

УДК 538.9; 544.25

НОВЫЕ ОПТИЧЕСКИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ 5-(2-{4-[2-(3-КАРБОКСИ-4- ГИДРОКСИФЕНИЛ)ДИАЗЕНИЛ]ФЕНИЛ}ДИАЗЕНИЛ)-2- ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

А.А. Муравский, В.Е. Агабеков, П.М. Малашко, А.И. Мацур

Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск

NEW OPTICAL FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON ALKALINE METALS SALTS OF 5-(2-{4-[2-(3-CARBOXY-4- HYDROXYPHENYL)DIAZENYL]PHENYL}DIAZENYL)-2- HYDROXYBENZENECARBOXYLIC ACID

A.A. Muravsky, V.E. Agabekov, P.M. Malashko, A.I. Matsur

Institute of Chemistry of New Materials NAS Belarus, Minsk

Разработаны новые функциональные материалы – слои наноразмерной толщины на основе щелочных солей азокрасителей, с гидрофильной фотоиндуцированной анизотропной поверхностью для эпитаксиального формирования и фотоориентации жидких кристаллов – мезогенных систем. Изучена роль обратимых межмолекулярных связей в протекании процесса фотоориентации слоев азокрасителей. Показано, что натриевые и калиевые соли 5-(2-{4-[2-(3-карбокси-4-гидроксифенил)дiazенил]фенил}diazенил)-2-гидроксибензойной кислоты проявляют заметное различие в динамике поворота направления ориентирования жидкого кристалла. На основе новых материалов реализован оптически управляемый жидкокристаллический индикатор и продемонстрирована возможность создания поляризационного оптического логического элемента.

Ключевые слова: фотоориентация, органическая эпитаксия, слои наноразмерной толщины, функциональные материалы.

New functional materials – layers of nanosized thickness based on alkaline salts of azo dyes are developed. The layers form hydrophilic photoinduced anisotropic surfaces for epitaxial growth and photoalignment of liquid crystals – the mesogenic systems. It is shown that sodium and potassium salts of 5-(2-{4-[2-(3-carboxy-4-hydroxyphenyl)diazanyl]phenyl}diazanyl)-2-hydroxybenzenecarboxylic acid demonstrate marked difference in reorientation dynamics of LC photoalignment direction. Based on the new materials the optically addressable liquid crystal indicator is realized, and the possibility of creation of polarization optical logic gate is demonstrated.

Keywords: photoalignment, organic epitaxy, nanolayer, functional materials.

Введение

Реализация прямого контролируемого воздействия на световую волну посредством другой световой волны является одной из актуальных задач современной оптики – фотоники. Такое оптическое воздействие возможно при взаимодействии управляющего света с веществом, приводящим к модуляции показателя преломления, существенного для волнового фронта проходящей световой волны. Разработка оптически функциональных материалов, позволяющих реализовывать данное взаимодействие, является обязательным шагом на пути создания устройств оптической обработки информации: оптических транзисторов, оптических логических схем и т.д. Причем с технологической точки зрения такой материал, должен быть легко доступным, простым в обращении, недорогим и эффективным. Эффективность модуляции света определяется величиной изменения показателя преломления, Δn . Простое сравнение величины Δn достигаемое в распространенных оптических материалах при

внешних воздействиях позволяет выделить мезогенные системы, типа жидкий кристалл (ЖК), в которых Δn может достигать 0,8 [1], как перспективные среды для разработки эффективных оптических устройств (для сравнения, Δn в кремнии – до 10^{-3} [2], фотополимерах – до 10^{-2} [3]).

При контакте подложки с объемом мезогенных органических соединений (не сужая общности далее – с жидким кристаллом) поверхность границы раздела является определяющим фактором формируемой анизотропной текстуры мезогенной среды в приповерхностном слое. При этом влияние поверхности подложки распространяется в объем слоя посредством минимизации свободной энергии упругих деформаций [4] в приповерхностном слое с учетом как рельефа поверхности [5], так и межмолекулярного взаимодействия [6]. Так при нанесении жидких кристаллов на изотропную гидрофобную поверхность обычно наблюдают вертикальную ориентацию директора ЖК, т.е. нормально к плоскости подложки. На изотропной гидрофильной

поверхности в отсутствие энергетически выделенного направления формируется Шлирен текстуры [7] – со спонтанным распределением локальных направлений ориентации поля директора ЖК в плоскости подложки. Наличие анизотропии гидрофильной поверхности, как правило, ориентирует директор ЖК вдоль выделенного направления на поверхности. При этом поверхность выступает в роли эпитаксиального слоя, передающего направление в объем жидкого кристалла.

Применение локальной модификации свойств поверхности, в частности создание заданного распределения ориентирующих направлений, позволяет сформировать оптическую систему с заданными свойствами на основе слоя мезогенного материала. В основе управления жидкокристаллической системой лежит особый оптически функциональный материал – фотоориентант, осуществляющий оптическое управление ориентацией жидкого кристалла в процессе изготовления и/или функционирования устройства.

1 Фотоориентация жидких кристаллов

Фотоориентация – это процесс взаимодействия света с веществом, приводящий к формированию анизотропных свойств физико-химических параметров среды под действием света. Эта анизотропия является внутренним свойством экспонированного эпитаксиального слоя, реализуемая на поверхности или в объеме материала, в то время как направление анизотропии порождается направленностью света, т.е. углом падения или ориентацией поляризации. Взаимодействие света с материалом во время фотоориентации включает поглощение фотона, которое происходит на молекулярном уровне, но приводит к коллективному эффекту в макроскопически наблюдаемых параметрах. В случае фотоориентации жидких кристаллов такими определяющими параметрами являются угол подвеса, направление ориентации и азимутальная энергия сцепления [8].

Широко известны три типа механизмов индуцирования макроскопических параметров при фотоориентации ЖК имеют молекулярную природу и могут быть анизотропным разрушением химических связей [9], анизотропной фотополимеризацией [10] или статической переориентацией в результате фото-изомеризации (цис-транс изомеры) [11]. Фотоиндуцированная оптическая анизотропия поверхности слоя полученная по механизму фотодеструкции и фотополимеризации является необратимой, что не позволяет перезаписывать достигнутое направление ориентации жидкого кристалла. Анизотропные слои, функционирующие по механизму фото-изомеризации, позволяют локально менять и перезаписывать предварительно сформированное

направление ориентации ЖК, но при этом существует способность к тепловому движению молекул слоя, которая приводит к постепенной деградации и полной потере наведенного направления ориентации жидких кристаллов со временем.

Целью данной работы является создание новых оптически функциональных материалов, сочетающих стабильность и обратимость свойств фотоориентации, необходимых для создания оптически управляемых устройств на основе мезогенных систем.

2 Оптически функциональные материалы

С целью реализации стабильности и обратимости свойств фотоиндуцированной анизотропии создан новый тип фотоориентанта, основанного на введении функциональных концевых заместителей, образующих обратимые межмолекулярные связи [12]. Для чего были синтезированы натриевая (MAI-1) и калиевая (MAI-2) соли 5-(2-{4-[2-(3-карбоксы-4-гидроксифенил)диазенил]фенил}диазенил)-2-гидроксibenзойной кислоты путем замещения водородов карбоксильных групп исходной кислоты карбонатом натрия и гидрокарбонатом калия соответственно (рисунок 1). Сопряженные структуры линейных красителей содержат концевые –ОН, –COONa или –COOK заместители, способные к образованию обратимых межмолекулярных связей: водородных или металл–кислородных.

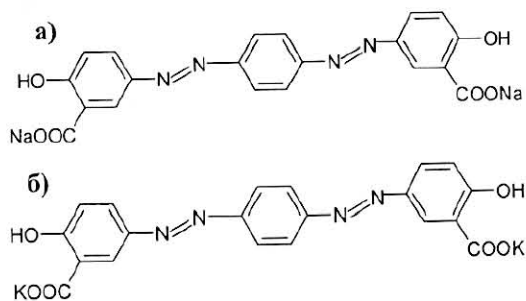


Рисунок 1 – Структурная формула азокрасителей MAI-1 (а) и MAI-2 (б)

В результате слой красителя под действием поляризованного света формирует линейную молекулярную структуру, ориентирующую жидкие кристаллы и обладающую возможностью изменения направления ориентирования при повороте плоскости линейной поляризации падающего излучения. При этом суммарная энергия всех образовавшихся в слое межмолекулярных связей, приходящаяся на одну молекулу выше, чем тепловая энергия, которой может обладать одна молекула красителя и которая составляет при 20°C $N_A k_B T \approx 2,5$ кДж/моль, где N_A – число Авогадро, k_B – постоянная Больцмана, T – температура. Таким образом, межмолекулярные связи фиксируют ориентацию молекул в

ближнем порядке и, запрещая вращательное движение молекул в слое, обеспечивают длительную стабильность фотоиндуцированной структуры молекулярного распределения.

В то же время суммарная энергия всех межмолекулярных связей, приходящаяся на одну молекулу, ниже, чем энергия фотона в диапазоне полосы поглощения красителя, равная $N_Ahc/\lambda \approx 300 \text{ кДж/моль}$ при длине волны фотона 450 нм, где h – постоянная Планка, c – скорость света, λ – длина волны. Следовательно, при поглощении фотона реализуется возможность локальной фотодиссоциации связей одной молекулы, что приводит к высвобождению молекулы в ближнем порядке, до момента спонтанного образования новой межмолекулярной связи, и активации вращательной диффузии молекулы в среднем поле фиксированного окружения, приводящей к статистическому формированию ориентирующей анизотропии. При этом, в отличие от случая фото-изомеризации, длина волны фотоориентирующей экспозиции не связана с узкой спектральной полосой конформационного изменения, а определяется из условия превышения энергии поглощенного фотона над суммарной энергией межмолекулярных связей.

3 Формирование «нанослоя»

Функциональные слои для фотоориентации жидких кристаллов получали из 0,5 масс. % растворов в диметилформамиде азокрасителей МАI-1 и МАI-2 на стеклянных подложках методом центрифугирования при скорости вращения 2000 об/мин. Сформированный слой сушили при температуре 140°C в течение 15 минут. При этом толщина слоя, оценка которого проводилась из соотношения спектров поглощения слоев и величины экстинкции красителей, составляла не более 50 нм. Экспозицию «нанослоя» проводили

в течение 5 минут с использованием светодиодного источника линейно поляризованного света со спектральным эмиссионным максимумом на 450 нм. При этом интенсивность поляризованного света составляла 20 мВт/см².

4 Экспериментальное оборудование

Спектральные измерения в ультрафиолетовом и видимом диапазонах проводились с использованием спектрофлуориметра SM-2203 Solar (Беларусь) и спектрометра HR4000CG Ocean Optics (США). В качестве поляризаторов применялись решетчатые поляризаторы PPL03 Moxtek (США). Электрооптические измерения проводились на базе платы сбора данных NI PCI-6281 National Instruments (США), Si-фотодиодов Hamamatsu (Япония) и He-Ne лазера.

5 Оптическая функциональность слоя МАI-1

Спектр поглощения слоя МАI-1 (рисунок 2) подтверждает, что слой обладает фотоиндуцированной оптической анизотропией, проявляющейся в том, что поглощение вдоль направления линейной поляризации экспозиции убывает, а в ортогональном направлении нарастает.

Такое поведение фотоиндуцированной анизотропии, проходящее без изменения формы спектра поглощения, свидетельствует о вращательном движении молекул в веществе под действием поляризованного света облучения. В то же время после прогрева слоя в темноте при температуре 100°C в течение 8 часов, анизотропия поглощения не изменилась, что свидетельствует о запрещении вращательного движения молекул в веществе при отсутствии светового облучения и стабильности фотоориентированной

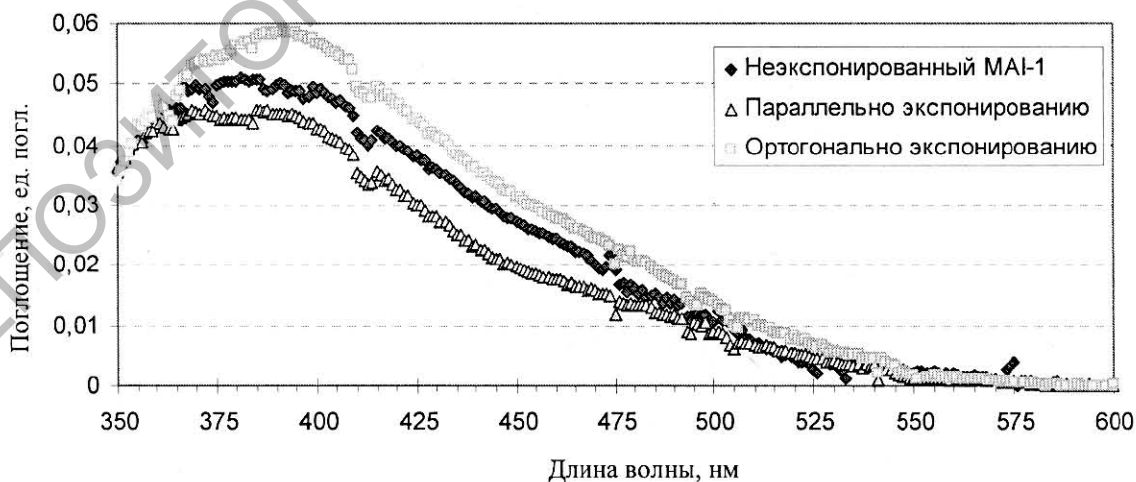


Рисунок 2 – Спектры поглощения МАI-1 в поляризованном свете: неэкспонированный материал (◇); поляризация зондирующего излучения вдоль (△) и ортогонально (□) направлению поляризации экспозиции

анизотропной структуры красителя. В аналогичных условиях фотоиндуцированная оптическая анизотропия пленки, полученной при фотоизомеризации красителя исчезает [13].

Оптически функциональная способность слоев ориентировать жидкие кристаллы продемонстрирована в ЖК ячейке, в которой использован материал MAI-1 на обеих подложках (рисунок 3). Зазор между подложками заполнен жидким кристаллом E7. На фотографии ЖК ячейки (рисунок 4) показано увеличенное изображение границы экспонированного и неэкспонированного участков, наблюдаемых между параллельными поляризаторами. Ортогональные направления фотоориентации на нижней и верхней подложке закручивают жидкий кристалл на 90° градусов, что наблюдается как черный фон в параллельных поляризаторах. В то же время, на неэкспонированном участке формируется Шлирен-текстура ЖК, свидетельствующая об отсутствии ориентации жидкого кристалла на поверхности.

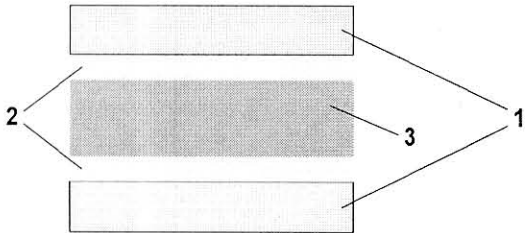


Рисунок 3 – Структура жидкокристаллической ячейки (1 – стеклянная подложка, 2 – ориентирующий слой MAI-1, 3 – жидкий кристалл E7)

Фотоориентация Неэкспонированный участок

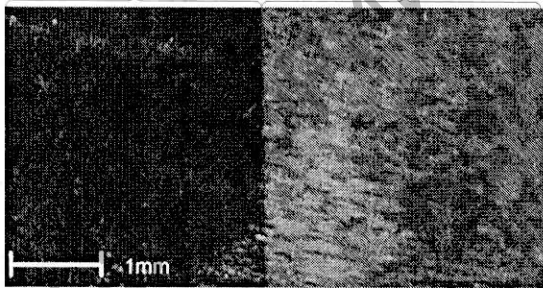


Рисунок 4 – Фотография ЖК ячейки с фотоориентированным (слева) и неэкспонированным (справа) MAI-1 в качестве ориентирующих слоев, наблюдаемая между параллельными поляризаторами

На рисунке 5 представлена фотография ЖК ячейки, где в качестве ориентанта жидкого кристалла на нижней подложке использовали натертый слой нейлона 6, а на верхней подложке – фотоориентант MAI-1. Полученный результат позволяет сделать вывод о направлении, в котором краситель ориентирует жидкий кристалл. В

ячейке реализован рисунок фотоориентирующей поверхности с использованием двух экспозиций с ортогональной ориентацией поляризации линейно поляризованного света. Изначально была проведена однородная экспозиция с направлением поляризации света перпендикулярно направлению натирания на нижней подложке. Затем правая часть ячейки была затенена маской и проведена вторая экспозиция, изменяющая направление ориентирования ЖК для левого участка. При этом направление поляризации света переориентирующей экспозиции параллельно направлению натирания на нижней подложке. Регистрация черного квадрата для левого фотоориентированного участка при помещении ячейки в параллельные поляризаторы свидетельствует о закрутке ЖК на 90° градусов. Это характеризует функциональный материал MAI-1 как ориентирующий жидкий кристалл перпендикулярно направлению поляризации фотоэкспозиции.

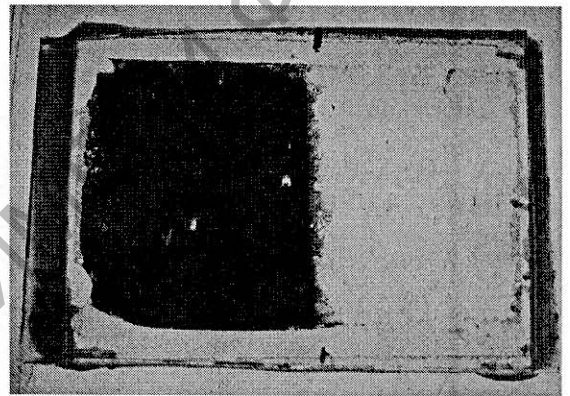


Рисунок 5 – Фотография ЖК ячейки с натертым слоем нейлон-6 на нижней подложке и фотоориентированным слоем MAI-1 на верхней подложке, наблюдаемая между параллельными поляризаторами.

6 Функциональная динамика слоев MAI-1 и MAI-2

Оптически функциональный слой MAI-1 обладает фотоориентирующими свойствами, обусловленными наличием натрий-кислородных межмолекулярных связей. Согласно [12] должно наблюдаться различие в фотоориентирующих свойствах при замене в молекуле красителя натрия на калий. С целью сравнения динамики переориентации обоих красителей была синтезирована калиевая соль MAI2 (рисунок 16). Отметим, что какой-либо значительной разницы в форме спектров поглощения в видимой области красителей MAI-1 и MAI-2 не наблюдается ни для растворов в диметилформамиде (рисунок 6), ни в твердой пленке (рисунок 7).

Для сравнения динамики переориентации красителей были изготовлены две ЖК ячейки с двумя различными ориентирующими материалами на подложках.

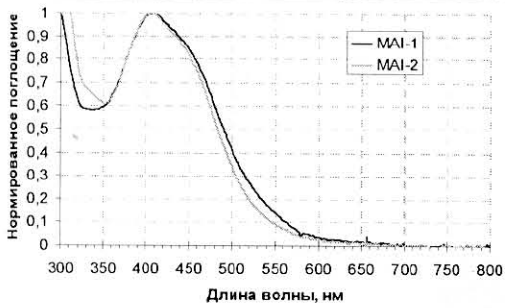


Рисунок 6 – Нормированные спектры поглощения растворов МАИ1 и МАИ2 в диметилформамиде

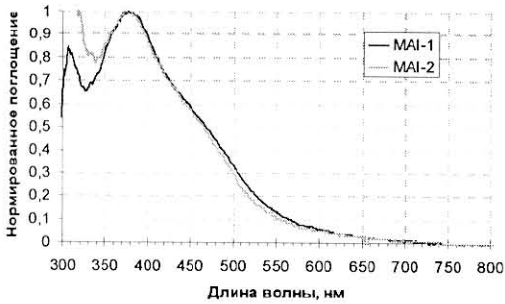


Рисунок 7 – Нормированные спектры поглощения неэкспонированных слоев МАИ1 и МАИ2 на стеклянных подложках

На верхних подложках ячеек использовались ориентирующие слои МАИ1 и МАИ2, а на нижних подложках использовался «натертый» нейлон 6. Фоточувствительные слои на верхних подложках облучались в течение двух минут поляризованным светом синих светодиодов с интенсивностью 20 мВт/см² и спектральным положением эмиссионного пика ~450 нм, 5мкм зазор, собранных твист нематических ЖК ячеек, обеспечивался спейсерами из стекловолокна. Ячейки заправлялись капиллярным способом жидким кристаллов Е7. При этом слои обоих материалов (МАИ1 и МАИ2) обладают функциональными свойствами фотоориентации жидких кристаллов (рисунок 8).

Изготовленные ячейки использовались для изучения динамики переориентации азимутального (в плоскости подложки) направления ориентации жидкого кристалла. Детальное описание измерительной установки и способа измерения приведены в [14], [15]. Так, если второй ориентирующий слой в ЖК ячейке не является фоточувствительным (например, нейлон 6), то фотоиндуцированное изменение азимутального направления ориентации на оптически функциональном слое вызывает изменение угла закрутки жидкого кристалла, которое регистрируется в форме изменения пропускания во времени при помещении ЖК ячейки между двумя поляризаторами. Время переориентации азимутального направления при экспонировании слоя является динамической характеристикой фотоориентирующего материала.

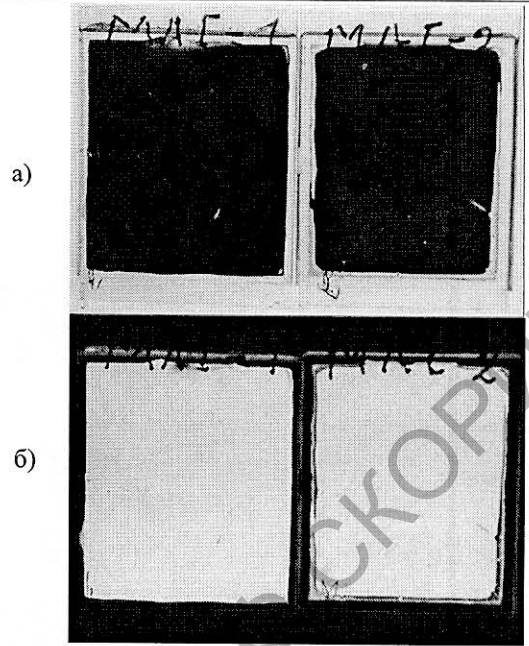


Рисунок 8 – Твист нематические ЖК ячейки с МАИ1 (слева) и МАИ2 (справа) фотоориентантами на верхних подложках и «натертым» ориентантом нейлон 6 на нижних подложках, помещенные между:
а) скрещенными поляризаторами и
б) параллельными поляризаторами

Согласно результатам измерения динамики переориентации МАИ1 (натриевая соль) и МАИ2 (калиевая соль) (рисунок 9), времена переключения t_{10-90} и t_{90-10} составляют в среднем ~16с и ~12с соответственно. Такое ярко выраженное различие в фотоориентирующих свойствах свидетельствует о важности вклада межмолекулярных связей в процесс переориентации оптически функциональных материалов. Так же можно заключить, что при разработке новых оптически функциональных материалов на основе солей азокрасителей существует возможность изменения их динамических характеристик путем подбора щелочного металла для образования соли.

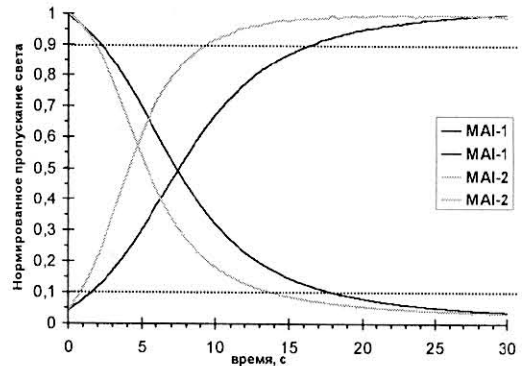


Рисунок 9 – Динамика пропускания при фотоиндуцированном изменении угла закрутки ЖК с низкого до высокого значения и обратно в ЖК ячейках с фотоориентантами МАИ1 и МАИ2

7 Применение оптически функциональных «нанослоев»

На основе ассиметричной ЖК ячейки с оптически функциональным «нанослоем» в качестве фотоориентанта и нечувствительным к свету ориентирующими слоями существует возможность создания ряда новых устройств таких, как: оптически управляемый ЖК индикатор (рисунок 10), который так же может выступать в роли визуализатора распределения поляризации в световом луче.

Под действием падающего линейно поляризованного света на верхней подложке ЖК элемента формируется направление ориентирования жидкого кристалла ортогонально поляризации управляющего (поглощаемого) света. Это приводит к возможности формирования однородной либо твист структуры ЖК при фиксированном направлении его ориентирования на нижней подложке. Такой элемент позволяет проводить визуализацию распределения плоскости поляризации по площади облучаемой поверхности, что может быть основой для построения оптически адресуемого изображения. Так как при распространении поляризованного света в волноводном режиме (поляризация света под углом 0° или 90° градусов к оптической оси ЖК) через твист структуру ЖК с углом закрутки в 90° градусов поляризация изменяется на ортогональную [16], то поместив такой ЖК индикатор между скрещенными поляризаторами возможно наблюдать светлые (твист) и темные (однородные) участки изображения.

При использовании двух световых лучей (управляющего и управляемого (проходящего)), падающих в волноводном режиме, существует возможность изменить направление поляризации управляемого луча в зависимости от ориентации поляризации света управляющего луча. Так если определить поляризацию света вдоль направления ориентации ЖК на нижней подложке как «0», а ортогональное направление поляризации

света как «1», то для описанного выше ЖК элемента можно составить логическую таблицу (таблица 1).

Таблица 1 – Операция поляризационного оптического логического элемента

| Управляющий свет | Управляемый свет | Результат |
|------------------|------------------|-----------|
| 0 | 0 | 0 |
| 0 | 1 | 1 |
| 1 | 0 | 1 |
| 1 | 1 | 0 |

Описанная логическая операция соответствует оптическому логическому элементу «исключающее или» или «XOR». Таким образом, разработанные оптически функциональные материалы позволяют осуществлять прямое управление поляризацией света с длиной волны вне области поглощения при помощи поляризованного света с длиной волны в спектральном диапазоне поглощения.

Заключение

Разработаны новые оптически функциональные материалы, сочетающие стабильность и обратимость свойств фотоиндуцирования направления анизотропии для применения в качестве фотоориентантов жидких кристаллов в устройствах отображения информации и эпитаксиальных поверхностях органических мезогенных соединений в органической электронике. Показано, что натриевые и калиевые соли 5-(2-{4-[2-(3-карбокси-4-гидроксифенил)диазенил]фенил} диазенил)-2-гидроксибензойной кислоты проявляют заметное различие в динамике переориентации направления ориентирования жидкого кристалла. На основе новых материалов реализован оптически управляемый жидкокристаллический индикатор и продемонстрирована возможность создания поляризационного оптического логического элемента.

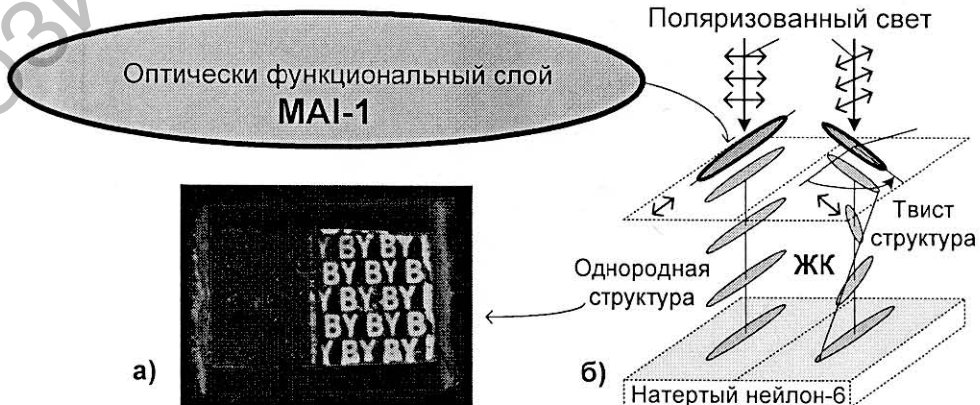


Рисунок 10 – Фотография (а) и принципиальная схема (б) устройства лабораторного образца оптически управляемого жидкокристаллического индикатора помещенного между скрещенными поляризаторами

ЛИТЕРАТУРА

1. *Super High Birefringence Isothiocyanato Biphenyl-Bistolane Liquid Crystals* / S. Gauza [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 2004. – Vol. 43. – P. 7634–7638.
2. *Soref, R.A.* Electrooptical effects in silicon / R.A. Soref, B.R. Bennett // IEEE J. Quant. Electron. – 1987. – Vol. 23. – P. 123–129.
3. *Psaltis D.* Holographic memories / D. Psaltis, F. Mok // Sci. Am. – 1995. – Vol. 273. – P. 70–76.
4. *Chandrasekhar, S.* Liquid Crystals / S. Chandrasekhar. – Cambridge : Cambridge University Press, 1977.
5. *Berreman, D.W.* Solid surface shape and the alignment of an adjacent nematic liquid crystal / D.W. Berreman // Phys. Rev. Lett. – 1972. – Vol. 28. – P. 1683–1686.
6. *Alignment Technologies and Applications of Liquid Crystal Devices* / K. Takatoh [et al.]. – London : Taylor & Francis, 2005.
7. *Де Жен, П.* Физика жидких кристаллов / П. Де Жен. – Москва : Мир, 1977.
8. *Chigrinov, V.G.* Liquid Crystal Devices: Physics and Applications / V.G. Chigrinov. – London: Artech House, 1999.
9. *An Investigation of the Role of Cross-Linking and Photodegradation of Side-Chain Coumarin Polymers in the Photoalignment of Liquid Crystals* / P.O. Jackson [et al.] // Chem. Mater. – 2001. – Vol. 13. – P. 694–703.
10. *Surface-induced parallel alignment of liquid crystals by linearly polymerized photopolymers* / M. Schadt [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 1992. – Vol. 31 – P. 2155–2164.
11. *Jones, C.* Shedding light on alignment / C. Jones, S. Day // Nature. – 1991. – Vol. 351. – P. 15.
12. *New Mechanism of Photoalignment based on Reversible Intermolecular Bonds* / A. Muravsky [et al.] // SID Symposium Digest. – 2009. – Vol. 40. – P. 1623–1626.
13. *Surface-mediated alignment of nematic liquid crystals with polarized laser light* / W.M. Gibbons [et al.] // Nature. – 1991. – Vol. 351. – P. 49–50.
14. *Optical rewritable liquid-crystal-alignment technology* / A. Muravsky [et al.] // J. Soc. Inf. Disp. – 2007. – Vol. 15. – P. 267–273.
15. *Muravsky, A.* Next Generation of Photoalignment / A. Muravsky. – Germany : VDM Verlag Dr.Müller, 2009.
16. *Yeh, P.* Optics of Liquid Crystal Display / P. Yeh, C. Gu. – John Wiley & Sons, Inc, 1999.

Поступила в редакцию 05.04.10.