

Ориентационно-структурные превращения в каплях нематика, обусловленные ионной модификацией межфазной границы под действием электрического поля

В. Я. Зырянов¹*, М. Н. Крахалев, О. О. Прищепа, А. В. Шабанов

Институт физики им. Л.В. Киренского, Красноярский научный центр, Сибирского отд. РАН
660036 Красноярск, Россия

* Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 2 августа 2007 г.

Исследованы пленки капсулированного полимером нематического жидкого кристалла, допированного ионным сурфактантом. Обнаружен эффект модификации поверхностного сцепления на границе раздела “полимер – жидкий кристалл” под действием электрического поля, обусловленный локальным увеличением концентрации поверхностно-активных ионов. Модификация граничных условий приводит к трансформации ориентационной структуры капель нематика, проявляющейся в существенном изменении их текстурных картин и эффективности светорассеяния на межфазных границах. Рассмотрены монополярные конфигурации директора (прямая и наклонная), реализующиеся в процессе ориентационно-структурных превращений, и приведены их характерные текстуры. Возможность формирования монополярной структуры обоснована теоретически посредством компьютерного моделирования поля директора в капле нематика с граничными условиями, соответствующими экспериментальным.

PACS: 61.30.–v

Введение. Стремительное развитие нанотехнологий все более усиливает актуальность изучения поверхностных явлений. Эффекты, происходящие на границе раздела двух сред, имеют весьма специфические проявления, если одна из них жидкокристаллическая (ЖК) [1, 2]. Наиболее яркой особенностью является способность сравнительно слабых сил поверхностного сцепления ориентировать не только приграничные молекулы ЖК, но и распространять свое влияние на конфигурацию директора в области, удаленной от межфазной границы на несколько десятков микрон. Это свойство, дающее возможность создавать требуемую ориентационную структуру жидкокристаллического слоя посредством формирования соответствующих граничных условий, служит основой для функционирования всех современных электрооптических ЖК устройств. Внешнее электрическое поле переориентирует ЖК в объеме, но не изменяет существенно структуру межфазной границы. После выключения поля силы поверхностного взаимодействия восстанавливают исходную конфигурацию директора в объеме ЖК.

Данный метод управления эффективен лишь в приложении к ЖК объектам супрамикронных размеров, поскольку для классического эффекта Фредерикса [3, 4] характерна обратно пропорциональная зависимость напряженности порогового поля от размера ЖК полости. Вследствие этого, для ЖК объектов субмикро- и наноразмеров пороговое поле превышает напряжение электрического пробоя, что принципиально ограничивает применение данного эффекта к управлению тонкими ЖК слоями или композитами соответствующей размерности.

Концептуально иной подход развивается на основе так называемых *локальных переходов Фредерикса* [1, 5], представляющих собой трансформацию объемной ориентации директора вследствие изменения баланса ориентирующего действия различных поверхностных сил. Типичным примером является переориентация слоя нематика, экранированного тонкой аморфной пленкой (толщиной ~ 10 нм) от кристаллической подложки [6, 7]. При этом ориентирующее воздействие пленки и подложки должно быть различным, например, планарным и гомеотропным. Вариация температуры [6] или толщины пленки [7] изменяет баланс ориентирующего действия и инициирует переориентацию слоя ЖК.

Для практических приложений наиболее востребованы способы модификации граничных условий с применением электрического поля. Так, например, в работе [8] для этого использованы подложки, покрытые сегнетоэлектрическим ЖК полимером. Азиму-

¹) e-mail: zyr@iph.krasn.ru

тальная переориентация директора в ЖК полимере при изменении полярности приложенного напряжения вызывает соответствующее ориентационное превращение в объеме нематика, граничащего с такой подложкой.

Целью данной работы является исследование возможности модификации поверхностного сцепления на границе раздела “полимер – ЖК” посредством локального изменения концентрации ионного сурфактанта в приповерхностном слое под действием электрического поля.

Эксперимент. В качестве объекта исследования использовались пленки капсулированного полимером жидкого кристалла (КПЖК), допированного ионным сурфактантом. Образцы КПЖК пленок приготавливались по растворной технологии [9, 10]. Смесь ЖК, полимера и ионного сурфактанта в весовом соотношении 1:1:0.01, соответственно, растворялась в этиловом спирте. В качестве ЖК использовался широко известный нематик 4-н-пентил-4'-цианобифенил (5CB) с температурой просветления $T_c=34^\circ\text{C}$ и показателями преломления $n_{\parallel}=1.725$, $n_{\perp}=1.534$ ($T=22^\circ\text{C}$). Полимерным компонентом являлся поливинилбутираль (PVB) марки 1ПП, который обеспечивает тангенциальное (планарное) сцепление с молекулами 5CB [11]. Показатель преломления PVB $n_p = 1.492$.

Ионообразующим сурфактантом являлся цетилтриметил-аммоний бромистый (СТАВ), который при определенной концентрации задает нормальные (гомеотропные) граничные условия [11]. Данное соединение, растворяясь в ЖК, распадается на отрицательно заряженный ион Br^- и положительно заряженный ион CTA^+ . Поверхностно-активные свойства СТАВ определяются катионами, которые, адсорбируясь на межфазной границе, могут сформировать мономолекулярные слои с направлением длинных алкильных цепей $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ перпендикулярно поверхности.

Для исследования текстурных изменений в нематических каплях использовалась ячейка (рис.1), в которой электрическое поле было направлено в плоскости КПЖК пленки. Расстояние между полосками электродами составляло 100 мкм. В экспериментах использовались композитные пленки, подвергнутые одноосному растяжению. На электроды подавались монополярные электрические импульсы прямоугольной формы длительностью 1 с и варьруемой амплитудой от 0 до 1000 В.

Наблюдение текстурных картин капель ЖК проводилось с использованием поляризационного оптического микроскопа POLAM P-113, оснащенного цифровой видеокамерой, в геометрии скрещенных

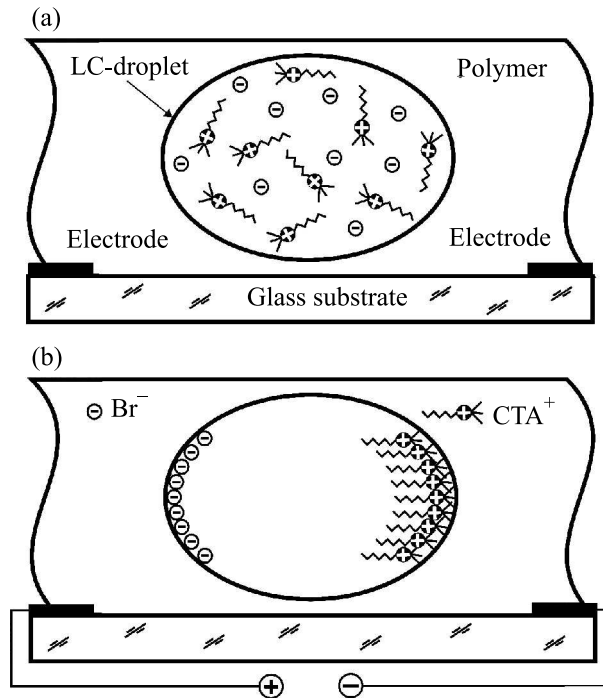


Рис.1. Схема экспериментальной ячейки. (а) электрическое поле выключено, ионы расположены хаотично; (б) поле включено, ионы локализуются вблизи соответствующих электродов

поляризаторов, а также с выключенным анализатором.

Результаты. Для каплей нематика 5CB, капсулированного в чистой поливинилбутиральной матрице с тангенциальным сцеплением характерна биполярная конфигурация директора [12]. На рис.2 представлены текстурные картины капли нематика и соответствующие конфигурации директора, типичные для исследуемой композитной пленки. Как видно, ориентационная структура капель остается биполярной (рис.2а), что свидетельствует о сохранении тангенциального поверхностного сцепления при используемой концентрации сурфактанта СТАВ.

В геометрии с выключенным анализатором (рис.2а, слева) два точечных дефекта-бужума [13] проявляются в виде темных пятен на конце длинной оси вытянутой капли. Это обусловлено резким градиентом показателя преломления в области дефекта и, следовательно, интенсивным локальным рассеянием света. По этой же причине хорошо видны участки границы капли, где поляризация света совпадает с локальной ориентацией директора. Здесь градиент показателя преломления $\Delta n = n_{\parallel} - n_p$ максимален. Участки границы с ортогональным расположением директора и поляризации света видны менее резко, поскольку в этом случае градиент $\Delta n = n_{\perp} - n_p$ минимален.

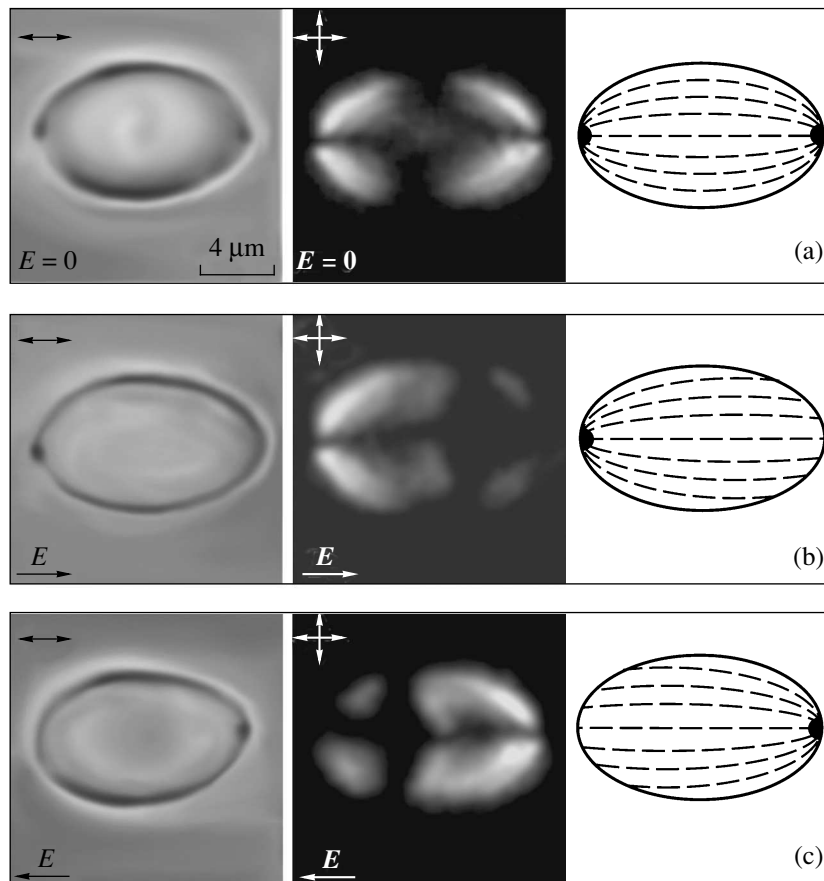


Рис.2. Слева – фотографии капли нематика при выключенном анализаторе; в центре – фотографии в скрещенных поляризаторах; справа – соответствующие конфигурации директора. Ориентация поляризаторов показана двойными стрелками. Электрическое поле $U = 280$ В направлено вдоль длинной оси капли; (а) поле выключено; (б) вектор электрического поля E направлен вправо; (с) вектор E направлен влево

В скрещенных поляризаторах (рис.2а, в центре) видны две полосы погасания, которые исходят из дефектов на полюсах капли вдоль ее длинной оси и, постепенно расширяясь, затемняют всю центральную область капли. На рис.2а справа штриховыми линиями схематически показана биполярная конфигурация директора в центральном сечении капли нематика.

На рис.2б представлены фотографии капли, соответствующие концу импульса, когда вектор напряженности электрического поля направлен вправо (см. рис.1б). Анализ приведенных текстур показывает, что в этом случае правый дефект-бужум распадается и в этой половине капли формируется практически однородное распределение директора, параллельное приложенному полю. В левой половине капли текстура изменяется незначительно, что свидетельствует о сохранении здесь исходной конфигурации директора. Ориентационная структура, соответствующая новому состоянию капли, приведена на рис.2б справа. Для данной конфигурации директора наиболее близким аналогом из описанных ранее является

монополярная структура [12], образующаяся в каплях нематика, допированного лецитином, в отсутствие внешних воздействий.

При изменении направления действующего поля на противоположное (рис. 2с) наблюдается симметричное изменение текстур: распадается дефект слева и сохраняется исходное распределение директора в правой половине капли.

Ориентирующее воздействие внешнего поля на объем ЖК в данной ситуации не является решающим фактором. Концентрация ионной примеси в исследуемых образцах такова, что, как следует из [14], приложенное поле практически полностью блокируется внутри капли полем пространственно разделенных ионных зарядов.

Наблюдаемая трансформация ориентационной структуры в капле ЖК убедительно объясняется перераспределением ионов. Под действием поля поверхностно-активные катионы концентрируются вблизи границы капли, приближенной к отрицательному электроду, формируя здесь монослой

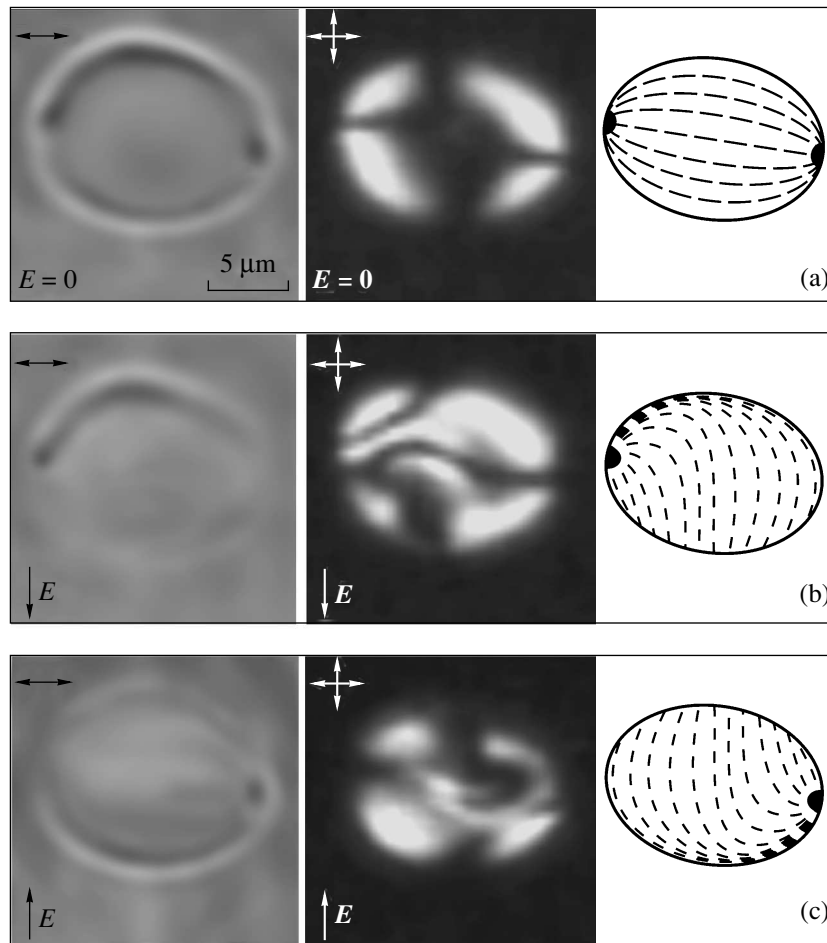


Рис.3. Расположение изображений и обозначения аналогичны рис.2. Электрическое поле $U = 950$ В направлено под углом 81° к длинной оси капли; (а) поле выключено; (б) вектор электрического поля E направлен вниз в плоскости рисунка; (с) вектор E направлен вверх

СТА⁺ с преимущественной ориентацией алкильных цепей перпендикулярно границе раздела. В исследуемых каплях ЖК доля СТАВ составляет около 0.5% по весу или $\sim 2.6 \cdot 10^{-12}$ г для сферической капли радиусом 5 мкм. С учетом массы молекулы $M_{\text{СТАВ}} = 6.04 \cdot 10^{-22}$ г в такой капле ЖК содержится $\sim 4.3 \cdot 10^9$ молекул СТАВ. Проекция гомеотропно расположенного катиона СТА⁺ на границу раздела при выпрямленной транс-конформации алкильной цепи составляет примерно $0.15 \cdot 10^{-18}$ м². То есть, на половине поверхности капли, обращенной к отрицательному электроду, при указанных параметрах может сформироваться 4 плотно упакованных монослоя катионов СТА⁺. Понятно, что число монослоев максимально в точке, приближенной к катоду и постепенно убывает при удалении от нее. Для сравнения в работе [7] критическое число полярных монослоев стеариновой кислоты (молекулы которых по размеру и форме сходны с ионами СТА⁺) для

ЖК 5СВ составило 2, а неполярных бислоев – 10. Отсюда следует, что и в нашем случае монослой катионов способны экранировать ориентирующее действие поливинилбутиральной матрицы и изменить поверхностное сцепление с тангенциального на гомеотропное.

Описанная модификация происходит локально на участке границы, наиболее близком к отрицательному электроду. При удалении от него концентрация ионного сурфактанта уменьшается, что приводит к постепенному изменению угла сцепления θ (угла между директором ЖК и нормалью к поверхности) от 0 в области разрушенного дефекта до 90° на участке границы, прилегающем к короткой оси эллипсоида капли. Переключение поля на противоположное направление приводит к перемещению ионов СТА⁺ в левую половину капли и формированию здесь участка поверхности с гомеотропным сцеплением. После ухода катионов в правой половине капли

восстанавливаются тангенциальные граничные условия и поверхностный дефект-бужум. Как видно, локальное увеличение концентрации аниона Br^- не вызывает изменения поверхностного сцепления.

Аналогичным образом объясняются ориентационно-структурные превращения в капле ЖК, когда поле направлено перпендикулярно или близко к нормали по отношению к биполярной оси капли (рис.3). В этом случае образуется наклонная монополярная структура (рис.3б, с, справа). Один из дефектов-бужумов сохраняется: в левой половине капли на рис.3б и в правой половине капли на рис.3с. Второй бужум распадается, а линии директора отклоняются вниз (рис.3б) либо вверх (рис.3с) и выходят на участок поверхности, насыщенный поверхностно-активными катионами, где граничные условия становятся близкими к гомеотропным. На противоположной стороне капли, где локализуются анионы Br^- , как и в случае рис.2б, с, тангенциальное сцепление сохраняется.

Следует отметить важную особенность наблюдаемого эффекта при ортогональном расположении поля и биполярной оси, проявляющуюся в размытии примерно половины видимой границы капли (рис.3б, слева, в нижней части, либо рис.3с, слева, в верхней части). Это обусловлено выравниванием показателей преломления ЖК и полимера на данных участках межфазной границы, вследствие чего сечение рассеяния таких капель для указанной поляризации света существенно уменьшается в сравнении с биполярными каплями. Данный вывод согласуется с предварительными измерениями светопропускания исследуемых пленок, которое увеличивается в 2–3 раза при воздействии постоянного электрического поля, показывая перспективность применения эффекта в электрооптических устройствах.

Теория. Для теоретического анализа возможности формирования монополярной структуры использован классический метод компьютерного моделирования распределения директора в капле нематика посредством минимизации свободной энергии объема ЖК [15], записанной в одноконстантном приближении в виде

$$F = \frac{1}{2} \int K[(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + (\nabla \times \mathbf{n})^2] dV. \quad (1)$$

Здесь \mathbf{n} – единичный вектор, показывающий локальное направление директора, K – усредненный модуль упругости. В работе [12] данный подход был развит для расчета ориентационных структур в каплях с неоднородными граничными условиями. В настоящей работе мы адаптировали эту методику для модели-

рования капель нематика вытянутой эллипсоидальной формы. Как уже обсуждалось выше, в исследуемых каплях поле пространственно разделенных ионов компенсирует действие внешнего поля. Исходя из этого, слагаемое, описывающее энергию ЖК в электрическом поле, в расчетной формуле (1) не учитывалось. Значения констант упругости для определения K взяты из [16]. Граничные условия выбирались в соответствии с экспериментом, показанным на рис.2. На основе полученных данных по конфигурации директора с использованием известного теоретического подхода [17] проводился расчет соответствующих текстурных картин в скрещенных поляризаторах (рис.4, справа).

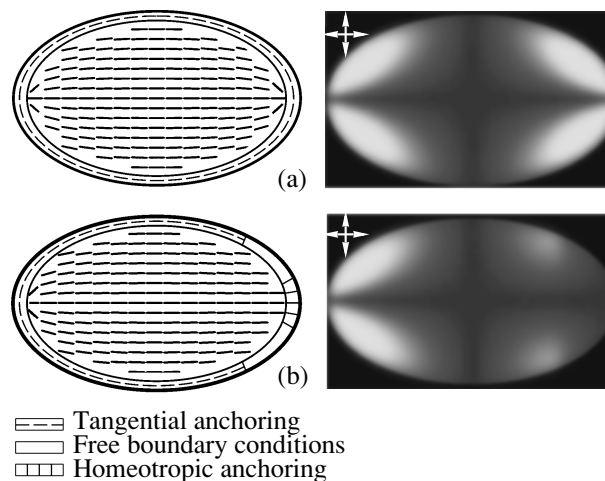


Рис.4. Численный расчет конфигурации директора и текстуры в скрещенных поляризаторах для капли нематика с размерными параметрами и граничными условиями, соответствующими экспериментальным (см. рис.2). В оболочке капель (слева на рисунке) обозначены использованные граничные условия: тангенциальные (tangential), свободные (free) и гомеотропные (homeotropic). (а) Биполярная ориентационная структура с однородным тангенциальным сцеплением; (б) монополярная структура с неоднородными граничными условиями

Как видно (рис.4а), применяемый метод достоверно описывает биполярную конфигурацию директора и текстуру вытянутых капель нематика. Для моделирования монополярной структуры, показанной на рис.2б, с, на большей части поверхности капли (~ 0.7 видимой границы, см. рис.4б, слева) оставлено тангенциальное сцепление. На небольшом участке справа (~ 0.1 границы) введены гомеотропные граничные условия. В промежутке между двумя этими участками граничные условия свободны. Результирующая конфигурация директора и текстурная картина

(рис.4b) в общих чертах согласуются с экспериментом (рис.2b, c), подтверждая корректность проведенного выше анализа экспериментальных данных.

Заключение. Необходимо обратить внимание на отличительные особенности обнаруженного эффекта в сравнении с известными явлениями, инициированными ионными примесями в нематических ЖК. Среди них наиболее широко известны различные виды электрогидродинамической неустойчивости нематиков [7, 18] в переменном электрическом поле. В этом случае вихреобразное движение ионов инициирует соответствующие потоки ЖК. Исходная гомогенная ориентация директора разрушается, весь объем ЖК распадается на множество вихрей, которые интенсивно рассеивают свет.

Другой класс явлений, подробно описанный в [2], обусловлен селективной абсорбцией ионов межфазной границей раздела в отсутствие внешнего поля, вследствие чего образуется двойной электрический слой вблизи поверхности. Электрическое поле бислоя может превалировать над другими ориентационными воздействиями со стороны подложки и задавать направление директора ЖК на поверхности.

В основу эффекта, исследованного в настоящей работе, положена комбинация двух свойств используемой легирующей добавки. Ионообразующая способность примеси обеспечивает возможность электроуправляемого транспорта определенных ионов в нужное место ЖК ячейки. Поверхностно-активные свойства образующихся при этом монослоев катионов СТА⁺ позволяют экранировать тангенциальное ориентирующее действие поливинилбутиральной матрицы и переключать поверхностное сцепление на гомеотропное. Аналогичный механизм экранирования описан в [7] при использовании лэнгмюровских слоев, образованных молекулами стеариновой кислоты. Однако использование в этом случае электрически нейтральных молекул не позволяет достигнуть важнейшего преимущества: осуществления электроуправляемой перестройки поверхностного сцепления.

Перечень объектов, для которых потенциально применим рассматриваемый эффект, не ограничен КПЖК материалами. Это могут быть различные ЖК структуры, в которых роль подложки или матрицы выполняют твердотельные среды, полимеры, жидкости и пр. Особую актуальность результаты исследования имеют для создания новых оптоэлектронных устройств на основе субмикро- и наноструктурированных ЖК сред.

Работа выполнена при поддержке грантов: Российского фонда фундаментальных исследований # 05-03-32852, # НШ-6612.2006.3, # МК-3624.2007.2, РНП.2.1.1.1814, # 8.1 и # 2.10.2 РАН, # 33 и 67 СО РАН.

1. Л. М. Блинов, Е. И. Кац, А. А. Сонин, Успехи физ. наук **152**, 449 (1987).
2. G. Barbero and L.R. Evangelista, *Adsorption phenomena and anchoring energy in nematic liquid crystals*, Boca Raton, Taylor and Francis Group, 2006, p. 352.
3. V.K. Freedericksz and V. Zolina, Trans. Far. Soc. **29**, 919 (1933).
4. Л. М. Блинов, *Электро- и магнитооптика жидких кристаллов*. М: Наука, 1978, с. 384.
5. E. Dubois-Violette and P.G. De Gennes, J. de Phys. Lett. **36**, L-255 (1975).
6. G. Ryschenkow and M. Kleman, J. Chem. Phys. **64**, 404 (1976).
7. Л. М. Блинов, Н. Н. Давыдова, А. А. Сонин и др., Кристаллография **29**, 537 (1984).
8. L. Komitov, B. Helgee, J. Felix et al., Appl. Phys. Lett. **86**, 023502 (2005).
9. Г. М. Жаркова, А. С. Сонин, *Жидкокристаллические композиты*, Новосибирск: Наука, 1994, с. 214.
10. G.P. Crawford and S. Zumer, *Liquid Crystals in Complex Geometries*, London, Taylor and Francis Publ. Ltd., 1996, p. 584.
11. Ж. Коньяр, *Ориентация нематических жидких кристаллов и их смесей*, Мн.: Издательство "Университетское", 1986, с. 104. [J. Cognard, *Alignment of Nematic Liquid Crystals and Their Mixtures*, Gordon and Breach, Science Publishers, Paris, 1982].
12. О. О. Prishchepa, A. V. Shabanov, and V. Ya. Zyryanov, Phys. Rev. E **72**, 031712 (2005).
13. Г. Е. Воловик, О. Д. Лаврентович, ЖЭТФ **85**, 1997 (1983).
14. A. V. Barannik, V. I. Lapanik, V. S. Bezborodov et al., J. Info. Display **13**, 273 (2005).
15. S. Zumer and J.W. Doane, Phys. Rev. A **34**, 3373 (1986).
16. J.D. Bunning, T.E. Faber, and P.L. Sherrell, J. Physique **42**, 1175 (1981).
17. R. Ondris-Crawford, E. P. Boyko, B.G. Wagner et al., J. Appl. Phys. **69**, 6380 (1991).
18. В. Фредерикс, В. Цветков, ДАН СССР **4**, 123 (1935).