



Българска академия на науките  
Институт по физика на твърдото тяло  
„Академик Георги Наджаков“

---

Бул. Цариградско шосе 72, 1784 София; <http://www.issp.bas.bg>; тел. +359 2 875 8061; факс: +359 2 416 9357

---

**Лидия Тодорова Попова**

(докторант на самостоятелна подготовка)

**РАЗВИТИЕ НА ФЛЕКСОЕЛЕКТРООПТИЧНА  
ВИСКО-ЕЛАСТИЧНА СПЕКТРОСКОПИЯ ЗА  
ИЗСЛЕДВАНЕ НА НЕМАТИЧНИ  
ТЕЧНОКРИСТАЛНИ СЛОЕВЕ И КАПКИ**

**АВТОРЕФЕРАТ**

за присъждане на образователната и научна степен “Доктор”

Професионално направление: 4.1. Физически науки  
Научна специалност: **Физика на кондензираната материя**

София  
2019 г.

Дисертацията се състои от 144 страници, 70 фигури, 5 таблици и 98 цитирани източника.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от разширен научен семинар на направление „Физика на меката материя“, Институт по физика на твърдото тяло „Акад. Георги Наджаков“ - БАН, състоял се на 04.12.2018 година.

<http://www.issp.bas.bg>  
ISSP-BAS-19-PhD026

Защитата на дисертационния труд ще се състои на 27.03.2019 г. от 11:00 часа в зала 300 на Институт по физика на твърдото тяло „Акад. Георги Наджаков“ - БАН, бул. „Цариградско шосе“ 72, пред научно жури в състав:

1. проф. дфн. Минко Първанов Петров (ИФТТ – БАН) - рецензия
2. проф. дфн. Вера Господинова Маринова (ИОМТ – БАН) - рецензия
3. доц. д-р Йордан Георгиев Маринов (ИФТТ – БАН) - становище
4. доц. д-р Георги Лалев Дянков (ИОМТ – БАН) - становище
5. доц. д-р Георги Стоянов Попкиров (ЦЛ СЕНЕИ – БАН) - становище

## СЪДЪРЖАНИЕ

1. Въведение.....	5
2. Цел и задачи.....	7
2.1. Цел.....	7
2.2. Задачи.....	7
3. Използвани материали и методи.....	7
4. Резултати и дискусия.....	8
4.1. Експериментална установка.....	8
4.2. Ориентирани слоеве от нематични течни кристали.....	12
4.3. Полимернодиспергирани нематични течни кристали.....	20
4.4. Наноструктурирани нематични течни кристали.....	29
5. Изводи.....	36
6. Приноси.....	37
Литература.....	38
Публикации във връзка с дисертацията:.....	40

## ИЗПОЛЗВАНИ ОЗНАЧЕНИЯ, СЪКРАЩЕНИЯ И ФОРМУЛИ НА ХИМИЧНИ СЪЕДИНЕНИЯ

ТК	–	течен кристал
ТТК	–	термотропен течен кристал
НТК	–	нематичен течен кристал
ПАВ	–	повърхностно активно вещество
wt. %	–	тегловен процент
S	–	параметър на подреденост
d	–	дебелина на слоя
<b>n</b>	–	директор
$K_{11}$	–	модул на еластичност на скосяване
$K_{22}$	–	модул на еластичност на усукване
$K_{33}$	–	модул на еластичност на огъване
$e_{11}$	–	флексокоефициент на скосяване
$e_{33}$	–	флексокоефициент на огъване
<b>F</b>	–	плътност на свободната енергия
<b>g</b>	–	плътност на свободната енергия, свързана с еластичната деформация в обема
$V_m$	–	моларен обем
<b>P</b>	–	поляризация
<b>E</b>	–	електрично поле
<b>H</b>	–	магнитно поле
N - I	–	преход от нематична фаза в изотропна фаза
AC	–	променлив ток ( <i>Alternating Current</i> )
DC	–	постоянен ток ( <i>Direct Current</i> )
$V_{rms}$	–	средно квадратично напрежение ( <i>Root Mean Square Voltage</i> )
$V_{pp}$	–	размах на напрежение ( <i>Peak-to-Peak Voltage</i> )
$U_F$	–	преход на Фредерикс, прагово напрежение
$E_F$	–	преход на Фредерикс, прагово поле
ITO	–	индиево - калаен оксид ( <i>Indium Tin Oxide</i> )
MBVA	–	4-methoxybenzylidene-4'- <i>n</i> -butylaniline

ВМАОВ	–	n-butyl-n'-methoxyazoxybenzene
5CB	–	4'-pentyl-4-цианобипhenyl
7CB	–	4'-heptyl-4-цианобипhenyl
8OCB	–	octyloxуcyanobiphenyl
ЖК-807	–	евтектична смес от цианобифенили, фабричен материал (НИОПИК, Russia)
Е7	–	евтектична смес от четири течни кристала, фабричен материал (BDH Limited Pool, England)
Aerosil 300	–	наносфери SiO <sub>2</sub> , фабричен материал (Degussa Corporation Ltd.)
DLPC	–	dilauroylphosphatidylcholine
СТАВ	–	cetyltrimethylammonium bromide
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	–	isopropyl alcohol
CHCl <sub>3</sub>	–	chloroform
PTFE	–	polytetrafluoroethylene
PDLC	–	полимерно - диспергиран течен кристал
PIPS	–	полимеризационно - индуцирано фазово разделяне ( <i>Polymerization - Induced Phase Separation</i> )
TIPS	–	топлинно - индуцирано фазово разделяне ( <i>Thermally - Induced Phase Separation</i> )
SIPS	–	индуцирано от разтворител фазово разделяне ( <i>Solvent - Induced Phase Separation</i> )
PMMA	–	polymethylmethacrylate
NOA-65	–	Norland Optical Adhesive 65, фотополимер

## 1. Въведение

Повечето от заобикалящите ни вещества могат да се намират единствено в трите широко известни и разпространени агрегатни състояния: твърдо, течно и газообразно. Но съществуват органични вещества, изградени от сложни молекули, които освен тези три състояния могат да образуват и четвърто – течнокристално. Това агрегатно състояние е междинно на кристалните твърди тела и изотропните течности. При него се проявяват едновременно както свойства, характерни за кристалите (анизотропия на оптичните, електричните и магнитни свойства), така и свойства, присъщи на течностите (вискозност, възможност да образуват капки, да текат и т. н.). Веществата, притежаващи такова агрегатно състояние, се наричат течни кристали (ТК) [1]. Характерна особеност и задължително условие дадено съединение да притежава течнокристална фаза (мезофаза) е наличието на съществена геометрична анизотропия на изграждащите го молекули. В зависимост от формата на молекулите, системата може да премине през една или няколко мезофази, преди да достигне до изотропна течност. Преходите в тези междинни състояния могат да бъдат под влияние на чисто термични процеси (термотропен мезоморфизъм) или на разтворители (лиотропен мезоморфизъм). В зависимост от причината, предизвикваща прехода, течните кристали най-общо се разделят на два типа: лиотропни, проявяващи течнокристални свойства при определени концентрации (предимно, това са вещества съдържащи се в живата материя - мускулните тъкани, мозъка, нервите, мембраните на клетките и т. н.) и термотропни, проявяващи течнокристални свойства в определен температурен интервал [2].

Първите наблюдения на течнокристални фази са извършени в края на 19 век. През 1888 г. австрийският професор по ботаника Фридрих Райнитцер, който забелязва, че кристалите на холестеролбензоата притежават две точки на топене, съответстващи на две различни течни състояния – „мътно“ и „бистро“. След време, изследвайки ги с помощта на поляризационен микроскоп, Ото Леман установява, че мътната фаза е анизотропна. Тъй като свойството анизотропия е характерно за твърдите кристали, а веществото в мътната фаза е течно, то Леман го нарича „течен кристал“ [3]. Дълго време, след откриване на течните кристали, съществуването им е оспорвано. Едва през 20-те – 30-те години на ХХ век е започва интензивното им изследване и изучаване, но то има чисто академичен характер, без да представлява съществен практически интерес.

Отношението към тях се променя рязко в средата на 60-те години, във връзка с развитието на микроелектрониката и миниатюризацията на апаратурата, тъй като възниква необходимост от вещества, способни да възпроизвеждат и предават информация, които същевременно консумират минимално енергия. Такива се оказали течните кристали: вещества притежаващи силно подвижна структура, която лесно се променя под въздействието на сравнително слаби външни полета. Двойственият характер на течните кристали (анизотропията в свойствата) дава възможност да бъдат създадени управляеми от външно електрично поле, бързо действащи и икономични течнокристални индикатори и дисплеи, които са основен елемент в часовници, калкулатори, монитори и телевизори с плосък екран, различни видове електронни прибори с техническо и битово приложение. Бурното развитие и внедряването на течните кристали в електрониката, оптиката и приборостроенето стимулира научната дейност за изучаване на техните физични и химични свойства. Разработването и усъвършенстването на съвременни устройства за оптоелектрониката, информационните технологии и т.н. е невъзможно без създаване, изучаване и използване на нови материали. През последните години се работи интензивно за получаване на материали, които да съчетаят свойствата на течните кристали с възможността за фотоиндуцирани процеси в средата, включително и оптичен запис на информация. Във връзка с интензивното търсене и внедряване на най-различни композитни материали, в последно време вниманието на редица изследователи е привлечено към влиянието на външно наложените геометрични ограничения върху свойствата на течните кристали. Тези пространствени ограничения могат да се предизвикат освен чрез поставяне на течните кристали в полимерни матрици (PDLC) или в мембрани с регулярни отвори (Anopore, Nuclepore и др.), така и в смеси на течен кристал и наночастици. През последните години интересът към електричните свойства на такива нанокompозитни материали се увеличи, след като е демонстрирано [4, 5], че от смеси, съдържащи цианобифенилни съединения и наночастици, могат да бъдат изработени битови електро-оптични дисплеи на базата на разсейване на светлина, без да се използват поляризатори.

Във всички физически експерименти и технически устройства течните кристали се намират в непосредствен контакт с гранична повърхност, затова влиянието ѝ върху подредеността на мезофазата има важно не само научно, но и практическо значение. В дисертационият труд е развит нов метод за изследване на динамиката

на течните кристали и взаимодействието им с ограничаващите ги повърхности, който представлява комбинация от два метода: на флексоелектрична спектроскопия [6 - 9] и на термополяризационна микроскопия.

## **2. Цел и задачи**

### **2.1. Цел**

Целта на дисертационния труд е развитие на нов метод за изследване на динамиката на течните кристали и приложението му към течно-кристални слоеве и капки.

### **2.2. Задачи**

- I. Изследване на повърхностната дисипация на енергията и определяне на коефициента на повърхностен вискозитет за някои нематични течни кристали, ориентирани посредством тънки органични слоеве.
- II. Изследване на ефекта на повърхностна десорбция на ориентиращия слой като функция на температурата.
- III. Изследване на флексоелектооптичните спектри на полимерно-диспергирани нематични течни кристали в зависимост от размера на течнокристалните капки и температурата на пробата.
- IV. Оптични и електрооптични изследвания на слоеве от наноструктуриран нематичен течен кристал.

## **3. Използвани материали и методи**

I и II задача:

*Нискотемпературни нематични течни кристали:*

MBVA, BMAOB, 5CB

*Ориентиращи слоеве от повърхностно активно вещество (ПАВ):*

Cromolan, DLPC, PTFE.

*Използвани методи за нанасяне на ПАВ:*

- самоасемблиране чрез потапяне (*Dip coating*) [10];
- ротационно нанасяне (*Spin coating*) [10, 11];
- термично натриване [12]

III задача:

*Използвани методи за получаване на PDLC слоеве [13]:*

- индуцирано от разтворител фазово разделяне, SIPS метод (*Solvent - Induced Phase Separation*).



- полимеризационно - индуцирано фазово разделяне, PIPS метод (*Polymerization - Induced Phase Separation*).

*Използвани нематични течни кристали:*

E7 и ЖК-807

*Използвани полимери:*

PMMA, NOA-65

IV задача:

*Използвани нематични течни кристали:*

7CB, (7CB+3 wt % Aerosil)

*За регистриране на получените резултати са използвани методите:*

- флексоелектрична спектроскопия [7 - 9];
- термополяризационна микроскопия;
- тъмнополева микроскопия;
- сканираща електронна микроскопия.

## 4. Резултати и дискусия

### 4.1. Експериментална установка

Развит е метод за изследване на динамиката на течните кристали, който по същество представлява комбинация от два метода:

- метод на флексоелектричната спектроскопия;
- метод на термополяризационната микроскопия.

При създаване на експерименталната методика е използвана следната апаратура:

Поляризационен микроскоп NU2 Carl Zeiss, Jena;

Термостатираща масичка Mettler FP82, свързана с цифров термометър измерващ с точност 0.01 градуса Целзий;

Фазо-чувствителен усилвател – Stanford Research system, Model SR830 DSP Lock-in Amplifier;

Фототранзистор или видеокамера (MINITRON, Model MTV-73KR11P и Moticam 2500, 5.0 Mpixel);

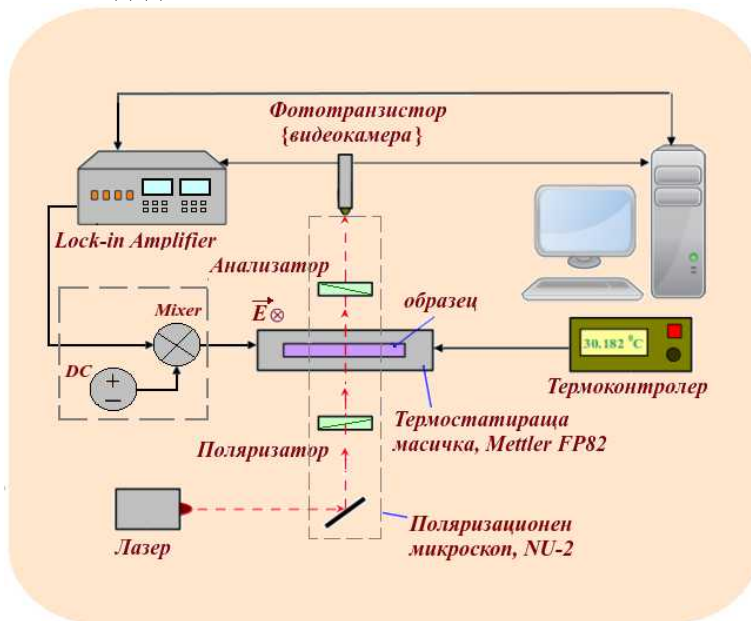
Източник на монохроматична светлина, червен полупроводников лазер с мощност около 1 mW, дължина на вълната около 650 nm и захранващо напрежение 3.6 V;

Счоррег за наклъсване на светлинния лъч; вълнова пластинка  $\lambda/4$ ;

Персонален компютър за събиране и обработка на получените данни.

Накратко: Същността на метода е в едновременното прилагане на електрично поле и температурно поле към изследвания образец и регистриране на амплитудата и фазата на преминалия и модифициран от средата светлинен лъч, като функция на честотата на приложеното

променливо електрично поле. При изследване на тънки нематични слоеве поляризатора и анализатора са кръстосани, схемата на експеримента е дадена на Фиг. 34.

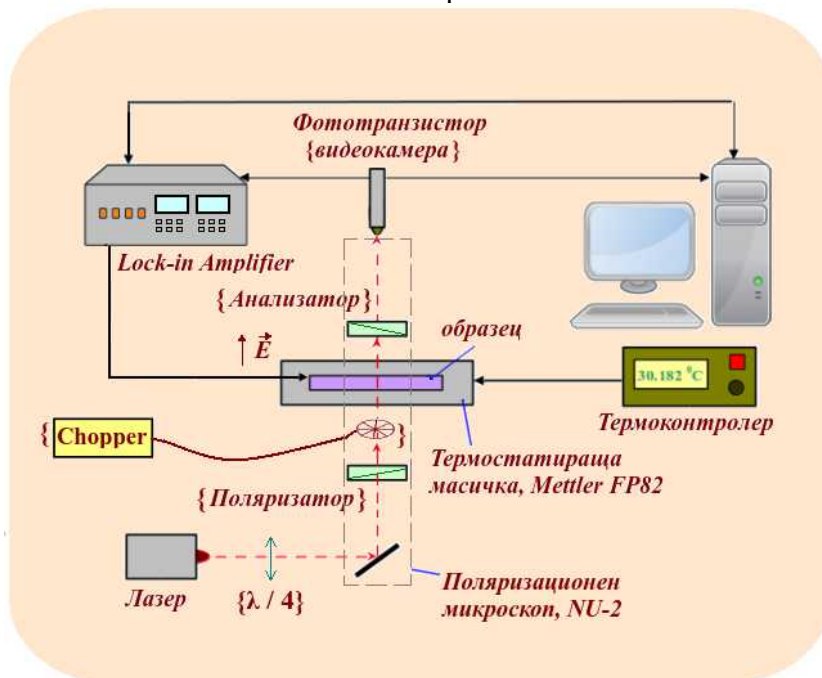


Фиг. 34. Схема на експеримента за първа и втора задача.

Изследваната течнокристална проба се поставя в термостатираща масичка, която от своя страна е свързана с цифров термометър и блок за управление на зададената температура (термоконтролер). През течнокристалният образец се пропуска лазерен лъч. От източник на постоянно напрежение към образецът се подава DC, чиято големина се подбира според вида на изследваната проба (обикновено е от порядъка на 20V). Целта на приложеното постоянно поле е да отмести течнокристалната система от равновесното ѝ състояние предизвиквайки флексодеформация на огъване, и едновременно да усилви нивото на преминалия през пробата светлинен сигнал. Това позволява регистрирането на първа хармонична при добавяне на AC модулация. Едновременно с постоянното електрично поле от вграденият генератор на фазочувствителния усилвател (Lock-in-Amplifier) към пробата се подава променливо синусоидално напрежение (AC) с определена амплитуда и честота, чиито параметри се задават и управляват посредством специална програма от персонален компютър. Целта на приложеното променливо електрично поле е да се генерират осцилации в

изследвания слой течен кристал. В резултат на възникналите осцилации в течния кристал, преминалият през образеца лазерен лъч се модулира, като тези модуляции се наблюдават с помощта на поляризационен микроскоп към който е закрепен фотодиод. Той регистрира интензитета на преминалия модулиран лазерен лъч и го преобразува в електрически сигнал. Електрическият сигнал може да съдържа първа, втора и по-високи хармоници по отношение на честотата на приложеното електрично поле. Измерванията се правени в честотния диапазон от 1Hz до 3kHz. Чрез компютърната програма, управляваща процеса на запис на информация, е зададено интервалът между две измервания, отчитани от фазо-чувствителния усилвател, да е 6 или 7 секунди. Такъв голям интервал е зададен специално, за да има време системата да релаксира между две съседни честоти. По същество линейната съставяща на електрооптичния отговор, т.е. първата хармонична, е флексоелектричният отговор на средата, през която преминава лазерният лъч. Наличието на първа хармонична в електрооптичния сигнал е признак за наличие на флексоелектрични осцилации в нематичния течен кристал. Използвайки спектъра на амплитудата на първа хармонична като функция на честотата, може да се получи информация за различни коефициенти, характерни за средата [7]. Втората хармонична на електрооптичния отговор на средата основно е свързана с диелектричните осцилации на директора на нематичния течен кристал по отношение на приложеното електрично поле [8, 9]. Сигналят, регистриран от фотодиода, се подава на фазо-чувствителния усилвател, който отделя първата (или втората) хармонична и я препраща към компютъра, който я регистрира като функция на честотата на приложеното променливо електрично поле. Честотата на приложеното електрично поле се изменя стъпаловидно във времето чрез програма, задавана от компютъра към вградения генератор на фазо-чувствителния усилвател. Пробата е поставена в термостатираща маса, което дава възможност да се проследи как влияе температурата върху изследвания слой. Регистрацията на получените данни се осъществява посредством специализирана програма, разработена в лаборатория „Биомолекулни слоеве“. Получените експериментални данни се записват като масив от .dat-файлове, който след това се експортира към някоя графична програма. За удобство получените резултати се представят в log-log мащаб. В настоящия дисертационен труд обработката и последващото изчертаване на експерименталните данни са извършени с помощта на програмата Origin®.

За изследване на електрооптичните спектри на полимерно-диспергирани нематични течни кристали и наноструктурирани течни кристали е използвана схема на експеримента показана на Фиг. 35.



Фиг. 35. Схема на експеримента за трета и четвърта задача.

Получаването на качествени образци за изследване е първостепенна задача при подготовка на експеримента. За целта, преди нанасяне на ориентиращо вещество (сърфактант) върху стъклените подложки, от които ще бъде направен даден образец, техните повърхности трябва да бъдат много добре почистени. За целта сме правили редица опити с различни разтвори за почистване. Най-добри, стабилни и повторими резултати се получават при използването на следната процедура от три етапа:

- стъклените пластинки, натопени в смес от детергент за почистване на лабораторни стъкла (RBS) и дестилирана вода, се поставят за 10 минути в ултразвукова вана, при стайна температура.
- така измитите стъклени пластинки се потапят за един час, при стайна температура, в едномоларен разтвор на натриева (или калиева) основа във вода.
- следваща стъпка е потапяне на стъклените пластинки за един час при стайна температура в смес от сярна киселина, азотна киселина и вода в

съотношение 1:1:2. След всеки етап стъклените пластини обилно се изплакват под течаща дестилирана вода. Почистените стъклени пластинки се нареждат в специални държачи и се поставят в сушилен шкаф при температура 70-80 градуса до пълното им изсушаване, приблизително за около 15 минути. След като изстинат, се пристъпва към нанасяне на съответното ориентиращо вещество.

#### **4.2. Ориентирани слоеве от нематични течни кристали**

В първите две задачи е изследвана повърхностната дисипация на енергията, коефициентът на повърхностен вискозитет и десорбцията на повърхностно активното вещество (ПАВ) като функция на температурата. Изследвани са две повърхностно активни вещества, задаващи хомеотропна ориентация на тънък слой от нематичените течни кристали – MBVA и ВМАОВ. Бяха приготвени различни концентрации на използваните ПАВ, като стремежът беше да се достигне минималната концентрация, при която се получава добра ориентация на течния кристал.

- В първата серия образци за ориентиращ слой сме използвали хромолан (Chromolan) разтворен в изопропилов алкохол ( $C_3H_8O$ ). След поредица от експерименти, целящи да определят оптималното количество хромолан в разтвора, се спряхме на стойността 1mM. Получавах се стабилни с времето и добре ориентирани слоеве течен кристал. По-ниските концентрации не даваха добра хомеотропна ориентация, а по-голямите „зацапваха“ течния кристал. Изпробвахме два метода на нанасяне – самоасемблиране чрез потапяне (*Dip coating*) и ротационно нанасяне (*Spin coating*). Установихме, че в нашия случай по-добри ориентиращи слоеве се получават чрез потапяне. Направихме множество експерименти, целящи да се определи оптималното време на престой на стъклените пластинки в разтвора на ПАВ. Установихме, че най-добри ориентиращи слоеве се получават при следните условия: стъклените пластинки са потапяни за 20 минути в бехерова чаша с приготвения разтвор, който предварително е затоплен до стайна температура. За вертикално закрепване на пластинките подготвихме държачи, направени за всяко конкретното нанасяне. Тези държачи от една страна спомагат за лесно натапяне и изваждане на стъклата, а от друга страна не позволяват на пластинките да слепнат и да се наруши целостта на отлагания слой. Характерно за този метод е, че потапянето в разтвора на ПАВ, а след това и ваденето, трябва да стават бързо. След изваждане, пластините се поставят в сушилен шкаф за 60 минути при температура 120°C. При тази температура и времеви интервал разтворителят напълно се изпарява.

- Във втората серия образци, за обработка на стъклата сме използвали фосфолипид – 1,2-Dilauroylphosphatidylcholine (DLPC), разтворен в хлороформ ( $\text{CHCl}_3$ ). И за това ПАВ правихме поредица от експерименти, целящи да се установи оптималната концентрация, при която се получава добра хомеотропна ориентация на течния кристал. Спряхме се на две концентрации 0.15mM и 0.3 mM DLPC в хлороформ. Изпробвахме самоасемблиране по метода на потапяне и по метода на ротационно нанасяне. Отново по-добри слоеве получихме по метода на потапяне. Променяхме времето на престой на обработваните стъклени пластинки в разтвора на ПАВ. Най-добри резултати получихме когато пластинките са стояли 30 минути в разтвора на DLPC, а след изваждане са изсушавани за 20 минути при 50°C градуса. По време на експериментите установихме, че в този случай по-равномерни и по-добре ориентирани слоеве се получават, когато стъклените пластинки се зaleyт с разтвора и бавно се извадят. Тоест в този случай нямаме потапяне и изваждане от разтвора, а само изваждане. Предполагаме, че при потапяне и изваждане, не винаги върху повърхността се отлага моно слой от DLPC, а е възможно отлагането и на два слоя, което нарушава последващата ориентация на течния кристал.

От обработените стъкла са сглобени течнокристални клетки, представляващи „сандвич“ структура, схематично показана на Фигура 36. Между две стъклени пластинки, върху които предварително е нанесено избраното ориентиращо покритие, се поставят електроди, играещи роля и на спейсери. Електродите са от медно фолио с дебелина 100  $\mu\text{m}$  и ширина 3mm. При сглобяване на клетката се следи електродите да са успоредно разположени и отстоящи един от друг на разстояние 2 mm. Полученият образец се залепва по краищата с епоксидно лепило. След окончателно втвърдяване на лепилото към електродите се запояват проводници и клетката се запълва с изследвания течен кристал. Пълненето става по капиларния метод, като течният кристал предварително е загрят до изотропна фаза, за да се минимизират различни ориентационни ефекти от самото втичане. Получените образци са изследвани с помощта на поляризационен микроскоп за да се провери дали течнокристалните слоеве притежават хомеотропна ориентация.

С помощта на опитната установка показана на фиг. 34 и описания под нея метод, е изследвана честотната зависимост на амплитудата на първа хармонична на флексо-електро модулиран светлинен лъч преминал през пробата. В зависимост от образца (какъв течен кристал и какво повърхностно активно вещество е

използвано за ориентирането му) е подавано променливо напрежение с големина  $30V_{pp}$  или  $50V_{pp}$ . Изследванията са правени в нискочестотния диапазон: от 1 до 3200 Hz. Постоянното напрежение ( $20V$ ) е подавано, за да се предизвика отместване на системата от равновесно положение – възниква флексодеформация на огъване в течнокристалния слой, а приложеното променливо поле предизвиква флексоосцилации. Възникналите флексоосцилации се генерират само на повърхността на течнокристалния слой. Наблюденията са извършвани с помощта на поляризационен микроскоп, поставен в режим на преминала светлина, като пробата е разположена под  $45^\circ$  спрямо кръстосаните под  $90^\circ$  поляризатор и анализатор. При изследване на хомеотропно ориентирани слоеве от MBVA с помощта на DLPC е подавано променливо напрежение с големина  $50 V_{pp}$ , като честотата е променяна стъпаловидно във времето (с помощта на компютърна програма), между две измервания задавахме  $7 s$  за да може системата да релаксира. На Фиг. 37а са показани част от получените експериментални данни за честотната зависимост на амплитудата на първата хармонична на флексоелектромодулиран светлинен лъч, преминал през хомеотропно ориентиран слой MBVA. Хомеотропната ориентация е постигната с помощта на  $0.15 mM$  DLPC разтворен в хлороформ.

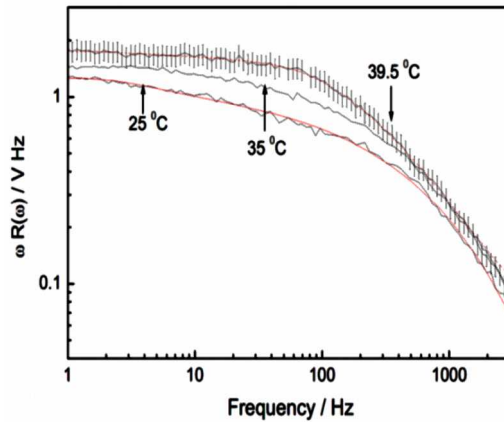
Към образците ориентирани с помощта на Cromolan е подавано променливо напрежение  $30 V_{pp}$ , а времето между две измервания е  $6s$ . Експерименталните резултати за слой MBVA ориентиран с помощта на  $1mM$  Cromolan в изопропилов алкохол са представени на Фиг. 37в. Регистрираните спектри за хомеотропно ориентирани слоеве ВМАОВ с помощта на  $1mM$  Chromolan в изопропилов алкохол са представени на Фиг. 38.

Регистрираните вискоеластични спектри, отразяват повърхността десипацията на ориентационната енергия на директора на течния кристал. За анализиране на получените резултати е приложен обобщеният теоретичен модел на флексоелектричните осцилации [9], в който е отчетена десорбцията на ПАВ в обема на течният кристал. Тази десорбция води до поява на повърхностен градиент на концентрацията на сърфактант. Теоретичния израз за амплитудата на преминалата и модулирана светлина се дава с:

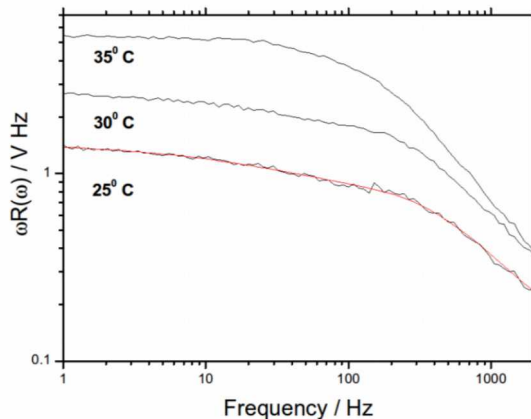
$$R(\omega) = \frac{1}{\omega} \sqrt{\left( P_4 \cdot \exp(-P_5 \sqrt{\omega}) \right) + \left( P_1^2 + 2P_2 \frac{P_2 + P_1(2 - P_3 \sqrt{\omega})}{1 + (1 - P_3 \sqrt{\omega})^2} \right)},$$

където  $\omega$  е ъгловата честота, а  $P_1 - P_5$  са параметри, описващи системата. За да се намерят интересуващите ни стойности за  $P_1 - P_5$ ,

получените експериментални спектри се апроксимират с функция, отговаряща на този израз. На фигурите тази функция е нанесена за температура 25°C. Апроксимацията е направена с помощта на програмата Origin®.

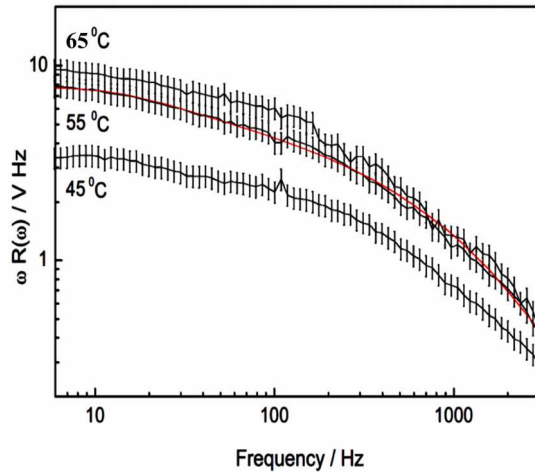


Фиг 37а. Честотна зависимост на амплитудата на първата хармонична на флексоелектромодулиран светлинен лъч, преминал през слой хомеотропно ориентиран нематичен течен кристал MBVA. Хомеотропната ориентация е постигната с помощта на 0.15mM DLPC разтворен в хлороформ.



Фиг. 37в. Честотна зависимост на амплитудата на първата хармонична на флексоелектромодулиран светлинен лъч, преминал през слой хомеотропно ориентиран нематичен течен кристал MBVA. Хомеотропната ориентация е постигната с помощта на 1mM Chromolan разтворен в изопропилов алкохол.





Фиг. 38. Честотна зависимост на амплитудата на първата хармонична на флексоелектромодулиран светлинен лъч, преминал през слой хомеотропно ориентиран нематичен течен кристал ВМАОВ. Хомеотропната ориентация е постигната с помощта на 1mM Chromolan разтворен в изопропилов алкохол.

Вижда се, че при използване на обобщеният модел на флексоосцилациите апроксимиращата функция много добре описва експерименталните криви. В Таблицы 1, 3, 4 са дадени получените стойности на параметрите  $P_1 - P_5$  за съответната двойка течен кристал-сърфактант, в зависимост от температурата при която е провеждан експериментът. Във втората колона на таблиците е дадена грешката на апроксимация ( $\chi^2$ -distribution).

Използвайки израза за  $P_1$ , може да се направи анализ кой от флексокоэффициентите на огъване  $e_S$  или  $e_B$  е по-голям:

$$P_1 = \frac{1}{3} \left( I_0 \frac{\pi^2}{\lambda^2} \right) \Delta n_B^2 \frac{e_B^3}{K_B^3} \frac{e_B - e_S}{K_B} E_0^3 E_1 d^3 \left[ \frac{1 - (e_S/e_B - 1)d/2b}{1 + d/2b} \right]^3 \frac{K_B}{\gamma_B} d,$$

където  $I_0$  е интензитетът на светлината, падаща върху образеца,  $K$  - еластична константа на огъване,  $e$  - флексокоэффициент на огъване,  $\gamma$  - ротационен вискозитет,  $\lambda$  - дължина на вълната на използвания източник на светлина,  $d$  - дебелина на клетката,  $b = k_s/W$  - екстраполагационна дължина,  $W$  - силата на закотвяне на молекулите върху граничната повърхност,  $\Delta n$  - показател на пречупване. Означенията  $S$  и  $B$  показват дали физическите параметри, характеризиращи течния кристал, се отнасят за приповърхностния слой или за обема. От уравнението за  $P_1$  може да се направи извода, че флексокоэффициентът на огъване в обема на течнокристалния слой е

по-голям от флексокоэффициента на огъване при повърхността на този слой, т. е.  $e_B > e_S$ . Този факт е много важен за определяне на реалните стойности на флексокоэффициента на огъване, тъй като при други методи на оценка не се взема предвид десорбцията на ПАВ. Положителната стойност на параметъра  $P_1$  показва, че флексоэффектът в приповърхностния слой, където имаме десорбирани молекули от повърхностно активно вещество е по-малък, отколкото в областта, където имаме само молекули течен кристал.

**Таблица 1.**

*MBBA/DLPC 0.15 mM, 50  $V_{pp}$*

T(°C)	$\chi^2$ -distribution	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	P <sub>4</sub>	P <sub>5</sub>
30	0.001	0.010	0.381	0.092	1.106	0.035
35	0.001	0.098	0.600	0.076	2.862	0.046
39.5	0.001	0.092	0.702	0.061	2.758	0.059
35	0.003	0.004	0.686	0.067	1.095	0.054
30	0.003	0.039	0.252	0.147	2.291	0.043
25	0.001	0.020	0.471	0.343	1.251	0.041

**Таблица 3.**

*MBBA/Chromolan 1mM, 30  $V_{pp}$*

T(°C)	$\chi^2$ -distribution	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	P <sub>4</sub>	P <sub>5</sub>
25	0.001	0.063	0.318	0.034	0.746	0.124
30	0.002	0.117	0.529	0.036	4.423	0.112
35	0.003	0.236	1.007	0.047	10.55	0.050

**Таблица 4.**

*ВМАОВ/Chromolan 1mM, 30  $V_{pp}$*

T(°C)	$\chi^2$ -distribution	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	P <sub>4</sub>	P <sub>5</sub>
45	0.02	0.237	3.404	0.148	44.21	0.041
55	0.3	0.426	3.878	0.174	88.03	0.047
65	0.08	0.407	1.317	0.043	189.2	0.319

Параметърът  $P_3 = \kappa \sqrt{\frac{2}{K_S \gamma_S}}$  дава информация за повърхностния

ротационен вискозитет  $\kappa$ , а параметърът  $P_5 = \delta \sqrt{\frac{\gamma_S}{2K_S}}$  дава информация

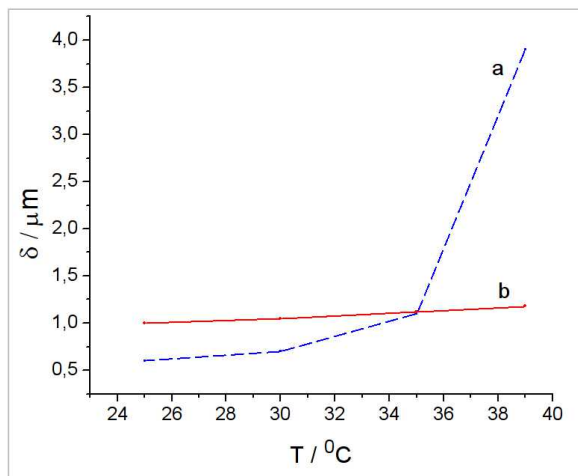
за дебелината  $\delta$  на десорбирания слой повърхностно активно вещество в обема на НТК. Ширината на този слой зависи от редица фактори, като вида на ориентанта, температурата и времевия интервал. С помощта на параметъра  $P_3$  изчислихме стойностите на  $\kappa$  при стайна температура за двата изследвани течни кристала в зависимост от ориентиращото вещество. Данните са представени в Таблица 5.

### Таблица 5.

*Повърхостен ротационен вискозитет  $\kappa$  ( $J.s.m^{-2}$ ), при стайна температура за два течни кристала: MBVA и BMAOB.*

НТК / ПАВ	1 mM Chromolan	0.15 mM DLPC
MBVA	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$
BMAOB	$2,3 \cdot 10^{-8}$	-

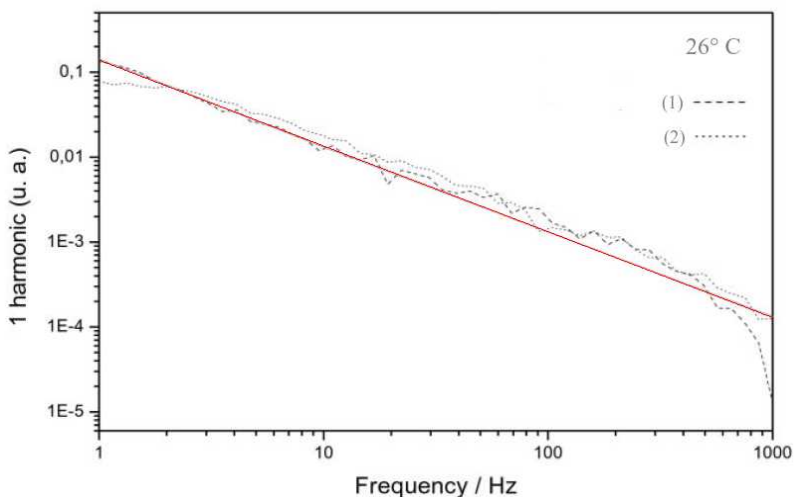
Вижда се, че в случая на MBVA видът на ориентиращото вещество оказва незначително влияние върху повърхностния ротационен вискозитет на течния кристал. При експериментите с BMAOB не получихме повторими и стабилно ориентирани слоеве с DLPC. С помощта на параметъра  $P_5$  изчислихме колко е дебелината  $\delta$  на десорбирания слой ПАВ в обема на течния кристал. Данните са представени на Фиг. 39. От получените графики може да се направи извод, че с нарастване на температурата, при хомеотропна ориентация с помощта на Chromolan, дебелината на десорбирания слой практически не се променя (измерванията са правени до температури на фазов преход от нематична в изотропна фаза). В случая на хомеотропна ориентация, осъществена с помощта на DLPC, сравнително устойчив слой имаме до към  $30^{\circ} - 31^{\circ}C$ , след което започва плавно нарастване на дебелината му, а при температури над  $35^{\circ}C$ , слоя се „развива“. Това навежда на мисълта, че за хомеотропно ориентиране на MBVA е по-удачно използването на Chromolan, който има по-слабо изразена десорбция в този течен кристал. И за двете изследвани повърхностно активни вещества е установено, че ако върху образеца не е прилагано външно въздействие, с течение на времето ширината на десорбирания слой практически не се променя. При пресмятане на  $\kappa$  и  $\delta$  са използвани стойностите за  $\gamma_S$  на MBVA, взети от [14].



Фиг. 39. Дебелина на десорбция слой  $\delta$ , като функция на температурата:

- a) MBVA хомеотропно ориентиран с помощта на DLPC
- b) MBVA хомеотропно ориентиран с помощта на Chromolan.

За сравняване с резултатите, получени при хомеотропно ориентиранни слоеве, в следващи наши изследвания сме изучавали планарно ориентиран слой нематичен течен кристал 5CB. За получаване на необходимата ориентация слой сме използвали тънък слой PTFE (Тефлон) нанесен по метода „горещо натриване“ [12]. Според обобщеният теоретичен модел на флексоелектричните осцилации, от формата на получените спектрални криви за първият хармоник на преминалата светлина може да се направи заключение, че изследваните планарно ориентиранни посредством Тефлон нематични слоеве притежават сравнително ниски стойности на повърхностен ротационен вискозитет. Сравнявайки формата (и наклона) на получените честотни спектри за амплитудата на преминалата светлина през планарно ориентиран нематичен слой и хомеотропно ориентиран нематичен слой (фиг. 42 и фиг. 37-38), може да се направи извод, че в случай на планарна ориентация на течния кристал приносът (влиянието) на повърхностния ротационен вискозитет е по-слаб, отколкото в случая на хомеотропна ориентация. Получените експериментални резултати са в съгласие със съществуващата теория. Като заключение може да се каже, че формата на тези спектри дава качествена информация за влиянието на ориентиращото вещество върху големината на повърхностния ротационен вискозитет.



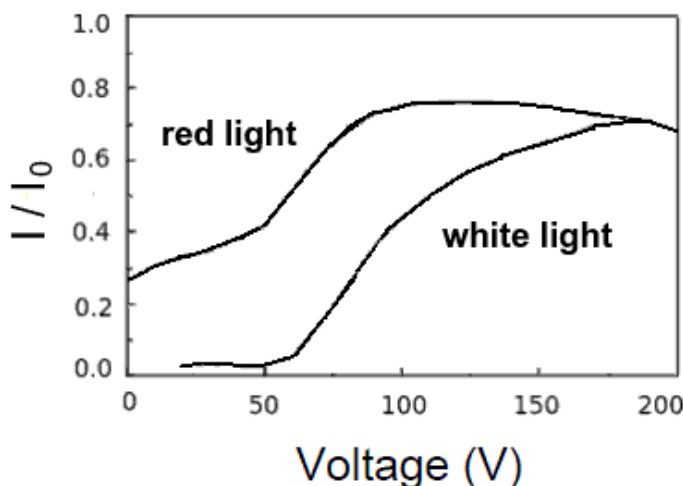
Фиг. 42. Честотна зависимост на амплитудата на първата хармонична на флексоелектромодулиран светлинен лъч, преминал през слой планарно ориентиран нематичен течен кристал 5СВ. Планарната ориентация е постигната с помощта на нанослой Тефлон.

### 4.3. Полимерно-диспергирани нематични течни кристали

За изпълнение на третата задача бяха направени набор от различни полимерно-диспергирани течнокристални клетки, които бяха изследвани чрез поляризационна микроскопия и по метода на флексоелектричната спектроскопия. За целите на експеримента бяха изпробвани различни техники за формиране на полимерно-диспергирани слоеве течен кристал. Бяха направени поредица от експерименти, чрез които се целеше да бъде оптимизирано времето, температурата и необходимата доза ултравиолетови лъчи за получаване на подходящ размер течнокристални капки в PDLC-то. В резултат на всички тези експерименти беше разработена и усвоена методика за стабилно получаване на полимерно-диспергирани слоеве.

Първият набор от образци беше изготвен по SIPS метода. Използвани бяха РММА, синтетичен яйчен лецитин и ЖК-807 в тегловно съотношение 0.3416 : 0.0366 : 0.6218, разтворени в хлороформ. Диспергираният в матрицата на РММА нематичен течен кристал ЖК-807 е слабо закотвен на интерфейса полимер-течен кристал благодарение на самоорганизирания фосфолипиден монослой, като при това ТК молекули в капката са радиално ориентирани.

Големината на получените течнокристални капки е с голям „разброс“ в размера, но преимуществено те са от порядъка на  $2\mu\text{m}$ . Морфологията на образеца е наблюдавана и изучавана с помощта на поляризационен микроскоп NU2 (Carl Zeiss, Jena), на който е монтирана цветна видео камера Hitachi VK-C150ED. Проведени са качествени изследвания за пропускливостта на получената проба при стайна температура. За целта към образеца е подавано променливо напрежение от 0 до 200 V с честота 1кН, като едновременно с това през него последователно се пропуска бяла и червена светлина (от лампа с нажежаема жичка и от диоден лазер, съответно). Регистриран е интензитетът на преминалата светлина, след което е построена зависимостта  $I/I_0$  като функция на приложеното поле, където  $I_0$  е интензитетът на падащия лъч, а  $I$  - интензитетът на преминалия. Изследванията са правени при стайна температура,  $22^\circ\text{C}$ . Получените резултати са показани на фиг. 44.



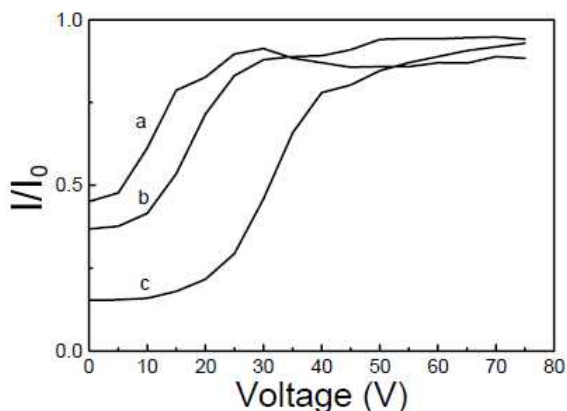
Фиг. 44. Пропускане за червена и бяла светлина като функция на приложеното електрично поле за слой PDLC (PMMA / ЖК-807 + Lecithin).

Вижда се, че до определено напрежение образецът играе роля на филтър. Няма пропускане (за бяла светлина) или пропускането е много слабо (за червена светлина) до към 50 – 60 V. При тези напрежения все още съществува хаотична ориентация на течнокристалните капки, водеща до силно разсейване, поради което пробата е непрозрачна. С увеличаване на приложеното поле, във все повече капки директорът  $\mathbf{n}$  се ориентира по посока на полето (използваният нематичен течен кристал е специално подбран да бъде с голяма положителна диелектрична анизотропия и със стойност на показателя на пречупване  $n_o$ , съвпадащ с показателя на пречупване на полимерната матрица  $n_p$ ),

което води до избистряне на пробата и рязко нарастване на пропускливостта ѝ. Нарастването е до момента, в който повечето течнокристални капки се ориентират по посока на полето, след което се достига област на насищане – за червената светлина това е около 100 V, за бялата светлина около 160 V. Формата на получените от нас спектри на пропускане съответства на спектрите, получавани и от други автори [15, 16].

Недостатък на получените PDLC по SIPS метода е, че течнокристалните капки имат голяма разнородност в размерите си, което трудно може да бъде контролирано. За да се избегне този проблем се насочихме към получаване на полимерно-диспергирани течни кристали по PIPS метод. За изготвяне на образца е използвана смес от полимер NOA-65 и течен кристал E7 в съотношение 50:50 wt. %. Фотополимеризацията се извършва при  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$  с помощта на 100 W Hg лампа, влизаща в окомплектовката на микроскоп NU-2 (Carl Zeiss, Jena). Температурата се контролира с точност до  $0.05\text{ }^{\circ}\text{C}$  с помощта на термостатираща масичка Mettler-FP82. Облъчването се извършва до получаване на фазово разделяне на ТК от полимера. Тази техника на получаване на PDLC е известна от литературата [13], но липсват точни данни за необходимите дози на облъчване, при които се получава определен (зададен) размер на течнокристалните капки. При ниска скорост на полимеризация се образуват огромни капки, от порядъка на милиметър или няколко десетки микрона, което за целите на експеримента е неприемливо, тъй като изучаваме сравнително тънки слоеве PDLC от порядъка на около  $25\text{ }\mu\text{m}$  и такива едри течнокристални капки не са подходящи. При по-голями скорости на полимеризация се получават капки с прекалено малки размери, които изискват силно поле за преориентация на течнокристалните молекули. За да установим необходимата скорост на полимеризация, при която се получават подходящи за експеримента течнокристални капки, правихме поредица от експерименти, в които варирахме времето на облъчване и енергията на източника на ултравиолетово лъчение. Установихме, че за получаване на капки с преимуществовен размер от  $5\text{ }\mu\text{m}$ , е необходимо образецът да бъде облъчван в продължение на 300 s с енергия на UV лъчението  $4.51\text{ mW/cm}^2$ , за размери между  $5\text{ }\mu\text{m}$  и  $9\text{ }\mu\text{m}$  – 300 s с енергия  $2.94\text{ mW/cm}^2$ , а за преобладаващ размер от  $9\text{ }\mu\text{m}$  – 300 s с енергия  $1.27\text{ mW/cm}^2$ . Проведохме качествени изследвания на три различни проби PDLC – две приготвени от нас, с дебелина  $25\text{ }\mu\text{m}$  (a, b) и една с дебелина  $16\text{ }\mu\text{m}$  (c), която ни беше любезно предоставена от колегите от Университета в Кент, Охайо, САЩ. По метода на дифракцията установихме, че големината на капките в трите

проби е различна. В проба (a) и проба (b) разпределението беше в тесен интервал, като преобладаваха течнокристалните капки с размери съответно 9  $\mu\text{m}$  и 5  $\mu\text{m}$ . За проба (c) определихме, че разпределението в размера на ТК капки е в широк интервал. Измерихме пропускваемостта на трите образца. За целта последователно са поставяни на микроскопската масичка и през тях е пропусната неполяризирана бяла светлина. С помощта на „чопър“ преди образца светлинният лъч е накъсан с честота 90 Hz. Към пробата е прилагано променливо електрично поле с големина от 0 до 75 V и честота 1kHz. Изследванията са правени при стайна температура. Получените зависимости са представени на фигура 47.

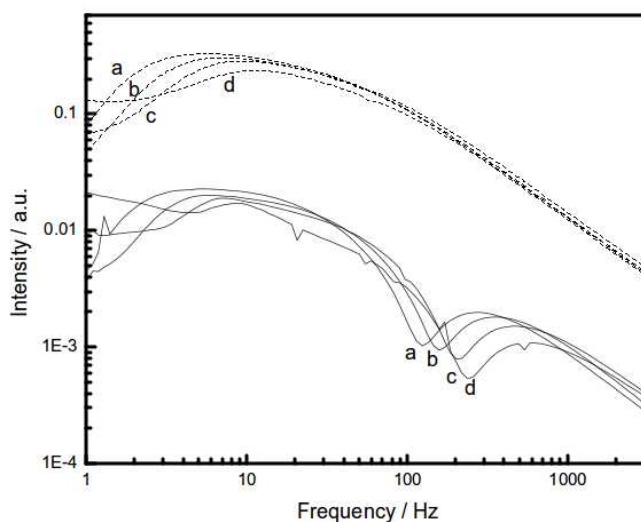


Фиг. 47. Пропускане на неполяризирана бяла светлина като функция на приложеното поле за слой PDLC (NOA65:E7; 50:50 wt. %) a) преобладаващ размер на капките 9  $\mu\text{m}$ ; b) преобладаващ размер на капките 5  $\mu\text{m}$ ; c) широко разпределение на размера на капките.

Вижда се, че и образците, получени по PIPS метода до определено налягане играят ролята на филтър. При налягане от 5 – 6 V почти няма пропускане или то е много слабо, след което пропускането започва рязко да се увеличава, като за трите проби това нарастване става при различни налягане. Вижда се, че пропускането силно зависи от големината на течнокристалните капки, а също така и от тяхната монодисперсност. При пробите с монодисперсност в капките има слабо пропускане на светлина още преди да бъде подадено налягане към образца. При пробата с широко разпределение в размера на течнокристалните капки имаме по-голям контраст между нивата „off“ и „on“ на пропускане, и по-широк интервал в налягането на „превключване“ от 20 V до към 50 V.

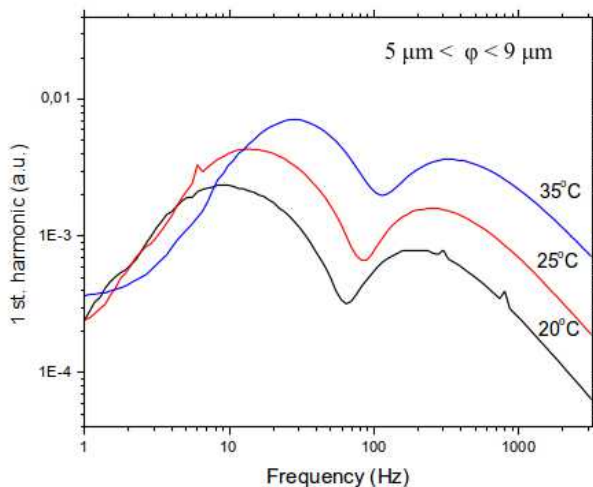


Изучавахме електрооптичният отговор на PDLC слоеве с различен размер на течнокристалните капки с помощта на опитната постановка, представена на фиг. 35. Използвана е кръгово поляризирана лазерна светлина. За да бъде постигната кръгова поляризация, между лазерния лъч и микроскопа е добавяна  $\frac{1}{4} \lambda$  пластинка. При поставяне на пластинката трябва да се вземе предвид, че посоката на поляризация на лазерния лъч не трябва да съвпада с осите на пластинката. На Фиг. 50 са показани част от експериментално получените резултати. Измерванията са правени при различни температури в интервала от 25°C до 39°C. Към изследвания образец PDLC е подавано променливо напрежение ( $15V_{rms}$ ) със стъпаловодно променяща се честота в интервал от 1 Hz – 3 kHz. Времето между две измервания е зададено 10 s. Освен очакваната втора хармонична, отговаряща за диелектричното взаимодействие на полето на директора вътре в капките с променливото електрично поле, наблюдавахме и първа хармонична, като за първи път експериментално доказахме наличието на линеен електрооптичен отговор от PDLC слой. Този линеен отговор показва съществуването на флексоелектрична връзка между приложеното електрично поле и ориентацията на директора на нематичните капки.

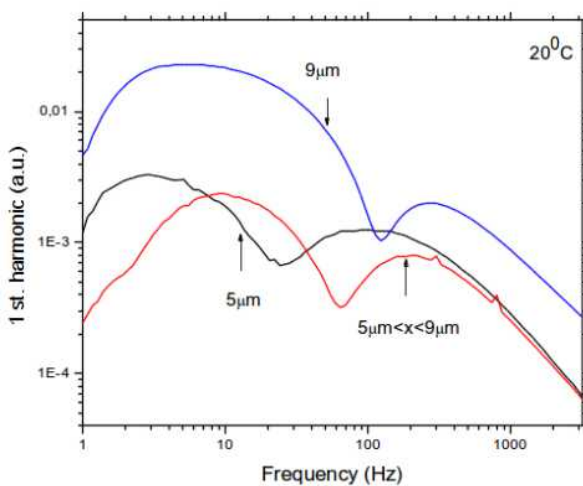


Фиг. 50. Честотна зависимост на първа (пътна линия) и втора (пунктирна линия) хармонична на преминала лазерна светлина през слой PDLC (NOA-65:E7) с преобладаващ размер на капките 9  $\mu\text{m}$ .  
 а) 25°C; б) 30°C; в) 35°C; г) 39°C.

От фигурата се вижда, че в спектъра на първата хармонична съществува добре оформен минимум, който с нарастване на температурата се отмества към по-високите честоти. Такава корелация между минимума в спектъра на първа хармонична и температурата се забелязва във всички изследвани проби. Този минимум е стабилен и повторяем при всички изследвани образци. При изчертаване на обобщените графики се забелязва, че това отместване на минимума към по-високите честоти корелира не само с температурата (Фиг. 51), но и с размерът на течнокристалната капка, Фиг. 52.

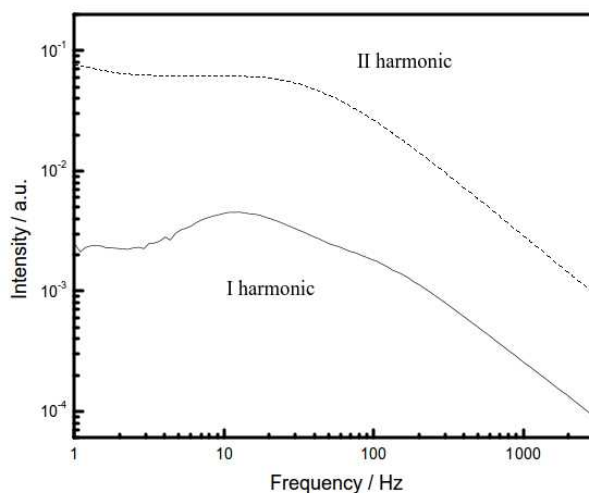


Фиг. 51. Еднакъв размер на капките при различна температура.

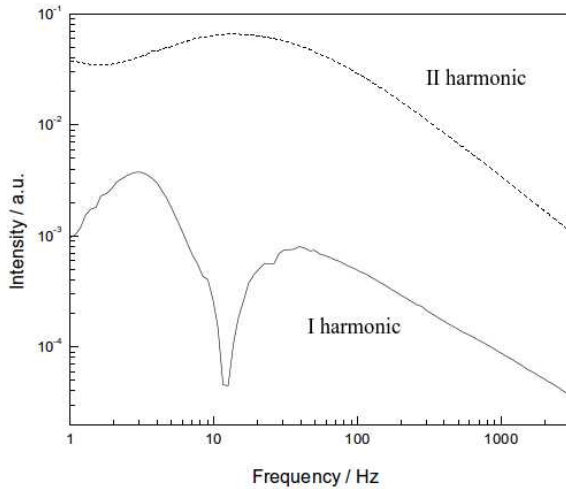


Фиг. 52. Различен размер на капките при еднаква температура.

В следващите наши изследвания изучавахме как ориентация на течнокристалните молекули вътре в капките влияе на честотния спектър на първата и втората хармонична на преминалата през PDLC-образца светлина. Обикновено течнокристалните молекули в капките имат планарна ориентация (биполярни капки). За да получим хомеотропна ориентация (радиални капки) към сместа NOA65:E7 добавихме 0.5 % wt. синтетичен яйчен лецитин (Synthetic egg lecithin, Sigma). Добавката е избрана от общи съображения – при неголеми концентрации лецитинът задава хомеотропна ориентация на нематичните течни кристали. Доколкото ни е известно от литературата нашите резултати са първите, които включват ориентиране на течнокристални капки в полимерна матрица посредством лецитин. По PIPS метода получихме набор от PDLC образци с размери на течнокристалните капки 3 – 5  $\mu\text{m}$  и 5 – 7  $\mu\text{m}$ , които изследвахме използвайки опитната постановка, показана на Фиг. 35. Към клетките се подава променливо напрежение ( $15V_{\text{rms}}$ ) със стъпаловодно променяща се честота в интервал от 1Hz – 3kHz. Времето между две измервания е зададено 10 s. Експериментът е проведен при температура 22° C.



Фиг. 53. Честотна зависимост на първа и втора хармонична на преминала лазерна светлина през слой PDLC (NOA65:E7; 50:50 wt.%) модифициран с 0.5 wt.% синтетичен яйчен лецитин. Големината на капките е 3  $\mu\text{m}$  – 5  $\mu\text{m}$ .



Фиг. 54. Честотна зависимост на първа и втора хармонична на преминала лазерна светлина през слой PDLC (NOA65:E7; 50:50 wt.%) модифициран с 0.5 wt.% синтетичен яйчен лецитин. Големината на капките е  $5\ \mu\text{m} - 7\ \mu\text{m}$ .

Резултатите за първа и втора хармонична на преминалата през образца лазерна светлина (кръгово поляризирана), са показани на Фиг. 53 и Фиг. 54. Вижда, че втората хармонична, свързана с диелектричното взаимодействие, слабо зависи от радиуса на диспергираните нематични капки, докато първата хармонична, която е свързана с флексоелектричното взаимодействие, зависи съществено от този радиус. При образца с размер на течнокристалните капки  $3 - 5\ \mu\text{m}$  минимумът е при около  $2 - 3\ \text{Hz}$ , докато при пробата с размер на течнокристални капки  $5 - 7\ \mu\text{m}$  минимум се получава около  $10 - 11\ \text{Hz}$ . И при този тип образци (както и при пробите без добавен лецитин) с увеличаване радиуса на течнокристалната капка се наблюдава отместване на характерния минимум към по-високите честоти. Правейки сравнение между получените честотни спектри за проби с фосфолипид (радиална ориентация на молекулите в течнокристалната капка) и тези без фосфолипид (биполярна ориентация на молекулите в течнокристалната капка) при приблизително еднакви температури и радиуси на капките (фиг. 54 с фиг. 52) се забелязва, че минимумът при пробите с фосфолипид се наблюдава при по-ниски честоти.

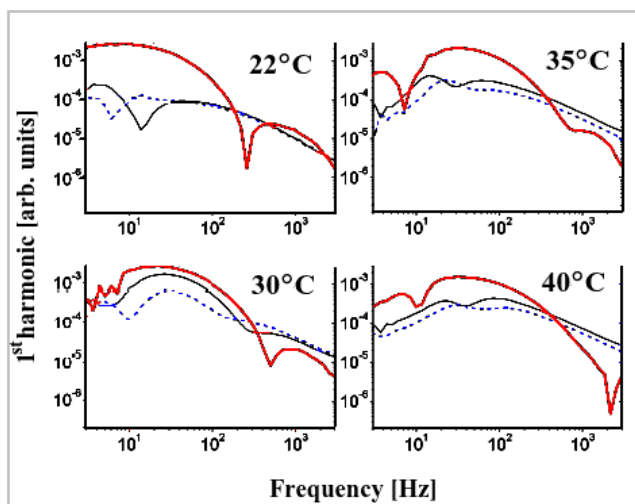
В следващите експерименти изследвахме влиянието на нанослой PTFE (Тефлон) върху ориентацията, а от там и върху оптичните характеристики на тънък слой полимерно-диспергиран нематичен течен кристал при прилагане на електрично поле. За приготвяне на образците е използвана сместа NOA65:E7 в

съотношение 50:50 wt.% и проводящи ITO стъклени пластини, на които предварително сме нанесли нанослой Тефлон с помощта на метода на „горещо натриване“. Стъклените пластинки са сглобени така, че да се получи усукана клетка, тоест посоката на натриване на двете повърхности не съвпада, а сключва ъгъл  $90^\circ$ . Получената от нас проба съдържа ТК капки (леко сплеснати), със среден размер около  $14\mu\text{m}$ , диспергирани в 2D слой полимер. Приемаме полимерния слой за двумерен, защото неговата дебелина ( $6\mu\text{m}$ ) е много по-малка от големината на течнокристалната капка. Обработената с Тефлон повърхност притежава еднопосочно отложени верижки от макромолекули тефлон, които са разположени в паралелни ивици. Както е известно от [12], те обуславят планарна ориентация на течнокристалния директор. Освен това, „натривката“ предизвиква подреждане на капките по продължение на тефлоновите ивици, както и насочване на директора колinearно на канавките, образувани от отложените тефлонови верижки [17]. По този начин, посредством нанасяне на Тефлон върху стъклените подложки на клетката се достига до ефикасно подреждане на полето на директора. По този начин, посредством нанасяне на Тефлон върху стъклените подложки на клетката се достига до ефикасно подреждане на полето на директора. Трябва да се отбележи, че разпределението на капките в слоя е хомогенно, като доказателство за това са направените микроскопски изследвания с поляризационен микроскоп и сканиращ електронен микроскоп.

Полученият образец е изледван и по метода на флексоелектрооптичната спектроскопия за да се провери наличието на първа хармонична, а също така и влиянието на нанесения тънък слой Тефлон. Работехме с кръгово поляризирана лазерна светлина и схема, показана на Фиг. 35. Към пробата е подавано променливо напрежение с ниска честота от 3Hz до 3kHz и амплитуди от 1V до 10V. Получените експериментални резултати за различни температури и напрежения са представени на фигура 57. Вижда се, че и при трите подадени напрежения, за всички изследвани температури се наблюдават характерни минимума, които с нарастване на напрежението и температурата се отместват към по-високите честоти. С увеличаване на напрежението, минимумите стават по-дълбоки и по-добре изразени, като при по-високите температури и напрежения започва да се оформя и допълнителен втори минимум.

Може да се направи изводът, че в случая на усукана клетка, общият ход на флексоелектрооптичния отговор на еднослоен PDLC е в съгласие с дискутираните спектри, получени в предходните

експерименти. Положението и дълбочината на характерните минимума силно зависи от приложеното поле и температурата на образца, каквато зависимост бяхме установили по-рано и при „обикновения“ тип клетки, описани по-горе в автореферата.



Фиг. 57. Флексоелектрооптичен отговор на еднослоен PDLC, ориентиран с PTFE. Дадена е първата хармонична за три различни големина на подадено AC: 3.6 V (пунктирана линия); 4.8 V (тънка линия); 9.6 V (дебела линия).

#### 4.4. Наноструктурирани нематични течни кристали

За решаване на четвъртата задача, беше използван наноструктуриран течен кристал (или наноапълен течен кристал), представляващ композитен материал под формата на мек гел, състоящ се от нематичен течен кристал 7CB и 3 wt.% A 300 (наносфери от  $\text{SiO}_2$  с размер 7 nm и специфична повърхностна площ  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ , произведени от Degussa Corporation). Наночастиците са обвити (функционализирани) със силанови групи, на които се дължи крехката водородна връзка помежду им, когато са в течна среда. Избран е теченият кристал 7CB, защото той се намира в нематична фаза в широк температурен интервал, включително и при стайна температура, което го прави подходящ за нашите изследвания.

Образците са изработени и предоставени от колегите ни от Центъра по нанонауки и мека материя в Бангалор, Индия, с които имаме дългогодишно научно сътрудничество. Клетките представляват слой наноструктуриран течен кристал, поставен между две проводящи стъклени пластинки, които предварително са били натрити с

полиимид. Полиимида задава равномерна планарна ориентация на ТК. В лаб. „Биомолекулни слоеве“ с помощта на поляризационен микроскоп NU-2 и цифрова видеокамера проведохме поредица от изследвания на тези образци, включително и електро-оптичното им поведение при прилагане на променливо електрично поле с различна честота. Първоначално изследвахме прехода от течнокристална към изотропна фаза. За наблюденията използвахме поляризационен микроскоп, поставен в режим на „кондензиране на тъмно поле“ (или на кратко „тъмно поле“). Част от получените резултати са показани на Фиг. 59 (в дисертацията е даден пълният набор от фотографии).

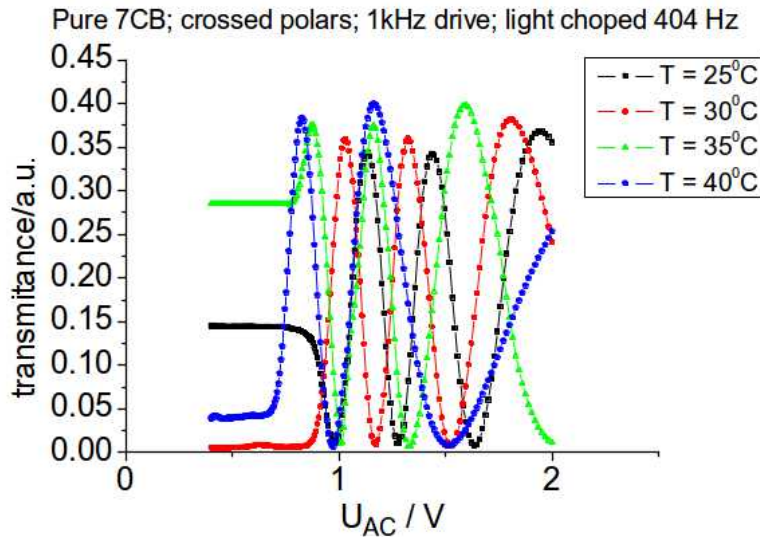


Фиг. 59. Микроскопско изображение, направено в режим на тъмно поле: 1) нематична фаза; 2) преход нематична-изотропна фаза; 3) изотропна фаза. Обектив  $\times 25$ , големина на изображението  $530 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$ .

Фотография 1 е направена при  $25^\circ\text{C}$ , наноапълнения течен кристал се намира в течнокристално състояние. Температурата се повишава постепенно до  $45^\circ\text{C}$  (фотография 3). Интересното в случая е, че образ се забелязва не само в нематична фаза, но и в изотропна. На фотография 3, от Фиг. 59, в местата с по-голяма концентрация на Аеросил личат бледи, прозрачни „облаци“ на тъмен фон. Предполагаме, че е в резултат на разсейване от водородно свързаната мрежа от наночастици.

Следващата стъпка от експеримент е изследване на пробите по метода на флексоелектрооптичната спектроскопия. Работихме с (линейно или кръгово) поляризиран лазерен лъч. Кръгова поляризация е използвана при измервания проведени с наноапълнените проби, за да се усредни ефектът от случайното разпределение на локалните оси. Тъй като интересуваният ни композитен материал се състои от смес на 7СВ и наносфери от силициев диоксид, първоначално направихме поредица от експерименти за чист 7СВ, при различни температури и приложени променливи електрични полета. Данните за поведението на чист 7СВ биха ни помогнали при интерпретация на получените резултати за композитния материал. С помощта на опитната установка, показана на Фиг. 35, получихме електрооптичните криви за прехода на Фредерикс, на планарно ориентиран слой 7СВ при различни

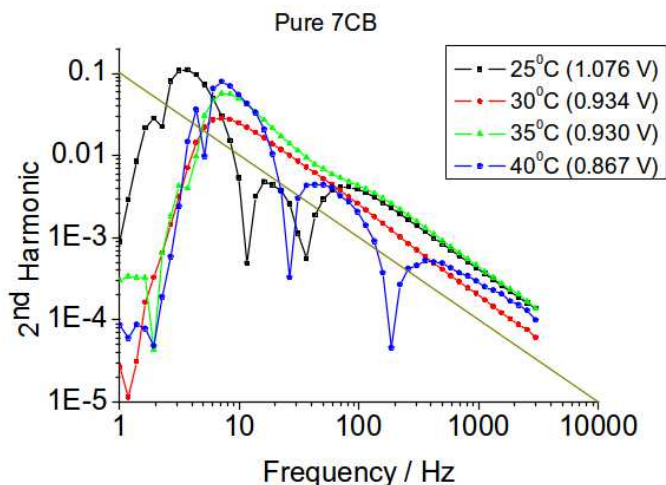
температури. Резултатите са представени на Фиг. 60. Преходът е предизвикан от променливо електрично поле с честота 1kHz и променлива амплитуда. За удобство, падащият в течнокристалната клетка лазерен лъч е нахъсан с помощта на чопър (Chopper), с честота на модулация 404Hz. Чрез тези криви е определено праговото напрежение ( $U_F$ ), при което се осъществява преориентация на директора на течния кристал за съответната температура. Получените прагови напрежения са използвани при изследване на слоят 7CB по метода на флексоелектрооптичната спектроскопия.



Фиг. 60. Амплитуда на преминалата светлина през клетка с чист 7CB като функция на приложеното променливо електрично поле, демонстрира зависимостта на прехода на Фредерикс от температурата.

На Фиг. 61 са показани получените резултати за честотните спектри на втората хармонична на преминалата модулирана светлина през планарен слой 7CB. Амплитудата на приложеното към клетката променливото електрично поле е определена от най-стръмната част на зависимостта, показана на фиг. 60. Резултатите са представени в логаритмичен мащаб. Предполагаме, че рязкото спадане на амплитудата при стойности по-ниски от 10Hz е свързано с екраниране на заряда от възникналото вътрешното поле при много ниски честоти. Както се вижда от графиката, с изключение на някои "отмествания", наклонът на спектрите в интервала от 10Hz до 3kHz отговаря на права с наклон  $\omega^{-1}$  в логаритмичен мащаб (правата черна линия) което е в съответствие с теорията.



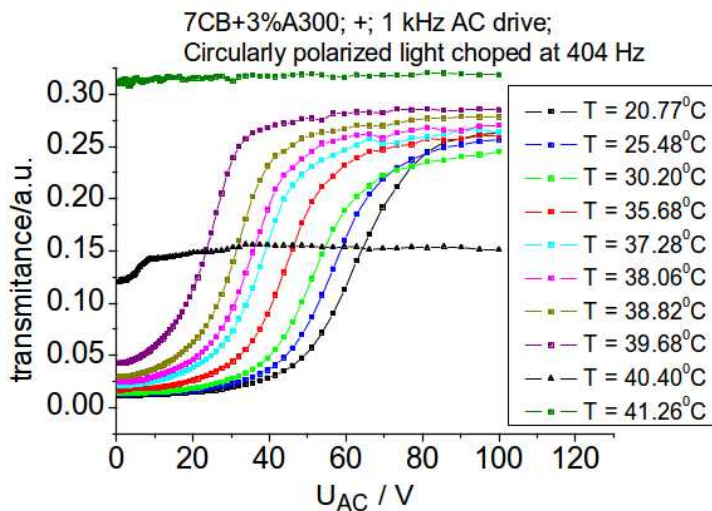


Фиг. 61. Честотна зависимост на втората хармонична на преминалия и модулиран лазерен лъч през слой 7CB, за четири температури.

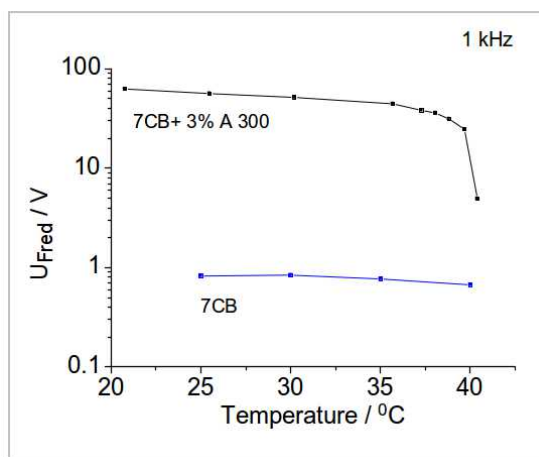
В резултат на проведените експерименти се установи наличие на преход на Фредерикс и в композитния материал. Получените електрооптични криви за десет стойности на температурата са представени на Фиг. 62. Преходът е предизвикан от променливо електрично поле с честота 1kHz и променлива амплитуда. За удобство, падащият в течнокристалната клетка лазерен лъч е нахъсан с помощта на чопър (Chopper), с честота на модулация 404 Hz. Изследванията са правени с кръгово поляризирана светлина. Кривата, получена при 41.26°C съответства на изотропна фаза, за което може да се съди по направените поляризационни микроскопски изследвания. Тя показва висока пропускливост, която не зависи от приложеното напрежение. Кривата, получена при 40.4°C, се намира малко под нематично-изотропния фазов преход на нанокмозита и почти не зависи от напрежението.

Резултатите за двата типа проби са обобщени и представени графично на Фиг. 63. Вижда се, че при чист течен кристал 7CB имаме почти права линия, т. е. наблюдава се много слаба зависимост на прехода на Фредерикс от температурата, докато в случая на наноструктуриран течен кристал тази зависимост е съществена: от 65V при температура 22°C спада до 20V при 39°C, а в интервала до преминаване в изотропна фаза този спад е още по-стръмен. Прави впечатление, че преходът на Фредерикс при композитния материал

става при значително по-силни електрични полета в сравнение с чист 7CB.



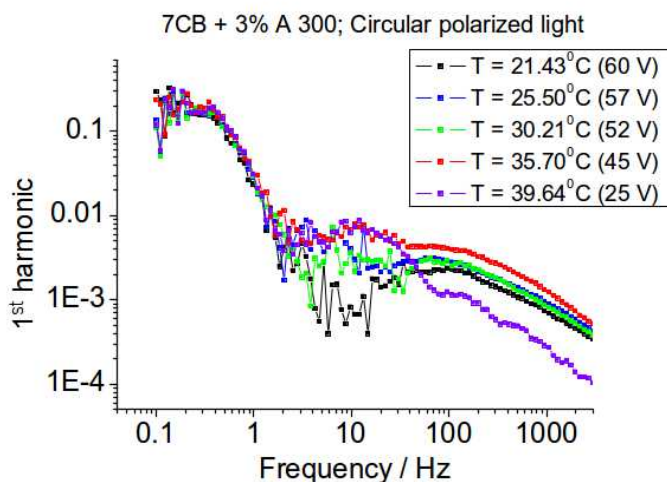
Фиг. 62. Пропускане като функция на приложеното променливо електрично поле, за слой наноструктуриран течен кристал 7CB и 3% A 300, демонстриращо зависимостта на прехода на Фредерикс от температурата.



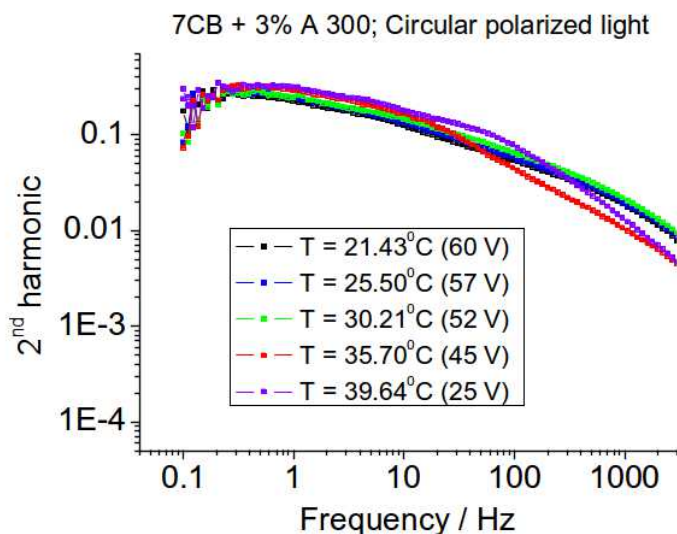
Фиг. 63. Прехода на Фредерикс като функция на температурата.

По метода на флексоелектрооптичната спектроскопия бяха направени температурни изследвания на преминалата през

наноструктурираните слоеве светлина като функция на честотата на приложеното променливо електрично поле. Установихме, че освен очакваната втора хармонична, в спектъра присъства и първа хармонична, т. е. съществува линеен електрооптичен отговор на системата по отношение на приложеното променливо електрично поле. Получените резултати са представени на Фиг. 66 и Фиг. 67. Изследванията са правени за набор от температури. За всяка температура към изследвания слой е прилагано променливо електрично поле с амплитуда отговаряща на праговото напрежение, при което се наблюдава преход на Фредерикс за съответната температура. От фигура 66 се вижда, че спектърът на първата хармонична има сложна форма с два плавни честотни диапазона и шумна неустойчива област между тях. От своя страна спектърът на втората хармонична (Фиг. 67) притежава широк, стабилен и слабо честотно-зависим диапазон на модулация, което рязко контрастира със спектъра на втората хармонична за чиста проба 7СВ (Фиг. 62), в който се наблюдава силно затихване (отслабване) с честотата.



Фиг. 66. Амплитудата на първа хармонична на преминалата светлина през слой 7СВ + 3% А 300, като функция на честотата на приложеното към слоя променливо електрично поле. До всяка температура е дадено напрежението, при което е направено измерването.



Фиг. 67. Амплитудата на втора хармонична на преминалата светлина през слой наноструктуриран течен кристал 7CB+3% A 300, като функция на честотата на приложеното променливо електрично поле. До всяка температура е дадено напрежението, при което е направено измерването.

По време на експериментите беше забелязано, че разпределението на хидрофилните наночастици от силициев диоксид не е равномерно в цялата клетка. Обособяваха се две области – централна с по-голяма концентрация (Област 1) и периферна с по-малка концентрация на аеросил (Област 2). Направихме микроскопско изследване на поведението на композита за двете области, с прилагане на електрично поле с амплитуда от 7 до 100 V и честота 2 kHz.

Получените от нас експериментални резултати за поведението на нано-структурираните образци, както и резултатите от DSC анализ на пробите направен от индийските колеги, ни мотивира да предложим модел разглеждащ две подсистеми, който да обясни наблюдаваните електрооптични явления. Според модела – в наноструктурираният течен кристал (7CB + 3wt.% A 300) съществуват едновременно две подсистеми, като едната се състои от преплетени обемни домени (със среден размер  $d_B$ ), а втората – от нано-неподредени домени (среден размер на домена  $d_N$ ), като  $d_N \ll d_B$ . Предполага се, че хидрофилните наносфери от аеросил са концентрирани в нано-неподредените домени, провокирайки локални градиенти на директора на нематика,

които градиенти, поради колективните взаимодействия в ТК, се простират до обемните домени.

Разработена и подадена е заявка за патент, касаещ електрооптичен метод за характеризиране на наноструктурирани нематични течни кристали. Предполага се да намери приложение в областта на течнокристалната оптоелектроника, интегралната електрооптика, светлинната модулация и научните изследвания.

## 5. Изводи



Установена е силна десорбция в случая на повърхности, третирани с DLPC и слаба десорбция при Chromolan. С нарастване на температурата, при DLPC приповърхностният десорбционен слой увеличава дебелината си значително: от 0,6  $\mu\text{m}$  при 25  $^{\circ}\text{C}$  до 49  $\mu\text{m}$  при 39  $^{\circ}\text{C}$ , докато при Chromolan се запазва на практика константен: от 1  $\mu\text{m}$  до 1,1  $\mu\text{m}$ . И при двете повърхностно-активни вещества стойността на флексокоэффициента на приповърхностния слой е по-малка от тази в обема.



Установено е по-слабо влияние на повърхностния ротационен вискозитет върху дисипацията на енергия при планарно ориентиран слой посредством нанослой PTFE спрямо случаите на хомеотропно ориентиран нематичен слой.



Установено е, че за получаване на капки с преимуществен размер 5  $\mu\text{m}$  (в проби от E7/NOA-65), образецът трябва да бъде облъчван в продължение на 300 s с енергия на UV лъчението 4.51 mW/cm<sup>2</sup>; за размери между 5  $\mu\text{m}$  и 9  $\mu\text{m}$ : 300 s с 2.94 mW/cm<sup>2</sup> и за преобладаващи размери от 9  $\mu\text{m}$ : 300 s с 1.27 mW/cm<sup>2</sup>.



Установен е характерен минимум в първата хармонична на електрооптичния отговор на PDLC-образците, който се отмества към по-високите честоти с увеличаване на размера на капките и с увеличаване на температурата. В случая на образци с добавка на 0.5% wt. яйчен лецитин, този минимум също има отместване към високите честоти, но се наблюдава в по-ниско честотната област в сравнение с образците без добавка.



Установен е характерен минимум в първата хармонична на електрооптичния отговор на еднослоен PDLC, ориентиран с PTFE. Този минимум се измества към по-високите честоти с нарастване на

температурата и напрежението, като с нарастване на полето става по-дълбок и по-добре изразен. При температури над стайната и напрежения над 4 V се появява втори минимум.



Установено е, че в пробите от наноструктуриран течен кристал съществуват две области с различна концентрация на Aerosil. За първи път е наблюдавано тъмнополево изображение в изотропна фаза, което се предполага, че е в резултат на разсейване от водородносвързаната мрежа от наночастици.



Установено е, че в композитния материал преходът на Фредерикс силно се влияе от температурата. С нарастването ѝ от 20°C до 39°C преходът спада от 65V до 20V, за разлика от чистия течен кристал 7CB, при който този преход не зависи от температурата и е при напрежения около 1V.



Установено е, че спектърът на първата хармонична на композитния материал има сложна форма с два плавни честотни диапазона и шумна неустойчива област между тях. Спектърът на втората хармонична притежава широк, стабилен и слабо честотно-зависим диапазон на модулация, който рязко контрастира със спектъра на втората хармонична на проба от чист 7CB, в който се наблюдава силно затихване с честотата.

## 6. Приноси

- I. Чрез флексоелектрооптична виско-еластична спектроскопия са изследвани тънки слоеве от хомеотропно ориентирани НТК, като за ориентация са използвани самоасемблирани слоеве от повърхностно активни вещества с различна степен на десорбция. Получени са и са анализирани виско-еластичните спектри, от които е определен повърхностният вискозитет на изследваните НТК. Изследвана е температурната зависимост на дебелината на десорбирания приповърхностен слой сърфактант.
- II. Оптимизирана е необходимата UV доза за получаване на монодисперсни течнокристални капки. За пръв път експериментално е доказано наличието на линеен електрооптичен отговор в PDLC слой, който показва съществуването на флексоелектрична връзка между приложеното електрично поле и ориентацията на директора на нематичните капки. Изследвано е влиянието на температурата и големината на ТК капки върху

положението на минимума в първата хармонична на електрооптичния отговор. Изследвано е влиянието на тънък слой Тефлон върху ориентацията на течнокристалните капки в PDLC проба.

- III. Проведени са микроскопски наблюдения на образци от наноструктурирани течни кристали в режим на поляризирана светлина и в режим на тъмно поле (чрез кардиоиден кондензор). За първи път е наблюдавано слабо разсейване на светлината в изотропна фаза.
- IV. Изследван е преходът на Фредерикс в (7CB+Aerosil) наноструктуриран течен кристал (за набор от температури) и е сравнен с този за чист 7CB. За първи път наноструктурирани слоеве от течни кристали са изследвани по метода на флексоелектрооптичната спектроскопия и експериментално е доказано наличието на първа хармонична в електрооптичния отговор на системата.
- V. В резултат на направените електрооптични изследвания е подадена заявка за патент: Вх. рег. № 112 325 / 23.06.2016 г, “Метод за характеризирание на наноструктурирани нематични течни кристали“, Лидия Тодорова Попова, Йордан Георгиев Маринов и Александър Георгиев Петров.

### **Литература:**

- [1] Пикин С. А., Блинов Л. М., Жидкие кристаллы, Издательство “Наука”, М. (1982).
- [2] Петров А. Г., Физика на живата материя, София, Академ. Издателство “проф. М. Дринов” (2015).
- [3] Сонин А. С., История открытия жидких кристаллов: Драматические страницы, Вестник Моск. ун-та., Сер. 2., Химия, т. 43, № 2, 130-134 (2002).
- [4] Eidenschink R. and W. H. de Jeu, Static scattering in filled nematic: New liquid crystal display technique, Electron. Lett. 27, 1195 - 1196 (1991).
- [5] Puchkovskaya G. A. , Yu. A. Reznikov, A. A. Yakubov, O. V. Yaroshchuk, A. V. Glushchenko, Transformation of hydrogen bonding of a liquid crystal-aerosil system under the influence of an electric field, Journal of Molecular Structure, Volume 381, Issues 1 - 3, 133 - 139 (1996).

- [6] Derzhanski A. I. and Petrov A. G., Piezoelectricity in Nematic Liquid Crystals, *Acta Physica Polonica A*, 55, 747-767 (1979).
- [7] Petrov A. G., A. Th. Ionesco, C. Versace and N. Scaramuzza, Investigation of flexoelectric properties of a palladium-containing nematic liquid crystal, Azpac, and its mixtures with MBBA, *Liq. Cryst.* 19, Issue 2, 169 - 178 (1995).
- [8] Marinov Y., N. Shonova, C. Versace, A. G. Petrov, Flexoelectric spectroscopy measurements of surface dissipation of energy and surface viscosity of weakly anchored homeotropic nematics, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 329, 1145 - 1150 (1999).
- [9] Ponti S., G. Barbero, A. Strigazzi, Y. Marinov, A. G. Petrov, Surface energy dissipation in homeotropic nematic layers: the role of flexoelectricity and surfactant desorption, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 420, pp. 55–72 (2004).
- [10] Scriven L. E., Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 121, 717 – 730 (1988).
- [11] Puetz J., Aegerter M. A., Dip Coating Technique. In: *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*, 37 – 48, Springer, Boston (2004).
- [12] Wittmann J. C., P. Smith, Highly oriented thin films of poly(tetrafluoroethylene) as a substrate for oriented growth of materials, *Nature*, volume 352, pages 414–417 (1991).
- [13] Drzaic P. S., *Liquid Crystal Dispersions*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore (1995).
- [14] Knepe H., F. Schneider, N. K. Sharma, Rotational viscosity  $\gamma_1$  of nematic liquid crystals, *J. Chem. Phys.*, Volume 77, Issue 6, 3203 - 3208 (1982).
- [15] Higgins D. A, Probing the Mesoscopic Chemical and Physical Properties of Polymer-Dispersed Liquid Crystals, *adv. Materials*, Vol. 12, Issue 4, 251-264 (2000).
- [16] Lovinger Andrew J., Karl R. Amundson, and Don D. Davis, Morphological Investigation of UV-Curable Polymer-Dispersed Liquid-Crystal (PDLC) Materials, *Chem. Mater.*, 6 (10), pp. 1726–1736 (1994).
- [17] D’Elia S., C. Versace, N. Scaramuzza, Y. Marinov, A. G. Petrov, Pretilted nematic layers of 5CB on PTFE treated glass supports, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 465, 301-308 (2007).



### Публикации във връзка с дисертацията:

1. L. Todorova, Y. Marinov, I. Maslyanitsyn, S. Torgova and A. G. Petrov, Surface Dissipation in Homeotropic Nematic Layers Characterized by Orientant Desorption, *Bulg. J. Phys.*, 31, 49-54 (2004).
2. L. Todorova, Y. Marinov, I. Maslyanitsyn, S. Torgova and A. G. Petrov, Surfactant Desorption in Homeotropic Nematic Layers Studied by Flexoelectric Spectroscopy, *J. Optoelectronics and Advanced Materials*, 7, N 1, pp. 269-272 (2005).
3. Y. Marinov, S. D'Elia, L. Todorova, A. G. Petrov, C. Versace, N. Scaramuzza, Orientation Effects of PTFE Nanolayers Upon the Nematic 5CB, *Liq. Cryst.*, 33 (10), pp. 1219-1225 (2006).
4. L. Todorova, T. Angelov, Y. Marinov, A. G. Petrov, Evidence of Flexoelectricity in Polymer-Dispersed Liquid Crystals, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 14, 817–818 (2003).
5. L. Todorova, S. Naydenova, T. Angelov, Y. Marinov, A. G. Petrov, Flexoelectric Study of Cyanobiphenyl Liquid Crystals Dispersed in Various Polymer Matrixes, *Bulg. J. Phys.*, 31, 39 - 48 (2004).
6. Y. G. Marinov, G. B. Hadjichristov, S. Marino, L. Todorova, S. D'Elia, C. Versace, N. Scaramuzza, A. G. Petrov, Flexoelectro-Optical Behaviour of Layers Formed by Polymer-Liquid Crystal Phase-Separated Composites, *Bulg. J. Phys.*, 39, 92–99 (2012).
7. M. Vijay Kumar, S. Krishna Prasad, Y. Marinov, L. Todorova, A. G. Petrov, Flexo-Dielectro-Optical Spectroscopy as a Method of Studying Nanostructured Nematic Liquid Crystals, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 610, pp. 51–62 (2015).

### Заявка за патент:

Ли́дия Тодорова Попова, Йордан Георгиев Маринов, Александър Георгиев Петров, Вх. рег. № 112 325 / 23.06.2016 г., “Метод за характеризирание на наноструктурирани нематични течни кристали“

