *Нелинейные оптические свойства органических молекул и кристаллов* Т. 2 (М.: Мир, 1989)
35. Collier R J, Burckhardt C B, Lin L H *Optical Holography* (New York: Academic Press, 1971)
36. Karapinar R, O'Neill M J *Phys. D: Appl. Phys.* **31** 900 (1998)
37. Адамчик А, Стругальский З *Жидкие кристаллы* (М.: Сов. радио, 1979)
38. Березин П Д и др. *ЖЭТФ* **64** 557 (1973)
39. Vicari L *J. Appl. Phys.* **81** 6612 (1997)
40. Каманина Н В, Плеханов А И *Оптика и спектроск.* **93** 443 (2002)
41. Kamanina N V *Synth. Met.* **127** 121 (2002)
42. Simoni F et al. *Appl. Phys. Lett.* **54** 896 (1989)
43. Cipparrone G et al. *Opt. Commun.* **150** 297 (1998)
44. Wang Y-J, Carlisle G O *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **13** 173 (2002)
45. Каманина Н В, Василенко Н А *Письма в ЖТФ* **26** (17) 37 (2000)
46. Каманина Н В, Капорский Л Н *Письма в ЖТФ* **26** (19) 30 (2000)
47. Ракчеева Л П, Каманина Н В *Письма в ЖТФ* **28** (11) 28 (2002)
48. Каманина Н В, Денисюк И Ю *Письма в ЖТФ* **30** (1) 78 (2004)
49. Каманина Н В и др. *Опт. журн.* **71** (3) 72 (2004)
50. Каманина Н В и др. *Опт. журн.* **71** (5) 72 (2004)

Fullerene dispersed nematic liquid crystal structures: dynamic characteristics and self-organization processes

N.V. Kamanina

All-Russian Scientific Centre 'S.I. Vavilov State Optical Institute',
Birzhevaya Liniya 12, 199034 St.-Petersburg, Russian Federation
Tel. (7-812) 323-80 30 ext. 7486. Fax (7-812) 247-10 17
E-mail: kamanin@ffm.ioffe.ru

A possible way to speed up the operation of liquid crystal structures based on nematic mixtures with a charge transfer complex between a fullerene and an organic molecule donor fragment is studied using pyridine and polyaniline monomers and polymers as systems with the donor-acceptor interaction. Self-organization are established to occur in such structures. A more than an order of magnitude reduction in switching time is shown to be achievable. A possible physical mechanism of accelerating the liquid crystal dipole reorientation stimulated with intermolecular complex formation is discussed.

PACS numbers: 42.70.Df, 42.79.Kr, **61.30.-v**, **61.48.+c**
Bibliography — 50 references
Uspekhi Fizicheskikh Nauk **175** (4) 445–454 (2005)

Received 2 November 2004, revised 18 November 2004
Physics – Uspekhi **48** (4) (2005)

Уведомление читателей

В августе 2004 года в *УФН* (т. 175, № 8, с. 899) была опубликована статья Д.Е. Бурланкова "Тяготение и абсолютное пространство. Работы Нильса Бьёрна (1865–1909)".

Интересное историческое описание встречи Нильса Бьёрна с выдающимся норвежским математиком Софусом Ли и научной дискуссии между ними послужило основой решения о публикации этой статьи. После публикации статьи редакция передала ее в посольство Норвегии в России с просьбой прислать биографические сведения о Бьёрне и упомянутой в статье его внучке Анне Флоренс. В ответе от посольства и университета Осло сообщалось, что ни в каких официальных документах ни Бьёрн, ни Флоренс не числятся. Позднее Д.Е. Бурланков в своем письме в редакцию извинился и признался в том, что Нильс Бьёрн — персонаж вымышленный, а дискуссия между ним и Софусом Ли использована лишь как способ наглядной демонстрации точки зрения автора ("мысленный эксперимент" согласно Бурланкову) на общую теорию относительности.

В литературе широко используется художественный прием, основанный на встречах и беседах вымышленных персонажей или реальных людей, живших в разные эпохи. Однако *УФН* — это научный журнал, и точность как научных, так и исторических фактов здесь абсолютно необходима. Во всяком случае, такие методы подачи материала требуют специального обсуждения и недвусмысленных оговорок в тексте.

Редколлегия приносит извинения читателям за публикацию статьи Д.Е. Бурланкова.

Редколлегия УФН