

07

Изменение параметра ориентационного порядка в структуре композита нематический жидкий кристалл—COANP—C₇₀

© Н.В. Каманина, А.В. Комолкин, Н.П. Евлампиева

ФГУП „Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова“,
С.-Петербург
НИИ физики им. В.А. Фока С.-Петербургского государственного
университета, Петродворец
E-mail: komolkin@esr.phys.spbu.ru
E-mail: kamanin@ffm.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 17 января 2005 г.

Методом ЯМР ¹H проведено исследование параметра ориентационного порядка в системах жидкий кристалл—органический донор—фуллерен. Показано, что в нематическом жидком кристалле, сенсibilизированном фуллеренсодержащим комплексом с переносом заряда, при температурах ниже 10°C относительно точки просветления происходит увеличение параметра порядка по отношению к исходному ЖК, не типичное для немезогенных добавок.

Введение. Становление и интенсивное развитие оптоэлектроники и лазерной техники приводят к необходимости совершенствования элементной базы этих областей. В связи с этим разработка, создание и исследование новых материалов являются актуальными и проводятся в рамках ряда научных направлений. Существует класс веществ, введение которых в жидкокристаллическую (ЖК) матрицу существенно изменяет спектральные, фотопроводниковые, динамические, оптические и нелинейные оптические свойства последней. К указанным материалам относятся фуллерены, в частности C₆₀ и C₇₀ [1–5].

Как было показано ранее [6,7], введение фуллеренсодержащего комплекса в нематическую ЖК-среду влияет на скорость переориентации молекул в ЖК-ячейке. В этом случае скорость переключения ЖК-ячеек увеличивается на 2 порядка, т.е. фуллеренсодержащие нематические композиты переключаются с временами, характерными для быстро-

действующих смектиков [8,9]. Однако нематики — более дешевые системы, кроме того для них достаточно легко решается проблема ориентирования, следовательно, с точки зрения простоты технологической обработки и дешевизны составляющих структуру компонентов указанные системы имеют некоторое преимущество по сравнению со смектической мезофазой.

Наряду с успехом в экспериментальном доказательстве большой скорости переключения фуллеренсодержащих ЖК [8,9], проверенном на разных фоточувствительных компонентах (фуллеренсодержащие комплексы с переносом заряда на основе различных доноров электронов), получением микрофотографий данных объектов исследования [8], изучения их поляризационных свойств и объяснения повышения скорости переключения за счет роста макрополяризации среды [10], не было проведено прямого исследования изменения параметра ориентационного порядка ЖК при введении в них фуллеренсодержащих комплексов.

Целью данной работы было исследование параметра ориентационного порядка в фуллеренсодержащей системе: нематический жидкий кристалл—2-циклооктиламин—5-нитропиридин— C_{70} (ЖК—СОАНР— C_{70}).

Объект исследования. В работе изучалась нематическая ЖК-композиция из класса цианобифенилов и та же композиция, сенсibilизированная комплексом с переносом заряда СОАНР— C_{70} . Величина сродства к электрону внутримолекулярного фрагмента СОАНР составляет 0.54 eV, что в четыре раза меньше данного параметра для фуллере́на (2.65–2.70 eV) [11,12], поэтому фуллерен C_{70} в составе комплекса выступает в качестве эффективного акцептора электронов. Порошок фуллере́на с 97%-м содержанием C_{70} был предоставлен фирмой Alfa Aesar (A Johnson Matthey Company). Концентрация фуллере́на по отношению к СОАНР составляла 2.0–0.5 wt.%; соотношение ЖК-матрицы и введенной фоточувствительной компоненты составляло 6:1 (vol.%).

Методика эксперимента. Спектры снимались на спектрометре Bruker SXP 4-100 с модифицированной регистрирующей частью. Резонансная частота ядер ^1H составляла 70.0 MHz, что соответствует индукции магнитного поля 1.64 Т. Сигнал свободной индукции возбуждался одиночным 90-градусным импульсом длительностью 7 μs и оцифровывался в 4096 точках с шагом 3 μs . Число накоплений составляло от 8 до 64. В таком эксперименте базовая линия спектра искажалась за счет аппаратных эффектов, но это не оказывало влияния на положение характерных пиков в спектрах обеих систем (рис. 1).

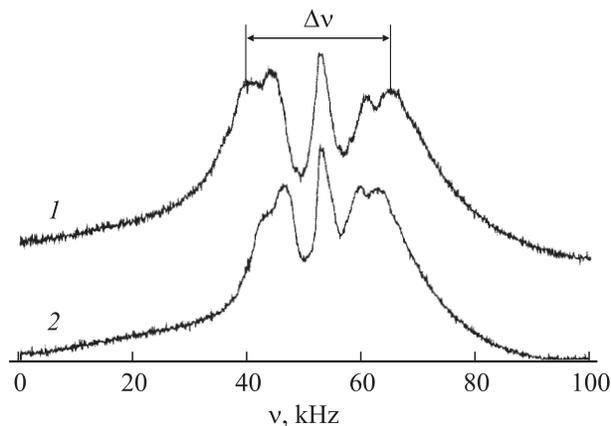


Рис. 1. Спектры ЖК при температуре $\Delta T = 36^\circ\text{C}$ (1) и композиции ЖК–COANP–C₇₀ при температуре $\Delta T = 14^\circ\text{C}$ (2). На спектре 1 показано расщепление внешнего дублета, которое принималось за ширину спектра.

Образцы находились в стандартной ампуле диаметром 5 mm. Нагрев образцов осуществлялся в потоке воздуха в датчике спектрометра ЯМР. Точность стабилизации температуры была не хуже $\pm 0.3^\circ\text{C}$ кратковременно и $\pm 0.5^\circ\text{C}$ в течение 12 h. Образцы нагревались до температуры на 5°C выше температуры просветления и затем медленно (1°C за 5 min) охлаждались. Температура перехода в ЖК определялась по появлению широкой компоненты в спектрах систем.

Результаты и обсуждение. Исходный жидкий кристалл имеет температуру просветления $T_{NI} = (61.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$. Введение фуллеренсодержащего комплекса COANP–C₇₀ в состав ЖК понижает температуру просветления до $(48.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$, что обычно наблюдается при введении немезогенной добавки в ЖК.

Параметр ориентационного порядка ЖК характеризуется величиной отклонения направления длинных осей молекул от направления их преимущественной ориентации (директора жидкого кристалла):

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

где θ — угол между длинной осью молекулы и директором [13]. Угловые скобки означают усреднение величины по ансамблю. Значение $S(T)$

для нематических ЖК при понижении температуры T увеличивается от 0.3–0.4 при T_{NI} до 0.7–0.8 вблизи температуры кристаллизации [14].

Спектры ЯМР ^1H определяются в основном прямыми магнитными диполь-дипольными взаимодействиями ядер ^1H [12]. При наличии множества пар взаимодействующих ядер спектр ЯМР представляет собой широкую, частично структурированную линию (рис. 1). В температурном диапазоне существования нематической фазы можно считать, что набор конформаций молекул ЖК в ансамбле не зависит от температуры. Поэтому гамильтониан (энергия) диполь-дипольного взаимодействия $\mathcal{H}(T)$ пропорционален параметру ориентационного порядка:

$$\mathcal{H}(T) = S(T)\mathcal{H}_{S=1}, \quad (2)$$

где $\mathcal{H}_{S=1}$ — гамильтониан диполь-дипольных взаимодействий ядер ^1H в молекуле, ориентированной вдоль директора ЖК. Из соотношения (2) следует, что форма линии спектра ЯМР не зависит от температуры: изменяется лишь частотный масштаб спектра. Расщепление между характерными точками спектра $\Delta\nu(T)$ (в данном случае было выбрано расщепление между линиями внешнего дублета, показанное на рис. 1) пропорционально параметру ориентационного порядка $S(T)$.

На рис. 2 приведены экспериментальные зависимости расщепления $\Delta\nu(T)$ спектров ЯМР ^1H чистого ЖК и системы ЖК–COANP–C₇₀ от температуры $\Delta T = T_{NI} - T$. Аппроксимация экспериментальных зависимостей выполнялась в соответствии с формулой [13, с. 227]:

$$S(T) = K \left[1 + \left(1 - \frac{8}{9} \frac{T - T_{NI}}{T_{NI} - T_{NI}^*} \right)^{1/2} \right], \quad (3)$$

где варьировались два параметра: K — константа, не зависящая от температуры, T_{NI}^* — температура, при которой устойчивой является только нематическая фаза. Из рис. 2 видно, что температурные зависимости 1 и 2 пересекаются при $\Delta T = 9^\circ\text{C}$, причем вблизи T_{NI} параметр ориентационного порядка системы ЖК–COANP–C₇₀ ниже, чем чистого ЖК, а при $\Delta T > 9^\circ\text{C}$ наблюдается обратное соотношение. Такое влияние на степень ориентационного порядка в ЖК не типично для немезогенных добавок. Полученные отличия превышают погрешность определения $\Delta\nu(T)$.

Мы предполагаем, что комплекс с переносом заряда, помещенный в ЖК-матрицу, поляризуется при взаимодействии с сильным электрическим диполем молекулы алкилцианобифенила и образует вокруг себя

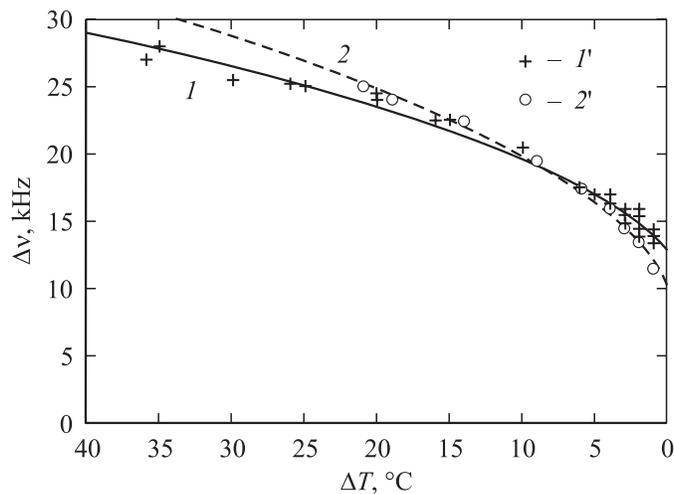


Рис. 2. Температурные зависимости расщепления внешнего дублета в спектрах ЖК ($1'$ — экспериментальные значения, 1 — аппроксимация) и композиции ЖК-COANP-C₇₀ ($2'$ — экспериментальные значения, 2 — аппроксимация).

сольватную оболочку с бóльшей упорядоченностью молекул ЖК в ней. Это может являться причиной наблюдаемых отличий в степени упорядоченности двух исследованных систем. Такого типа структурирование может приводить к уменьшению размера ЖК доменов до размеров сольватной оболочки фуллеренсодержащего комплекса, что должно облегчить переориентацию доменов под действием внешних полей и соответственно увеличить скорость переключения ЖК-ячеек.

Заключение. Методом ЯМР ¹H исследована система ЖК-COANP-C₇₀. Установлено, что фуллеренсодержащий комплекс понижает температуру просветления исходного ЖК и влияет на ориентационный порядок в системе. При понижении температуры ниже $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ комплекс способствует увеличению ориентационного порядка в системе ЖК-COANP-C₇₀ по сравнению с исходным ЖК, что не типично для немезогенных добавок. Для уточнения модели взаимодействия фуллеренсодержащего комплекса с ЖК-матрицей планируется изучить температурные зависимости параметра ориентационного порядка и коэффициента диффузии ЖК от концентрации COANP-C₇₀.

Работа частично финансировалась программой Национальная технологическая база (тема „Лимитер“), грантами РФФИ № 04-03-32249 и 04-03-32639.

Список литературы

- [1] *Itaya A., Sizzuki I., Tsuboi Y., Miyasaaka H.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. N 26. P. 5118–5123.
- [2] *Белоусов В.П., Белоусова И.М., Беспалов В.Г., Будтов В.П., Волынкин В.М., Григорьев В.А., Данилов О.Б., Жевлаков А.П., Калинин А.Г., Пономарев А.Н., Тульский С.А., Ютанова Е.Ю.* // Опт. журн. 1997. Т. 64. № 9. С. 82–84.
- [3] *Dou K., Du J.Y., Knobbe E.T.* // J. Lumin. 1999. N 83–84. P. 241–246.
- [4] *Katanina N., Barrientos A., Leyderman A., Cui Y., Vikhnin V., Vlasse M.* // Molecular Materials. 2000. V. 13. N 1–4. P. 275–280.
- [5] *Каманина Н.В.* Новые оптические материалы — фуллерены. Свойства и области применения: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, 2002. 60 с.
- [6] *Katanina N.V.* // Journal of Optics A: Pure and Applied Optics 2002. V. 4. N 4. P. 571–574.
- [7] *Ракчеева Л.П., Каманина Н.В.* // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. № 11. С. 28–36.
- [8] *Каманина Н.В., Денисюк И.Ю., Михайлова М.М., Сапурина И.Ю.* // Оптический журнал. 2004. Т. 71. № 5. С. 72–74.
- [9] *Katanina N.V., Mikhailova M.M., Denisjuk A.I., Sapurina I.Yu.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2005.
- [10] *Каманина Н.В.* // Успехи физ. наук. 2005.
- [11] *Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.К., Потапов В.К., Ходеев Ю.С.* Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.
- [12] *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* // УФН. 1995. Т. 165. № 9. С. 977–1009.
- [13] *Сонин А.С.* Введение в физику жидких кристаллов. М.: Наука, 1983. 320 с.
- [14] *Квантовая радиофизика.* Учеб. пособие / Под ред. В.И. Чижики. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2004. 698 с.