

УДК: 532.783; 535.016; 53.043

Н. В. Каманина^{1,2,3*}, *А. С. Тойкка*^{2,3}, *С. В. Лихоманова*^{1,3}, *Ю. А. Зубцова*^{1,3},
Л. С. Ломова^{2,3}, *П. В. Кузиков*^{1,3}

КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ВВОДИМЫХ НАНОЧАСТИЦ И РЕЛЬЕФОМ ПОВЕРХНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦ: ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ОРИЕНТИРОВАНИЯ ЖК-МОЛЕКУЛ

¹Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова,
отдел «Фотофизика сред с нанообъектами»,

Кадетская линия, д. 5, корп. 2, 199053 Санкт-Петербург, Россия. E-mail: *nvkamanina@mail.ru

² Санкт-Петербургский электротехнический университет (ЛЭТИ),
ул. Профессора Попова, д. 5, 197376 Санкт-Петербург, Россия

³ НИЦ «Курчатовский Институт» – Институт Ядерной Физики (ПИЯФ),
мкр. Орлова роща, д. 1, 188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

Рассмотрены результаты поисковых исследований по нахождению новых способов ориентирования жидкокристаллических молекул при использовании рельефа поверхности органических материалов, сенсibilизированных наночастицами. Установлено влияние каркаса наноструктур на рельеф поверхности модельных органических матриц. На примере полиимидов, поливинилового спирта, пиридиновых структур установлены корреляционные зависимости между углом смачивания поверхности тонкопленочных органических материалов и концентрацией сенсibilизатора. В качестве сенсibilизаторов рассматривались фуллерены, углеродные нанотрубки, восстановленный оксид графена. Установленные зависимости предполагают расширение области применения модуляционных устройств для лазерной и дисплейной техники.

Ключевые слова: органические материалы, жидкие кристаллы, процесс сенсibilизации мезофазы, фуллерены, углеродные нанотрубки, рельеф поверхности, смачивание поверхности.

DOI: 10.18083/LCAppl.2021.1.44

N. V. Kamanina^{1,2,3*}, *A. S. Toikka*^{2,3}, *S. V. Likhomanova*^{1,3},
Yu. A. Zubtsova^{1,3}, *L. S. Lomova*^{2,3}, *P. V. Kuzhakov*^{1,3}

CORRELATION BETWEEN CONCENTRATION OF INJECTED NANOPARTICLES AND SURFACE RELIEF OF ORGANIC MATRICES: A PROMISING METHOD FOR LIQUID CRYSTAL MOLECULES ORIENTATION

¹ Lab for Photophysics of media with nanoobjects at Vavilov State Optical Institute,
5 Kadetskaya Liniya V.O., korpus 2, St.- Petersburg, 199053, Russia
E-mail: *nvkamanina@mail.ru

² Saint-Petersburg Electrotechnical University (“LETI”),
5 Prof. Popova St., Saint-Petersburg, 197376, Russia

³ SRC «Kurchatov Institute» – Petersburg Institute of Nuclear Physics,
1 Orlova rostcha, Gatchina, Leningrad Region, 188300, Russia

The research results of finding new ways to orient liquid crystal molecules using the surface relief of organic materials sensitized by nanoparticles was considered. The influence of a nanostructure framework on the surface relief of model organic matrices was established. Correlations between wetting angle of the thin-film organic materials surface and sensitizer concentration were determined on the example of polyimides, polyvinyl

alcohol, and pyridine structures. Fullerenes, carbon nanotubes, and reduced graphene oxide were used as sensitizers. The established dependencies suggest expanding the scope of application of modulation devices for laser and display technology.

Key words: organic materials, liquid crystals, mesophase sensitization, fullerenes, carbon nanotubes, surface relief, wetting phenomena.

Введение

Известно, что разработка и оптимизация способов ориентирования жидкокристаллических (ЖК) систем – довольно сложная и трудоемкая научно-техническая задача [1–10]. Решение этой задачи связано с рядом технологических и схемных операций, например, с подбором растворителей (если используются органические композиции в качестве ориентирующего покрытия с последующей их натиркой), с выбором голографических подходов (при учете пространственной частоты записи, регулирующей период записанной решетки на создаваемом рельефе поверхности), с УФ-

облучением поверхности (при выборе режима и типа ламп или лазерных источников УФ-диапазона спектра), с процессом импринтинга, с методами лазерной направленной обработки (при варьировании мощности лазера и скорости движения лазерного луча) и др. На рисунке 1 показаны некоторые виды рельефов для ориентирования ЖК-молекул, что в разные годы в силу поставленных и решаемых задач использовались в лаборатории «Фотофизика сред с нанобъектами (АО «ГОИ им. С. И. Вавилова», Санкт-Петербург). Стоит заметить, что рельеф, представленный на рис. 1, *a*, продублирован в настоящей работе для сравнения, поскольку ранее был показан в публикациях [11].

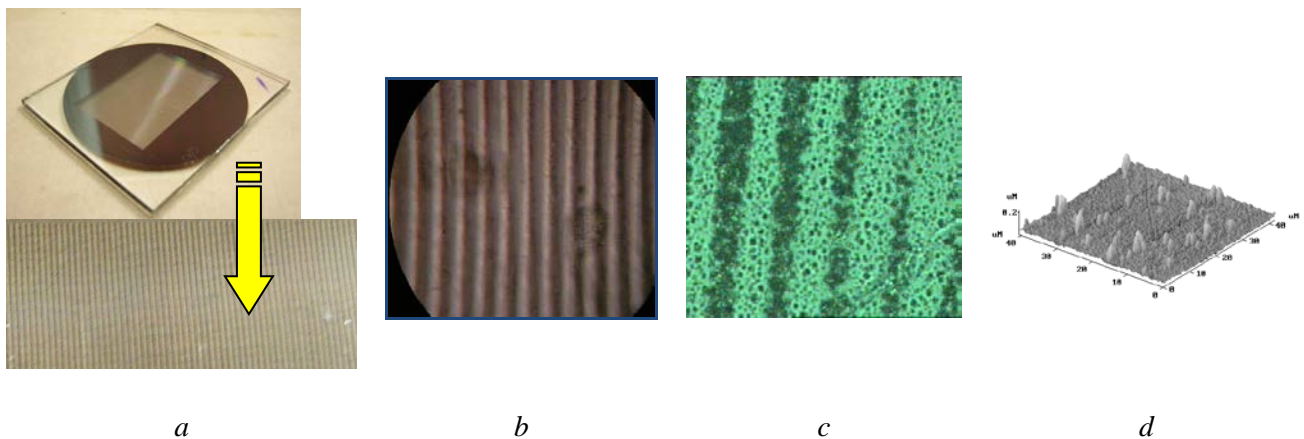


Рис. 1. Разные рельефы поверхности, получаемые методами: *a* – фотолитографии с шириной бороздок 10, 20 и 40 микрометра; *b* – методом полива и центрифугированием водного 8 %-го раствора поливинилового спирта (ПВС) с последующим натиранием хлопчатобумажной тканью; *c* – голографическим методом при использовании схемы четырехволнового смешения лазерных лучей на длине волны 532 нм с записью решетки на полиимидном покрытии на пространственной частоте 100 мм^{-1} ; *d* – методом лазерного ориентированного осаждения УНТ на поверхность проводящего ITO-контакта при использовании CO_2 -лазера на длине волны 10,6 микрометров с последующей обработкой поверхностной электромагнитной волной

Fig. 1. Different surface reliefs obtained by the methods: *a* – photolithography with a groove width of 10, 20 and 40 micrometers; *b* – irrigation followed by centrifugation of the 8 % aqueous solution of polyvinyl alcohol (PVA) and subsequent rubbing with cotton fabric; *c* – holographic method using a four-wave mixing scheme of laser beams at a wavelength of 532 nm with a lattice recording on a polyimide coating at the spatial frequency of 100 mm^{-1} ; *d* – laser-oriented deposition of CNTs on the conducting ITO-layer surface using a CO_2 laser at a wavelength of 10,6 μm followed by the treatment with a surface electromagnetic wave

Как правило, при поиске оптимального подхода становится актуальным изучение физико-химических механизмов, ответственных за проявление того или иного технологического приема и наблюдаемого эффекта.

В настоящем исследовании приведены результаты поисковой работы по изучению корреляции между концентрацией вводимого нанообъекта внутрь объема органической матрицы и рельефом поверхности при тестировании ее смачивания.

Экспериментальные условия

В качестве наноструктур, используемых для сенсбилизации (допирования) органических матриц, были использованы фуллерены, углеродные нанотрубки (УНТ) и восстановленный оксид графена (RGrO). Порошок фуллеренов C₆₀ и C₇₀ с чистотой каждой смеси ~97 %, а также углеродные нанотрубки (SWCNTs, тип #704121 с варьируемым диаметром в диапазоне 0,7–1,1 нм) были приобретены в фирме *Aldrich Co.* Порошок восстановленного оксида графена (RGrO) был предоставлен нам для лабораторных исследований Prof. R. Ferritto (*Nanoinnova Technologies SL, Madrid, Spain*). Поливиниловый спирт (ПВС) – PVA #182480-500MG (по каталогу *Alfa Aesar u Aldrich*) с молекулярной массой ~100000 а.е. и полиимид (разработка НИФХИ им. Л. Я. Карпова, Москва, Россия) были использованы в качестве модельных органических матриц. Дополнительно изучались проанализированные ранее в публикациях [12–14] органические матрицы *2-cyclooctylamino-5-nitro-pyridine* (COANP), *2-(n-prolinol)-5-nitropyridine* (PNP), *N-(4-nitrophenyl)-(L)-prolinol* (NPP) – в настоящем исследовании в плане выявления особенностей их структурированного рельефа для возможного ориентирования ЖК. Методом полива сенсбилизированных растворов на стеклянные (или другие) подложки готовились тонкие пленки толщиной ~3–50 микрометров.

Для тестирования смачивания поверхности с последующим измерением угла смачивания на органических тонких пленках, сенсбилизированных в разных концентрационных диапазонах, применялся прибор OCA 15 EC (разработка фирмы *DataPhysics Instruments GmbH, Фильдерштадт, Германия*). Использовался аналитический метод – метод висящей капли с аппроксимацией Лапласа – Янга. Прибор позволяет работать в режиме нане-

сения каплежидкости объемом от 1 мкл со скоростью от 1 мкл·с⁻¹.

Результаты и обсуждение

Результаты экспериментов по измерению угла смачивания поверхности указанных выше органических материалов в зависимости от концентрации введенных нанообъектов показаны в таблице.

Стоит обратить внимание на тот факт, что разница в угле наклона молекул воды на поверхности чистой модельной матрицы, без изначально существующего донорно-акцепторного взаимодействия существенно отличается от ситуации, когда такое внутримолекулярное взаимодействие существует. Видно, что для ПВС угол наклона отличается почти в 2 раза, в то время как для сопряженных материалов PI, COANP, NPP, PNP угол наклона изменяется незначительно, на несколько градусов. По-видимому, в силу сенсбилизации сильным межмолекулярным акцептором [15–17], что видно на примере введения фуллеренов, формируемые межмолекулярные комплексы, по крайней мере, при указанной концентрации нанообъектов, распределяются в модельной матрице равномерно и практически полностью связаны. Действительно, как было показано нами ранее, в системе полиимид-фуллерен [18, 19] и в системе COANP-фуллерен [19–21] разница между сродством к электрону *внутримолекулярного* акцепторного фрагмента модельной матрицы и *межмолекулярного* акцептора на основе фуллерена может быть существенной, что, естественно, предполагает активное *межмолекулярное* взаимодействие.

Возвращаясь к данным таблицы, стоит сказать, что наночастицы, оставшиеся без включения в процесс межмолекулярного комплексообразования в полимерных матрицах с изначально существующим донорно-акцепторным взаимодействием, имеют малое влияние на поверхность и существенно не меняют ее рельеф. При этом таковой рельеф остается и при смене подложки со стеклянной пластины на материал ИК-диапазона, что показано на примере фторида бария и кальция. Заметим, что смена подложки полезна для прогноза и осуществления работы жидкокристаллического модуляционного устройства – пространственного временного модулятора света, при использовании допирования ЖК-мезофазы, в ближнем и среднем ИК-диапазонах спектра.

Таблица. Сравнительные данные по изменению угла подвеса молекул воды на поверхности тонких органических пленок при их сенсбилизации разными нанообъектами

Table. Comparative data on the wetting angle changes of water molecules on the surface of thin organic films during their sensitization by different nanoobjects

Материал	Концентрация сенсбилизатора, вес. %	Тип сенсбилизатора (допанта)	Толщина органической пленки, микроны	Угол наклона молекул воды до сенсбилизации, градусы	Угол наклона молекул воды после сенсбилизации, градусы	Угол наклона молекул воды до сенсбилизации с использованием другого типа подложки, градусы	Угол наклона молекул воды после сенсбилизации с использованием другого типа подложки, градусы
PI	0,2	C ₇₀	3	92	94		
PI	0,5	C ₇₀	3	92	95	90 (BaF ₂)	100 (BaF ₂)
PI	1,0	CNTs	3	92	101		
PI	0,2	RGrO	3	92	98–100		
COANP	2,0	C ₇₀	4	99–100	101		
COANP	5,0	C ₇₀	4	99–100	103		
PVA	0,1	C ₆₀	50	40	83		
PVA	1	CNTs	50	39–40	82		
NPP	1	C ₆₀	3	90–95	102	95 (CaF ₂)	99 (CaF ₂)
PNP	1	C ₆₀	3	90	93–95		
PNP	1	C ₇₀	3	90–91	92		

Возможное проявление каркаса (скелета) вводимого нанообъекта и его влияние на рельеф поверхности органической пленки схематически показаны на рис. 2.

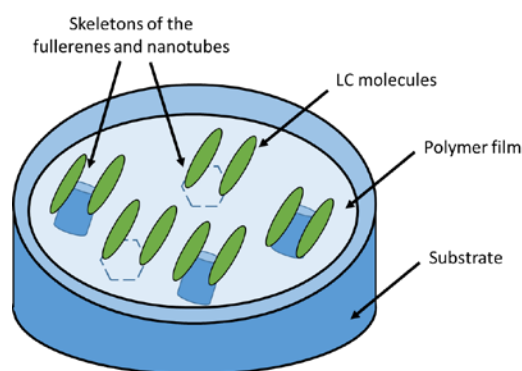


Рис. 2. Картина возможного проявления каркаса вводимого (внутри матрицы) нанообъекта на поверхности органической пленки при изменении ее рельефа

Fig. 2. A picture of possible appearance of a frame of the introduced (into the matrix) nanoobject at the surface of organic film when its relief changes

Предложенный способ упорядоченной укладки ЖК-молекул на таком рельефе может до-

полнить как приведенные выше механизмы ориентирования [1–10], так и подходы, указанные в публикациях [18–27], где учитываются термодинамическое состояние вещества, его вязкость, влияние микропор поверхности, деформации самих наноструктур, а также ряд других физико-химических параметров. Кроме того, необходимо учитывать процесс шлифовки, полировки как самих подложек, так и способа нанесения на них полимерных органических композитов, что, естественно, требует дальнейшего более детального и скрупулезного исследования.

Заключение

Анализируя результаты настоящего краткого сообщения, можно выделить следующие моменты:

1. Вполне вероятно, что указанное проявление корреляции между концентрацией вводимого нанообъекта внутри объема органической матрицы и рельефом поверхности может быть использовано при конструировании электро- и светуправляемых пространственно-временных модуляторов света, где ориентирующий слой наносился ранее на фотопроводник. Установленные выше данные позволяют сказать, что число технологических

операций может быть снижено за счет отсутствия прямого ориентирующего слоя. Заметим, что также возможно снизить энергопотребление таких устройств, поскольку на их функционирование не будет оказывать влияние высокое сопротивление ориентирующих слоев.

С одной стороны, на границе раздела: фото-слой-ЖК – ориентантом сможет выступать каркас из УНТ и/или фуллеренов, с другой стороны, на границе раздела: ЖК-ITO – обработка ITO поверхностной электромагнитной волной создаст условия для направленного выстраивания ЖК-молекул также без прямого ориентирующего слоя.

2. Интересно заметить, что в настоящем исследовании были использованы для полива тонких пленок органических композиций довольно инертные подложки. Естественно, при использовании подложек на основе монослоев кремния, поликристаллического кремния, аморфного кремния, бромида калия и др., где существенна топология самих подложек, необходимо более тщательно проследить наблюдаемую корреляцию между концентрацией нанобъекта, вводимого внутрь органического композита, и особенностями рельефа поверхности.

3. Установленный факт изменения рельефа поверхности полимерного композита при сенсibilизации его объема разного рода наночастицами (что показано на примере фуллеренов, углеродных нанотрубок и восстановленного оксида графена), возможно, найдет применение в системах оптического ограничения излучения для защиты глаз человека и технических устройств от мощного лазерного излучения, поскольку этот эффект может быть рассмотрен как дополнительный механизм к обратному насыщенному поглощению, комплексобразованию, рассеянию, высокочастотному эффекту Керра и др.

4. Стоит сказать, что подобные эксперименты вполне подходят для проведения лабораторных работ при обучении бакалавров и магистров вузов, поскольку опыты довольно наглядны, оборудование легко осваиваемо, к тому же связано с компьютерной программной обработкой, результаты впечатляют и расширяют знания в области материаловедения, в том числе, что касается непосредственно ЖК-композиций.

Авторы благодарят д-ра хим. наук Н. Н. Рожкову (Институт геологии Карельского НЦ РАН, Петрозаводск) за полезное обсуждение полученных результа-

тов, а также выражают признательность ст. науч. сотр. П. Я. Васильеву (АО «ГОИ им. С. И. Вавилова», Санкт-Петербург) за помощь в модернизации схемы осаждения проводящих контактов ITO с последующей обработкой контактов поверхностной электромагнитной волной. Частично результаты данных исследований были доложены на научно-техническом семинаре в Курчатовском институте – ПИЯФ (Гатчина) в 2019 и 2020 гг.

Список литературы / Reference

1. Stohr J., Samant M.G. Liquid crystal alignment by rubbed polymer surfaces: a microscopic bond orientation model. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1999, **98–99**, 189–207.
2. Lockwood N.A., de Pablo J.J., Abbott N.L. Influence of Surfactant Tail Branching and Organization on the Orientation of Liquid Crystals at Aqueous–Liquid Crystal Interfaces. *Langmuir*, 2005, **21** (15), 6805–6814.
3. De Sio L., Lloyd P.F., Tabiryani N.V., Bunning T.J. Hidden Gratings in Holographic Liquid Crystal Polymer-Dispersed Liquid Crystal Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10** (15), 13107–13112.
4. Sutherland R.L. Polarization and switching properties of holographic polymer-dispersed liquid-crystal gratings. I. Theoretical model. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2002, **19** (12), 2995–3003. DOI: 10.1364/JOSAB.19.002995.
5. Liu D., Broer D.J. Liquid Crystal Polymer Networks: Preparation, Properties, and Applications of Films with Patterned Molecular Alignment. *Langmuir*, 2014, **30** (45), 13499–13509.
6. Sun J., Wu S.T. Recent advances in polymer network liquid crystal spatial light modulators. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 2014, **52** (3), 183–192.
7. He Z., Lee Y.H., Chen R., Chanda D., Wu S.T. Switchable Pancharatnam–Berry microlens array with nanoimprinted liquid crystal alignment. *Opt. Lett.*, 2018, **43** (20), 5062–5065. DOI: 10.1364/OL.43.005062.
8. Hwang J.H., Hong J.S., Oh C.W., Joe M.J., Jeong H.C., Park H.G. Soft imprint lithography for liquid crystal alignment using a wrinkled UVO-treated PDMS transferring method. *J. Mol. Liq.*, 2021, 323, 1–5.
9. Fleisch M., Gao S., Bošnjaković D., Zhang X., Rupp R.A., Drevenšek-Olenik I. Laser-written polymeric scaffolds for micropatterned liquid crystal alignment. *Liq. Cryst.*, 2019, **46** (13), 1–10.
10. Solodar A., Cerkauskaitė A., Drevinskas R., Kazansky P.G., Abdulhalim I. Ultrafast laser induced nanostructured ITO for liquid crystal alignment and higher transparency electrodes. *Appl. Phys. Lett.*, 2018, 113, 1–5.
11. Kamanina N., Jovanovic Z., Belyaev V. Liquid crystal aligning using different approaches. *J. Phys. Conf. Ser.*, 2020, 1560, 5 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1560/1/012040.

12. Cui Y., Wu J., Kamanina N., Pasaje A., Leyderman A., Barrientos A., Vlasse M., Penn B.G. Dielectric study of dynamics of organic glasses. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1999, **32** (24), 3215–3221.
DOI: 10.1088/0022-3727/32/24/318.
13. Kamanina N., Barrientos A., Leyderman A., Cui Y., Vikhnin V., Vlasse M. Effect of fullerene doping on the absorption edge shift in COANP. *Mol. Mater.*, 2000, **13** (1–4), 275–280.
14. Kamanina N.V., Kaporskii L.N. Spectral and nonlinear optical properties of fullerene-doped π -conjugated organic systems. *Proceed. SPIE*, 2001, **4347**, 479–486.
15. Bailure S. Sherigara, Wlodzimierz Kutner, Francis D'Souza. Electrocatalytic Properties and Sensor Applications of Fullerenes and Carbon Nanotubes. *Electroanalysis*, 2003, **15** (9), 753–772.
16. Alfe` M., Apicella B., Barbella R., Bruno A., Ciajolo A. Aggregation and interactions of C₆₀ and C₇₀ fullerenes in neat N-methylpyrrolidinone and in N-methylpyrrolidinone/toluene mixtures. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **405**, 193–197.
DOI: 10.1016/j.cplett.2005.02.030.
17. Dingshan Yu., Kyusoon Park, Michael Durstock, Liming Dai. Fullerene-Grafted Graphene for Efficient Bulk Heterojunction Polymer Photovoltaic Devices. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 1113–1118.
DOI: 10.1021/jz200428y.
18. Cherkasov Y.A., Kamanina N.V., Alexandrova E.L., Berendyaev V.I., Vasilenko N.A., Kotov B.V. Polyimides: New properties of xerographic, thermoplastic, and liquid-crystal structures. *Proceed. SPIE*, 1998, **3471**, 254–260. **DOI:** 10.1117/12.328167.
19. Kamanina N.V. Nonlinear optical study of fullerene-doped conjugated systems: new materials for nanophotonics applications. *Organic Nanophotonics. NATO Sci. Ser. II*, 2003, **100**, 177–192.
DOI: 10.1007/978-94-010-0103-8_17.
20. Kamanina N.V. Optical investigations of a C₇₀-doped 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine–liquid crystal system. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 2002, **4** (4), 571–574.
DOI: 10.1088/1464-4258/4/5/313.
21. Kamanina N.V., Sheka E.F. Optical limiters and diffraction elements based on a COANP-fullerene system: Nonlinear optical properties and quantum-chemical simulation. *Opt. Spectrosc.*, 2004, **96** (4), 599–612.
DOI: 10.1134/1.1719152.
22. Беляев В. В. Вязкость нематических жидких кристаллов. М. : Физматлит, 2002. 224 с. [Belyaev V.V. Viscosity of Nematic Liquid Crystals. Publisher : Cambridge International Science Publishi, 2009, 240 p. ISBN 10: 1904602088 / ISBN-13: 9781904602088.
23. Дадиванян А. К., Беляев В. В., Чаусов Д. Н., Смирнов А. Г., Степанов А. А., Курилов А. Д., Сацкевич Я. В. Ориентация нематических жидких кристаллов относительно нанопористых пленок // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2013. Вып. 4. С. 81–86. [Dadivanyan A.K., Belyaev V.V., Chausov D.N., Smirnov A.G., Stepanov A.A., Kurilov A.D., Satskevich Ya.V. Nematic liquid crystal alignment on nanoporous films. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2013, **4**, 81–86].
24. Larionov A.N., Larionova N.N., Pasechnik S.V. Viscous properties of nematic mixture at variation of PVT-state parameters. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2004, **409**, 459–466.
25. Ларионов А. Н., Ларионова Н. Н., Ефремов А. И. Влияние P,V,T – термодинамических параметров состояния на динамику ориентационных процессов в нематических жидких кристаллах. // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2016. Т. 16, № 1. С. 22–28. [Larionov A.N., Larionova N.N., Efremov A.I. Influence of P, V, T – thermodynamic state parameters upon dynamics of orientational processes of nematic liquid crystals. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2016, **16** (1), 22–28].
26. Кухарчик А. А., Кужаков П. В., Каманина Н. В. Наноструктурированный рельеф для гомеотропной ориентации жидкокристаллических молекул и возможности его изучения разными методами // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2013. Вып. 3. С. 45–52. [Kukharchik A.A., Kuzhakov P.V., Kamanina N.V. Nanostructured relief for homeotropic orientation of liquid crystal molecules and its possible studying by different methods]. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2013, **3**, 45–52.
27. Шилов М. А., Смирнова А. И., Столбов Д. Н., Усольцева Н. В. Моделирование деформационных процессов углеродных нанотрубок // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2020. Т. 20, № 1. С. 85–91. [Shilov M.A., Smirnova A.I., Stolbov D.N., Usol'tseva N.V. Modelling of deformation processes of carbon nanotubes. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2020, **20** (1), 85–91. **DOI:** 10.18083/LCAppl.2020.1.85].

Поступила 15.02.2021 г.

Received 15.02.2021

Принята 16.03.2021 г.

Accepted 16.03.2021