Письма в ЖЭТФ, том 96, вып. 8, с. 562 – 567

Электроуправляемый локальный переход Фредерикса в слое нематического жидкого кристалла

В. С. Сутормин, М. Н. Крахалев*, О. О. Прищепа*, В. Я. Зырянов*×*

**Институт физики им. Киренского, Красноярский научный центр СО РАН, 660036 Красноярск, Россия*

×Сибирский государственный аэрокосмический университет им. Решетнева, 660014 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 10 августа 2012 г.
После переработки 7 сентября 2012 г.

Реализован локальный переход Фредерикса в слое нематического жидкого кристалла, обусловленный электрически управляемым поверхностным сцеплением за счет перемещения поверхностно-активных ионов. В исходном случае нематик был ориентирован гомеотропно мономолекулярными слоями катионов цетилтриметиламмоний бромида, адсорбированными на поверхности подложек. Под действием постоянного электрического поля одна из подложек освобождается от слоя катионов, задавая планарные граничные условия, что приводит к формированию гомеопланарной ориентационной структуры. Обсуждаются особенности динамики оптического отклика исследуемой ячейки, характерные для рассматриваемого эффекта.

Введение. Локальный переход Фредерикса представляет собой переориентацию жидкого кристалла (ЖК) при воздействии внешних факторов, изменяющих поверхностное сцепление молекул ЖК с подложкой [1]. Модификация граничных условий в общем случае обеспечивается изменением баланса ориентирующего действия различных поверхностных сил. Она может происходить при варьировании температуры [2] или толщины ориентирующего слоя [3], облучении светом, вызывающем фотоконформационные превращения в молекулах сурфактантов [4], воздействии электрического поля, изменяющего азимутальное направление оси легкого ориентирования на поверхности сегнетоэлектрического ЖК-полимера [5]. Для капель нематических ЖК, допированных ионными сурфактантами и капсулированных в полимере, была показана возможность электрически управляемого переключения поверхностного сцепления между планарным и гомеотропным состояниями как в прямой [6], так и в инверсной [7] моде эффекта. Ранее [8] была предпринята попытка реализовать электроуправляемое изменение граничных условий в плоском слое нематика с использованием ионного сурфактанта, предварительно нанесенного на подложки ЖК-ячейки. Однако в чистом виде поверхностный переход получить не удалось, поскольку доминирующим эффектом являлась электрогидродинамическая (ЭГД) неустойчивость. Цель данной работы состоит в реализации локального перехода Фредерикса в слое нематического жидкого кристалла, обусловленного ионной модификацией поверхностного сцепления, и анализе особенностей присущих ему ориентационно-структурных превращений.

Образцы и методы исследования. В работе исследовались плоские ЖК-ячейки, состоящие из двух стеклянных подложек с прозрачными ITO-электродами на внутренних сторонах и слоя нематического жидкого кристалла между ними. В качестве ЖК использовался широко известный нематик 4-н-пентил-4′-цианобифенил (5CB) с положительной диэлектрической анизотропией ($\Delta\varepsilon > 0$), который допировался катионным сурфактантом цетилтриметиламмоний бромидом (CTAB). Молекулы CTAB в ЖК распадаются на анионы брома и поверхностно-активные катионы CTA^+, которые, адсорбируясь на подложке, могут сформировать мономолекулярный слой, задающий гомеотропное поверхностное сцепление [9].

На электроды предварительно наносились полимерные пленки толщиной около 1.5 мкм, выполняющие двойную функцию: ориентирующего покрытия и протекторного слоя, препятствующего контакту ионов сурфактанта с электродами. Полимерные пленки на основе поливинилового спирта (PVA) и глицерина (Gl), растворенных в воде, формировались методом центрифугирования раствора с последующим высушиванием. Известно, что такие пленки задают для нематика 5CB планарные граничные условия [10], т.е. молекулы ЖК ориентируются параллельно межфазной границе. Ось легкого ориентирования формировалась механическим натиранием поверхности полимера в заданном направлении. Заполнение ячеек жидким кристаллом производилось капиллярным методом в изотропной фазе. Толщина слоя ЖК в изученных образцах составляла около 6 мкм.

Исследования оптических текстур плоского слоя нематика проводились методом поляризационной оптической микроскопии с использованием микроскопа Axio Imager.A1 (Carl Zeiss), оснащенного цифровой камерой AxioCam MRc5 (Carl Zeiss), которая позволяла осуществлять фото- и видеосъемку протекающих процессов. Наблюдения проводились в геометрии скрещенных поляризаторов. На ITO-электроды подавались прямоугольные монополярные импульсы электрического поля от генератора АНР-3122 (АКТАКОМ).

Для изучения динамики макроскопического оптического отклика ЖК-ячейки применялся He-Ne лазер (Linos) с длиной волны $\lambda = 0.633$ мкм. Излучение лазера проходило последовательно через поляризатор, жидкокристаллическую ячейку, анализатор и попадало на фотоприемник. Диаметр поперечного сечения лазерного луча составлял 1 мм. Измерения проводились в геометрии скрещенных поляризаторов. Угол между направлением натирания подложек и направлением поляризаторов составлял 45°. Электрический сигнал подавался от генератора параллельно на образец и USB-осциллограф DISCO (Трейд-М), на который также подавался сигнал от фотоприемника. Осциллограф подключался к компьютеру, что позволяло сохранять данные и проводить их дальнейшую обработку.

Результаты и обсуждение. Схема реализации эффекта электроуправляемой модификации поверхностного сцепления представлена на рис. 1. Необходимо подобрать такую концентрацию CTAB в 5CB, чтобы наноразмерный слой катионов CTA^+, адсорбированных на межфазной границе, мог экранировать планарное ориентирующее воздействие полимерной пленки и задавать гомеотропное поверхностное сцепление. Тогда в исходном состоянии во всем слое нематика возникает однородное упорядочение директора, направленного перпендикулярно подложкам (рис. 1a). При воздействии постоянного электрического поля ионы сурфактанта перемещаются к соответствующим электродам и одна из подложек освобождается от слоя поверхностно-активных катионов CTA^+. В результате на данной подложке формируются планарные условия сцепления, характерные для полимерного покрытия (рис. 1b). В итоге в ЖК-ячейке происходит ориентационный переход от гомеотропной структуры к гибридной гомеопланарной конфигурации директора.

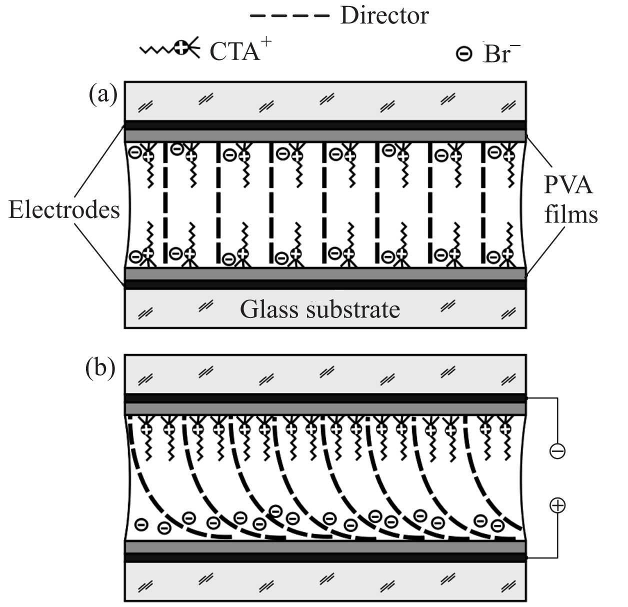

Рис. 1. Схема реализации эффекта ионной модификации поверхностного сцепления в слое нематика. (a) – Электрическое поле выключено. Адсорбированных на границе раздела ионов CTA^+ достаточно для образования гомеотропного сцепления на верхней и нижней подложках. (b) – Под действием постоянного электрического поля нижняя подложка освобождается от ионов CTA^+. Пленка полимерного ориентанта на этой подложке задает планарное упорядочение ЖК

Экспериментальные условия, необходимые для реализации вышеописанной схемы, выполняются при использовании полимерных покрытий с весовым отношением компонентов PVA : Gl = 1 : 0.243 и нематика 5CB, допированного ионным сурфактантом в соотношении 5CB : CTAB = 1 : 0.01. На рис. 2 представлены фотографии оптических текстур ЖК-ячейки, демонстрирующие электрически управляемое переключение поверхностного сцепления. При этом одна из подложек предварительно натиралась, а другая использовалась без натирания. В исходном состоянии свет не проходит через оптическую систему независимо от ее азимутального поворота относительно скрещенных поляризаторов (рис. 2a). Это свидетельствует о гомеотропной ориентации директора во всем слое нематика. При включении постоянного электрического поля, направленного снизу вверх (рис. 2b), в установившемся режиме наблюдается однородное просветление слоя ЖК. Это означает, что на нижней подложке сформировалось однородное планарное упорядочение директора, ориентированного вдоль направления **R** по всей площади подложки. При изменении полярности электрического сигнала

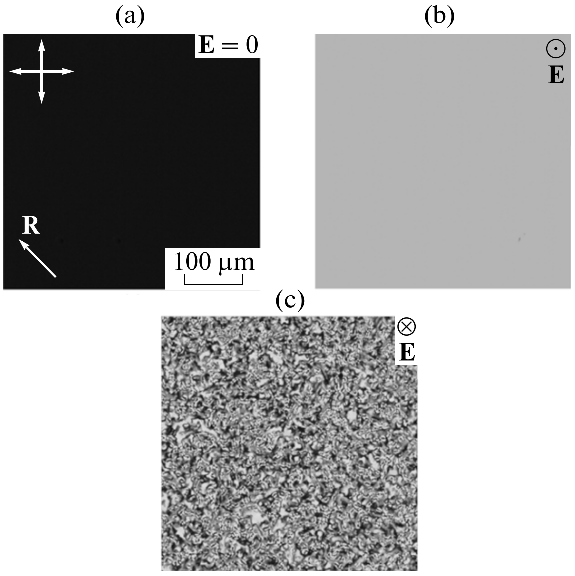

Рис. 2. Микрофотографии оптических текстур ЖК-слоя в исходном состоянии (a), при направлении постоянного электрического поля $\mathbf{E}$ от нижней подложки к верхней (b) и для поля противоположной полярности (c). Величина поля $U = 3$ В. Скрещенные поляризаторы обозначены двойными стрелками. Нижняя подложка натиралась в направлении $\mathbf{R}$, составляющем угол 45° с поляризаторами. Верхняя подложка не натиралась

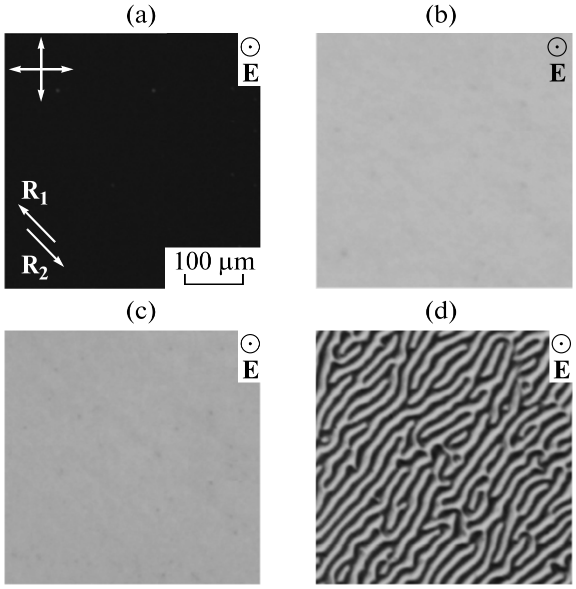

Рис. 3. Зависимость оптической текстуры слоя 5CB от величины электрического поля U(В): (a) – 2.7, (b) – 3, (c) 3.3, (d) – 4. Обозначения аналогичны рис. 2; $\mathbf{R}_1$, $\mathbf{R}_2$ – направления натирания верхней и нижней подложек соответственно

светопропускание ячейки также увеличивается, но оптическая картина становится резко неоднородной (рис. 2c). Это объясняется отсутствием азимутально выделенного направления на ненатертой подложке с планарным сцеплением.

Данные изменения светопропускания ЖК-ячейки не могут быть объяснены действием классического эффекта Фредерикса [11], так как в эксперименте использовался нематик 5CB с $\Delta\varepsilon > 0$. В этом случае приложение внешнего электрического поля перпендикулярно плоскости ЖК-слоя должно было бы привести к стабилизации начальной гомеотропной ориентации директора. Таким образом, эти наблюдения являются убедительной демонстрацией локального перехода Фредерикса в плоском слое нематика, обусловленного переключением поверхностного сцепления от гомеотропного к планарному на подложке с электродом – анодом.

На рис. 3 приведены фотографии, демонстрирующие зависимость оптической текстуры ЖК-слоя от величины управляющего поля. В данном случае обе подложки натирались и складывались так, что направления их натирания были антипараллельны. Процесс переориентации, обусловленный ионно-сурфактантной модификацией поверхностного сцепления, является пороговым. Для данной ЖК-ячейки он начинается примерно с величины поля $U = 2.8$ В. Пороговый характер связан с наличием критической плотности слоя адсорбированных ионов CTA^+, ниже которой уже не происходит экранирования ориентирующего действия полимерного покрытия. При приложении постоянного электрического поля к ячейке одна из подложек начинает освобождаться от слоя поверхностно-активных ионов. При достижении критической поверхностной плотности (при определенной величине электрического поля) начинается модификация поверхностного сцепления. Локальный переход Фредерикса наблюдается в чистом виде в диапазоне $2.8 < U < 3.5$ В. При достижении значения $U = 3.6$ В в слое ЖК начинает формироваться текстурная картина доменов, вытянутых преимущественно перпендикулярно направлению натирания, которые отчетливо видны при $U = 4.0$ В (рис. 3d). Причиной образования доменов могут быть различные поверхностные явления [12], рассмотрение которых выходит за рамки данной работы.

Рассмотренные выше текстурные картины соответствуют установившемуся состоянию модифицированных граничных условий при воздействии постоянного электрического поля. Однако наиболее интересные особенности исследуемого эффекта проявляются в динамике отклика ЖК-слоя в области переднего и заднего фронтов электрического импульса прямоугольной формы (рис. 4). Длительность им-

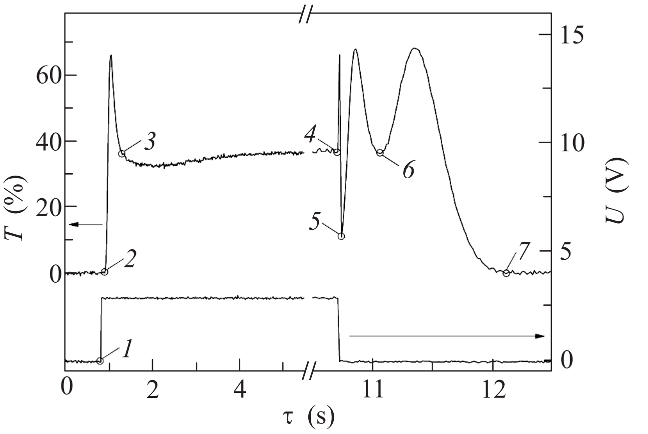

Рис. 4. Осциллограмма оптического отклика плоской ЖК-ячейки на импульс электрического поля величиной 2.9 В. Цифрами обозначены границы характерных временных интервалов. Масштаб временной развертки в левой и правой частях рисунка различен

пульса составляла 10 с. Величина светопропускания определялась как $T = I_t/I_0$, где I_0 – интенсивность излучения, прошедшего первый поляризатор, I_t – его интенсивность после второго поляризатора. В системе скрещенных поляризаторов при гомеотропной ориентации ЖК пропускание близко к нулю. Отклонение директора от нормали в общем случае приводит к просветлению ячейки.

Сложную картину оптического отклика можно условно разделить на последовательность временных интервалов, в пределах каждого из которых доминирует определенный физический эффект. Прежде всего следует обратить внимание на заметное запаздывание оптического отклика относительно переднего фронта электрического импульса ($\tau_{12} = 0.09$ с; нижний индекс указывает две точки на рис. 4, интервал между которыми рассматривается). Оно объясняется тем, что при включении внешнего электрического поля $\mathbf{E}_0$ ионы не способны мгновенно блокировать его воздействие на объем ЖК. Следовательно, в этом интервале работает классический эффект Фредерикса, который стабилизирует гомеотропную ориентацию нематика с $\Delta\varepsilon > 0$, и светопропускание остается на нулевом уровне. Время разделения ионного облака можно приближенно считать равным транзитному времени прохода ионов через ЖК-слой [13]:

$$\tau_T = \frac{l^2}{U_{LC} \cdot \mu}, \tag{1}$$

где l – толщина ЖК-слоя, U_{LC} – напряжение на слое ЖК, μ – подвижность ионов. Используя для оценки значения $\mu = 10^{-6}\,\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$ [13], $U_{LC} = 1.44$ В (рассчитано с учетом наличия полимерных покрытий) и $l = 6$ мкм, получаем $\tau_T = 0.25$ с, что является верхним пределом возможного действия классического эффекта Фредерикса. В реальности он выключается раньше, при уменьшении действующего поля $\mathbf{E}_{\text{eff}} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_i$ (где $\mathbf{E}_i$ – электрическое поле разделенных ионов) ниже порогового значения. Действительно, время запаздывания τ_{12} заметно меньше транзитного времени τ_T.

В момент времени 2 действие внешнего электрического поля $\mathbf{E}_0$ в основном компенсировано полем ионов $\mathbf{E}_i$. Слой планарного ориентанта, освобожденный от катионов CTA^+ на одной из подложек, начинает поворачивать директор ЖК. Это приводит к росту светопропускания. Кривая T достигает максимума около 67%, затем снижается до 33% и выходит на насыщение. Такое поведение светопропускания предсказуемо в рамках известного соотношения [14] для анизотропной пластины в скрещенных поляризаторах. С учетом параметров нашего эксперимента его можно записать в упрощенном виде:

$$T = \sin^2 \pi \frac{\int \Delta n(l)dl}{\lambda}. \tag{2}$$

Здесь в числителе стоит интегральная величина оптической разности хода обыкновенного и необыкновенного лучей на толщине ЖК-слоя, а λ – длина волны лазерного излучения. Для гомеотропного слоя нематика интеграл в (2), а следовательно, и светопропускание равны нулю. Для гомеопланарного слоя ЖК 5CB ($n_{\parallel} = 1.7057$, $n_{\perp} = 1.5281$ при $t = 25\,^\circ$C и $\lambda = 0.633$ мкм [15]) толщиной $l = 6$ мкм в приближении линейного изменения угла наклона директора по толщине слоя этот интеграл составит 0.511 мкм. Это означает, что при плавном изменении ориентационной структуры ЖК от гомеотропной к гомеопланарной светопропускание, возрастая, достигает максимума при значении интеграла 0.317 мкм и затем уменьшается до величины $T = 32\%$, соответствующей величине интеграла 0.511 мкм. Такой характер изменения светопропускания находится в хорошем согласии с наблюдаемым в эксперименте. Последнее является подтверждением образования гомеопланарной структуры под действием электрического поля.

Время выхода на установившийся режим $\tau_{23} = 0.39$ с, по сути, есть время переключения поверхностного сцепления плюс время релаксации гомеотропной конфигурации объема ЖК к гомеопланарной

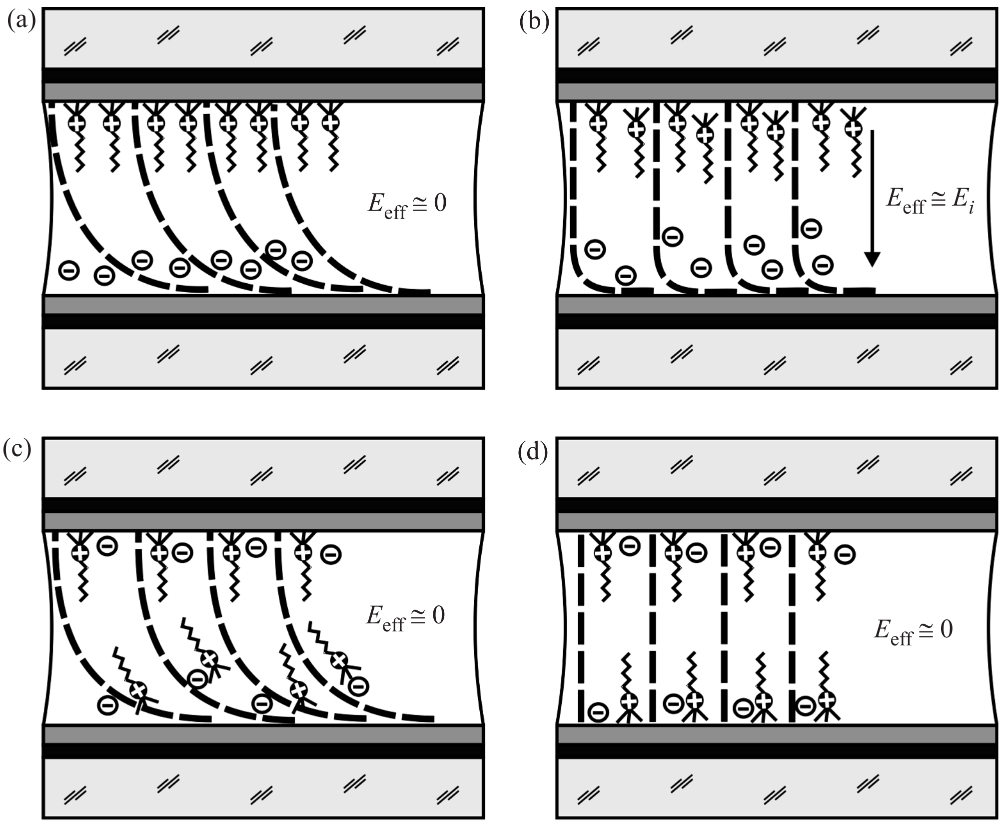

Рис. 5. Схемы распределения директора и ионов сурфактанта в слое ЖК в моменты времени, обозначенные цифрами на рис. 4: (a) – 4, (b) – 5, (c) – 6, (d) – 7

структуре (рис. 5a). Релаксационные процессы в ЖК описываются соотношением [13]

$$\tau_{\text{rel}} = \frac{\gamma l^2}{\pi^2 K}, \tag{3}$$

где γ – вращательная вязкость ЖК, K – соответствующий модуль упругости. Возьмем для оценки среднее значение $K = 6.3$ пН [16] и $\gamma = 0.09$ Па · с [17] для ЖК 5CB. Тогда $\tau_{\text{rel}} = 0.05$ с. Увеличение τ_{23} в 8 раз по сравнению с τ_{rel}, по-видимому, происходит за счет суммарного эффекта двух указанных выше ориентационных процессов.

Еще более сложная картина изменения светопропускания наблюдается после выключения управляющего импульса. Здесь в первый момент времени ЖК-слой оказывается под действием поля разделенных ионов $E_i = E_0$. В этом случае вновь реализуется классический эффект Фредерикса, проявляющийся в переориентации вдоль поля большей части объема ЖК за исключением тонкого слоя вблизи нижней подложки (рис. 5b). За время $\tau_{45} = 0.01$ с светопропускание проходит обратный путь, вначале увеличиваясь до тех же 67%, а затем падая до 11%. Полное гашение невозможно из-за наличия вышеупомянутой приповерхностной области, где набирается некоторое фазовое рассогласование лучей. Время включения классического эффекта Фредерикса определяется следующей формулой [13]:

$$\tau_{\text{on}} = \frac{\gamma l^2}{\varepsilon_0 \Delta\varepsilon E l^2 - \pi^2 K}, \tag{4}$$

где $\Delta\varepsilon$ – анизотропия диэлектрической проницаемости нематика, E – напряженность электрического поля, действующего на ЖК. Возьмем для оценки указанные выше значения γ, l и K, а также $\Delta\varepsilon = 11.2$ [18] и $E = 0.24 \cdot 10^6$ В/м, рассчитанное с учетом наличия полимерных покрытий. В результате получаем величину $\tau_{\text{on}} = 0.02$ с. Она превышает τ_{45}, так как процесс переориентации ЖК под действием поля ионов в реальности остался незавершенным.

После выключения внешнего поля два облака разделенных ионов движутся навстречу друг другу. Это приводит к уменьшению слоя ЖК между ними, на который распространяется действие поля $\mathbf{E}_i$, а также к постепенному ослаблению величины поля до нуля. В то же время слой нематика, прилегающий к электроду, от которого уходят анионы брома, быстро увеличивается. Здесь начинается восстановление гомеопланарной структуры. Данный процесс становится доминирующим в момент времени 5 и длится в течение $\tau_{56} = 0.32$ с. По существу, такая переориентация аналогична локальному переходу в интервале τ_{23}. Вследствие этого указанные временные интервалы близки по величине и демонстрирует идентичный характер изменения светопропускания.

Завершение процесса начинается в момент времени 6, когда поверхностно-активные ионы CTA^+ за счет диффузии подходят к подложке с планарным ориентантом (рис. 5c). Адсорбируясь на ней, они начинают формировать гомеотропно ориентирующий слой, возвращая ориентационную структуру ЖК в исходное состояние (рис. 5d). При этом характер изменения светопропускания меняется на противоположный. Поэтому отрезок осциллограммы в интервале τ_{67} по форме является почти зеркальным отражением в точке 6 интервала τ_{56}, но растянутым по времени до значения $\tau_{67} = 1.08$ с.

Заключение. Рассматриваемый локальный переход Фредерикса весьма чувствителен к концентрации и составу используемых компонентов. Особо следует отметить ключевую роль протекторного слоя, препятствующего прямому выходу ионов сурфактанта на ITO-электроды. При его отсутствии в наших экспериментах, так же как и в [8], в трансформации ориентационной структуры доминировало явление ЭГД-неустойчивости, препятствующее наблюдению эффекта модификации граничных условий.

По сравнению с классическим эффектом Фредерикса, где осцилляции оптического отклика на передний и задний фронты прямоугольного электрического импульса совпадают по количеству экстремумов [13], локальный переход Фредерикса, обусловленный электроуправляемым переключением граничных условий, в общем случае проявляет более сложную зависимость светопропускания. Нами проведен анализ осциллограммы оптического отклика исследуемой ячейки в рамках известных теоретических моделей, описывающих динамику ионных и ориентационных процессов в ЖК. Он позволил выявить доминирующие физические эффекты, последовательность которых сопровождает процесс переориентации ЖК за счет ионно-сурфактантной модификации поверхностного сцепления.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ # 12-03-00816, 12-02-31613 и 12-03-31144, грантов # 24.29 и 24.32 Президиума РАН и # 30 и 101 СО РАН, а также # 14.B37.21.0730 ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России".

1. E. Dubois-Violette and P. G. De Gennes, J. de Phys. Lett. **36**, L-255 (1975).
2. G. Ryschenkow and M. Kleman, J. Chem. Phys. **64**, 404 (1976).
3. Л. М. Блинов, Н. Н. Давыдова, А. А. Сонин и др., Кристаллография **29**, 537 (1984).
4. L. Komitov, C. Ruslim, Y. Matsuzawa et al., Liquid Crystals **27**, 1011 (2000).
5. L. Komitov, B. Helgee, J. Felix et al., Appl. Phys. Lett. **86**, 023502 (2005).
6. В. Я. Зырянов, М. Н. Крахалев, О. О. Прищепа и др., Письма в ЖЭТФ **86**, 440 (2007).
7. В. Я. Зырянов, М. Н. Крахалев, О. О. Прищепа и др., Письма в ЖЭТФ **88**, 688 (2008).
8. A. G. Petrov and G. Durand, Liquid Crystals **17**, 543 (1994).
9. J. E. Proust and L. Ter-Minassian-Saraga, Solid St. Commun. **11**, 1227 (1972).
10. Ж. Коньяр, *Ориентация нематических жидких кристаллов и их смесей*, Минск: Университетское, 1986, 104 с. J. Cognard, *Alignment of Nematic Liquid Crystals and Their Mixtures*, London–N.Y.–Paris, Gordon and Breach Science Publishers, 1982].
11. V. K. Freedericksz and V. Zolina, Trans. Far. Soc. **29**, 919 (1933).
12. А. В. Ковальчук, Письма в ЖЭТФ **72**, 542 (2000).
13. L. M. Blinov and V. G. Chigrinov, *Electrooptic effects in liquid crystal materials*, N.Y., Springer-Verlag, 1993, 464 p.
14. М. Борн, Э. Вольф, *Основы оптики*, М.: Наука, 1973, 721 с.
15. J. D. Bunning, D. A. Crellin, and T. E. Faber, Liquid Crystals **1**, 37 (1986).
16. M. Cui and J.R. Kelly, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **331**, 49 (1999).
17. K. Skarp, S. T. Lagerwall, and B. Stebler, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **60**, 215 (1980).
18. С. Чандрасекар, *Жидкие кристаллы*, М.: Мир, 1980, 344 с. [S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Raman Research Institute, Cambridge University Press, 1977].