

УДК 532.783

А. М. Паршин^{♦*}, В. А. Гуняков^{♦*}, В. Я. Зырянов^{♦*}, В. Ф. Шабанов^{♦*}

**ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА УПОРЯДОЧЕНИЕ НЕМАТИКА
НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРА**

**MAGNETIC FIELD INFLUENCE ON AN ALIGNMENT OF NEMATIC
ONTO POLYMER SURFACE**

[♦]Институт физики им. Л. В. Киренского КНЦ СО РАН

660036 Красноярск, Академгородок, 50. E-mail: parshin@iph.krasn.ru

*Сибирский Федеральный Университет, 660041 Красноярск, пр. Свободный, 79

*Сибирский государственный аэрокосмический университет,
660014 Красноярск, пр. Красноярский рабочий, 31

Исследовано взаимодействие нематического жидкого кристалла 4-н-пентил-4'-цианобифенил с поверхностью поливинилбутираля, отверждаемого при фазовом разделении в магнитном поле. Из измерения поляризованных компонент оптического пропускания нематической матрицы, допированной дихроичным красителем, определена азимутальная энергия сцепления жидкого кристалла с поверхностью полимера. Из порогового поля перехода Фредерикса определена полярная энергия сцепления, которая оказалась выше азимутальной на два порядка. Анализ молекулярного взаимодействия жидкий кристалл – полимер показал, что азимутальное сцепление нематика обусловлено короткодействующими индукционными полярными силами, в то время как за полярное сцепление его с полимерной поверхностью ответственны далекодействующие дисперсионные силы.

Ключевые слова: нематический жидкий кристалл, полимерная пленка, энергия сцепления, переход Фредерикса, магнитное поле.

The interaction of a 4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl nematic liquid crystal with a polyvinyl butyral surface, cured with phase separation under magnetic field was investigated. From the measurement of polarized components of optical transmission of nematic matrix doped by dichroic dye the azimuthal cohesion energy of liquid crystal with polymer surface was obtained. From the threshold field of the Freedericksz transition the polar cohesion energy was found. This parameter is at least twice higher than the azimuthal one. The analysis of molecular interaction liquid crystal – polymer showed that azimuthal cohesion of nematics is due to the short-range inductive polar forces while the long-range dispersive forces are responsible for their polar cohesion with the polymer surface.

Key words: nematic liquid crystal, polymer film, cohesion energy, Freedericksz transition, magnetic field.

Введение

Ориентированные слои нематических жидких кристаллов (ЖК) являются наиболее широко используемым электрооптическим материалом в современной оптоэлектронике, в особенности, в дисплейной технике. При этом в ЖК ячейках в качестве ориентантов часто применяют наносимые на подложки полимерные покрытия. Известно, что полимерные пленки ориентируют нематический директор \mathbf{n} параллельно подложке, но не образуют одноосного упорядочения ЖК [1]. Для снятия азимутального вырождения направлений легкого ориентирования на поверхности полимера и получения гомогенной ориентации используется ряд методов, например: создание профиля в виде микроканавок [2]; ориентация ЖК анизотропными полимерными покрытиями [3]; тонкие пленки полимеров с фотоиндуцированной анизотропией [4]; упорядочение ЖК в присутствии магнитного поля [5]. Основными параметрами, характеризующими взаимодействие ЖК – поверхность, являются азимутальная и полярная энергии сцепления. Исследование ориентированных слоев ЖК показывает, что во многих случаях данные параметры не являются независимыми. Так, при изменении топологических размеров на профилированных поверхностях может изменяться как азимутальная [6], так и полярная [7], энергии сцепления. Экранирование плоских ориентирующих слоев, например, пленкой воды, может существенно изменить как внеплоскостное, так и азимутальное упорядочение [8]. Использование потока и магнитного поля для ориентации ЖК на гладких поверхностях может привести к неограниченному возрастанию азимутального закрепления директора нематика на поверхности [9]. Данное явление объясняется полярными эффектами. В связи с вышеупомянутым ясно, что для исследований и использований ориентированных слоев ЖК во многих случаях необходимо рассматривать энергию взаимодействия ЖК с поверхностью, включающую как азимутальное, так и полярное сцепление. Подобное рассмотрение важно в случае использования ориентированных слоев в каплях нематиков на полимерных поверхностях, создаваемых в присутствии магнитного поля во время фазового разделения в растворе ЖК и полимера при испарении растворителя [10, 11].

В задачу данной работы входило: экспериментальное исследование упорядочения нематического ЖК на поверхности полимера, отверждаемого в магнитном поле методом оптического зондирования; определение азимутальной и полярной энергии сцепления; проведение анализа анизотропного взаимодействия на границе раздела ЖК – полимер.

ЖК на плоскопараллельных поверхностях с нежестким сцеплением в магнитном поле

Поведение упорядоченного слоя нематика в ячейке с нежесткой связью молекул ЖК с подложками, помещенной в магнитное поле H , определяется балансом объемной и поверхностной энергий. Свободная энергия, отнесенная к единице площади слоя ЖК, в общем случае запишется в виде [12]

$$F = \frac{1}{2} \int_0^d \left\{ K_{11} (\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + K_{22} (\mathbf{n} \nabla \operatorname{rot} \mathbf{n})^2 + K_{33} (\mathbf{n} \nabla \operatorname{rot} \mathbf{n})^2 \frac{\chi}{|\mathbf{n}|} - \Delta \chi H^2 \cos^2 \alpha \right\} dz + F_{S1} + F_{S2}, \quad (1)$$

где K_{11} , K_{22} , K_{33} – модули упругости для деформации поперечного изгиба, кручения и продольного изгиба, соответственно; d – толщина слоя ЖК; $\Delta\chi$ – анизотропия диамагнитной восприимчивости нематика; α – угол между направлением магнитного поля и директором ЖК; z – ось лабораторной системы координат (x, y, z) , направленная перпендикулярно поверхностям; F_{S1} , F_{S2} – поверхностные энергии нематика на границах с полимером.

Феноменологически энергия взаимодействия ЖК-полимер F_S может быть выражена в виде суммы изотропного энергетического члена, азимутального и полярного сцепления [1]

$$F_S = F_0 + F_\varphi + F_\theta, \quad (2)$$

где индексами φ и θ обозначены углы отклонения директора нематика от равновесной ориентации в плоскости подложки и от оси z в перпендикулярной плоскости, соответственно. Угловые зависимости азимутального и полярного вкладов можно записать в виде

$$F_\varphi = W_\varphi \sin^2 \varphi \quad (3)$$

$$F_\theta = F_0 + \frac{1}{2} W_\theta \sin^2 \theta. \quad (4)$$

В данных выражениях коэффициенты W_φ , W_θ – азимутальная и полярная энергии сцепления ЖК – поверхность.

В случае, когда поле H приложено к гомогенно ориентированному слою ЖК в плоскости подложки ($\alpha = \varphi$), минимизация уравнения (1) с граничными условиями (3), позволяет получить уравнение равновесной конфигурации \mathbf{n} для T -деформации [13]

$$\sqrt{K_{22}\Delta\chi} H - W_\varphi \sin \varphi = 0. \quad (5)$$

Если поле H приложено перпендикулярно поверхности ($\alpha = \theta$), минимизация (1) с граничными условиями (4) дает выражение для определения полярной энергии сцепления [14]

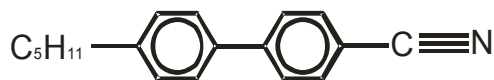
$$ctg \frac{\pi}{3} \frac{H_c}{2} \frac{H_c}{H_c} \frac{\zeta}{\psi} = \frac{\pi}{d} \frac{K_{11}}{W_\theta} \frac{H_c}{H_c}. \quad (6)$$

Здесь H_c – критическое поле перехода Фредерикса при S -деформации; H_c^\dagger – критическое поле при бесконечно сильном сцеплении нематика с поверхностью ($W_\theta \rightarrow \Gamma$), которое определяется как

$$H_c^\dagger = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{K_{11}}{\Delta\chi}}. \quad (7)$$

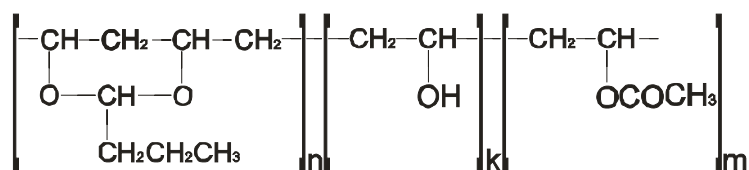
Экспериментальная часть

Для исследований использовался нематический жидкий кристалл 4-*n*-пентил-4'-цианобифенил (5ЦБ)



Для оптического зондирования образцов в нематик вводился антрахиноновый дихроичный краситель в количестве 0,3 вес. %, с тем, чтобы без изменения свойств ЖК-матрицы обусловить появление полосы поглощения в видимой области спектра, максимум которой совпадает с длиной волны He-Ne лазера $\lambda = 0,633$ мкм. В этом случае за изменением ориентации нематического директора \mathbf{n} можно проследить по изменению компонент интенсивности света, поляризованного определенным образом по отношению к директору. Кроме того, введение красителя позволяло эффективно контролировать качество ориентации получаемых образцов при наблюдении текстур в поляризационном микроскопе.

В качестве полимерного покрытия использовался поливинилбутираль (ПВБ) марки 1ПП. Данный полимер получают конденсацией поливинилового спирта с масляными альдегидами либо ацеталированием в присутствии катализаторов [15]. Обычно ацеталирование протекает не полностью, поэтому ПВБ может содержать, кроме винилбутиральных (65 – 78 мол. %), винилспиртовые (32 – 19 мол. %) и винилацетатные (3 мол. %) звенья, т. е. фактически является сополимером:



В частности, наличие широкой полосы характеристического колебания связи ОН– с частотой порядка 3400 см^{-1} в спектрах ИК поглощения пленок ПВБ, пропускание которой доходит до 60 %, указывает на значительное содержание свободных гидроксильных групп [16]. По-видимому, во взаимодействии с активными фрагментами молекул ЖК основную роль также могут играть остаточные функциональные группы в боковых цепях поливинилбутираля.

Тонкий слой 2 %-го спиртового раствора ПВБ, нанесенный на стеклянную подложку методом полива, в течение одной минуты в результате испарения растворителя становился гелеобразным. Затем на подложку при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$ и влажности воздуха (40 ÷ 60) % наносился слой нематика 5ЦБ, после чего образец помещался между полюсами электромагнита так, чтобы силовые линии поля действовали в плоскости подложки, и выдерживался до отверждения полимера. При контакте с гелеобразным полимером растворение 5ЦБ в нем уже не происходило, но полимер оставался еще достаточно пластичным, чтобы молекулы нематика под действием внешнего поля могли модифицировать его поверхность. Подобным образом изготавливались образцы при полях различной напряженности. Наблюдения в поляризационный микроскоп с одним поляроидом показали, что ЖК-слой в образцах, полученных в присутствии полей $H^* < 20 \text{ кЭ}$, распадается на домены, однородно окрашенные при совпадении плоскости поляризации света с директором \mathbf{n} . При вращении образца домены обесцвечиваются,

что свидетельствует об однородном упорядочении нематических молекул в плоскости подложки. В полях $H^* > 20$ кЭ формировались монокристаллы, из которых собирались ЖК-ячейки для оптических измерений.

Две стеклянные пластины с ориентированными слоями ЖК складывались друг с другом таким образом, чтобы направления прикладываемого к ним поля H^* совпадали. Между пластинами с помощью прокладок устанавливался зазор $d = 30$ мкм. Для определения азимутальной энергии сцепления собранная ячейка помещалась между полюсами электромагнита так, чтобы силовые линии переориентирующего магнитного поля H были направлены параллельно поверхностям и перпендикулярно директору нематика n . Для определения полярной энергии сцепления поле H прикладывалось перпендикулярно поверхностям. Поляризованное лазерное излучение с плоскостью поляризации параллельной или перпендикулярной вектору ориентирующего поля H^* проходило через образец нормально подложкам. С помощью фотодиода регистрировалось изменение оптического пропускания света $T(H) = I(H)/I_0$ при медленном сканировании магнитного поля. Здесь обозначены интенсивности зондирующего излучения, падающего на образец (I_0) и прошедшего через него (I). Для измерения I_0 использовался участок ячейки, не содержащий ЖК.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость оптического пропускания T ЖК-ячейки от переориентирующего магнитного поля H в режиме T -эффекта.

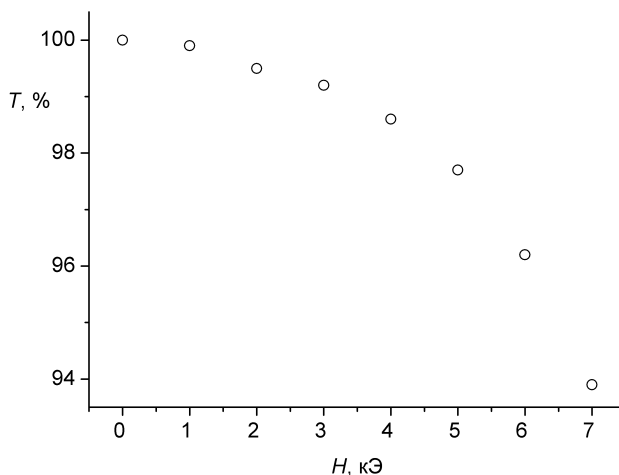


Рис. 1. Зависимость оптического пропускания $T(H) = I(H)/I_0$ ЖК-ячейки от переориентирующего магнитного поля H , приложенного в плоскости подложки

Исследования ограничивались магнитными полями $H < 7$ кЭ, при которых адиабатическая теорема считается применимой [17], поскольку магнитная когерентная длина $\xi_M = (K_{22} / \Delta\chi)^{1/2} / H$ остается на порядок больше длины волны зондирующего излучения ($\lambda < 1$ мкм). Наблюдаемый факт изменения пропускания образцов в слабых полях свидетельствует о «нежесткости» азимутального сцепления нематика 5СБ с ограничивающей подложкой, приводящей к проскальзыванию директора n на поверхности ПВБ

на некоторый угол φ и возможности экспериментального определения полевой зависимости этого угла с помощью используемого нами метода оптического зондирования [18]

$$T_{\varphi} = T_{\parallel} \cos^2 \varphi + T_{\perp} \sin^2 \varphi, \quad (8)$$

где $T_{\parallel, \perp, \varphi}$ – компоненты оптического пропускания красителя в нематической ЖК-матрице при поляризациях света параллельно (\parallel), перпендикулярно (\perp), и под углом φ к директору \mathbf{n} . При вращении директора на поверхности ПВБ угол проскальзывания составил величину порядка 10° при напряженности магнитного поля 7 кЭ.

Азимутальная энергия сцепления W_{φ} нематика 5ЦБ с поверхностью была определена по наклону линейной зависимости $\sin \varphi(H)$ [19]. На рис. 2 точками представлена экспериментальная зависимость $\sin \varphi$ от магнитного поля H , полученная из (8). Здесь же приведена расчетная зависимость $\sin \varphi(H)$ (пунктирная линия), построенная из уравнения (5) при $K_{22} = 3,1 \cdot 10^{-7}$ дин [20], $\Delta\chi = 1,19 \cdot 10^{-7}$ [21] при подгоночном параметре W_{φ} . В пределах точности эксперимента данные зависимости совпадают при значении азимутальной энергии $W_{\varphi} = 1 \cdot 10^{-2}$ эрг/см².

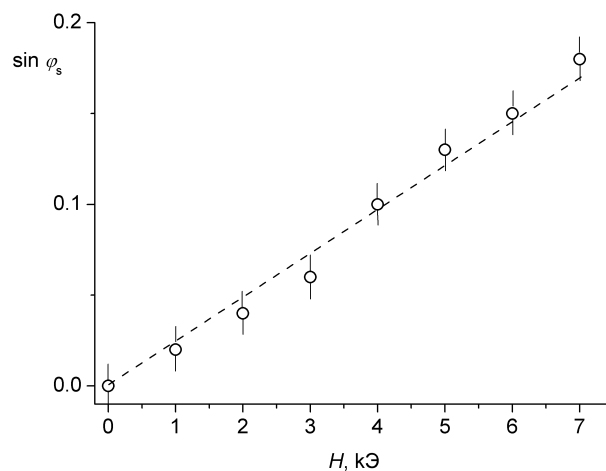


Рис. 2. Синус угла отклонения φ директора 5ЦБ от оси легкого ориентирования в ЖК-ячейке как функция магнитного поля H (точки). Пунктирная линия – расчет по формуле (5) при фиксированном параметре $W_{\varphi} = 1 \cdot 10^{-2}$ эрг/см²

На рис. 3 представлена зависимость оптического пропускания T от переориентирующего магнитного поля H для ЖК-ячейки в режиме S-эффекта. Зависимость имеет характерный для метода оптического зондирования [22] вид кривой перехода Фредерикса, которая реализуется в плоскопараллельных ячейках с гомогенно ориентированным слоем ЖК без преднаклона на поверхностях. Пороговое поле Фредерикса имеет значение $H_c = 2,73 \pm 0,02$ кЭ.

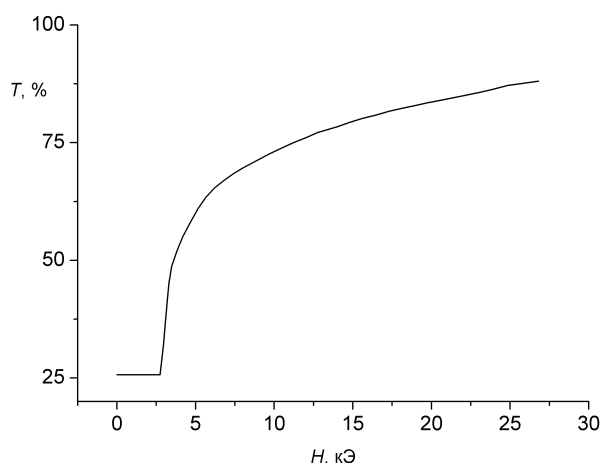


Рис. 3. Зависимость оптического пропускания $T(H) = I(H)/I_0$ ЖК-ячейки от переориентирующего магнитного поля H , приложенного перпендикулярно подложкам

Для определения полярного сцепления нематика необходимо знать пороговое поле при бесконечно сильном сцеплении ЖК с поверхностью. Приняв $K_{11} = 6,1 \cdot 10^{-7}$ дин [21], из выражения (7) получим $H_c^\infty = 2,76$ кЭ. Экспериментальное значение H_c незначительно отличается от H_c^∞ . Данное обстоятельство затрудняет точное определение энергии W_θ полярного сцепления нематика с поверхностью полимера. Тем не менее, оценку W_θ можно сделать из выражения (6). Значение энергии, полученное из данного выражения $W_\theta \approx 1$ эрг/см². Таким образом, из экспериментов следует, что азимутальная энергия сцепления ниже полярной на два порядка. Этот результат коррелирует с данными работы [23], в которой азимутальное сцепление 5ЦБ с поливиниловым спиртом ($W_\phi = 1,5 \cdot 10^{-2}$ эрг/см²) также оказалось на два порядка ниже полярного.

Чтобы объяснить полученный результат, дополнительно изготавливались образцы при той же температуре и повышенной влажности (90 ÷ 100) %. С этой целью осаждение ЖК на подложку производилось в атмосфере водяного пара при $H > 20$ кЭ. После удаления из магнита образец оставался полидоменным. Наличие доменной структуры свидетельствует о нечувствительности образца при данном способе приготовления к влиянию магнитного поля. Различия в процессах ориентации директора ЖК в слоях, приготовленных в условиях нормальной и повышенной влажности, могут быть обусловлены следующим. В первом случае адсорбция молекул воды на поверхность ПВБ происходила вдали от условий конденсации, и за малое время осаждения ЖК ограничивалась формированием незавершенного хемосорбционного монослоя. Во втором процессе температура конденсации воды близка к рабочей температуре что, вследствие усиления процесса физической адсорбции, способствует образованию полимолекулярного межфазного слоя [24]. Известно, что предельная толщина адсорбированной пленки полярной жидкости (в т. ч. и воды) на полярных поверхностях не превышает $h \cong 100$ Å [25]. Поскольку в условиях приготовления образца при повышенной влажности ориентации ЖК в поле H^* не происходит, можно сделать вывод, что пленка воды экранирует короткодействующие силы, ответственные за плоскостное сцепление. В то же время, поскольку доменная структура сохраняется и в сильных полях, можно предположить существование дальнедействующих сил, проникающих через экранирующий

слой. Известно, что дисперсионное взаимодействие имеет место между макромолекулами удлиненной формы и способно передаваться через промежуточный экранирующий слой на расстояние $r \cong 500 \text{ \AA}$ [24]. На такой же радиус распространяются дисперсионные силы, способные ориентировать нематик 5ЦБ, исходящие от кристаллических поверхностей [26]. По-видимому, в нашем случае, дисперсионные силы, имеющие радиус $r > h$, так же как в работе [26], способствуют укладыванию нематических молекул в плоскости подложки, но не участвуют в образовании монодоменного упорядочения в присутствии магнитного поля. Можно предположить, что ориентация нематика на поверхности полимера, отверждаемого при фазовом разделении в магнитном поле, обусловлена взаимодействием между дипольными моментами индукционной поляризации ЖК и поверхностными диполями полимерной подложки. Поскольку сцепление 5ЦБ с ПВБ обусловлено суммой дисперсионных и полярных сил [27], и, как правило, по энергии дисперсионное взаимодействие превосходит значительно более слабое индукционное, азимутальная энергия сцепления в эксперименте оказалась существенно ниже полярной.

Заключение

Таким образом, в данной работе методом оптического зондирования проведено экспериментальное исследование упорядочения нематика 5ЦБ на поверхности поливинилбутираля марки 1ПП, отверждаемого в магнитном поле. По изменению компонент оптического пропускания света, поляризованного определенным образом по отношению к директору ЖК, заключенного в плоскопараллельных ячейках, с введенным в него дихроичным красителем КД-10, определены азимутальный угол φ и пороговое поле перехода Фредерикса H_c . Из полученных значений определены азимутальная W_φ и полярная W_θ энергии сцепления ЖК – полимер. Значение W_φ оказалось меньше W_θ на два порядка. Чтобы объяснить полученный результат, дополнительно исследовались ячейки, в которых слой ЖК наносился на слой полимера в условиях повышенной влажности, способствующих образованию экранирующего слоя воды $h \leq 100 \text{ \AA}$. Анализ молекулярного взаимодействия жидкий кристалл – полимер показал, что азимутальное сцепление нематика в магнитном поле обусловлено короткодействующими индукционными полярными силами, в то время как за полярное сцепление его с полимерной поверхностью ответственны дальнедействующие дисперсионные силы.

Работа выполнена при поддержке грантов: НШ-3818.2008.3; РФФИ № 08-03-01007; РНП.2.1.1.3455; № 27.1 и № 9.1 РАН; № 5 и № 144 СО РАН; з/к 02.740.11.0220, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

Список литературы

1. Коньяр Ж. Ориентация нематических жидких кристаллов и их смесей. Минск : Университетское, 1986. 104 с.
2. Kuty T. R. N. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1983. Vol. 99. P. 301 – 318.
3. Лукьянченко Е. С., Козунов В. А., Григос В. И., Грибова С. Б. // Поверхность. 1985. № 2. С. 121 – 125.
4. Shannon P. J., Gibbons W. M., Sun S. T. // Nature. 1994. Vol. 368. P. 532 – 533.
5. Koshida N., Kikui S. // Appl. Phys. Lett. 1982. Vol. 40. P. 541 – 542.
6. Barberi R., Durand G. // Appl. Phys. Lett. 1991. Vol. 58. P. 2207 – 2210.

7. Podoprigora V. G., Gunyakov V. A., Parshin A. M. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1991. Vol. 209. P. 117 – 121.
8. Pieranski P., Jerome B. // Phys. Rev. A. 1989. Vol. 40. P. 317 – 322.
9. Cheng J., Boyd G. D. // Appl. Phys. Lett. 1980. Vol. 35. P. 444 – 446.
10. Margerum J. D., Lackner A. M., Ramos E., Lim K.-C., Smith W. H. // Liq. Cryst. 1989. Vol. 5. P. 1477 – 1487.
11. Назаров В. Г., Паршин А. М. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 3. С. 92 – 99.
12. Пикин С. А. Структурные превращения в жидких кристаллах. М. : Наука, 1981. 336 с.
13. Паршин А. М., Гуняков В. А., Зырянов В. Я., Шабанов В. Ф. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. С. 62 – 68.
14. Rapini A., Paroular M. // J. Phys. Colloq. C4. 1969. Vol. 30. P. C4-54 – C4-56.
15. Розенберг М. Э. Полимеры на основе винилацетата. Л. : Химия, 1983. 176 с.
16. Купцов А. Х., Жижин Г. Н. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров : справочник. М. : ФИЗМАТЛИТ, 2001. 656 с.
17. Barbero G., Miraldi E., Oldano S. et al. // J. Phys. 1986. Vol. 47. P. 1411 – 1416.
18. Гуняков В. А., Паршин А. М., Хрусталеv Б. П., Шабанов В. Ф. // Оптический журнал. 1997. Т. 64. С. 95 – 98.
19. Sicart J. // J. de Phys. Lett. 1976. Vol. 37. P. L25 – L27.
20. Bunning J. D., Faber T. E., Sherrell P. L. // J. Phys. 1981. Vol. 42. C. 1175 – 1182.
21. Bradshaw M. J., Raynes E. P., Bunning J. D., Faber T. E. // J. Phys. 1985. Vol. 46. P. 1513 – 1520.
22. Gunyakov V. A., Parshin A. M., Khrustalev B. P., Shabanov V. F. // Sol. St. Commun. 1993. Vol. 87. P. 751 – 753.
23. Iimura Y., Kobayashi N., Kobayashi S. // Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2. 1994. Vol. 33. P. L434 – L436.
24. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М. : Мир, 1979. 568 с.
25. Tadros M. E., Hu P., Adamson A. W. // J. Colloid Interface Sci. 1974. Vol. 49. P. 184 – 192.
26. Блинов Л. М., Давыдова Н. Н., Сонин А. А., Юдин С. Г. // Кристаллография. 1984. Т. 29. С. 537 – 541.
27. Naetura S. // Appl. Phys. Lett. 1980. Vol. 51. P. 6149 – 6159.

Поступила в редакцию 23.09.2009 г.

A.M. Parshin, V.A. Gunyakov, V.Ya. Zyryanov, V.F. Shabanov

Kirensky Institute of Physics, Krasnoyarsk Scientific Centre, SB RAS,
Krasnoyarsk 660036, Akademgorodok 50, E-mail: parshin@iph.krasn.ru
Siberian Federal University,
Krasnoyarsk 660041, 79 Svobodny prospect,
Siberian State Aerospace University, Krasnoyarsk 660014,
31 Krasnoyarsky rabochy prospect

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН
660036 Красноярск, Академгородок 50
E-mail: parshin@iph.krasn.ru
Тел.: 8(391)-249-46-00
Паршин Александр Михайлович