

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА  
ХУДЖАНДСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР**

**УДК 535.3:532.783:678**

*На правах рукописи*

**Эгамов Мухтор Хасанович**

**СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СРЕД НА  
ОСНОВЕ ПОЛИМЕРА И ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА**

1.3.8 - Физика конденсированного состояния

**Диссертация**

**на соискание ученой степени доктора физико-математических наук**

Научный консультант:

доктор физико-математических  
наук, профессор Махсудов Б.И.

Душанбе -2026

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Перечень сокращенных слов .....	5
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	6
Общая характеристика работы .....	8
<b>ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b> .....	22
1.1. Жидкокристаллическое состояние вещества .....	22
1.2. Классификация жидких кристаллов .....	26
1.3. Физические свойства жидких кристаллов .....	30
1.4. Электрооптические эффекты в нематических жидких кристаллах ...	35
1.5. Ориентационные структуры в каплях нематика с различными граничными условиями .....	38
1.6. Композитные жидкокристаллические материалы .....	41
1.7. Диспергированные полимером нематические жидкие кристаллы .....	46
1.8. Поляризаторы на основе полимерных материалов .....	50
1.9. Строение, конформационные свойства и межмолекулярное взаимодействие .....	55
1.9.1 Конформационный полиморфизм .....	55
1.9.2 Классификация межмолекулярных взаимодействий .....	57
1.10. Постановка задачи диссертационной работы .....	67
Выводы к главе 1 .....	68
<b>ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА</b> .....	70
2.1. Выбор материалов и их характеристики .....	70
2.1.1. Полимеры .....	70
2.1.2. Пластификатор .....	73
2.1.3. Жидкие кристаллы .....	73
2.2. Методика приготовления ДПЖК пленок .....	75
2.2.1 ПАВ СТАВ .....	78

2.3 Методика эксперимента по исследованию оптического отклика ДПЖК пленки в поле механических сил .....	79
2.4 Методика исследования оптических текстур капель нематических жидких кристаллов и их трансформаций под действием электрического поля .....	81
2.5 Методика исследования динамики оптического отклика диспергированных полимером жидкокристаллических пленок при управлении постоянным электрическим током .....	83
2.6 Метод поляризационной микроскопии для исследования ДПЖК композитов .....	84
2.7 Методы исследования конформационного полиморфизма и межмолекулярного взаимодействия .....	86
2.7.1 Экспериментальные методы .....	86
2.7.2 Теоретические методы .....	88
2.8 Элементы теории колебательных спектров .....	89
2.9 Фрагментарный метод расчета ИК спектров .....	93
Выводы к главе 2 .....	96
<b>ГЛАВА 3 ФОРМИРОВАНИЕ БИПОЛЯРНЫХ КАПЕЛЬ НЕМАТИКА В ПОЛЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СИЛ .....</b>	<b>98</b>
3.1. Возможные протекания процесса переориентации директора во внешнем поле .....	98
3.2 Конфигурации директора в нематических каплях с однородным сцеплением на наклонной поверхности .....	103
3.3 Трансформация ориентационных структур под действием электрического поля .....	114
3.4 Модификация электрооптических свойств жидкокристаллических устройств в инверсном режиме .....	117
3.5 Поверхностные и оптические свойства диспергированных полимером жидкокристаллических систем .....	130
3.6 Измерения контактного угла и расчет свободной поверхностной энергии .....	145

Выводы к третьей главе 3 .....	154
<b>ГЛАВА 4 ПОЛЯРИЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРГИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОМ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ...</b>	<b>159</b>
4.1 Поляризация света полимерной пленкой с эллипсоидальными каплями нематика .....	159
4.1.1 Оптическая модель описания коэффициентов светопропускания КПЖК слоя и поляризации излучения .....	161
4.1.2 Сравнения экспериментальных результатов и их анализ .....	172
4.2 Поляризующие свойства вытянутой пленки диспергированного полимером жидкого кристалла с примесью сурфактанта .....	181
4.3 Концентрационная зависимость анизотропии светопропускания ДПЖК пленок .....	189
4.3.1 Зависимость структуры ДПЖК композита от способов и технологии его получения .....	194
4.3.2 Электрооптические характеристики ДПЖК композитов с планарными ориентациями молекул .....	198
4.3.3 Эффект светорассеяния полимер-диспергированных ЖК .....	209
4.4 Роль катионного сурфактанта в жидкокристаллическом управляющем устройстве .....	214
4.5 Механизмы пороговой переориентации молекул в планарно ориентированных нематических жидких кристаллах .....	222
4.6 Влияние концентрации ПАВ на изменения плоскости поляризации света при прохождении через ЖК-среду .....	227
Выводы к главе 4 .....	238
<b>ГЛАВА V. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНО-ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК .....</b>	<b>242</b>
5.1 Конформационная подвижность 4-алкил - 4' -цианобифенилов .....	244
5.2. Нематик 4-пентил - 4' - цианобифенил (5CB).....	249
5.3. Нематические 4-гептил-4 - цианобифенил (7CB).....	262

5.4. Конформационные переходы в капсулированных полимером жидкокристаллических пленках.....	280
Выводы к главе 5 .....	286
<b>Основные результаты и выводы.....</b>	<b>288</b>
<b>Публикации по теме диссертации .....</b>	<b>292</b>
<b>Список использованной литературы .....</b>	<b>309</b>

## Перечень сокращенных слов

ПВС	поливиниловый спирт
ПВБ	поливинилбутираль
НЖК	нематический жидкий кристалл
5СВ	4-пентил-4'-цианобифенил
7СВ	4-гептил-4'-цианобифенил
МББА	метоксибензилиден бутиланилин
СТАБ	цетилтриметиламмоний бромид
ДПЖК	диспергированные полимером жидкие кристаллы
ПОМ	поляризационная оптическая микроскопия
ЖК	жидкий кристалл
ПВА	поливинил ацетат
ТАЦ	триацетат целлюлозы
УФ	ультрафиолетовая
ИК	Инфракрасная спектроскопия
ПС	поляризующая способность
ПАВ	поверхностно-активные вещества
АСМ	атомно-силовой микроскоп
ПЭМ	протонная электронная микроскопия
nСВ –	алкилцианобифенилы
Кр	кристаллизация
ИзЖ	изотропная жидкость
SIPS	solvent induced phase separation
ITO	покрытия оксида индия-олова

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Бурное развитие нанотехнологии способствует усилению актуального исследования различных поверхностных явлений на границе раздела двух сред. Такие эффекты особенно четко проявляются, когда одна из таких сред жидкокристаллическая. Это свойства, дающее возможность создавать требуемую ориентационную структуру жидкокристаллического (ЖК) слоя посредством формирования соответствующих граничных условий, служит основой для функционирования всех ЖК устройств.

ЖК-композиты представляют собой полимерную матрицу, в объеме которой диспергированы капсулы нематических жидких кристаллов (НЖК). Они привлекательны тем, что сочетают в себе полезные свойства полимеров (механическая прочность, стабильность, гибкость, невысокая стоимость) с уникальными физическими свойствами жидких кристаллов (анизотропия оптических и диэлектрических свойств). Такие композитные материалы позволяют использовать относительно простую, одноэтапную технологию оптической записи, долговременно хранить поляризационное состояние, что обеспечивает высокую поляризационную селективность записанных поляризационных решеток.

Типичным примером таких композитов является переориентация слоя нематического жидкого кристалла (НЖК), диспергированного в полимерной пленке, типа поливинилового спирта (ПВС) и поливинилбутираль (ПВБ). При этом ориентирующее воздействие пленки должно быть различным (планарным или гомеотропным). Вариация температуры или толщины полимерной пленки изменяет баланса ориентирующего действия и инициирует переориентацию слоя ЖК.

Макроскопические и оптические свойства ДПЖК пленок зависят от ориентационной структуры в каплях ЖК, изменяя которую можно контролировать и оптические характеристики всей пленки.

Первые микроскопические наблюдения капельных ЖК дисперсий были проведены еще в XIX веке основоположником науки о жидких кристаллах О. Леманом [Lehmann O., Ztschr. Phys. Chem., 5, 427 (1890)]. Диспергируя нематический ЖК в канадском бальзаме и других вязких матрицах, он выявил два различных типа упорядочения оптической оси - биполярное и радиальное. В последующих работах других авторов было установлено, что ориентационное упорядочение ЖК в каплях зависит от несколько факторов: соотношения констант упругости ЖК, величины и формы капель, размер капель, внешних воздействий и граничных условий.

В последнее время проведен ряд оригинальных исследований, нацеленных на разработку и изучения ЖК структур с управляемым поверхностным сцеплением. Предложен и реализован эффект переориентации капель ЖК, обусловленный модификацией граничных условий за счет формирования наноразмерного слоя сурфактанта под действием внешнего поля. Однако до сих пор существует научная проблема создания композитных пленок ДПЖК с оптимальными структурными и механическими свойствами. Это ситуация во многом определяет научную значимость результатов представляемого исследования, поскольку ко времени его завершения предполагается получить комплекс экспериментальных и теоретических данных, подробно описывающих физические механизмы протекающих эффектов.

### ***Степень изученности научной проблемы, теоретическая и методологическая основы исследований***

Основу диссертации составляют качественные, аналитические и численные методы, адаптированные к построению конкретных теоретико-экспериментальных моделей. Это построение фазовых и конфигурационных преобразований молекулярных строений нематического жидкого кристалла 5СВ в полимерной матрице (ПВС и ПВБ), а также вариация свободной энергии и коэффициенты Франка в континуальной теории упругости жидкого

кристалла. Перечисленные методы были использованы для получения результатов, они апробированы на экспериментальных данных.

***Связь исследования с программами (проектами), научной тематикой.***

Работа выполнена в рамках проекта «Исследование структуры, механические и оптические свойства новых оптоэлектронных элементов на основе полимерно-жидкокристаллических композитов» на 2021-2025 гг., за № гос. регистрации 0121ТJ1107 от 10.03.2021 г. и финансируемой из госбюджета Республики Таджикистана.

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Цель работы и задачи исследования.**

**Целью диссертационной работы** является выяснение влияния особенностей структурного и ориентационного упорядочения нематических жидких кристаллов в малых объемах с замкнутой геометрией на характеристики ослабления и рассеяния света дисперсными системами НЖК-полимер с тангенциальными граничными условиями при воздействии внешнего электрического поля и механических деформаций.

### **Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:**

1. Подобрать компоненты композитных систем (полимерную матрицу, нематический жидкий кристалл 5СВ и 7СВ, глицерин, растворитель); оптимизировать методику приготовления, состав и структуру пленочных образцов нематика, допированных поверхностно-активными веществами и подготовка оптимальных образцов для экспериментов.
2. Изучить возможности реализации эффекта структурной и физико-механические характеристики композитных пленок в зависимости от соотношений компонентов, температуры и других внешних факторов.
3. Исследовать оптические текстуры и конфигурации директора в каплях нематика прямыми физическими методами (поляризационно-оптической микроскопии, ИК-спектроскопии, дериватографии и электрооптики) и анализировать результаты измерения экспериментальных данных по вопросам

механических и электрофизических свойств композитных плёнок на основе полимера и жидкого кристалла.

4. Исследовать влияния размера, формы капель и режима растяжения на оптические свойства связующего материала.

5. Исследовать морфологические характеристики (электрофизические свойства) полимерно-жидкокристаллических пленок в температурном режиме.

6. Изучить конформационные переходы в диспергированных полимером жидкокристаллических пленках; выявить спектральные и поляризационные особенности распространения оптического излучения в пленках, содержащих в качестве структурных элементов анизотропные материалы с сильным оптическим откликом.

7. Исследовать поляризационно-оптическим методом текстурные картины полученных пленок и ориентационное упорядочение директора в объеме и на границах капель нематического жидкого кристалла и реализовать возможность использования исследуемых композитных пленок в качестве поляризатора с улучшенными оптическими характеристиками.

**Объекты исследования:** В качестве объектов исследования использовались; нематик 4-н-пентил-4'-цианобифенил (5CB) с температурой просветления  $T_c=34$  °С и показатели преломления исследуемого 5CB:  $n_{||} = n_{e,max} = 1.717$  и  $n_{\perp} = n_o = 1.531$  при температуре  $T=22$  °С и длин волн  $\lambda=0,633$  мкм; нематик 4-н-гептил-4'-цианобифенил (7CB) с температурой просветления  $T_c=42,5$ °С и показатели преломления исследуемого 7CB:  $n_{||} = n_{e,max} = 1.725$  и  $n_{\perp} = n_o = 1.534$  при температуре  $T=25$  °С и длин волн  $\lambda=0,633$  мкм. В качестве полимерной матрицы были использованы два полимера, обеспечивающие тангенциальные граничные условия для выбранных ЖК: поливинилбутираль (ПВБ) и поливиниловый спирт (ПВС).

**Предметом исследования** являются гибкоцепные линейные полимеры (поливиниловый спирт, поливинилбутираль), нематический жидкий кристалл, 4-н-пентил-4'-цианобифенил (5CB) и 4-н-гептил-4'-цианобифенил (7CB);

модифицированной глицерином в качестве пластификатора и допированной цетилтриметил аммоний бромидом (СТАВ) в качестве поверхностно-активного вещества, облегчающий процесс переориентации директора.

**Методы исследования.** Для решения проблемы использовались современные методы исследования, ИК-спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, электрофизика, оптическая поляризационная микроскопия, метод молекулярной спектроскопии для изучения оптических, электрооптических и световых характеристик ДПЖК пленок. Экспериментальные исследования проводились с использованием технологии разработки полимерно-жидкокристаллических композитов.

**Отраслям исследования** является фундаментальное направление по изготовлению и производству элементов управления света для оптоэлектроники и фотоники с целью улучшения оптических параметров и качество поляризационного излучения.

**Научная ценность и новизна.**

1. Установлено, что наличие точечных и линейных дефектов внутри капель нематика способствуют дополнительному рассеянию света. Последнее слабо проявляется в исходном состоянии, когда преобладает рассеяние света вследствие значительного градиента показателя преломления между полимерной матрицы и НЖК. В режиме насыщения данный градиент показателя преломления становится незначительным, а дополнительный вклад рассеяния на дефектах ориентационной структуры внутри капель нематика способен оказывать значительное влияние на общую картину рассеяния, и, как следствие, на коэффициент пропускания образца.
2. Выявленные в данной работе процессы переориентации молекул жидких кристаллов 5СВ и 7СВ в составе полимерных матриц ПВС и ПВБ, связаны с конкуренцией молекулярных и электростатических взаимодействий алкильных цепей и дипольных моментов на границе раздела двух сред.
3. Обнаружен и исследован конфигурационные превращения точечных дефектов в каплях нематика под действием электрического поля,

обусловленный локальным изменением концентрации НЖК в составе полимерной матрицы.

4. Выявлены новые ориентационные структуры, формирующиеся в исследуемых каплях жидкого кристалла в результате действия электрического, механического и светового полей и приведены их характерные текстурные картины.

5. Впервые доказано, что совокупные данные измерений ПОМ и ДСК указывают на то, что в процессе термической обработки (TIPS) расплавленная эмульсия жидких кристаллов в полимерной матрице заменила более неравномерное распределение ЖК, полученное методом фазового разделения. Благодаря релаксации ПВБ происходит межфазное взаимодействие, которое определяет гомеотропное сцепление капель ЖК в полимерной матрице. Это межфазное взаимодействие также приводит к упорядочению ПВБ вокруг капель ЖК.

6. Впервые обнаружено эффект уменьшения степени поляризуемости ДПЖК-поляризатора при высоких значениях относительной удлинения, что связан со слиянием мелких капель и образованием более крупных по размеру капель ЖК в полимерной матрице. Показано возможности улучшения качества работы поляризаторов на основе ДПЖК пленок с концентрацией 1:5, перечислены их преимущества и диапазон функционирования в видимой и ближней инфракрасной области по отношению к поляроидным пленкам.

**Теоретическая значимость работы** определяется тем, что достигнутый уровень понимания и описания соответствующих физических механизмов позволяют продвинуться в решении проблемы эффективности управления спектральными и поляризационными свойствами света в полимерно-жидкокристаллических структурах. Описан технологический процесс получения микрополяризатора на основе ДПЖК пленок и его спектральные свойства, оптимизированное за счет нелинейных и анизотропных материалов. Создан конкретный физический модель, способный предсказывать спектральные и поляризационные свойства различных конфигураций

нематического жидкого кристалла. Разработан оригинальный способ получения поляризатора на основе полимера и жидкого кристалла, который позволяет прогнозировать характер распространения оптического излучения в ДПЖК пленке для конкретных конфигураций с феноменологическим учетом характерных технологических погрешностей. Предложен устойчивый в мощности излучения поляризатор размером порядка микрометра, позволяющих управлять поляризацией распространяющегося оптического излучения, управляемый электрическим напряжением или механическим растяжением.

### **Практическая значимость работы:**

1. Разработана новая технология изготовления композиционного материала на основе полимерной пленки и нематические жидкие кристаллы типа 5СВ и 7СВ со значительными морфологическими характеристиками.
2. Разработан оптико-механический модель, позволяющий определять параметры пленки для достижения предельных значений степени поляризации прямопрошедшего света и коэффициента когерентного пропускания пленки в зависимости от длины волны падающего света.
3. Предложен физический механизм формирования бездефектных монодоменных структур капель нематика с наличием сурфактанта при одноосном деформировании полимерной матрицы, изменяющееся в меридианном направлении от тангенциального на экваторе к гомеотропному на полюсах.
4. Разработан механизм создания поляроидных пленок на основе ДПЖК с ионно-сурфактантной модификацией межфазного поверхностного сцепления, функционирующие в светорассеивающей моде без поглощения падающего света.
5. Констатирован факт высокой светопропускаемости композитных пленок за счет внедрения СТАВ и с частичным увеличением вязкости композита, изменением морфологии, увеличением проводимости жидкокристаллической капли и жестким сцеплением со стенками полимера.

6. Предложено устройство типа вращателей плоскости поляризации для согласования НЖК элементов с внешними оптическими схемами. Данный факт имеет ценный практический интерес для дисплейных технологий, так как можно интегрировать композит НЖК с добавкой ПАВ СТАВ, с улучшенными спектральными и динамическими характеристиками.

7. Доказано уменьшение дипольного момента молекулы НЖК 7CB с ростом угла между плоскостями бензольных колец, а также рост частоты колебаний валентной связи  $C\equiv N$  на  $5\text{ см}^{-1}$  при переходе к перпендикулярной конформации молекулы.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Технология получения новых композитных пленок на основе гибкоцепных линейных полимеров и нематических жидких кристаллов с последующим их усовершенствованием добавлением пластификаторов и сурфактантов; методика компьютерного моделирования структуры капель нематика со слабыми и жесткими сцеплениями капель на границе раздела двух несовместимых компонентов фаз.

2. Зависимость анизотропии поляризованных компонент светопропускания в электрооптическом отклике одноосно ориентированных ДПЖК пленок, а также конфигурации директора в каплях нематика с планарной границей от величины деформации пленок и концентрации сурфактанта.

3. Совокупности вкладов дисперсионных сил Лифшица–ван дер Ваальса (преимущественно); донорных (небольших) и акцепторов (незначительно) электронов на общее значение свободной поверхностной энергии для ПВБ как матрица и доказывающий факт преобладание дисперсионных сил Лондона в матрице, в то время как электростатические силы, водородные связи или диполь–дипольные взаимодействия менее активны.

4. Соответствия коэффициента удлинения вытянутых вдоль направления деформации нематической капли в форме эллипсоида с бездефектной однородно ориентированной структурой локального директора, способствующее формированию неоднородного поверхностного сцепления

молекул ЖК на границе капля–полимер, изменяющееся в меридианном направлении от тангенциального на экваторе к гомеотропному на полюсах.

5. Реализация ориентационной структуры в каплях нематика, допированных ионным ПАВ и обобщающая в себя признаки как биполярной, так и аксиальной конфигураций, открывающие возможности применения этих материалов в производстве электрооптических устройств с эффектом памяти и низким управляющим напряжением.

6. Установление порогового характера процесса трансформации ориентационных структур ДПЖК пленок при одноосной деформации с достижением значения  $\Delta\lambda/\lambda \geq 2,5$  за счет лавинообразного преобразование структур с последующим выходом на стадии насыщения.

7. Рекомендации разработанных новых композитных пленок со строгим соблюдением тонкости технологического процесса для использования в качестве поляризатора с целью модуляции интенсивности сверхмощного светового излучения.

#### **Достоверность полученных результатов.**

Достоверность результатов исследований обеспечивается применением сертифицированного оборудования и современных методов исследований: поляризационно-оптическим методом (ПОМ), молекулярной ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, электрооптическим методом и механическим способом. Эти методы, используемые мировыми научными сообществами, требуют высокой квалификации и серьезной переработки в применении к конкретной задаче, посвященной востребованным тематик: жидкие кристаллы, оптоэлектроники, фотоники, нанокompозиты. Полученные результаты убедительно согласуются с литературными данными и позволяют предсказать новые, востребованные в современных приложениях мирового уровня, физических явлений.

**Апробация работы.** Основные результаты исследований и разработки были представлены и обсуждены на конференциях:

- Международной научно-технической конференции «Поляризационная оптика-2010», посвященной 80-летию МЭИ. Москва, 2-4 ноября 2010 г.;
- XXX, LX, LXI, LXIII, LXIV Международных конференциях «Актуальные проблемы прочности», Украина, Харьков, 16-20 мая 2011 г.; 14-18 мая 2018 г., Витебск, Беларусь. 2018; (АПП-2019), посвященной 90-летию профессора М.А. Криштала. 09-13 сентября 2019 г. Россия. – Тольятти, 2019; (АПП-2020), Витебск, Беларусь, 25-29 мая 2020 г.; (АПП-2021), посвященная 70-летию Тольяттинского гос. унив-та Тольятти, 13-17 сентября 2021 г.; (АПП-2022), 4-8 апреля 2022 г., Екатеринбург, Россия, 4-8 апреля 2022 г.;
- Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела». 18-21 октября 2011 г. Минск, Белоруссия, 2011;
- Международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике, посвященной 110-летию со дня рождения заслуженного деятеля науки РФ профессора И.А. Парфиановича. Иркутск, 16-22 июля 2012 г. Иркутск 2012;
- Международной школы-семинара «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах» (ЭДС-2012). 2 - 8 августа 2012 г. Барнаул, Россия. 2012;
- Первой Всероссийской конференции по жидким кристаллам РКЖК-2012, Иваново, 17-21 сентября 2012 г. Иваново. 2012;
- 15<sup>th</sup> Electromagnetic and Light Scattering Conference, 21 – 26 June 2015. Leipzig, Germany. Leipzig, 2015;
- V Международной конференции «Актуальные проблемы молекулярной спектроскопии конденсированных сред». – Самарканд, 22-24 сентября 2016 г. Самарканд, 2016;
- International Symposium KSCMBS'16- «Khujand Symposium on Computational Materials and Biological Sciences»- Khujand, 2016;
- IX Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (ФППК-2016) памяти академика Г.В. Курдюмова. - Черногоровка, 7-11 ноября 2016 г., Черногоровка, 2016;

- XII Международной конференции «Прикладная оптика-2016» (ПО-16), Санкт-Петербург, 15-18 ноября 2016 г. С.-Пб, 2016;
- 14<sup>th</sup> International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures (Creep 2017), June 19-21, 2017; Saint Petersburg, Russia. 2017;
- VI, VII, VIII Международных конференциях «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Москва, 7-10 ноября 2017 г. – М.: ИМЕТ РАН, 2017; с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» ФНМ-2018, 1–5 октября 2018, М.: ИМЕТ РАН, 2018; Москва, (ДФМН-2019), 19–22 ноября 2019, М.: ИМЕТ РАН -2019;
- VI Международной конференции «Современные проблемы физики», посвященной 110 летию академика АН РТ С.У. Умарова и 90 летию академика АН РТ А.А. Адхамова, 28-30 июня 2018. ФТИ им. С.У. Умарова. Душанбе, 2018;
- Открытой школы-конференции стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы-2018» (УМЗНМ-2018), 1-4 октября 2018 г., Уфа, 2018; (УМЗНМ-2020) 05-09 октября 2020 г., Уфа, 2020;
- Международного симпозиума «Перспективные материалы и технологии», Брест, 27-31 мая 2019 г. – Витебск, 2019;
- VIII Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов, посвященная 150-летию открытия Д.И. Менделеевым Периодического закона химических элементов и III Международной Школы Молодых ученых «Актуальные проблемы современного материаловедения», Москва, МИСиС, 5-8 ноября 2019 г., Москва, 2019;
- VII Международной конференции «Современные проблемы физики». 9-10 октября 2020 г., ФТИ им. С. Умарова. Душанбе, 2020;
- XI и XIII Международных научных конференциях «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» 20-24

- сентября 2021 г. Иваново, Россия. 2021; 15–19 сентября 2025, г. Иваново, Россия, 2025;
- Международного симпозиума «Перспективные материалы и технологии», Минск, 23-27 августа 2021 г. Минск, 2021;
  - Симпозиума физиков Таджикистана, посвященного 85-летию академика Р. Марупова, Душанбе, 25-26 ноября 2021 г. Душанбе, 2021;
  - IX Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», посвященная к 100 летию со дня рождения академика Б.К. Вайнштейна. Москва, МИСиС, 22-26 ноября 2021 г. Москва. 2021;
  - II, III, V и VI Международных конференциях «Газоразрядная плазма и синтез наноструктур». г. Казань, 1-4 декабря 2021 г.; 1-4 декабря 2022 г.; 21-23 ноября 2024 г.; 25-27 ноября 2025 г. Казань. 2021, 2022, 2024 и 2025;
  - VIII и IX Международных конференциях «Современные проблемы физики», ФТИ им. С.У. Умарова НАНТ, Душанбе, 21-22 октября 2022 г.; и посвящ. 60-летию образования ФТИ им. С.У. Умарова НАНТ, 10-11 октября 2024 г.;
  - Международной научно-практической конференции «Современные проблемы физики и химии полимеров», посвящ. «75-летию образования ТНУ», ТНУ, 10 октября 2023 г. Душанбе, 2023;
  - Международной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной физики» 19-21 октября 2023 года, Физико-технический институт и институт материаловедения АН РУз. Ташкент, 2023;
  - XII и XIII Международной конференции по фотоники и информационной оптики. М.: НИЯУ МИФИ; 1-3 февраля 2023 года и 29-31 января 2025 г.;
  - 13th International Conference on Materials Science and Engineering, October 22-23, 2025. National University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan;
  - XVII International Russian-Chinese Symposium “Advanced Materials and Processes” 18 - 22 August 2025, Yekaterinburg, Russia;

- 11-th International Conference “Fundamental and Applied Problems of Modern Physics”, dedicated to the memory of Academician S.A. Azimov, Tashkent, October 16-18, 2025;

- Международная научная конференция "ОМССР–III 2025: Оптика, материаловедение и вычислительная техника в физике конденсированных сред" 16-18 декабря 2025 года, Узбекистан, Бухара.

**Личный вклад автора.** Автору принадлежит ключевая роль в постановке задач, проведении экспериментов, анализе и научной интерпретации экспериментальных результатов, а также в написании статей по теме исследования и представлении результатов на конференциях и симпозиумах. Образцы, на которых проводились экспериментальные исследования, изготовлена автором в лаборатории физики ХНЦ НАНТ. Подавляющая часть экспериментальных исследований выполнена автором в лаборатории физики ХНЦ. Спектроскопические исследования нематических пленок с использованием ИК Фурье спектрометра IRAffinity-1 (SHIMADZU) проводились в лаборатории молекулярной спектроскопии Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН (г. Красноярск) с участием автора и с использованием ИК-Фурье спектрометра FT IR Spectrometer BKFT-30 (Biobase) в лаборатории физики ХНЦ. Численный расчет конформационных превращений жидких кристаллов проводился автором с использованием пакета прикладных программ LEV-100, разработанной Грибовым Л.А. и Дементьевым В.А. Постановка задачи, расчеты и анализ результатов проводились автором.

#### **Соответствие паспорту научной специальности**

Основная часть диссертационной работы соответствует следующим пунктам паспорту специальности «1.3.8 - Физика конденсированного состояния», утвержденная ВАК РФ, основой которого являются:

1. Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств неорганических и органических соединений, диэлектриков, неупорядоченных неорганических и органических систем, включая

классические и квантовые жидкости, стекла различной природы и дисперсные системы в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления.

2. Оптические методы передачи и обработки информации, физические основы квантовых вычислений. Излучение и поглощение света изолированными и взаимодействующими атомами и молекулами. Динамические процессы при взаимодействии света с веществом, процессы выделения энергии веществом при световом воздействии. Световое управление движением и квантовым состоянием атомов

3. Разработка моделей построения фазовых диаграмм состояния и прогнозирование изменения физических свойств конденсированных веществ в зависимости от внешних условий их нахождения.

**Публикации.** Материалы диссертационной работы опубликованы в 101 научных изданиях, в том числе - 30 статей в реферируемых журналах ВАК РФ, РФ, из них 10 в научных изданиях из списка SCOPUS/Web of Science, 71 тезисов докладов в Материалах международных конференциях и симпозиумах, 11 в республиканских научных конференциях, а также 1 патент на изобретения.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 344 страницах и иллюстрируется 88 рисунками и 16 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 379 наименований.

**Ключевые слова:** полимер, жидкий кристалл, межфазная граница, ИК-спектры поглощения, капель, конфигурация, деформация, ориентация, диэлектрическая проницаемость, температура, текстура, поляризационный микроскоп.

# ГЛАВА I ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1 Жидкокристаллическое состояние вещества

Впервые жидкокристаллическое состояние 4-*n*-алкил-4'-цианобифенилов (*n*CB), было обнаружено в 1973 г. [1]. В 1976 г. были опубликованы исследования термодинамики фазового перехода нематик (НЖК) → изотропная жидкость (ИзЖ) для гомологов серий 4-*n*-алкил-4'-цианобифенила (*n*CB) и 4-*n*-алкил-4'-оксицианобифенила (*n*OCB) [2]. Начиная с  $n \geq 3$ , *n*CB способны к образованию жидкокристаллических фаз при температурах, близких к комнатным. Низшие члены ряда 3CB и 4CB имеют монотропные мезофазы, то есть термодинамически нестабильные фазы, которые могут быть получены только охлаждением изотропной жидкости. Нагревание же кристаллического образца приводит к фазовому переходу: твердый кристалл (К) → изотропная жидкость (ИзЖ). Более высокие члены ряда образуют энантиотропные жидкокристаллические фазы.

Характерной особенностью мезогенных органических соединений является проявление твердофазного полиморфизма. В работах [3-6] высказано утверждение, что наличие нескольких кристаллических модификаций является необходимым условием реализации ЖК фазы. Этот вывод был сделан на основе исследования изменений в спектрах комбинационного рассеяния (СКР) при переходе из кристаллического состояния в мезофазу и обратно для широкого круга жидких кристаллов классов цианобифенилов и азометинов.

В [4, 5] было показано, что совокупность ближних порядков взаимного расположения молекул, наблюдаемых для мезофазы, является комбинацией парциальных ближних порядков, реализуемых в кристаллической структуре. Этот экспериментальный факт подтверждает существование глубокой внутренней связи структур мезофаз и кристаллических фаз ЖК соединений.

Открытие жидкокристаллического состояния некоторых веществ, впервые обнаруженного австрийским ботаником Рейнитцером в 1887 г. и детально исследованного немецким кристаллографом Отто Леманом [7, 8], дополнил навечно установленное в нашей памяти представления о трех

основных фазовых состояниях вещества. Оказалось, что существуют органические вещества, для которого свойственна состояние как жидкости (текучесть, вязкость, слияние капель при контакте), так и твердого тела (оптическая и диэлектрическая анизотропия, двойное лучепреломления, дальний порядок). Такие органические вещества или их смеси получили название жидких кристаллов (ЖК). Аналогичными определениями таких веществ являются мезофаза (от греческого мезос – промежуточный) или мезоморфная фаза [9], а также часто используемые анизотропная жидкость. Формирование мезоморфной фазы происходит двумя способами: а) при взаимодействии вещества с растворителями, в результате которого образуются лиотропные ЖК, б) при нагреве вещества, сопровождаемое появлением термотропных ЖК.

В первом случае образуются вещества, имеющую жидкокристаллическую фазу в конкретном диапазоне температур, а во втором случае – в определенном интервале концентраций растворов одного из компонентов. Характерной особенностью термотропных жидкокристаллических веществ заключается в том, что молекулы имеют геометрически анизотропную форму, например, стержнеобразную (рис. 1.1.1) или дискообразную (рис. 1.1.2).

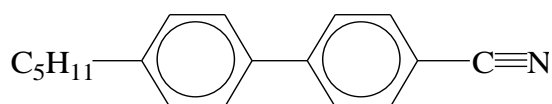


Рис. 1.1.1 Стержнеобразная молекула жидкого кристалла

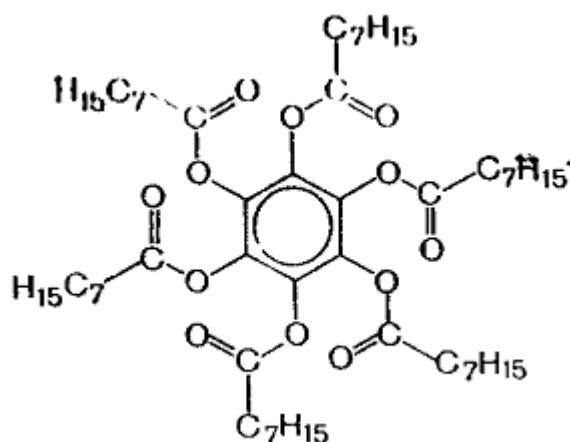


Рис 1.1.2 Дiskoобразная молекула жидкого кристалла

По признаку общей симметрии и на основе современной классификации термотропных жидких кристаллов [10-15] жидкие кристаллы делятся на нематические (от греческого *νημα* - нить) и смектические (от греческого *σμημα* - мыло). Нематические жидкие кристаллы (НЖК) подразделяются в свою очередь на *ахиральные* (собственно нематики) и *хиральные* (холестерики). В НЖК центры тяжести молекул распределены хаотично, тем не менее, длинные оси молекул ориентированы преимущественно в одном направлении, характеризуемые вектором  $\vec{n}$ , называемом «директором». НЖК ведут себя как оптически одноосные системы с оптической осью, параллельной директору  $\vec{n}$ .

### Нематики

На рис.1.1.3 схематически показано структурное упорядочения молекул в ахиральном нематике. Центры масс стержнеобразных молекул нематика расположены в пространстве хаотично, то есть дальний трансляционный порядок структуры отсутствует.

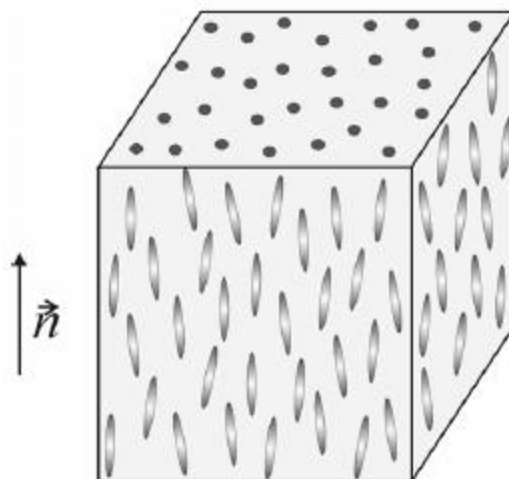
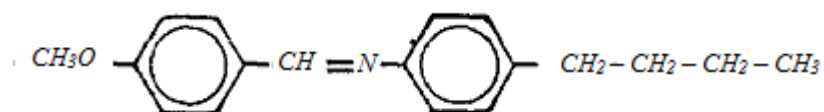


Рис. 1.1.3 Структура нематической мезофазы

Однако имеется дальний ориентационный порядок, поскольку длинные оси молекул ориентированы преимущественно в одном направлении, характеризуемом единичным вектором  $\mathbf{n}$  (*директором*). Следствием такого упорядочения молекул является анизотропия макроскопических свойств

нематика. В частности, нематик является оптически одноосной средой с оптической осью, направленной вдоль  $\mathbf{n}$ . Состояния директоров  $\mathbf{n}$  и  $-\mathbf{n}$  у нематической фазы равнозначны.

Типичными нематиками, на которых выполнено большинство теоретических и экспериментальных исследований и настоящая диссертация тоже посвящена ими, являются *n*-азоксианизол (*n*-АА) и метоксибензилиден-*n*-бутиланилин (МББА). Последнее – это соединение, имеющее химическую формулу



является нематиком при комнатной температуре, с температурой плавлением  $T_{\text{пл}}=21^\circ\text{C}$  и температурой просветления  $T_{\text{пр}}=47^\circ\text{C}$ , что делает его очень удобным для исследований.

Жидкокристаллическое состояние свойственно многим органическим соединениям, молекулы которых анизометричны, что определяет наличие порядка в их расположении. Различают две группы ЖК: термотропные и лиотропные.

Термотропные ЖК существуют в некотором температурном интервале. Фазовые переходы в этих веществах происходят при изменении температуры. Твердый кристалл (К) переходит в жидкокристаллическую фазу при температуре плавления  $T_{\text{пл}}$ . Дальнейшее нагревание приводит к переходу в изотропную жидкость (ИзЖ) при температуре просветления  $T_{\text{пр}}$ . Типичная схема фазовых переходов имеет вид:



В прикладной оптике используются преимущественно термотропные ЖК, причем практический интерес представляют два типа. Они имеют или

удлиненную форму и называются каламитиками, или дискотическую и называются дискотиками (рис. 1.1.4).

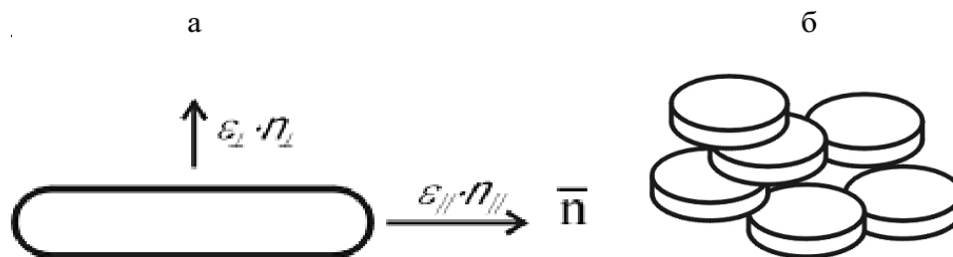


Рис. 1.1.4. Схематическое изображение палочкообразных молекул ЖК или каламитиков (а) и дискотиков (б):  $n$ – преимущественное направление длинных осей молекул,  $\epsilon$ – диэлектрическая проницаемость,  $n$ – показатель преломления ЖК [16, 17].

В каламитах при вращении молекул вокруг длинной оси образуется цилиндр с достаточно большим отношением высоты к диаметру.

Лиотропные ЖК образуют мезофазу только в растворе при определенных значениях концентрации, температуры и давления. Обычно они состоят из поверхностно активных веществ (амфифильных молекул). Лиотропные жидкие кристаллы или мезофазы образуются при растворении поверхностно активных веществ (ПАВ) в воде или некоторых других растворителях [18].

## 1.2. Классификация жидких кристаллов

Классификация ЖК была предложена О. Леманом, затем расширена М. Г. Фриделем [19-21]. По этой классификации выделяют три типа жидких кристаллов – нематические, холестерические и смектические. ЖК, входящие в каждую из групп, различаются физическими, прежде всего оптическими свойствами. Это различие следует из их структуры.

Нематический жидкий кристалл (НЖК) имеет высокую степень дальнего ориентационного порядка, однако не имеет дальнего трансляционного порядка. Таким образом, в отличие от изотропной жидкости, его молекулы

длинными осями спонтанно ориентированы приблизительно параллельно друг другу.

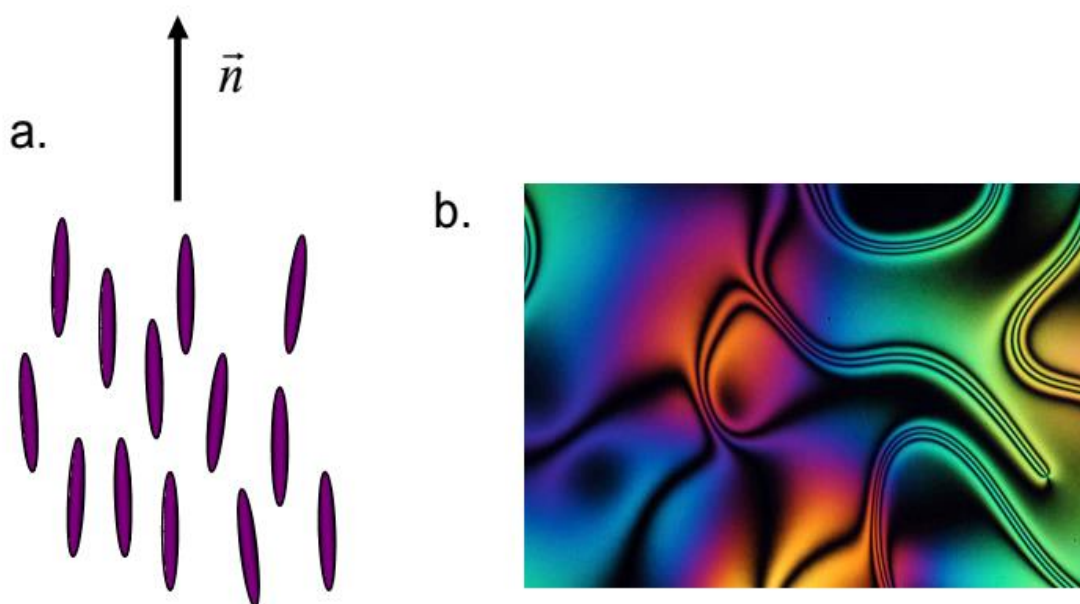


Рис. 1.2.1 а) Схема молекулярного порядка в нематической фазах, б) шлирен текстура нематик [22]

Направление преимущественной ориентации в среде обычно меняется от точки к точке, но если ориентация в образце однородна, то он оптически одноосен и обладает сильным, положительным двулучепреломлением. Текучесть мезофазы обусловлена легкостью, с которой одни молекулы скользят относительно других, сохраняя параллельную ориентацию. Молекулы могут свободно вращаться вокруг своих длинных осей (директор), а оси симметрии совпадают с предпочтительной осью структуры. Хотя молекулы направленно коррелированы, они позиционно случайны или центры тяжести случайным образом распределены, как обычная жидкость [15, 19, 23].

Сравнительно недавно в работе [24] по рассеянию рентгеновских лучей было обнаружено, что некоторые нематики состоят из кластеров, содержащих около  $10^2$  молекул, так называемых циботаксических групп, причем группы упакованы в слои. В обычных нематиках циботаксические группы, если они там существуют, настолько малы, что не могут быть зарегистрированы методами рассеяния рентгеновских лучей.

Каждый тип ЖК образует свои характерные текстуры, если не приняты специальные меры к созданию определенным образом ориентированных препаратов. Для нематиков это прежде всего шликерная текстура [15-22] (рис. 1.2.1, б). Такой вид она имеет в поляризационном свете. Темные полосы движутся при вращении препаратов и указывают участки, где директор совпадает с направлением поляризатора и анализатора. Вследствие этого, в некоторых участках директор ориентирован произвольно, но однородно. Места же, где сходятся черные полосы, являются линейными дефектами, расположенными перпендикулярно плоскости препарата.

Холестерическая мезофаза также является нематическим типом жидкого кристалла, с тем различием, что она состоит из оптически активных молекул. Как следствие этого, структура имеет винтовую ось симметрии, расположенную нормально к направлению предпочтительной ориентации молекул (рис.1.2.2).

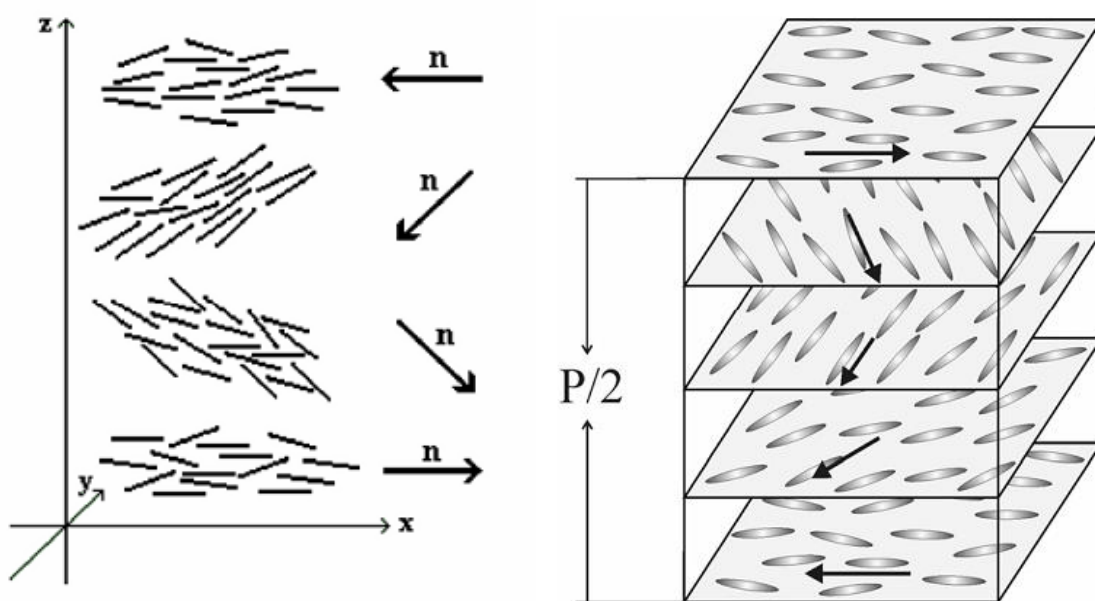


Рис. 1.2.2. Схематическое изображение холестерической жидкокристаллической фазы (левая) и ее спиральная структура (правая)

Молекулы, не обладающие оптической активностью, или рацемические смеси, образуют пространственную спираль с бесконечно большим шагом, что соответствует истинному нематику. Термодинамически холестерик весьма

сходен с нематиком, поскольку энергия закручивания составляет лишь малую часть ( $\sim 10^{-5}$ ) общей энергии, связанной с параллельной упаковкой молекул [25].

Хорошей иллюстрацией этого сходства является тот факт, что при добавлении небольшого количества холестерина [26, 27] или даже немезоморфного оптически активного вещества [28, 29] в нематик смесь приобретает винтовую конфигурацию.

Спиральная упаковка молекул в этой мезофазе – причина ее уникальных оптических свойств, а именно селективного отражения циркулярно поляризованного света и оптической активности, в тысячи раз превышающей величину, известную для обычных оптически активных веществ [8].

Смектические ЖК (“смегма” – по-гречески “мыло”) по структуре более близки к твердой фазе, и в них наблюдается дополнительно к ориентационной упаковке слоистая упаковка (рис. 1.2.3). Характерным примером смектического ЖК является оболочка мыльного пузыря. В нем внешняя и внутренняя поверхности пузырьков, между которыми находится вода, представляют собой смектические слои. Взаимное притяжение молекул мыла в поверхностных слоях создает необходимое для устойчивости пузыря поверхностное сцепление.

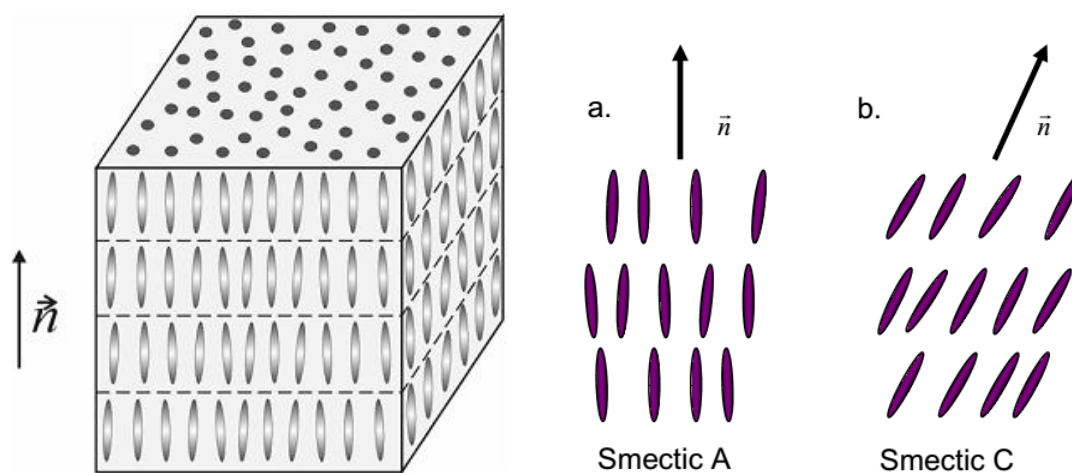


Рис. 1.2.3. Структура смектической фазы (а) и расположение молекул в двух разновидностях (б)

Возможны различные типы упаковок молекул в слоях смектического ЖК, т. е. полиморфизм смектиков [27, 31]. В смектике А длинные оси молекул ориентируются перпендикулярно смектическим слоям. Смектик А, так же, как и нематики, оптически одноосен, и директор ( $n$ ) совпадает с оптической осью. Оптическая индикатриса у смектика А подобна индикатрисе нематика [29-31].

### 1.3. Физические свойства жидких кристаллов

Химическая структура и степень упорядоченности молекул во многом определяют физические свойства жидких кристаллов: оптические, электрические, вязкоупругие, и др. В данном разделе рассматриваются такие физические свойства ЖК, как оптические, электрические, упругие и вязкость жидких кристаллов, поскольку они являются основополагающими для проведения исследований по изучению динамических откликов жидких кристаллов [16, 17].

**Оптические свойства.** Жидкие кристаллы, благодаря своей анизотропии, являются оптически двулучепреломляющей [32-36]. Двулучепреломление - явления, при которых скорость света, проходящего через одну поляризацию среды, будет отличаться от того, когда он проходит через ту же среду, но с другой поляризацией. Индекс преломления  $n$  - это соотношение между скоростью света в вакууме и скоростью света через среду:

$$n = \frac{c}{v} \quad (1.3.1)$$

Поэтому, когда свет проходит через жидкокристаллическую среду, показатель преломления света, поляризованного параллельно директору, обозначается как  $n_e$  и называется необыкновенным показателем преломления. Обыкновенный показатель преломления  $n_o$  является результатом света, поляризованного перпендикулярно директору жидкого кристалла (рис. 1.3.1). Двойное лучепреломление материала - это разница между двумя показателями преломления [34, 38-40]:

$$\Delta n = n_e - n_o \quad (1.3.2)$$

Когда две поляризованные света с двумя разными скоростями, проходят через жидкокристаллический материал, будет разность фаз в двух световых волнах, также известная как замедление фазы [34]:

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n d \quad (1.3.3)$$

Замедление фазы будет более выраженным в материалах, которые имеют большое двойное лучепреломление или если материал имеет большую толщину  $d$ .

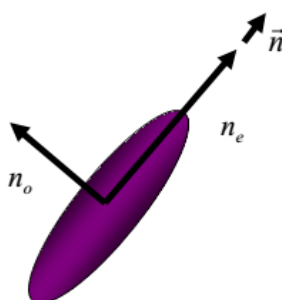


Рис. 1.3.1 Схематическое изображение молекулы жидкого кристалла и ее показателей преломления.

В жидких кристаллах двулучепреломление зависит от температуры [32, 34]. Когда жидкий кристалл нагревается, двулучепреломление неуклонно уменьшается, пока не будет достигнута изотропная фаза. После этого присутствует только показатель преломления изотропной жидкости (рис. 1.3.2).

Оптическим событием, которое часто происходит с жидкими кристаллами, является рассеяние света. Рассеяние света происходит двумя способами: отражение от шероховатой поверхности, где направления света отражаются назад случайно, и из неоднородностей в материале [33, 34].

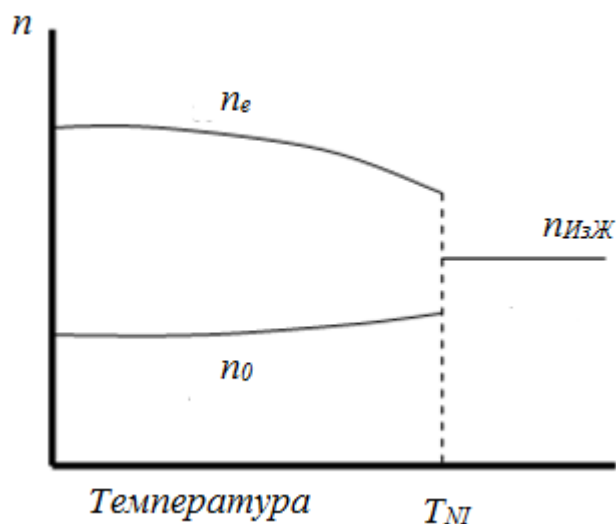


Рис. 1.3.2 График показателя преломления для типичного нематического жидкого кристалла от температуры

В случае анизотропных жидких кристаллов рассеяние света является обычным явлением, когда материал находится в положении, где директор изменяется по всему объему [34-37]. Когда свет распространяется через жидкий кристалл, свет заставляет молекулы жидкого кристалла выбривать на оптической частоте и отражать свет обратно, но под случайным углом. Следовательно, этот эффект вызывает мутность жидкого кристалла. Выражение интенсивности рассеянного света  $I$  можно описать с помощью [16]:

$$I = I_0 \frac{F(\theta, \varphi)}{k^2 r^2} \quad (1.3.4)$$

Интенсивность падающего света, функция направления света в полярных и азимутальных углах, волновое число и расстояние между исходной точкой и точкой наблюдения обозначаются как  $I_0$ ,  $F(\theta, \varphi)$ , ( $k$  и  $r$ ) соответственно. Происхождение рассеяния зависит от таких факторов, как форма и размер неоднородностей, разница между показателями преломления компонентов, присутствующих в композиционном материале (т.е. жидкий кристалл и полимер) и толщина образцов (плёнок) связующего материала [40].

**Электрические свойства.** Жидкий кристалл также обладает диэлектрической анизотропией:  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ , где  $\varepsilon_{\parallel}$  - диэлектрическая проницаемость вдоль направления директора, а  $\varepsilon_{\perp}$  - перпендикулярно директору. Диэлектрическая анизотропия дает возможность управлять ориентацией жидкого кристалла с помощью приложенного внешнего электрического поля. При  $\Delta\varepsilon > 0$  директор ориентируется вдоль поля  $\vec{E}$ , а в случае, когда  $\Delta\varepsilon < 0$  - ориентация директора оказывается перпендикулярна электрическому полю, что определяется минимумом свободной энергии объёма ЖК [14, 24, 49].

Значение и знак  $\Delta\varepsilon$  характеризуют поведение молекул ЖК в электрическом поле и зависят от структуры молекул, температуры и частоты электрического поля [16, 41]. Отрицательное значение  $\Delta\varepsilon$  обусловлено наличием в молекулах ЖК дипольных моментов, направленных под большим углом к длинным осям молекул [14, 50, 51], а положительная – наличием дипольных моментов, направленных почти по оси наибольшей поляризуемости молекул. Величины  $\varepsilon_{\parallel}$  и  $\varepsilon_{\perp}$  измеряют емкостным методом с точностью не ниже 2% в диапазоне частот электрического поля от 1 кГц до 1,5 МГц. Диэлектрическую анизотропию можно определять по пороговому напряжению эффекта Фредерикса в однородном поле [14, 46, 52]. В указанном интервале частот  $\varepsilon_{\parallel}$  и  $\varepsilon_{\perp}$  испытывают дисперсию, причем дисперсия  $\varepsilon_{\parallel}$  происходит при более высоких частотах. Детальное рассмотрение молекулярных механизмов, ответственных за дисперсиями  $\varepsilon_{\parallel}$  и  $\varepsilon_{\perp}$  в ЖК, приведено в работах [42-48]. В изучении оптических и диэлектрических свойств целого ряда современных композиций ЖК различных классов большая заслуга принадлежит коллективу физиков под руководством Е.И. Рюмцевым [16, 44-46].

**Упругие свойства.** Упругие свойства ЖК определяют их поведение во внешних областях. От них зависят такие характеристики, как интенсивность

управления, крутизна кривой контраста, время отклика и другие характеристики [16, 17].

Основная разница между деформации ЖК и твердых тел заключается в том, что в отличие от твердого тела, у ЖК изменение расстояния между молекулами (неоднородное растяжение или сжатие) не меняет упругую энергию. Деформации сжатия-растяжения очень малы, а деформации сдвига приводит к течению. Поэтому в ЖК наиболее ярко проявляются деформации изгиба поля директора. После снятия внешнего воздействия директор возвращается к исходному равновесному положению под действием упругих сил [15, 49, 50]. Другой особенностью ЖК является их упругость, связанная с локальным изменением ориентации директора. Различают три основных типа деформации в ЖК (рис. 1.3.3).

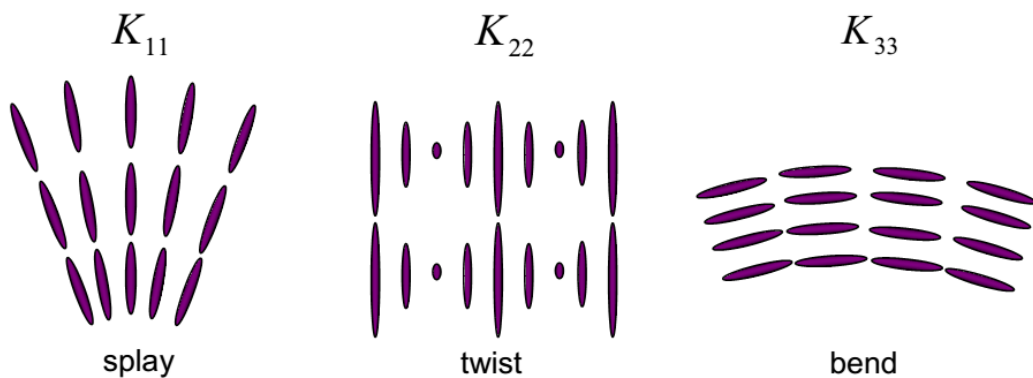


Рис. 1.3.3 Основные виды деформация в ЖК:

Splay - деформация или S-эффект (поперечный изгиб), Twist – деформация или T – эффект (кручение), Bend – деформация или B-эффект (продольный изгиб) [15, 51]. Тогда плотность свободного энергии ЖК можно записать в виде

$$F = F_0 + F_d \quad (1.3.5)$$

где  $F_0$ - плотность свободной энергии недеформированного слоя ЖК;  $F_d$  - плотность свободной энергии, связанной с изгибными деформациями.

Последняя определяется структурой жидкого кристалла. Для нематика она имеет следующий вид:

$$F = \frac{1}{2} [K_{11}(\operatorname{div} n)^2 + K_{22}(\bar{n} \operatorname{rot} n)^2 + K_{33}(n \times \operatorname{rot} n)^2] \quad (1.3.6)$$

где  $K_{11}$ ,  $K_{22}$ ,  $K_{33}$ - коэффициенты упругости для деформации поперечного, продольного изгибов и кручения в любой точке.

Обычно при изучении взаимодействия ЖК с поверхностью рассматриваются случаи, когда упругая деформация директора либо плоская, либо радиально-симметричная, и упругой энергией кручения можно пренебречь. При решении простых задач используется одноконстантное приближение:  $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$ . Тогда уравнение (1.3.6) существенно упрощается:

$$F_d = \frac{1}{2} K [(\operatorname{div} n)^2 + (\operatorname{rot} n)^2] \quad (1.3.7)$$

Типичное значение модулей  $K_{11}$ ,  $K_{33} = -1 \cdot 10^6$  дин. Уменьшение модулей упругости НЖК приводит к повышению чувствительности слоя НЖК к внешним воздействиям. Именно этим сильным изменением направления локального поля директора при слабом внешнем воздействии, сопровождаемым сильным изменением оптических свойств НЖК слоя, объясняется основная причина эффективного применения ЖК композитов в оптических эффектах [52, 53].

#### **1.4. Электрооптические эффекты в нематических жидких кристаллах**

Первые исследования влияния электрического поля на поглощение света и двулучепреломление НЖК были выполнены еще в 1918 г., а в работах 20-х – 30-х годов основное внимание уделялось механизму ориентации НЖК электрическим полем и интерпретации этого явления на основе потерявшей ныне актуальность теории «дипольных роев» [14, 30]. В то время оптические прозрачные электроды еще не были изобретены, что резко затрудняло электрооптический эксперимент с тонкими слоями НЖК. Наиболее достоверные опыты были выполнены Фредериксом К.В. и Цветковым В.Н. с использованием поляризованного света и проволочных электродных сеток

[19, 37]. К сожалению, в работах 60-х -70-х годов названные работы мало цитируются, хотя в них предвосхищены многие из тех идей, который легли в основу современной теории и применения электрооптических эффектов. Так, в работах Фредерикса К.В. и Цветкова В.Н. [14, 62, 63], описано интенсивное движение НЖК *n*-азоксианизола в полях низкой частоты, сопровождаемое сильным рассеянием света, т.е. по сути дела «эффект динамического рассеяния», заново открыт 1968 г. Далее, в работе [56] показано наличие критической частоты поля, выше которой движение НЖК исчезает. Там же отмечается роль пространственного заряда и ориентационного действия потока жидкости в механизме аномальной ориентировки НЖК с отрицательной диэлектрической анизотропией. И наконец, В.Н. Цветковым впервые сформулирован важный критерий электрогидродинамической неустойчивости НЖК, а именно  $\Delta\epsilon < 0$ , что показано экспериментально путем варьирования величины и знака  $\Delta\epsilon$  за счет добавки метоксикоричной кислоты к *n*-азоксианизолу [54-56].

Основой практически всех экспериментальных исследований электрооптики жидких кристаллов (нематических, холестерических, смектических) служит тонкослойная ячейка (толщина  $d=5-100$  мкм) с двумя прозрачными электродами. Между электродами имеется капиллярный зазор, фиксированный диэлектрическими прокладками. К электродам можно приложить постоянное, синусоидальное или импульсное напряжение. Свет проходит сквозь «сэндвич» вдоль оси  $z$  перпендикулярно электродам. Для исследования деформаций НЖК электрическим полем применяется поляризованный свет, в ряде случаев монохроматический. В зависимости от знака диэлектрической анизотропии ( $\Delta\epsilon$ ) и исходной ориентации молекул НЖК можно наблюдать три разновидности деформаций [56].

Тип деформации ЖК в электрическом поле определяется граничными условиями, т. е. ориентацией молекул ЖК на поверхностях электродов, и знаком анизотропии  $\Delta\epsilon$  [56, 57]. В настоящее время современное состояние

технологии позволяет получать практически любую ориентацию молекул ЖК на подложках.

Анизотропия электрических и оптических свойств обуславливает многообразие оптических эффектов в жидких кристаллах. Один из наиболее важных эффектов, связанный с искажением упорядочения в ЖК под действием приложенного к нему магнитного или электрического поля, носит название перехода Фредерикса [14, 62]. Он представляет собой деформацию однородной структуры слоя жидкого кристалла под действием приложенных к нему силовых полей [15, 55, 62]. Под понятием «деформации» жидких кристаллов понимают изменение положения директора в пространстве, и выделяют следующие его виды [55-62].

**S – эффект** наблюдается для молекул ЖК, расположенных параллельно поверхности подложки, с положительной диэлектрической анизотропией  $\Delta\epsilon > 0$ . При приложении электрического поля слой ЖК испытывает так называемую поперечную деформацию и двулучепреломление слоя ЖК изменяется, в результате проходящий через ячейку свет испытывает фазовую или поляризационную модуляцию [47, 52, 54].

**V – эффект** аналогичен S – эффекту, но наблюдается для молекул ЖК, расположенных гомеотропно, то есть перпендикулярно поверхности подложки, с отрицательной диэлектрической анизотропией ( $\Delta\epsilon < 0$ ). При приложении поля ориентированные молекулы стремятся располагаться планарно [56, 62].

**T – эффект** наблюдается в ячейках с положительной диэлектрической анизотропией, когда ориентация ЖК–молекул на верхней и нижней подложках не совпадают, составляя, как правило, угол  $90^\circ$ . Тогда при распространении поляризованного света через закрученный ЖК плоскость поляризации тоже поворачивается на угол  $90^\circ$ . Поэтому ЖК-ячейка, помещенная между скрещенными поляризаторами, будет пропускать свет, а между параллельными – будет его гасить. При приложении электрического

поля закручивание структуры исчезает, поэтому ЖК-ячейка в скрещенных поляризаторах будет гасить, а в параллельных пропускать свет [55, 62, 63].

Переход Фредерикса имеет пороговый характер, т.е. происходит в полях выше некоторого критического значения и представляет собой деформацию однородной структуры слоя жидкого кристалла под действием приложенных к нему силовых полей. Этот переход характеризуется конкуренцией поверхностных сил, ориентирующих жидкий кристалл на границе слоя, сил ориентационной упругости и внешних силовых полей [55, 56, 62], например, электрических.

Электрооптические эффекты в ЖК, которые связаны с изменением оптических свойств однородных ЖК под действием управляющего электрического поля достаточно подробно изложены в работах [56, 57, 60, 62]. В результате созданы высококачественные дисплеи на основе однородных ЖК-слоев и другие электроуправляемые ЖК устройства [15, 60-67].

### **1.5. Ориентационные структуры в каплях нематика с разными граничными условиями**

Ориентационными эффектами в ЖК называют управляемую электрическим (или магнитным) переориентацию, обусловленную диэлектрической  $\Delta\epsilon$  (или диамагнитной  $\Delta\chi$ ) анизотропией и сопровождаемую изменением оптических свойств жидких кристаллов. В этом случае природа этих эффектов состоит в том, что они реализуются под действием слабых внешних воздействий, при этом оптические свойства ЖК существенно меняются. Этим объясняется их широкое применение в системах отображения и обработки оптической информации, оптоэлектронике и т. д. [14, 16, 68, 69].

Анализ ориентационных эффектов обычно проводят в приближении отсутствия объемных электрических зарядов и токов, что позволяет рассматривать ЖК как идеальный диэлектрик. Этот процесс подробно рассматривается в работах [16, 70, 71].

Впервые ориентационные эффекты в НЖК наблюдались в магнитном поле русским физиком В.К. Фредериксом и его сотрудниками [72]. Ими вопреки распространенной в то время концепции дипольных сил была объяснена природа ориентирующих сил наличием диамагнитной анизотропии  $\Delta\chi$  НЖК. Был также установлен пороговый характер деформаций НЖК и дано описание этого эффекта под влиянием магнитного поля с учетом исходного ориентации молекул. Позже пороговый характер переориентации молекул НЖК в электрическом поле был объяснен наличием диэлектрической анизотропией  $\Delta\epsilon$  НЖК. Эффекты переориентации, наблюдаемые в магнитных и электрических полях вследствие анизотропии  $\Delta\epsilon$  и  $\Delta\chi$ , получили в мировой научной литературе имя Фредерикса. Его вклад в развитие науки о ЖК описан в работах [60, 62, 71].

Композитный жидкокристаллический материал представляют собой ансамбль капель жидкого кристалла (ЖК), окруженных изотропной средой [7, 71, 73-80]. Оптические свойства таких материалов определяются, в первую очередь, формирующейся в каплях ЖК ориентационной структурой, которой можно легко управлять внешними воздействиями. Например, воздействие электрического поля приводит к изменению ориентационной структуры в каплях ЖК, что сказывается на оптических свойствах всего материала [71, 81-84]. Конфигурацию директора в каплях можно также модифицировать светом [83], изменением температуры [84-88], потоком [89] или составом жидкости, окружающей капли ЖК [90, 91].

Ориентационная структура капель зависит от свойств ЖК материала (константы упругости), геометрии капли (формы, размера), граничных условий (ориентации директора на межфазной границе, энергии сцепления), приложенного электрического или магнитного поля [92]. На сегодняшний день хорошо изучены капли нематика сферической и эллипсоидальной формы с тангенциальными и гомеотропными граничными условиями. Так, при тангенциальном сцеплении в каплях могут сформироваться биполярная [93], закрученная биполярная [94, 95], тороидальная [95] структуры. При

гомеотропных граничных условиях в каплях реализуется радиальная [93] или аксиальная конфигурации [96]. Менее изучены капли с коническими граничными условиями, в которых директор ориентирован под углом к нормали к поверхности капли  $0^0 < \theta_0 < 90^0$ . Так, в каплях сферической формы, диспергированных в жидкой матрице, может сформироваться структура с двумя радиальными буджумами и кольцевым дефектом, а в определенном интервале углов наклона директора  $\theta_0$  может реализоваться структура с парой радиальный-гиперболический буджумы и точечный дефект в объеме [87]. Конические условия сцепления могут сформироваться, например, как промежуточные между гомеотропными и тангенциальными в результате внешнего воздействия на окружающую каплю ЖК среду [91, 97-99]. При этом происходит плавное изменение ориентационной структуры от радиальной до биполярной. Трансформация структуры сопровождается изменением оптических свойств капель, за счет чего такие системы могут быть использованы, например, для создания высокочувствительных сенсоров [100, 101].

В работе [74] изучена структура жидкокристаллических капель с коническими граничными условиями, имеющих форму сплюснутого эллипсоида вращения. Такая геометрия капель наиболее распространена в пленках КПЖК, дающих широкие возможности для практического применения композитных ЖК-материалов.

Авторами [60, 74] показано, что использование простого поверхностного потенциала вида Рапини с коническими условиями сцепления в расчетах поля директора приводит к существенному разнообразию возможных структур в рассматриваемых каплях. При угле наклона директора к нормали поверхности в сплюснутых каплях формируется ряд конфигураций, отличающихся типом топологических дефектов и их взаимным расположением. Анализ вкладов эластической и поверхностной энергий в различных типах структур показал, что при соотношении энергии сцепления с поверхностью, радиуса капли и константы упругости  $W_R/K_{11}=300$  исследуемые структуры становятся

практически эквивалентными по свободной энергии. Как следствие, возможно одновременное формирование таких структур в одном образце, что подтверждено экспериментальными наблюдениями.

Ранее наблюдались структура ЖК с двумя гиперболическими буджумами и объемным точечным дефектом [74, 87]. Стабильность структуры и отсутствие линейных дефектов на поверхности достигается путем возникновения деформации кручения в объеме. Структура с высокосимметричной аксиал-биполярной конфигурацией ранее наблюдалась в КПЖК пленках и эмульсиях [87, 102-106]. Низкосимметричная структура с радиальным буджумом, гиперболическим буджумом и смещенным точечным дефектом, а также структура с парой радиальных буджумов и смещенным кольцевым дефектом ранее наблюдались в эмульсиях капель нематика в процессе изменения граничных условий от нормальных к тангенциальным и обратно [74, 87, 91, 97]. В этом случае изменение положения объемного точечного или кольцевого дефектов объяснялось изменением угла наклона директора по отношению к нормали на поверхности капли.

### **1.6. Композитные жидкокристаллические материалы**

Все электрооптические эффекты ЖК, используемые в экранах отображения информации, наблюдается в тонких слоях ЖК с определенной структурой. Организация такой структуры связан с процессом ориентации молекул ЖК между двумя стеклянными подложками, на внутреннюю сторону которых нанесены прозрачные электроды для управления ЖК. Требования к качеству стеклянных подложек, длительность процессов ориентации и герметизации не только сужают возможности экранов с точки зрения их размеров, но и делают технологию изготовления таких устройств достаточно сложной [7].

Основные классы композитов составляют ЖК, диспергированные в полимерной матрице (ДПЖК) и стабилизированные полимером (СПЖК) и суспензиями. ЖК, стабилизированные полимером, называют также жидким

кристаллом, стабилизированным полимерной сетью (PNLC) или полимером, диспергированным в ЖК (LCPD). Эти композиты относят к гелям [7, 107-110].

ЖК, диспергированные в полимере, явились предметом интенсивных фундаментальных и прикладных исследований [111-115]. Переключение ДПЖК из рассеивающего состояния в прозрачное делает их пригодными для использования в дисплеях и проекционных устройствах. Они имеют вытянутую форму и растворяются в ЖК, ориентируясь длинными осями в анизотропной ЖК матрице. Когда плоскость поляризации падающего света параллельно длинным осям молекул красителя, свет поглощается. Поглощение отсутствует, если плоскость поляризации света перпендикулярна длинной оси молекул. В отсутствие внешнего поля ориентация молекул красителя носит случайный характер, определяемый хаотической ориентацией капель. Такая структура поглощает неполяризованный свет. При наложении поля молекулы красителя ориентируются перпендикулярно плоскости поляризации падающего света, и в идеальном случае поглощения не происходит. Структура ПДЖК с красителями не нуждается в поляризаторах вследствие случайного характера ориентации капель в отсутствие поля, что является преимуществом по сравнению с дисплеями на нематиках с красителями.

К особому классу ПДЖК относятся хиральные нематики, диспергированные в полимерной матрице. Изготовленные пленки обладают высоким цветовым контрастом в широком интервале температур и повышенным разрешением по сравнению с термоиндикаторами на ХЖК. Они применяются для визуализации распределения температурных полей на поверхностях изучаемых объектов [116-119].

В последние годы объектом интенсивных исследований стали капсулированные полимером СЖК  $A^*$  и  $C^*$ ЖК. Поляризующая способность одноосно ориентированных пленок сохраняется в широком температурном диапазоне. Пленки осуществляют эффективную модуляцию излучения, однако в  $A^*$  фазе глубина модуляции резко уменьшается с ростом

температуры. Материал на основе капсулированных в полимере С\*ЖК оказался пригодным для оптических элементов с временами переключения порядка десятка микросекунд: быстродействующих модуляторов света, дисплеев и устройств управления поляризацией [84, 120].

Модификацией ПДЖК являются материалы, получаемые фазовым разделением под действием полимеризации, когда создаются ее неоднородные условия [117-121]. Смесь ЖК и фотополяризуемого мономера заключают между двумя стеклянными подложками. Для инициирования полимеризации ячейка освещается лазерным лучом с двух сторон. Интерференция лучей создает в толще ячейки распределение интенсивности излучения. В зонах большой интенсивности формируется больше свободных радикалов, что приводит к образованию полимера, а ЖК располагается между возникшими слоями полимера. Так получают чередующиеся слои полимера и ЖК. Оптические характеристики ЖК и полимера выбираются так, что показатель преломления ЖК для обыкновенного луча  $n_o$  был равен показателю преломления полимера  $n_p$ . В отсутствие поля ЖК представляет собой хаотически ориентированную структуру, а структура ячейки имеет периодически изменяющийся показатель преломления. Если лазерный луч падает под углом  $\theta$ , удовлетворяющим условию Брэгга:

$$\lambda = 2 d \cos\theta$$

то он будет испытывать отражение. При наложении поля, направленного перпендикулярно чередующимся слоям, ЖК с  $\Delta\varepsilon > 0$  ориентируется перпендикулярно слоям, показатель преломления ЖК становится равным показателю преломления полимера, и лазерный луч проходит через ячейку, не испытывая отражения. Голографические ПДЖК можно использовать в отражательных дисплеях [122, 123].

Стабилизированные полимером ЖК (СПЖК) получают формированием в слое полимерной сетки [110]. Для этого изготавливают смесь ЖКМ с добавкой нескольких процентов мономера (до 10%) и подвергают ее воздействию УФ излучения. Возникающая в процессе полимеризации сетка фиксирует

молекулярную ориентацию, которая существовала в период экспонирования. Нужную ориентацию молекул получают непосредственно в объеме материала воздействием электрического поля или температуры. Объемная ориентация ЖКМ оказывается эффективнее ориентации поверхностью. Можно использовать в качестве мономера мезогенный материал с жесткой центральной группой, подобный структуре ЖК молекул. Формируемые полимерные сети предназначены для улучшения таких характеристик как управляющее напряжение и быстродействие по сравнению с параметрами материалов для твистовых дисплеев. Стабилизированные полимером нематики были использованы в световых затворах [7, 110, 124].

Особенно широкое применение находят стабилизированные полимером ХЖК, используемые для создания электронных книг, газет и легких дисплеев, дающих яркие изображения при низких напряжениях [123]. Они не обеспечивают градаций серого, но привлекательны из-за малого потребления энергии при работе в бистабильном режиме. Свойства этих ЖКМ зависят от шага холестерической спирали, концентрации полимера и интенсивности УФ облучения. Поскольку шаг спирали находится в ИК диапазоне длин волн, материал оказывается прозрачным для видимого диапазона. При наложении электрического поля ХЖК стремится перейти в конфокальную структуру, в то время как полимер стремится удержать его в планарной ориентации. В результате образуется полидоменная конфокальная структура, интенсивно рассеивающая свет. В исходном состоянии такой материал имеет высокое светопропускание (более 90%). Контраст может быть увеличен за счет добавления в материал дихроичных красителей (~5%). Одним из достижений является синтез С\*ЖК, стабилизированных полимером и заключенных в эластичные подложки. Такой материал перспективен для создания гибких и легких дисплеев большого размера с высоким быстродействием.

НЖК стабилизируют суспензиями, содержащими, например, наночастицы кремния или пирогенного кварца [122, 123]. Поскольку объемная плотность таких частиц мала, то удастся получить стабильную дисперсию с

содержанием НЖК 97-99 %. Наночастицы кремния образуют агрегаты  $Si=O-Si=$  формирующие сеть связью  $=Si-OH$  на границе агрегатов. Эта сеть создает полидоменную структуру, интенсивно рассеивающую свет. При наложении поля НЖК с  $\Delta\epsilon > 0$  ориентируется гомеотропно, и материал становится прозрачным. Водородная связь может преодолеваться механическим воздействием, что вызывает разрушение всей сети. После этого  $=Si-OH$  группы перегруппируются, снова возникают водородные связи, образующие новую сеть, но уже задающую гомеотропную ориентацию молекулам НЖК. При выключении поля материал сохраняет гомеотропную ориентацию. Эффект памяти делает этот материал перспективным при разработке проекционных дисплеев и световых затворов [13, 123].

Для создания безынерционных оптических ограничителей излучения, предназначенных для защиты зрения и чувствительных фотоприемников, в последнее время нашли применение примесные немато-хиральные системы, где в качестве поглощающей примеси использовались фуллерен  $C_{70}$  и фталоцианины [124-127]. С их помощью удалось получить рекордно низкие на сегодняшний день значения порога ограничения, составляющие  $\sim 10^{-6}$  Дж/см<sup>2</sup>. С этой же целью синтезирован ряд производных дистирилбензолов с высоким нелинейным двухфотонным поглощением, предназначенных для устройств защиты глаз сварщика. Настоящий прорыв в новые применения можно ожидать от использования ДПЖК с капсулами наноразмера [126]. К новым ЖК композитам следует отнести жидкие кристаллы, помещенные в ограниченные объемы, в планарные фотонные кристаллы и в гели с красителями [127].

Различные типы ЖК (каламитики, дискотики, полимеры, сурфактанты и липиды) включены в уникальную базу данных Liq. Cryst. 4.7. Она содержит информацию о 85000 структурах, извлеченную из более, чем 80000 источников: книг, журналов, патентов, диссертаций и материалов конференций [128, 129]. Для всех соединений приводятся последовательность фазовых переходов и их температуры и более 270 000 физических параметров.

Химические структуры даны как в виде химических формул с указанием колец, мостиковых и терминальных групп, так и в виде атомных связей. В частности, приводятся сведения о 30000 нематических соединениях, 12000 хиральных соединениях и 4000 соединений C\*ЖК. Указанная информация позволяет выбрать ЖКМ для решения конкретных задач. Сочетая различные соединения, можно приготовить ЖКМ для различных устройств: от индикаторов наручных часов до экранов персональных компьютеров и телевизоров [14, 15, 123].

Несмотря на успехи, достигнутые в области синтеза ЖК-соединений и создания на их основе разнообразных композиций, практически пригодных смесей не так уж много.

По-прежнему актуальной задачей остается разработка ЖКМ, имеющих малую вязкость нематической фазы, высокое значение положительной диэлектрической анизотропии, невысокую температуру образования нематической фазы, широкий температурный интервал существования и хорошую смешиваемость с ЖК соединениями различных классов. Методы синтеза этих соединений должны характеризоваться доступностью исходных реагентов, отсутствием сложных технологических стадий, высоким выходом конечных продуктов [14, 36, 50, 107].

В заключение следует отметить, что жидкокристаллические материалы стали самостоятельной областью современного материаловедения [128, 129].

### **1.7. Диспергированные полимером нематические жидкие кристаллы**

Одним из перспективных материалов для оптоэлектронных устройств и фотонно-кристаллических структур являются диспергированные полимером жидкие кристаллы (ДПЖК-материалы). С наиболее общей точки зрения, интерес к ЖК-композитам обусловлен разнообразным проявлением физических эффектов в таких системах, а также новыми возможностями их практического использования [7, 15, 84, 107, 108]. Существенна роль

поверхностных эффектов в формировании объемных свойств ДПЖК [108, 130, 131].

В ДПЖК-пленках капли жидкого кристалла (ЖК) диспергированы в связующей полимерной матрице. Внутренняя ориентационная структура капель изменяется под воздействием внешних электрических или магнитных полей. Для них не требуется применение дополнительных поляризаторов при формировании оптического отклика в светорассеивающей моде, в отличие от традиционно используемых однородных ЖК в двулучепреломляющей моде. Полимерные пленки с диспергированными ЖК-каплями обладают гибкостью, высокой механической прочностью, светостойкостью, простой технологией изготовления.

В настоящее время известны два подхода к управлению электрооптическим откликом ДПЖК-пленок в светорассеивающей моде. Первый из них основан на классическом эффекте Фредерикса [72, 87, 92, 132]. Его суть состоит в том, что внешним управляющим полем изменяют ориентацию молекул ЖК во всем объеме ЖК-капель. При этом поверхностное сцепление молекул ЖК с полимерной матрицей остается неизменным. После выключения поля внутренняя ориентационная структура ЖК-капель возвращается в исходное состояние за счет сил упругого взаимодействия в жидком кристалле. Классический эффект Фредерикса лежит в основе функционирования современных электрооптических ЖК-устройств [44, 133, 134].

В работе [104] предложен и реализован новый (второй) подход к управлению структурой ЖК-капель в полимерной матрице электрическим полем с использованием локального перехода Фредерикса [52, 134], когда изменение ориентации директора в объеме ЖК-капли происходит из-за конкурирующего действия различных поверхностных сил в небольшой приповерхностной области. Он основан на модификации граничных условий на межфазной границе ЖК–полимер ионообразующими сурфактантами (поверхностно-активными веществами). Ионный сурфактант создает

неоднородность межфазного сцепления на поверхности капель и позволяет существенно (на порядки) снизить значения напряженностей управляющих электрических полей в сравнении с ДПЖК-материалами, обладающими однородным поверхностным сцеплением.

Для анализа электрооптического отклика в ДПЖК-пленках с неоднородным межфазным поверхностным сцеплением и построения моделей описания эффектов электроуправляемого светорассеяния необходимо учитывать оптическую анизотропию ЖК, ориентационную структуру молекул ЖК в каплях, зависящую от поверхностного сцепления на межфазной границе и изменяющуюся под действием внешнего управляющего поля, концентрацию ЖК-капель и сурфактанта, свойства полимерной матрицы, многократное рассеяние света и другие параметры [135].

В работе [87] была реализована температурно-индуцированная модификация граничных условий (поверхностного сцепления молекул ЖК с матрицей) в композите, где в качестве матрицы использовалась жидкая смесь глицерина и лецитина. При изменении граничных условий от гомеотропных к планарным в каплях нематического ЖК (НЖК) происходил переход радиальной конфигурации директора в биполярную.

Ясно, что в исследуемых композитах при вариации температуры происходит изменение граничных условий, приводящее к трансформации ориентационной структуры в каплях НЖК. Обнаружено, что при нагреве происходит превращение биполярной конфигурации в аксиальную, развивающееся по двум сценариям [136]. При охлаждении из изотропной фазы вначале могут сформироваться две различные ориентационные структуры директора, характерные для гомеотропных граничных условий, которые затем преобразуются в биполярную конфигурацию с планарным сцеплением.

Изучение структурных и деформационных свойств, одноосно ориентированных ДПЖК пленок считаются актуальной из-за их применения в оптоэлектронике и дисплейной технике. Авторами [130] было установлено, что при растяжении ДПЖК пленки наблюдается два эффекта: появление

линейной или близкой к ней поляризации селективного рассеянного пленкой света, а также возникновение анизотропии селективного рассеяния, при которой индикатриса изменяет свою сферическую форму на эллипсоидальную. Ранее, идея использования эффекта анизотропии светорассеяния для изготовления поляризатора была запатентована авторами [137] в приложении к одноосно ориентированным ДПЖК пленкам.

В работе [99] было показано, что в каплях НЖК, диспергированного в изотропной жидкости, при изменении граничных условий от планарных к гомеотропным, биполярная конфигурация трансформировалась в радиальную через последовательность переходных ориентационных структур с образованием дополнительных поверхностных дисклинаций. Но исследования аналогичных явлений в каплях нематика, диспергированного в твердой матрице, проведены не были.

В работах [138, 139] исследована анизотропия светопропускания композитной полимерно-жидкокристаллической пленки в зависимости от степени ее удлинения. В состав композита входили поливиниловый спирт, нематический жидкий кристалл 4-*n*-пентил-4'-цианобифенил и поверхностно-активное вещество бромид цетилтриметиламмония, инициирующее гомеотропное сцепление нематика с поверхностью полимера. Показано, что при одноосном растяжении пленки пропускание ортогонально поляризованной компоненты проходящего прямо излучения и, соответственно, степень поляризации скачкообразно увеличиваются, достигая насыщения при двукратном удлинении. Такое изменение макроскопических оптических свойств пленки может быть обусловлено ориентационно-структурным переходом к однородной конфигурации директора в деформируемых каплях нематика и позволяет существенно улучшить оптические характеристики поляризаторов света на основе таких композитных сред.

Специальные исследования рассеяния когерентного монохроматического излучения однорядным слоем частиц [140], показавшие возможность

интерференционного гашения прямо проходящего излучения, были проведены в работе [141]. В [142, 143] проведены теоретический анализ и экспериментальное исследование эффекта интерференционного гашения света, прошедшего через монослойную ДПЖК-пленку с одноосно упорядоченным ансамблем биполярных капель нематического жидкого кристалла, находящуюся под действием электрического поля.

В работе [144] обсуждается возможность качественного улучшения эффективности поляризации света одноосно вытянутыми пленками диспергированных в полимере нематических жидких кристаллов. Структура такой пленки представляет собой полимерную матрицу, в объеме которой трансляционно неупорядочено распределены вытянутые капли нематика, длинные оси которых ориентированы преимущественно вдоль направления растяжения пленки. Ранее [145] светорассеяния достигалась для случая тангенциального поверхностного сцепления, когда в каплях формировалась биполярная конфигурация директора.

### **1.8 Поляризаторы на основе полимерных материалов**

Пленочные поляризаторы (поляроиды) на основе полимерных пленок широко используется во всех отраслях производства, начиная от приборостроения и промышленной электроники, до бытовой и медицинской техники. Большинство типов поляризаторов разработаны для видимой области спектра и применяются в жидкокристаллических устройствах отображения информации, таких как ЖК индикаторы и ЖК-дисплеи. Пленочные поляризаторы также нашли применения в качестве светофильтров в различных оптических и оптоэлектронных устройствах. Особое место занимает область, где применение поляризаторов неизбежно – это поляризационная микроскопия, магнитометры, спектрофотометрия, эллипсометрия, а также измерители электрических сигналов. В последнее время расширялась сфера применения пленочных поляризаторов за счет приборов для идентификации скрытого изображения, позволяющих надежно

защитить товарные знаки, ценные бумаги и секретные документы от подделки. Во всех перечисленных областях, главная задача пленочных поляризаторов – это преобразовывать падающий свет в поляризованный.

Основным элементом в качестве матрицы (подложки) служат полимерные соединения, например, поливиниловый спирт (ПВС). Пленочный ПВС-поляризатор представляет собой одноосно ориентированную полимерную пленку, содержащую дихроичный агент. Одноосное растяжение пленки способствует ориентацию макромолекул ПВС в конкретном направлении, что приводит в конечном счете к выстраиванию дихроичного агента. В этом случае электрическая энергия преобразуется в тепловую. Сквозь ПВС - поляризатор обычно проходит та составляющая светового излучения, поляризованная ортогонально иодным цепочкам [146]. Пленки из ПВС легко подвергаются одноосному ориентированию, после чего становятся оптически анизотропными и частично поляризуют проходящие световые излучению.

Тип поляризатора определяется природой дихроичных молекул, введенных в полимерную матрицу [147]. Например, в поляризаторе Н-типа ПВС-пленка окрашена молекулярным йодом, а в поляризаторе L-типа – дихроичным органическим красителем. Полимерная матрица поляризатора К-типа содержит поливиленовые цепочки, образующиеся при дегидратации ПВС в присутствии катализатора. Наконец, НR-поляризатор представляет собой ПВС-пленку, содержащую хромофоры Р- и К-типов. Из перечисленных выше разновидностей поляризаторов, поляризаторы Н-, L- и К-типов предназначены для видимой области спектра, а поляризатор НR-типа – для ИК-области.

Наибольшее распространение получили поляризаторы Н-типа [148], полимерной матрицей которого является одноосно ориентированная ПВС-пленка, а дихроичным агентом – молекулярный йод. В ориентированных пленках молекулы ПВС способны образовывать с йодом молекулярные соединения включения, подобно аминолизе в водных растворах [149]. При

взаимодействии молекул ПВС и йода последний в виде цепей располагается в канале спирали диаметром  $\sim 1$  нм, создаваемой молекулой ПВС. Попадая в спираль, молекулы йода испытывают сильное влияние со стороны ОН групп молекул ПВС, в результате чего увеличивается длина связи I-I от  $2,67 \text{ \AA}$  (в исходном состоянии) до  $3,06 \text{ \AA}$ . Образование молекулярного соединения сопровождается изменением бурой окраски йода на сине-фиолетовую ( $\lambda_{\text{max}} = 620\text{-}680 \text{ нм}$ ) [150].

Иодные поляризаторы характеризуются высокой поляризующей способностью по всему видимому спектру. Однако они недостаточно устойчивы к воздействию высоких температур и повышенной влажности окружающей среды, что приводит к снижению их поляризующей способности при эксплуатации жидкокристаллических индикаторов в жестких климатических условиях. Необходимость получения термостабильных и влагостойких поляризаторов стимулировала проведение исследований по замене молекулярного йода более стойкими дихроичными соединениями и использованию в качестве последних термостойких органических красителей [151-153]. При внедрении красителя в полимерную матрицу возможны два предельные сценарии:

1. Молекула красителя связывается с полимерной матрицей одной или несколькими активными группами с образованием прочных химических связей;
2. Молекула красителя не образует прочных связей, а механически включается в плотно упакованную полимерную матрицу и тем самым, образуется твердый раствор красителя в полимере. Возможно также Ван-дер-Ваальсово взаимодействие между макромолекулой полимера и молекулой красителя, вид которого зависит от их химической структуры.

Одним из условий получения пленок с высокой поляризующей способностью является способность полимера переходить в более высоко ориентированное состояние. Среди факторов, препятствующих ориентации полимерных цепей, большое влияние оказывает присутствие в макромолекуле

ацетатных групп, поэтому исходный ПВС должен содержать их как можно меньше [154]. Нежелательно также содержание в ПВС примеси ацетата натрия, образующегося в процессе омыления поливинилацетата (ПВА).

По типу прохождения света поляризаторы разделяются на три группы:

-пропускающий поляризатор (transmissive polarizer) – используется только прошедший поляризованный свет ( $T_0 \sim 44\%$ ); он же адсорбирующий или просветный, их иногда называют классическим;

-отражающий поляризатор (reflective polarizer) – используется только отраженный поляризованный свет ( $\sim 40\%$ ), применяется в жидкокристаллических устройствах для отображения информации, например, в калькуляторах и электронных часах;

-пропускающе-отражающий поляризатор, полупросветный, полупрозрачный (transflective polarizer) – универсальный поляризатор, может использоваться как отраженный поляризованный свет ( $\sim 25\%$ ), так и прошедший через все слои поляризованный свет ( $\sim 10\%$ ). Оптимальное светопропускание пропускающе-отражающего поляризатора составляет  $\sim 10\%$  от интенсивности входящего света. Назначение – обеспечить условия для считывания информации независимо от освещенности и места наблюдения.

Последние два вида поляризаторов изготавливаются на основе пропускающего поляризатора, который дополняется отражающим или пропускающе-отражающим покрытием.

Жидкокристаллическое устройство на основе пропускающего поляризатора работает только при включенной задней подсветке. В таких устройствах с отражающим задним поляризатором падающий внешний свет полностью отражается. Таким образом, видимость информации на таких устройствах напрямую зависит от внешнего освещения.

Пропускающе-отражающий тип дисплея изготавливается на базе пропускающего поляризатора, но у него между слоем ЖК и подсветкой имеется пропускающе-отражающее покрытие.

Известно [155-157], что в качестве светоотражающих материалов для поляризаторов используются металлы с высокой электропроводимостью, такие как: Al, Au, Ag, Ni, Pd, Cu. Предпочтительное применение Al обусловлено высокими стабильными коэффициентами отражения им волн видимого света (400-750 нм) [159], низкой стоимостью и высокой технологичностью при обработке. Для изготовления отражателей чаще всего применяются матированная алюминиевая фольга [155, 156], матовая полимерная пленка, металлизированная алюминием [157], а также дисперсии частиц алюминия в полимерной основе [158]. Наиболее простым и экономичным является способ нанесения на поляризатор эмали, содержащей отражающий алюминиевый пигмент в виде Al-пудры марок ПАП с различным гранулометрическим составом [157].

В качестве светоотражающих компонентов наряду с порошкообразными металлами (Al, Cu, Au, Ag) можно использовать оксиды щелочноземельных металлов: Ti, Al, Si (предпочтительно с высоким коэффициентом преломления  $\sim 2,0$ ). В [159] предлагается диспергировать светоотражающие материалы практически в любой оптически прозрачной полимерной смеси в количествах, зависящих как от размера и формы частиц, так и от их отражающей и пропускающей способности.

Особенность разработанного способа формирования пропускающе-отражающего покрытия заключается в нанесении пигментированной композиции непосредственно на поверхность поляризационной пленки, защищенной триацетат целлюлозной (ТАЦ) пленкой, с последующей защитой покрытия ПЭТ-пленкой [160-162]. Для выбора условий диспергирования пигмента в [158] исследовали вязкость и прозрачность толуолового раствора сополимера А-50Т в зависимости от его концентрации. Установили, что по мере увеличения содержания пигмента светопропускание покрытия уменьшается, а диффузное отражение растет (таблица 1.8.1). При содержании пигмента, равном 2,5 масс. % достигается оптимальное соотношение

светопропускания – 10 % и коэффициента относительного диффузного отражения – 82 %.

Таблица 1.8.1

Зависимость толщины и оптических характеристик пропускающе-отражающего поляризатора от содержания пигмента (22 масс. % сополимера А-50Т в растворе толуола)

Содержание пигмента в покрытии, масс. %	Толщина покрытия, мкм	Светопропускание поляризатора, T %	Коэффициент относительного диффузного отражения, r, %
0	25	65	-
1,5	25-30	17	55
2,0	30	14	77
2,5	30	10	82
3,0	30-35	6	85

## 1.9 Строение, конформационные свойства и межмолекулярное взаимодействие.

### 1.9.1. Конформационный полиморфизм

Конформационный полиморфизм - это способность молекулярных кристаллов образовывать несколько стабильных при определенных внешних условиях кристаллических структур с различным конформационным составом своих молекул. Если кристаллические структуры (полиморфные модификации) различаются только типами упаковки молекул в элементарной ячейке, то тип полиморфизма упаковочный.

В общем случае конформация определяется относительным положением атомных ядер в молекуле, при котором сохраняется её целостность. [163]. Конформационные стереоизомеры, или конформации, неотделимы друг от друга и сосуществуют в едином множестве геометрических форм, возникающих в результате перемещения ядер атомов в молекуле относительно друг друга. Одной из причин возникновения конформаций является вращение вокруг одинарных связей. Образующаяся в результате осевого перекрывания

атомных орбиталей  $\sigma$ -связь симметрична относительно оси, проходящей через ядра связанных атомов, поэтому при повороте одного фрагмента относительно другого связь не нарушается [164-166]. Возникает возможность существования большого числа конформеров одного и того же соединения. Эти конформеры могут восприниматься как молекулы, имеющие различные физико-химические характеристики, в том числе сильно различающиеся спектры. Свободному вращению вокруг одинарной связи препятствуют при сближении групп наряду с взаимным ван-дер-ваальсовым отталкиванием изменения [167]:

- торсионного (питцеровского) напряжения (квантово-химическое взаимодействие соседних  $\sigma$ -связей, например, в конформации "ванна" циклогексана);
- углового, или байеровского, напряжения (в циклоалканах); дипольных взаимодействий или водородных связей (специфические взаимодействия);
- энергии сольватации (в растворителе при смене растворителя);
- напряжения связей вследствие их растяжения или сжатия (при изменении температуры);
- взаимодействия несвязанных атомов.

Энергетические барьеры свободного вращения вокруг одинарной связи могут варьироваться, поэтому в широких пределах.

Отдельные, относительно устойчивые конформации называются конформерами. Например, для бутана таковыми являются транс- и гаус-конформации. Конформерам соответствуют минимумы на энергетических кривых. Заслоненные конформации можно рассматривать как переходное состояние между относительно устойчивыми конформерами. Большую часть времени молекулы существуют в виде устойчивых заторможенных конформеров.

Отдельные конформации в целом ахиральных молекул могут быть хиральными. Поэтому понятия хиральности, энантиомерии и диастереомерии применимы и к конформерам [168].

С точки зрения понятий, до сих пор не выработано четкого критерия, позволяющего разделять стереоизомеры на конфигурационные и конформационные. В одних условиях соединение может быть конфигурационно устойчивым, т.е. его можно считать конфигурационным стереоизомером, тогда как в другом температурном интервале оно же быстро превращается в другой стереоизомер, и эту пару изомеров следует уже считать конформациями. Однако существуют конфигурационно устойчивые стереоизомеры, которые в традиционном понимании следовало бы считать конформерами. Так, малеиновая и фумаровая кислоты являются диастереомерами и существуют в индивидуальных формах (рис. 1.9.1). При температурах выше 200°C становится возможным свободное вращение вокруг  $\pi$ -связи и малеиновая и фумаровая кислоты изомеризуются в друг в друга.

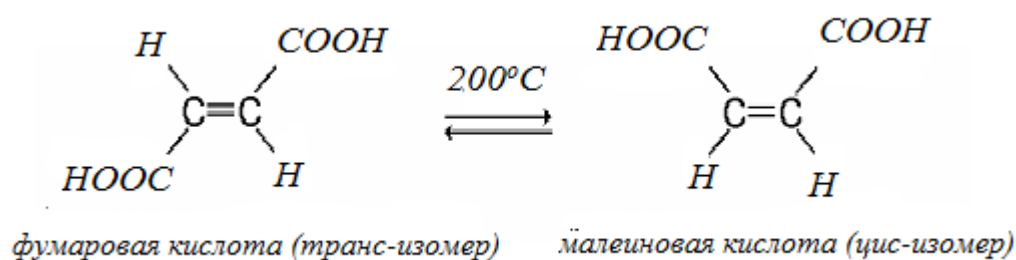


Рис. 1.9.1 Конформационные переходы в диастереомерах.

Таким образом, до 200°C диастереомеры малеиновой и фумаровой кислоты можно рассматривать как конфигурационные стереоизомеры, при температурах выше до 200°C - как конформационные.

Существует множество примеров соединений, которые в зависимости от температуры являются либо стабильным конфигурационным стереоизомером, либо относительно устойчивым конформером, поэтому установить четкого критерия деления стереоизомеров на конфигурационные и конформационные нельзя.

## 1.9.2 Классификация межмолекулярных взаимодействий

Значение межмолекулярных сил очень велико [169-171]. Они определяют все структурные и физико-химические свойства конденсированных сред и играют важную роль во многих физических, биологических и химических процессах. Силы межмолекулярного взаимодействия (ММВ), как и химические силы, имеют электромагнитную природу происхождения. Взаимодействие молекул происходит посредством электрических полей, создаваемых атомами или группами атомов в молекулах [172-174].

Во всех системах при приближении одной частицы к другой на расстояниях, значительно превышающих сумму их вандерваальсовых радиусов, появляются силы притяжения, при уменьшении этого расстояния возникают силы взаимного отталкивания. На некотором расстоянии эти две силы, равные по величине и направленные противоположно, уравниваются друг друга. Этому расстоянию соответствует минимум на кривой зависимости потенциальной энергии взаимодействия  $E$  от расстояния  $S$  между молекулами. Выражение для потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия имеет вид:

$$E_{\text{пот}} = E_{\text{пр}} + E_{\text{отт}}, \quad (1.9.2.1)$$

где:

$E_{\text{отт}}$ -энергия отталкивания молекул,  $E_{\text{отт}} > 0$ ,

$E_{\text{пр}}$ -энергия притяжения молекул,  $E_{\text{пр}} < 0$ .

Эта зависимость качественно одинакова для взаимодействий любых молекул и для межатомных валентных взаимодействий в молекулах, но отличается она для разных систем количественно [175].

Именно по значениям параметров  $E_0$  (глубина потенциальной ямы) и  $S_0$  одна система отличается от другой. В случае химического взаимодействия указанный минимум является очень глубоким так, что  $E_{0\text{хим}} \gg E_{0\text{ММВ}}$  и  $S_{0\text{хим}} < S_{0\text{ММВ}}$ .

Притяжение приводит к уменьшению энергии системы взаимодействующих частиц и поэтому соответствующая энергия имеет

отрицательный знак,  $E_{пр} < 0$ , а энергия отталкивания частиц - положительна,  $E_{отт} > 0$ .

Мерой энергии ММВ может служить теплота испарения жидкостей или теплота возгонки кристаллов. Это количество энергии (а точнее энтальпии) расходуется на преодоление межмолекулярного притяжения при превращении жидкости в пар. При точном определении энергии ММВ необходимо из энтальпии испарения вычесть энергию, затраченную на работу расширения 1 моль газа, равную  $P(V_r - V_m) \approx PV_r \approx RT$ .

ММВ в жидкости имеют энергию, лежащую в интервале 0,1 – 10 ккал/моль (в сотни и десятки раз меньше энергии химического взаимодействия). Этот большой интервал энергий ММВ приведен в целом для всех систем [167, 176, 177]. Если же рассматривать различные группы аналогичных систем, то, в зависимости от структурных и других физико-химических свойств взаимодействующих молекул, каждой группе будет соответствовать более узкий интервал энергии ММВ. В порядке возрастания энергии ММВ можно указать следующие группы жидкостей:

- а) сжиженные благородные газы;
- б) простые жидкости, состоящие из гомоядерных двухатомных молекул ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  и т.п.);
- в) жидкости, состоящие из бездипольных многоатомных молекул ( $CCl_4$ ,  $C_6H_6$ ,  $C_6H_{14}$  и др.);
- г) ассоциированные жидкости, состоящие из дипольных молекул (ацетон, пиридин, хлороформ и др.);
- д) ассоциированные жидкости, состоящие из молекул с большим постоянным дипольным моментом (ацетонитрил, бензонитрил, нитробензол и др.) и, наконец,
- е) ассоциированные жидкости, состоящие из молекул, образующих водородные связи.

Так же обстоит дело и для большинства растворов и жидких смесей, хотя здесь могут быть случаи, когда энергия ММВ приближается к энергии

простых химических связей (таких как галоген-галоген, углерод-галоген и т.п.). Таким примером могут служить водные растворы кислот, в которых образовавшийся в результате диссоциации кислоты протон связывает довольно прочной симметричной связью две молекулы воды, ассоциаты с переносом заряда, а также другие случаи комплексообразования в растворах. Энергия таких взаимодействий составляет 10-25 ккал/моль [167].

Изучение ММВ в растворах представляет особый интерес. Здесь молекулы растворенного вещества взаимодействуют не только друг с другом, но и с молекулами растворителя. Характер и параметры этих взаимодействий различны в зависимости от свойств молекул и природы сил, действующих между ними. Именно в растворах могут происходить различного рода взаимодействия: межмолекулярные, межионные, ион-молекулярные и т.д.

Таким образом, исходя из вышеизложенного и из эмпирической характеристики межмолекулярных сил (ММС) можно разделить их на три группы:

1. Вандерваальсовы силы (ВВС), определяющие свойства реальных газов и ассоциированных жидкостей. Эти силы еще называют универсальными. Энергия этих взаимодействий составляет величину от 0,1 до 1,5 ккал/моль (0,4 - 6,3 кДж/моль). ВВС делятся, в свою очередь, на ориентационные (диполь-дипольные), индукционные и дисперсионные [167].

2. Специфические ММС, определяющие свойства ассоциированных паров и жидкостей. Сюда относятся различные типы водородных связей. Энергия этих взаимодействий лежит в пределах 2-10 ккал/моль (8-42 кДж/моль).

3. Так называемые полухимические ММС, определяющие свойства молекулярных соединений, содержащие прочные комплексы с энергией 10-25 ккал/моль (42-105 кДж/моль) [167]. Приведенная классификация является, конечно, условной и эмпирической.

Рассмотрим подробнее различные виды ММС.

Энергия притяжения представляет собой сумму:

$$E_{\text{пр}} = E_{\text{ор}} + E_{\text{инд}} + E_{\text{дисп}} + E_{\text{рез}}, \quad (1.9.2.2)$$

где:

$E_{\text{ор}}$ -энергия ориентационного взаимодействия,

$E_{\text{инд}}$ -энергия индукционного взаимодействия,

$E_{\text{дисп}}$ -энергия дисперсионного взаимодействия,

$E_{\text{рез}}$ -энергия резонансного взаимодействия (обычно пренебрегают).

Полная теория, позволяющая описать парные взаимодействия между отдельными молекулами, построена на базе квантовой механики, однако нагляднее физический смысл ММВ передает классическая теория.

■ **Ориентационное взаимодействие.** Оно включает взаимодействие электрически заряженных атомов (ионов), постоянных диполей (постоянная поляризация полярных молекул), индуцированных диполей (поляризуемость, способность к дополнительной поляризации под действием электрического поля, в том числе и внешнего). Для полярных молекул наиболее важным является взаимодействие постоянных диполей, так называемое ориентационное взаимодействие (эффект Кезома).

Сближение двух полярных молекул дает минимальную энергию системы при ориентации диполей по типу, *a* или *б* (рис. 1.9.2.1).

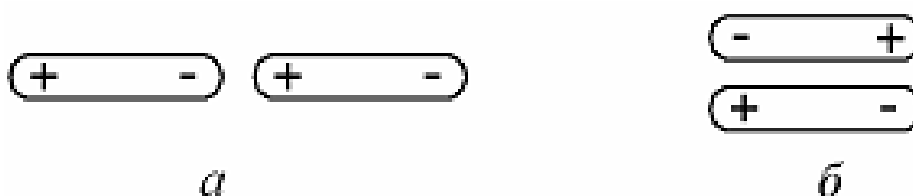


Рис. 1.9.2.1 Ориентационное взаимодействие полярных молекул (две возможные устойчивые ориентации).

Энергия ориентационного взаимодействия равна сумме кулоновского притяжения и отталкивания зарядов полюсов диполей. Для пары диполей типа *a* получим:

$$E_{\text{сп}} = \frac{e^2}{s-l} - \frac{e^2}{s+l} + \frac{2e^2}{s} = \frac{2e^2 l^2}{(s^2 - l^2) \cdot s} \quad (1.9.2.3)$$

где:

$e$ -заряд диполя,

s-расстояние между центрами диполей,

l-длина диполя.

Учитывая, что  $s \gg l$  и  $\mu = el$ , из (1.9.2.3) имеем,

$$E_{op} = -\frac{2\mu^2}{3s^6} \cdot \frac{l}{kT} \quad (1.9.2.4)$$

где k -постоянная Больцмана.

■ **Индукционное (электрокинетическое) взаимодействие** (эффект Дебая).

Молекула, имеющая постоянный дипольный момент, наводит в другой молекуле, полярной или неполярной, так называемый индуцированный, наведенный дипольный момент, величина которого приближенно равна

$$\mu_{инд} = a \cdot E \quad (1.9.2.5)$$

где:

$\mu_{инд}$ -индуцированный дипольный момент,

$a$  - поляризуемость молекулы,

$E$  - напряженность электрического поля молекулы, наводящей дипольный момент.

Энергия индукционного взаимодействия зависит от напряженности поля, создаваемого в центре неполярной частицы постоянным диполем полярной молекулы, и величины  $\mu_{инд}$ :

$$E_{инд} = \frac{2a\mu^2}{s^6} \quad (1.9.2.6)$$

Индуцирование временного дипольного момента возможно и при взаимодействии неполярных молекул. Флуктуация электронных плотностей двух молекул может происходить согласованно с образованием временно наведенных диполей, между которыми и наблюдается притяжение. При этом не происходит насыщение, то есть притяжение между двумя молекулами не мешает заметным образом притяжению каждой из этих двух молекул к третьей. Этим электрокинетические, или индукционные, силы резко

отличаются от сил электронного обмена, которые ведут к образованию ковалентных связей.

■ **Дисперсионное взаимодействие (эффект Лондона).**

Молекулы, имеющие сферически симметричное распределение заряда, не могут взаимодействовать электростатически. Такие молекулы не имеют дипольного и других электрических моментов. Агрегатирование таких молекул происходит под влиянием дисперсионных сил, имеющих чисто квантово-механическую природу.

Если уподобить электроны в атомах и молекулах колеблющимся около ядра частицам-осцилляторам, то можно представить колебания двух осцилляторов «в такт» как соединение двух маятников упругой нитью. В результате общая

энергия системы понизится на величину  $E_{\text{дисп}}$ :

$$E_{\text{дисп}} = -\frac{C}{s^6} \quad (1.9.2.7)$$

$$C = \frac{3}{4} \cdot \alpha^2 \cdot I \quad (1.9.2.8)$$

где:

C - константа Лондона,

I - потенциал ионизации,

$\alpha$  - поляризуемость,

s - расстояние между центрами молекул (атомов).

Особенностью дисперсионного взаимодействия является его всеобщность, и для неполярных молекул оно наряду с индукционным взаимодействием - главный и практически единственный источник сил Ван-дер-Ваальса, определяющих агрегатное состояние вещества. Дисперсионное взаимодействие вносит известный вклад и в энергию ионной связи в молекулах.

■ **Короткодействующие (обменные) взаимодействия (резонансные).**

На коротких расстояниях заметными становятся силы, возникающие при перекрывании электронных облаков молекул. На больших расстояниях они несущественны, так как электронная плотность в атомах падает до нуля уже на расстоянии около  $3,0 \text{ \AA}$  от ядра.

Если в результате перекрывания электронных облаков образуется химическая связь по ковалентному, донорно-акцепторному механизму, водородного типа, то происходит понижение общей энергии системы. Если же речь идет о молекулах, в которых все возможные связи образованы, то такое перекрывание приводит к отталкиванию:

$$E_{omm} = A \cdot e^{-s/\rho} \quad (1.9.2.9)$$

$$E_{omm} = B \cdot s^{-n} \quad (1.9.2.10)$$

где:  $A$  и  $\rho$  - константы, определяемые при исследовании столкновений атомов инертных газов и простейших молекул;  $B$  и  $n$  находят из опыта, обычно  $n=12$ . Таким образом, общее выражение для энергии ММВ принимает вид:

$$E_{MMB} = -\left(\frac{2}{3} \cdot \frac{\mu^4}{kT} + \frac{3}{4} \alpha^2 I\right) \cdot s^{-6} + B \cdot s^{-n} \quad (1.9.2.11)$$

Ориентационная составляющая значительна только для сильно полярных молекул, индукционная - обычно очень мала, и наиболее важным слагаемым является дисперсионная составляющая.

Особое значение дисперсионного взаимодействия состоит в том, что оно характерно для всех веществ, и в аддитивности дисперсионных сил. Учитывая приближенность электростатических расчетов и невозможность точного расчета параметров  $A$  и  $\rho$  ( $B$  и  $s$ ), потенциала отталкивания, значений поляризуемости и констант Лондона, обычно пользуются эмпирическими формулами для потенциальной энергии ММВ, например, формулой Леннарда-Джонса:

$$E_{MMB} = 4E_0 \left[ \left(\frac{\sigma}{S}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{S}\right)^6 \right] = E_0 \left[ \left(\frac{S_0}{S}\right)^{12} - 2\left(\frac{S_0}{S}\right)^6 \right] \quad (1.9.2.12)$$

где:  $\sigma=S$ , при котором  $E_{\text{ММВ}} = 0$  (диаметр столкновения),

$E_0$  - максимальное значение энергии притяжения (глубина потенциальной ямы, которая достигается при  $S_0 = 2^{1/6}\sigma \approx 1,122\sigma$ .

■ **Водородная связь (Н-связь).** Водородную связь можно рассматривать как частный случай специфического взаимодействия. Она образуется между атомом водорода, ковалентно связанным с атомом А в одной молекуле, и атомом В, принадлежащим той же или соседней молекуле. В качестве атомов А, В обычно выступают электроотрицательные атомы О, N, F, Cl, S. Выделяют внутри- и межмолекулярную Н-связь. По прочности Н-связи подразделяются на связи средней прочности, образованные нейтральными молекулами, и сильные ионные Н-связи.

Образование межмолекулярной Н-связи сопровождается сдвигом в сторону длинных волн и уширением полос поглощения в ИК- и комбинационных спектрах. Согласно данным спектроскопии ЯМР на протоне, участвующем в Н-связи, всегда наблюдается уменьшение электронной плотности. Физико-химические свойства веществ, молекулы которых образуют межмолекулярные Н-связи, существенно отличаются от свойств остальных веществ. Температура плавления и кипения, теплота испарения, вязкость, диэлектрическая проницаемость, как правило, имеют более высокие значения в случае образования Н-связи.

В работе [169] предложена классификация по силе межмолекулярной Н-связи: различают слабую ( $\Delta E = 0.4 \div 4$  кДж/моль), среднюю (нейтральную) ( $\Delta E = 20 \div 60$  кДж/моль) и сильную (ионную) ( $\Delta E = 80 \div 240$  кДж/моль) связь ( $\Delta E$  - энергия разрыва Н-связи). Сильная Н-связь образуется при взаимодействии иона с молекулой, содержащей функциональные группы ОН, ON, FH. Приведенная классификация достаточно условна, т.к. невозможно каким-либо физическим обоснованным способом найти границы деления. Со стороны слабых Н-связей отличия от ван-дер-ваальсовых комплексов становятся малозначительными. Со стороны сильных Н-связей характеристики комплексов близки величинам, наблюдаемым при образовании ковалентных

химических связей. Квантово-химические расчеты позволили выявить природу Н-связи. Показано, что с точки зрения энергетических характеристик комплексы с Н-связью не обладают никакими преимуществами по сравнению с другими молекулярными комплексами [171]. Относительные вклады различных типов взаимодействий в энергию комплексов с Н-связью примерно такие же, как и в энергию донорно - акцепторных комплексов. Спецификой нейтральной Н-связи считают образование водородного мостика, содержащего умеренно полярную и сильную химическую связь. В отличие от нейтральной, при образовании сильной ионной Н-связи энергетические и структурные характеристики мономеров существенно изменяются. Результаты квантово-химического анализа комплексов с Н-связями показали, что особой уникальной природой Н-связи не обладают. Авторы статьи [175] замечают, что невозможно дать точное определение Н-связи и даже указать, какие взаимодействия, ковалентные или электростатические, играют основную роль при ее образовании. В некоторых случаях (бесконечные цепочки из молекул карбамида) основными являются электростатические и поляризационные взаимодействия, в других (фенольная форма 1,3-циклогександиона) - ковалентные взаимодействия [178]. Обычно считают [171], что СН - группы не образуют Н-связей. Однако показано [179], что их взаимодействие с атомами кислорода соседних молекул играет важную роль в формировании структуры жидкой муравьиной кислоты. Взаимодействие молекул в жидкой фазе обладает той особенностью, что в рамках молекулярного ансамбля реализуются как относительно сильные, так и слабые Н-связи. Наряду с линейными Н-связями в жидкости могут существовать бифуркатные [180, 181], трифуркатные и циклические связи. Они имеют разный статистический вес, но оказывают большое влияние на динамические и структурные характеристики жидкости.

ММВ играют большую роль в химических реакциях, как в растворе, так и на поверхности, в катализе, оказывают серьезное влияние на физические свойства. Агрегатирование молекул до жидкостей становится возможным

благодаря водородным связям, где они могут образоваться, и силам Ван -дер-Ваальса; полярных молекул - диполь-дипольным и дисперсионным взаимодействиям; неполярных -дисперсионным взаимодействиям.

Водородные связи и ван-дер-ваальсовы силы играют более важную роль, чем можно предположить по их энергии, так как они образуются в большом количестве.

### **1.10. Постановка задачи диссертационной работы**

Обзор литературы дает информацию о состоянии жидких кристаллов вещества и их физико-механических, электрооптических свойствах.

В последнее время проведен ряд оригинальных исследований, нацеленных на разработку и изучения ЖК структур с управляемым поверхностным сцеплением. Предложен и реализован эффект переориентации капель ЖК, обусловленный модификацией граничных условий за счет формирования наноразмерного слоя сурфактанта под действием внешнего поля. Однако до сих пор существует научная проблема создания композитных пленок КПЖК с оптимальными структурными и механическими свойствами. Это ситуация во многом определяет научную значимость результатов представляемого исследования, поскольку ко времени его завершения предполагается получить комплекс экспериментальных и теоретических данных, подробно описывающих физические механизмы протекающих эффектов. С учетом вышеуказанных факторов, разработка и исследование методики формирования композитов на основе многофункциональных полимеров и НЖК (5СВ, 7СВ) для определения зависимости морфологических характеристик (физико-механических и электрофизических) пленок от состава исходной композиции и других параметров технологического режима получает статус актуальности. Для достижения поставленной задачи, планируется решения нижеследующих задач:

1. Подобрать компоненты композитных пленок (полимерную матрицу, НЖК 5СВ и 7СВ, глицерин, растворитель) и подготовка оптимальных образцов для экспериментов.

2. Изучить возможности реализации эффекта структурной и физико-механических характеристик композитных пленок в зависимости от соотношений компонентов, температуры и других внешних факторов.
3. Исследовать влияния размера, формы и режима растяжения на оптические свойства связующего материала.
4. Исследовать морфологические характеристики (электрофизические свойства) полимерно-жидкокристаллических пленок в температурном поле.
5. Изучить конформационные переходы в капсулированных полимером жидкокристаллических пленках.
6. Поляризационно-оптическим методом исследовать текстурные картины полученных пленок и конфигурации директора в объеме и на границах раздела.

### **Выводы к главе I**

В данной главе были построены наиболее общие представления о модификации поверхностных сцеплений в жидких кристаллах, находящиеся в трех основных состояниях (нематических, холестерических, смектических). Показано, что совокупность ближних порядков взаимного расположения молекул, наблюдаемых для мезофазы, является комбинацией парциальных ближних порядков, реализуемых в кристаллической структуре. Этот экспериментальный факт подтверждает существование глубокой внутренней связи структур мезофаз и кристаллических фаз ЖК соединений.

Установлено, что рассеяние света происходит двумя способами: отражение от шероховатой поверхности, где направления света отражаются назад случайно, и из неоднородностей в материале. Происхождение рассеяния зависит от таких факторов, как форма и размер неоднородностей, разница между показателями преломления компонентов, присутствующих в композиционном материале (т.е. жидкий кристалл и полимер) и толщина образцов (плёнок) связующего материала.

Выявлено, что анизотропия электрических и оптических свойств обуславливает многообразие оптических эффектов в жидких кристаллах. Этот

переход характеризуется конкуренцией поверхностных сил, ориентирующих жидкий кристалл на границе слоя, сил ориентационной упругости и внешних силовых полей.

Ориентационная структура капель зависит от свойств ЖК материала (константы упругости), геометрии капли (формы, размера), граничных условий (ориентации директора на межфазной границе, энергии сцепления), приложенного электрического или магнитного поля.

Показано, что по-прежнему актуальной задачей остается разработка ЖКМ, имеющих малую вязкость нематической фазы, высокое значение положительной диэлектрической анизотропии, невысокую температуру образования нематической фазы, широкий температурный интервал существования и хорошую смешиваемость с ЖК соединениями различных классов. Методы синтеза этих соединений должны характеризоваться доступностью исходных реагентов, отсутствием сложных технологических стадий, высоким выходом конечных продуктов.

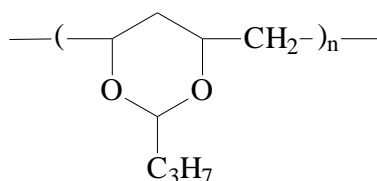
Показано, что при одноосном растяжении пленки пропускание ортогонально поляризованной компоненты проходящего прямо излучения и, соответственно, степень поляризации скачкообразно увеличиваются, достигая насыщения при двукратном удлинении. Такое изменение макроскопических оптических свойств пленки может быть обусловлено ориентационно-структурным переходом к однородной конфигурации директора в деформируемых каплях нематика и позволяет существенно улучшить оптические характеристики поляризаторов света на основе таких композитных сред.

## ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.1. Выбор материалов и их характеристики

#### 2.1.1. Полимеры

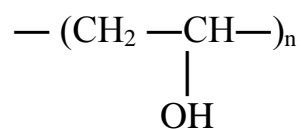
В качестве матрицы в настоящей работе в основном использовался широко распространенный полимерный материал – Поливинилбутираль (ПВБ) марки 1ПП, имеющий структурную формулу мономерного звена:



ПВБ представляет собой порошок белого цвета плотностью 1120 кг/м<sup>3</sup>, содержанием 65-78% бутиральных, 2-3% ацетальных и 19-32% звеньев винилового спирта.

Данный полимер был выбран для приготовления диспергированных полимером жидкокристаллических (ДПЖК) пленок благодаря своим физико-химическим свойствам. Он обладает высокой светопропускания, хорошей адгезией, механической прочностью, растворяется во многих органических растворителях, прозрачен в видимой области спектра, обладает хорошими пленкообразующими качествами и обеспечивает планарное сцепление с молекулами мезоморфных производных алкилцианобифенилов [44, 61, 84]. Температура стеклования ПВБ  $T_g=57$  °С и температура химического разложения при контакте с воздухом 160 °С; показатель преломления ПВБ  $n_p=1,492$  при  $T=25$  °С ( $\lambda=0,589$  мкм). Комплекс вышеперечисленных параметров определил выбор этого полимера в качестве матрицы для приготовления ДПЖК пленок.

В исследованиях ДПЖК пленок был также апробирован другой термопластик – поливиниловый спирт (ПВС), который имеет следующую структурную формулу мономерного звена



**Поливиниловый спирт (ПВС)** является полимером, химически близким к ПЭ, с очень похожей структурой кристалла. Следовательно, теоретический модуль упругости в направлении цепи ПВС также имеет очень высокое значение, и это позволяет надеяться на получение высокомодульных пленок и волокон при вытягивании ПВС [182]. ПВС имеет более высокую по сравнению с ПЭ температуру плавления (240 °С), лучшие адгезионные свойства и легко подвергается модифицированию. Это объясняется повышенный интерес к исследованию процессов гелеобразования и получения высокомодульных ПВС-волокон и пленок [183, 184]. В работе [184] сообщено, что при вытягивании отлитых пленок из ПВС с  $M=3.8 \cdot 10^5$  были получены значения модуля упругости 50,3 ГПа, а максимальные значения степени вытяжки (40) и модуля упругости (62 ГПа) достигали при вытягивании гель-пленок и ПВС с  $M=5.8 \cdot 10^5$ .

Поливиниловый спирт (ПВС) обладает рядом ценных и специфических свойств: универсальными адгезионными и связующими свойствами, стойкостью к окислению и способностью образовывать комплексы с некоторыми соединениями. В связи с этим он широко используется в качестве стабилизатора наночастиц, составляющей при изготовлении лекарств, эмульгатора для синтеза поливинилацеталей, связующего для электролюминесцентных источников света [184-186]. Кроме того, ПВС вступает во взаимодействие с продуктами фотолиза галогенидных комплексов переходных металлов, усиливая эффект воздействия света, что позволяет использовать его как матрицу для фоточувствительных систем [183, 185].

ПВС обладает высокой механической прочностью и газонепроницаемостью по отношению к водороду, кислороду, а также является прозрачным в видимой части спектра. Основным растворителем для ПВС является вода, при нагревании он растворяется в алифатическом глицерине. При нагревании ПВС размягчается, но не плавится при обычных

условиях. Температура стеклования ПВС  $T_c=85\text{ }^\circ\text{C}$ , при нагревании до  $140\text{ }^\circ\text{C}$  не разлагается, но при продолжительном нагревания до  $160\text{ }^\circ\text{C}$  процесса дегидратации наблюдается. Показатель преломления поливинилового спирта  $n_p$  находится в диапазоне  $1,49 - 1,53$  при  $T=25\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\lambda=0,589\text{ мкм}$ ). Для молекул мезоморфных (жидкий кристалл) производных алкилцианобифенилов ПВС также обеспечивает планарное сцепление [183-185].

Свойства ПВС в большой степени зависят от метода получения полимера и от содержания в ПВС остаточных ацетатных групп.

Температура стеклования ПВС в зависимости от состава полимера изменяется в интервале  $65-85\text{ }^\circ\text{C}$ . С уменьшением содержания остаточных ацетатных групп  $T_c$  сополимеров виниловый спирт (ВС) и винилацетат (ВА) монотонно возрастает.

Температура плавления ПВС зависит, прежде всего, от числа и характера распределения остаточных ацетатных групп. Меньшее влияние оказывают разветвленность макромолекул, регулярность структуры, содержание 1,2-гликолевых групп. В общем  $T_{пл}$  ПВС уменьшается с увеличением содержания остаточных ацетатных групп.

Кристаллизацией из растворов ПВС в многоатомных спиртах могут быть получены пластинчатые монокристаллы и сферолиты. Степень кристалличности ПВС в зависимости от содержания различного типа нерегулярностей, находятся в пределах  $45-70\%$  [185]. Термообработка ПВС производится в интервале температур  $80 - 225\text{ }^\circ\text{C}$ . О кристалличности ПВС судят по полосе в ИК-спектре с частотой  $1144\text{ см}^{-1}$ . Полосы с частотами  $916$  и  $850\text{ см}^{-1}$  характеризуют соответственно синдиотактические и изотактические последовательности в ПВС.

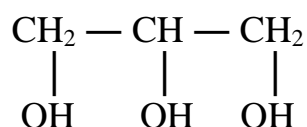
Интенсивность полосы с частотой  $3500\text{ см}^{-1}$ , характерная для свободных ОН-групп мало, в то время как интенсивность полос с частотами  $6250$  и  $6579\text{ см}^{-1}$ , относящихся к гидроксильным группам, соединенным водородным связями, велика [183, 184, 187]. При комнатной температуре в связанном

состоянии находится около 70% гидроксильных групп. Практически полное разрушение водородных связей происходит при 150 °С.

Первоначально готовился 10%-ный раствор порошка ПВС в деионизованной (дистиллированной) воде путем непрерывного перемешивания в магнитной мешалке в течение часа при температуре 85 °С. В полученный однородный раствор методом смешения диспергировались порошок нематического жидкого кристалла (НЖК) 4-пентил-4'-цианобифенил (5СВ) и 4-пептил-4'-цианобифенил (5СВ) (1 масс %).

### 2.1.2 Пластификатор

Вследствие особенностей формирования ЖК композита, пленка ПВБ пластифицируется непосредственно жидким кристаллом, что не характерно для ПВС. В качестве пластификатора для ПВС использовался глицерин [188]:

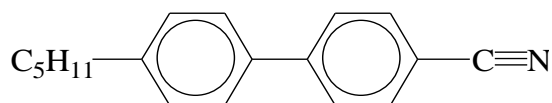


Глицерин представляет собой бесцветную гигроскопическую вязкую жидкость с  $T_{\text{пл}}=17,9$  °С и  $T_{\text{кип}}=290$  °С. Показатель преломления глицерина  $n_{\text{Г}}$  при  $T=20$  °С ( $\lambda=0,589$  мкм) равен 1,4731.

### 2.1.3. Жидкие кристаллы.

#### Нематики.

Для капсулирования был выбран широко известный и хорошо исследованный различными физическими методами нематик 4-пентил-4'-цианобифенил (5СВ)



имеющий температуры переходов Кр-(22°С)→Н-(35°С)→Из и  $\Delta\epsilon > 0$ . При  $T=22$  °С ( $\lambda = 0.633$  мкм) показатели преломления 5СВ  $n_{\parallel} = 1.717$ ;  $n_{\perp} = 1.531$

[189]. Как видно, показатели преломления  $n_{\perp}$  5СВ и  $n_p$  поливинилбутирала существенно различаются. Однако проведенные исследования [190-192] показали, что в процессе диспергирования часть НЖК остается в полимерной матрице в растворенном состоянии, увеличивая ее показатель преломления до  $1.510 \div 1.530$  в зависимости от особенностей технологии приготовления. Вследствие этого для данной композитной структуры достаточно хорошо выполняется соотношение

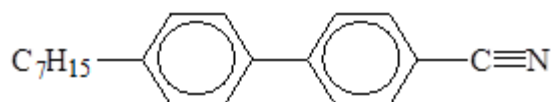
$$n_{\perp} = n_p \quad (2.1.1)$$

обеспечивая ее прозрачное состояние при ориентации капель электрическим полем. Растворенный НЖК пластифицирует полимерную матрицу, так что при комнатной температуре композитная пленка остается в пластичном состоянии, позволяя легко модифицировать ее в одноосно ориентированное состояние, посредством деформации растяжения или сдвига.

Как дополнительный компонент для сравнения и анализа также использовался широко известный нематик 4-*n*-гептил-4'-цианобифенил (4-*n*-heptyl-4'-cyanobiphenyl) (7СВ) с температурой просветления  $T=42$  °С и показателями преломления  $n_{||} = 1.682$ ,  $n_{\perp} = 1.522$  ( $T = 36$  °С). В связи с этим при температуре  $T=29$  °С показатель преломления обыкновенного луча  $n_o = 1.5200$  а показатель преломления необыкновенного луча  $n_e = 1.6852$ . Оптическая анизотропии 7СВ при температуре  $T=29$  °С равна  $\Delta n = 0.1652$ . Молекулярная масса  $M = 277.403$  г/мол. Плотность в температуре  $T=36$  °С,  $\rho = 0,995$  г/см<sup>3</sup> [189-191].

При температуре  $T=41$  °С диэлектрический проницаемость 7СВ составляет  $\epsilon_{||} = 13.55$  и  $\epsilon_{\perp} = 6.8$ , а диэлектрическая анизотропия  $\Delta\epsilon = 6.75$ . При температуре  $T=29,4$  °С компоненты модуля упругости  $K_{11} = 6,7 \cdot 10^{-12}$  Н,  $K_{22} = 3,6 \cdot 10^{-12}$  Н и  $K_{33} = 9 \cdot 10^{-12}$  Н. Эластичные константы модуля упругости и скручивания ( $K_{11}$  и  $K_{22}$ ) пентил, гексил, гептил и октилцианобифенилы (5СВ, 6СВ, 7СВ и 8СВ) соответственно были определены методом перехода Фредерикса. Результаты

сравниваются с константами упругости при изгибе ( $K_{33}$ ) и параметрами порядка ( $S$ ) этих соединений, а также с теплотами перехода ( $\delta H$ ), определенными с использованием дифференциального сканирующего калориметра (ДСК), и температурой переходы ( $T_{NI}$ ).  $T_{HI}$ , и  $K_{11} - K_{33}$  вблизи  $T_{NI}$ , показывают чередование для всех четырех соединений [50, 192, 193].



### *Нематический жидкий кристалл 4-n-гептил-4'-цианобифенил*

Изучение взаимосвязи структура-свойство показывает, что число атомов углерода в алкильной цепи 4-n-алкил-4-цианобифенила образует нематическую или смектическую фазу в жидкокристаллическом ряду. 4-n-гептил-4-цианобифенил (7CB) является членом гомологичного ряда 4-n-алкил-4-цианобифенила (nCB), который хорошо известен своими электрооптическими свойствами. Соединение 7CB представляет собой энантиотропный жидкий кристалл. Он проявляет нематическую фазу при 28°C и изотропную фазу при 42,8°C [192, 193-195].

## **2.2 Методика приготовления ДПЖК пленок**

ЖК-композиты в форме полимерных гранул с жидкокристаллической наполнителей (или начинкой) [15, 193] являются наиболее удобными объектами для работы при создании современных устройств для оптоэлектроники и сенсорной техники. Однако технологическая сложность и дороговизна ограничивает исследования в данном направлении.

Сейчас наиболее распространенными являются композитные материалы, в которых поры матрицы заполнены жидким кристаллом. Технологию получения ДПЖК-пленок можно разделить по следующим направлениям [15, 108, 194, 195]: эмульгирование и фазовое разделение.

В технологии эмульгирования раствор полимера смешивается с каплями ЖК (жидкий кристалл при этом не растворяется). При испарении растворителя пленка полимера отвердевает, при этом образуются капли, внутри которых находится жидкий кристалл [15, 195].

Вторую технологию называют технология фазового разделения. Здесь первой стадией является получение истинного раствора нематик в растворе полимера или предполимера (мономера). Затем следует процесс отверждения, при котором происходит собственно фазовое разделение – микрокапли нематик отделяется от массы полимера.

В зависимости от способа отверждения принято различать фазовое разделение в результате полимеризации PIPS (Polymerization-induced phase separation), охлаждения расплава TIPS (Thermally-induced phase separation) и в результате испарения растворителя SIPS (Solvent-induced phase separation) [15, 92].

Образцы композитных пленок состава ПВС, ПВБ и НЖК 5СВ, 7СВ приготавливались методом эмульгирования [15]. Обычно полимер и нематик в исходном растворе колеблется по соотношению П4ЖК6; П5ЖК5; П6ЖК4; П7ЖК3; П8ЖК2; П9ЖК1. Превышение данного соотношения приводит к выпотеванию нематика на поверхность слоя композита с образованием маслянистой композитную пленку. Суть данного метода заключается в том, что НЖК соединяется с водным раствором полимера, не растворяясь в нем, и посредством механического перемешивания или ультразвукового диспергирования (рис. 2.2.1) разбивается на мелкие капли необходимого размера.

Для придания более эластичности к ПВС был добавлен 1% глицерин как пластификатор. При приготовлении рабочего ЖК раствора весьма важным является выдерживание оптимальной и равномерной скорости перемешивания. После процесса перемешивания гомогенный раствор выливали на поверхность стеклянной подложки. (Размер площади стеклянной подложки 75x25мм).

Этот процесс продолжался до полного испарения растворителя от 12 до 14 часов в температуре 35 °С. После испарения растворителя происходит отверждение полимерной матрицы, в которой диспергирован ансамбль капель НЖК с толщиной 15-25 мкм. Ясно, что ПВС задает на поверхности капель тангенциальные граничные условия, и это проверялось непосредственными наблюдениями в поляризационном оптическом микроскопе (ПОЛАР-2).

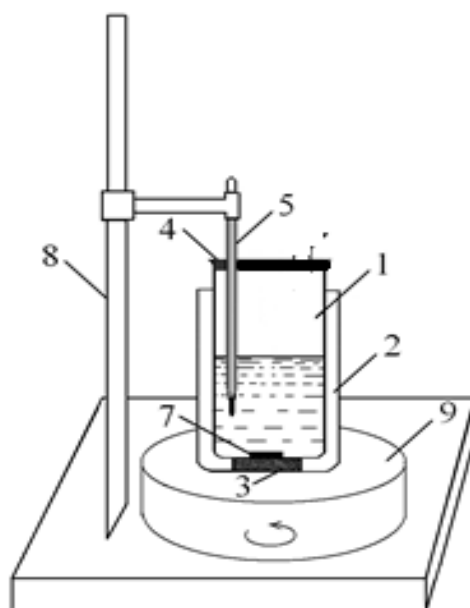


Рис. 2.2.1 Принципиальная схема смесительного устройства - магнитная мешалка

Композитные пленки на основе ПВБ и НЖК (5СВ, 7СВ) изготавливались по растворной технологии Solvent-induced phase separation (SIPS) [15, 92]. В данной технологии полимер и НЖК растворяются в общей растворителе (этилового спирта), в результате образуются гетерогенный смесь. Жидкий кристалл на конечной процессы испарения общего растворителя выделяется в отдельную фазу. В этом процессе размер капсул зависит от скорости испарения. Смесь ПВБ и нематический жидкий кристалл в весовом соотношении П4ЖК6; П5ЖК5; П6ЖК4; П7ЖК3; П8ЖК2; П9ЖК1, соответственно, растворялась в этиловом спирте. Посредством механического перемешивания диспергирования разбивают ЖК на мелкие капли

необходимого размера. Смесь держали на поверхности стеклянной подложке и внутри закрытой чашки до полного испарения растворителя. Общий растворитель – этиловый спирт ( $C_2H_5OH$ ) в течении 12-14 часов до конца испаряют. После испарения спирта смесь становилась гетерофазной, образуя однородную по толщине композитную пленку. Такие пленки (ДПЖК) используются для создания «умных» окон, которые в зависимости от внешнего воздействия изменяют свою прозрачность. Таким образом, одним из основных параметров такой композитной пленки является ее толщина. Контроль толщины пленки может быть достигнут с помощью методов приготовления за счет использования пленочных прокладок известного размера, диспергированных в пленке ДПЖК. В данной работе толщина образцов измерялась микрометром (точность 0,01 мм). В большинстве случаев толщина образцов составляла 20-30 мкм.

### 2.2.1 ПАВ СТАВ

Используемый нами ПАВ относится к катионному типу и имеет следующую химическую формулу:  $C_{19}H_{42}NBr$  (рис. 2.2.1.1). Выбор концентраций СТАВ в указанном диапазоне был нами обоснован из следующих соображений: Растворяясь в жидком кристалле, молекулы сурфактанта распадаются на анионы брома, не проявляющие поверхностно-активных свойств, и катионы  $STA^+$ , которые адсорбируются на поверхности ПВС-пленки. В силу своей структуры катионы  $STA^+$  ориентируются так, что их ионный фрагмент с атомом азота максимально приближен к границе раздела, а длинная алкильная цепочка направлена перпендикулярно поверхности, углубляясь в объем жидкого кристалла. Вследствие этого мономолекулярная пленка ионного сурфактанта способна блокировать ориентирующее действие со стороны планарного ориентанта и задать гомеотропное упорядочение всему слою жидкого кристалла в исходном состоянии. Такое структурное упорядочение нематического ЖК, как

указывалось выше, препятствует прохождению света через систему скрещенных поляризаторов.

Под действием постоянного электрического поля катионы СТА<sup>+</sup> перемещаются от анода к катоду, освобождая приэлектродный слой планарного ориентанта на одной из подложек. В результате этого жидкий кристалл здесь переориентируется планарно, под азимутальным углом 45° к скрещенным поляризаторам и в слое нематика образуется гибридная, гомеопланарная конфигурация директора, позволяющая свету пройти через ячейку [196]

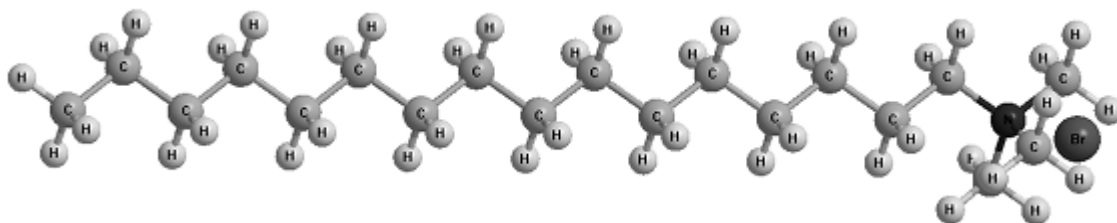


Рис. 2.2.1.1 Структура молекулы катионного сурфактанта СТАВ

Малое количество добавки СТАВ может не оказать достаточного ориентирующего действия, а большее - значительно понижает температурный интервал существования мезофазы. Кроме того, ПАВ заметно увеличивает проводимость НЖК, что нежелательно для НЖК-индикаторов на полевых эффектах. Ориентирующее влияние сурфактанта СТАВ зависит от его концентрации на межфазной границе. Так, при низкой концентрации катионы СТА<sup>+</sup> располагаются длинными алкильными цепочками преимущественно параллельно межфазной границе и задают планарное (тангенциальное) сцепление молекул ЖК с полимером. При высокой концентрации, алкильные цепочки СТА<sup>+</sup> ориентируясь перпендикулярно поверхности полимера, обеспечивают гомеотропные (нормальные) граничные условия [197].

### **2.3 Методика эксперимента по исследованию оптического отклика ДПЖК пленки в поле механических сил**

Для регистрации оптического отклика ДПЖК пленки на воздействие механической деформации (одноосное растяжение) была использована измерительная установка, блок-схема которой представлена на рис.2.3.1.

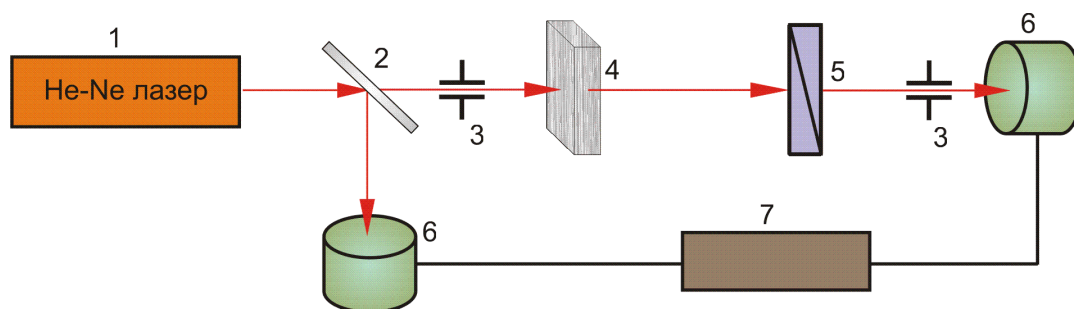


Рис.2.3.1 Блок-схема измерительной установки. 1 – источник света – He-Ne лазер (длина волны  $\lambda=0,633$  мкм), 2 – светоделительная пластинка, 3 – круглые диафрагмы с апертурой 1 мм, 4 – исследуемый образец, 5 – поляризатор, 6 – фотоприемники, 7 – цифровой регистратор сигнала от фотоприемников

Неполяризованный луч лазера разделялся пластинкой 2 на измерительный и опорный канал. В измерительном канале свет диафрагмировался и проходил через исследуемый образец 4 ДПЖК пленки. С помощью поляризатора 5 измерялись две компоненты проходящего излучения: поляризованного параллельно и перпендикулярно направлению растяжения пленки. Вторая диафрагма на фотоприемнике 6 позволяла отсеять рассеянный свет и зарегистрировать лишь прямо проходящее излучение. Расстояние от образца до фотоприемника составляло 38 см. Опорный канал предназначался для компенсации нестабильности интенсивности излучения лазера.

$$T=(I/I_0) \quad (2.3.1)$$

Для анализа светопропускания исследуемых образцов использовали экспоненциальную зависимость коэффициента пропускания  $T$  [8, 198]

$$T=\exp(-N\sigma d) \quad (2.3.2)$$

где  $N$  – плотность расположения капель ЖК;  $\sigma$  – эффективное сечение рассеяния отдельной капли, зависящее от соотношения необыкновенного показателя преломления ЖК  $n_o$  и полимера  $n_p$ , радиуса капель и длины волны света;  $d$  – толщина рассеивающей среды.

#### **2.4 Методика исследования оптических текстур капель нематических жидких кристаллов и их трансформаций под действием электрического поля**

Исследование электрооптического отклика проводилось на типовой усовершенствованной установке, иллюстрированное на рис. 2.4.1. Луч от He-Ne лазера (Linos) с длиной волны  $\lambda=633$  нм использовался в качестве источника излучения. Коэффициент светопропускания ДПЖК пленок измерялся с помощью кремниевого фотодетектора PDA100A-EC (Thorlabs). Сигнал с фотодетектора регистрировался цифровым мультиметром 34465A (KEYSIGHT Technologies). Рассеянное на исследуемых образцах излучение задерживалось диафрагмой с угловым размером 50 мин., что позволяло регистрировать только прямо проходящий свет. На ДПЖК ячейку подавалось переменное напряжение с частотой 1 кГц от генератора сигналов ГЗ-123. Морфология образцов и оптические текстуры капель нематика исследовались с помощью поляризационного оптического микроскопа (ПОМ) ПОЛАМ- 2, оборудованной цифровой видеокамерой MYscope 500 M (Webbers), что позволяло производить фото- и видеосъемку протекающих процессов (рис. 2.4.1). Исследования проводились в геометрии скрещенных поляризаторов и с выключенным анализатором. Для микроскопических исследований процесса отклика капель на электрическое поле был изготовлен образцы с толщиной спейсеров 30 мкм и средним размером капель 7,2 мкм. Для этого на заключительной стадии процесса изготовления образец охлаждался до комнатной температуры в течение 60 мин. Следует отметить, что для этого образцы композитной пленки должны быть изготовлены так, чтобы капли

жидкого кристалла в поле зрения не перекрывали друг-друга и были достаточно большими.

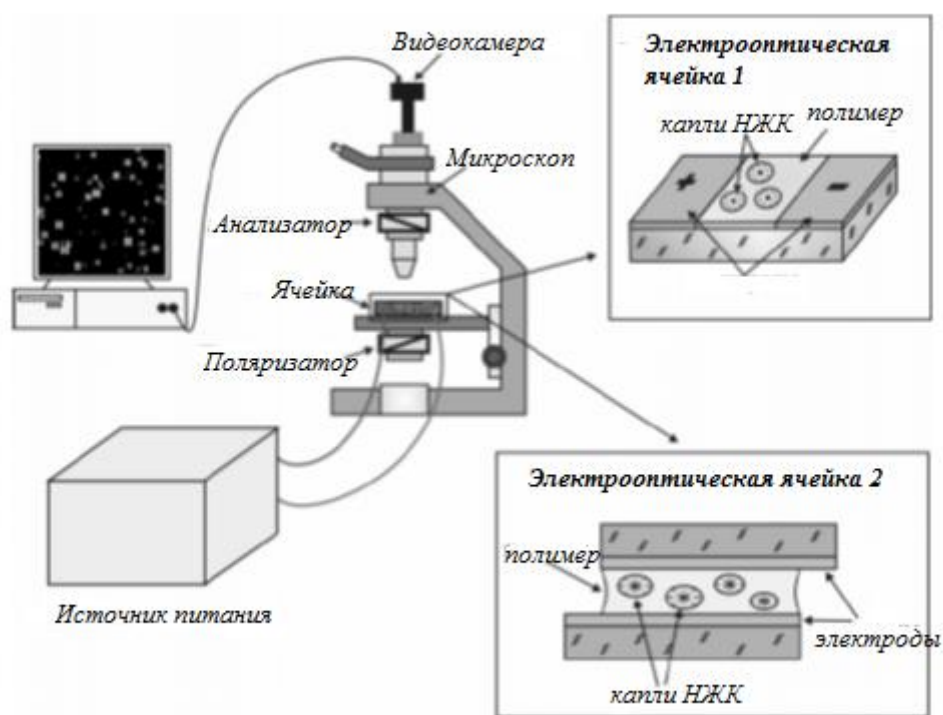


Рис. 2.4.1 Схема установки для визуального наблюдения и регистрации изображения оптических текстур капель нематика и их трансформаций под действием электрического поля. В электрооптической ячейке 1 поля направлена параллельно плоскости подложки, в ячейке 2 – перпендикулярно подложкам

Конструкция одной из электрооптических ячеек позволяла проводить наблюдения изменения оптических текстур для случая, когда электрическое поле направлена параллельно к плоскости ДПЖК пленки (электрооптическая ячейка 1 на рис. 2.4.1). Такая геометрия позволяет с достаточной степенью точности определять граничные условия, формирующиеся в результате влияния электрического поля. Расстояние между полосками электродов составляло от 100 до 300 мкм. Для наблюдений оптических текстур и их трансформаций под действием электрического поля, направленного перпендикулярно плоскости пленки, использовалась электрооптическая

ячейка 2 (рис. 2.4.1.). В этом случае расстояние между электродами составляло 70 мкм. На ячейки подавались постоянное напряжение от источника питания постоянного тока Б5-49 с амплитудой до 100 В. Длительность импульса зависела от условий эксперимента и варьировалась от 1 сек до десятков секунд. Для получения более высоких напряжений использовался источник импульсных сигналов прямоугольной формы с длительностью 1 сек и варьированной амплитудой до 1000 В.

## **2.5 Методика исследования динамики оптического отклика диспергированных полимером жидкокристаллических пленок при управлении постоянным электрическим током**

Исследования динамики электрооптического отклика ДПЖК пленки проводились с использованием экспериментальной установки, схематическое изображение которой представлено на рис. 2.5.1.

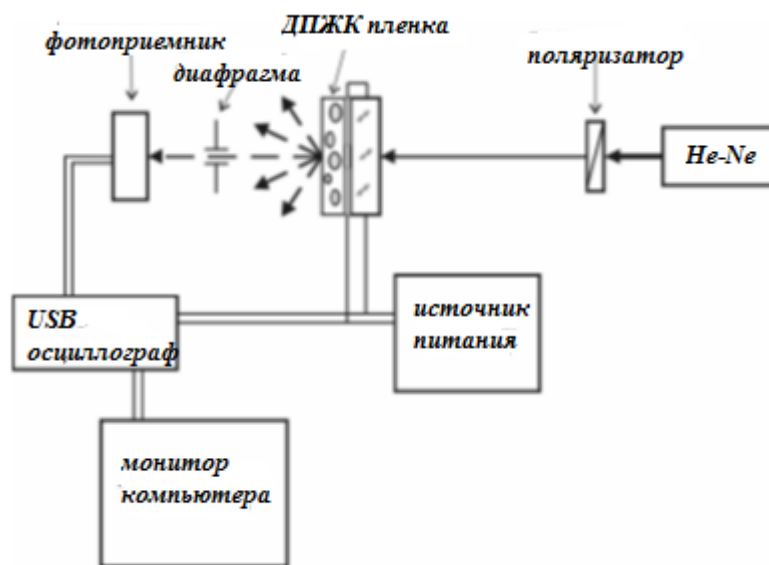


Рис. 2.5.1 Схема установки для проведения исследований динамики электрооптического отклика ДПЖК пленки

Излучение полупроводникового лазера Mitsubishi ML 101J21-01 с длиной волны  $\lambda=658$  нм проходило через поляризатор, оптическую ячейку, диафрагму и попадало на фотоприемник. Рассеянное излучение задерживалось

диафрагмой, что позволяло регистрировать только прямо проходящий свет. Электрооптическая ячейка имела ту же конструкцию, что и для исследований методом поляризационной микроскопии (рис. 2.4.1), и, таким образом, электрическое поле было направлено перпендикулярно лучу, идущему от лазера. Ширина зазора между прозрачными электродами составляла 1 мм, диаметр поперечного сечения лазерного луча равнялся 0,8 мм.

Плоскость поляризации света ортогональна прикладываемому полю. Сигнал от источника питания Б5-49, представляющий собой монополярный импульс прямоугольной формы, подавался параллельно на образец и USB осциллограф, на который так же подавался сигнал от фотоприемника. Осциллограф подключался к компьютеру, что позволяло сохранять данные и проводить их дальнейшую обработку.

## **2.6. Метод поляризационной микроскопии для исследования ДПЖК КОМПОЗИТОВ**

Поляризационный микроскоп - универсальный прибор для различных кристаллооптических измерений и наблюдений. Многочисленные вспомогательные приспособления позволяют исследовать все оптические свойства жидких кристаллов и измерять почти все оптические константы. Поляризационный микроскоп является универсальным прибором также и потому, что область его применения в значительно меньшей степени, чем у всех других приборов, ограничена размерами и качеством исследуемых образцов. Это объясняется исключительное значение поляризационного микроскопа для практических применений кристаллооптики, поскольку на практике обычно приходится иметь дело с очень мелкими кристаллами и жидкими кристаллами.

Поляризационный микроскоп отличается от обычного (биологического) не только наличием приспособлений для поляризации света, но главным образом тем, что он предназначен преимущественно для различных

кристаллооптических измерений, тогда как биологический микроскоп применяется главным образом только для наблюдения микрообъектов.

Типичная установка полярizationного микроскопа марки ПОЛАР-2 показана на рис 2.6.1. Линейно поляризованный свет после поляризатора направляется конденсором на анизотропный образец, где свет расщепляется на два взаимно ортогональных луча. Эти лучи после прохождения кристалла приобретают определенную разность хода и собираются в фокусе объектива, где находится анализатор.

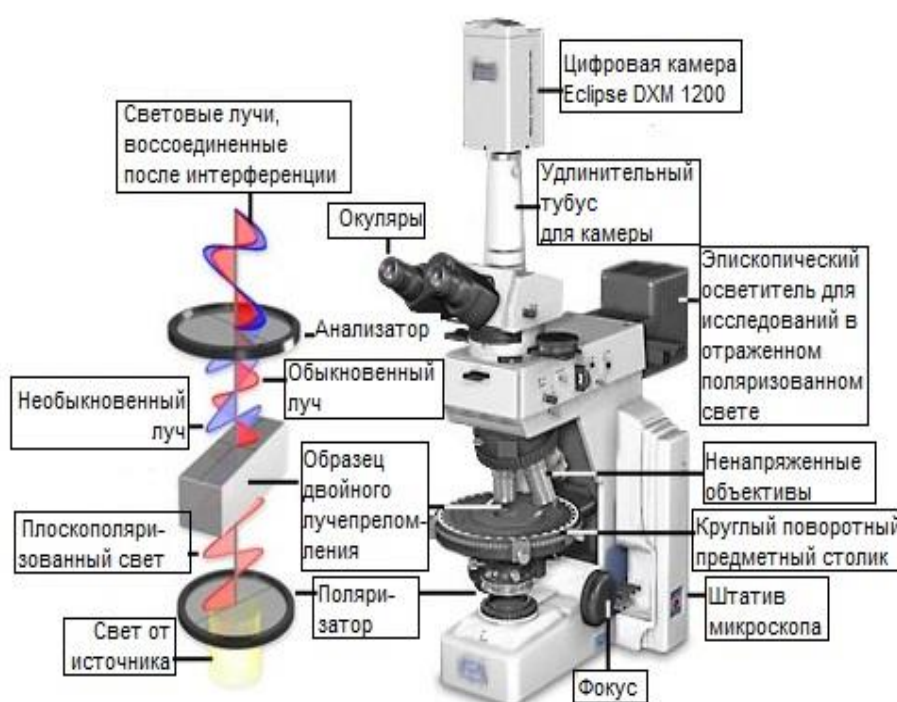


Рис. 2.6.1 Схема полярizationного микроскопа

Анализатор сводит оба луча в одну плоскость, т.к. только при этом условии они будут взаимодействовать (интерферировать) между собой. Для повышения контраста оптические оси анализатора и поляризатора устанавливаются под углом  $90^\circ$  (скрещены). Столик с образцом может поворачиваться на  $360^\circ$  вокруг оси микроскопа. В микроскопе имеется дополнительная линза Бертрана, которая вводится в оптическую систему микроскопа, когда проводят наблюдения при коноскопических освещенностях. Это очень простой, эффективный и наглядный метод [14]. С помощью полярizationного микроскопа можно наблюдать шлирен-структуры с

характерными дефектами, в частности, дисклинациями и по их виду устанавливать симметрию фазы. Например, характеристические дефекты (дисклинации) нематической фазы. Направление ориентации директора в однородной структуре жидкокристаллического образца можно определить с помощью так называемой коноскопии, т. е. наблюдения препарата в сильно сходящемся луче света. При этом, по симметрии наблюдаемой картины можно определить некоторые элементы симметрии жидкокристаллической фазы.

Часто очень полезным оказывается метод смешиваемости различных веществ [13]. Как правило, легко смешиваются только одинаковые фазы, контактирующие друг с другом в одном препарате, например, нематик с нематиком и другие жидкие кристаллы.

## **2.7 Методы исследования конформационного полиморфизма и межмолекулярного взаимодействия**

Для изучения конформационного полиморфизма и ММВ используют экспериментальные (химические, физические) и теоретические методы.

### **2.7.1. Экспериментальные методы**

Экспериментальные спектры ИК поглощения образцов 4-алкил-4'-цианобифенила (сокращенно nCB, где n-число молекул атомов углерода в алкильной группе) с  $n = 5, 7$ , изготовленных фирмой Merck (Германия), были измерены на Фурье-спектрометре IFS-88 фирмы Bruker в области частот 400–4000  $\text{см}^{-1}$  (25–2,5  $\mu\text{м}$ ) в интервале температур  $\sim(26–150)^\circ\text{C}$ , с разрешением 0,1  $\text{см}^{-1}$  (в литературе по ИК спектроскопии принято волновые числа называть «частотами» выраженными в обратных сантиметрах [ $\text{см}^{-1}$ ]). Перевод волновых чисел в длины волн и частоты осуществляется по формулам

$$\lambda=1/K, \nu=K \cdot C,$$

где  $C=3 \cdot 10^{10}$  см/сек).

Расчет ИК спектров проводился в рамках теории колебательных спектров многоатомных молекул [199-204] с использованием созданного на её основе комплекса программ LEV-100, реализующего метод фрагментов [204]. В

качестве фрагментов были использованы алканы, бензол, ацетонитрил, взятые из составленного А.М. Тодоровским каталога машинной библиотеки фрагментов комплекса LEV-100. На основе рассчитанных спектральных характеристик выполнено полное отнесение экспериментальных полос и дана интерпретация всех фундаментальных колебаний [205-208].

Химические экспериментальные методы: поляризационно-микроскопический анализ (ПМА), дифференциально-термический анализ (ДТА), дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК), используются для изучения термодинамики равновесных процессов, связанных с конформационным и фазовым равновесием.

К основным физическим методам исследования конформационного полиморфизма и ММВ относятся дифракционные методы (рентгеновские и электронографические) и спектроскопические методы (микроволновая спектроскопия, ИК, КР, метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и др.) [163, 209-211].

В данном случае спектроскопия становится одним из самых эффективных методов исследования строения и свойств многоатомных молекул. Среди спектроскопических методов колебательная спектроскопия инфракрасного поглощения (ИК спектроскопия) - один из самых распространенных и важнейших физических методов исследования конформационной подвижности, ММВ и строения веществ. Поглощение веществом ИК излучения специфично, то есть ИК спектр является однозначной характеристикой вещества. Сведения, получаемые при анализе ИК спектров, позволяют сделать важные заключения о строении и динамике молекул. Характеристичность ИК спектров проявляется в том, что они чувствительны как к структурным изменениям в молекуле, таким как конформационные переходы и поворотная изомерия, так и к проявлениям «внешних» факторов - межмолекулярных взаимодействий.

Информация, получаемая из спектров комбинационного рассеяния света (КРС), почти та же, что и из ИК - спектров. Специфические особенности каждого из этих методов определяются различием в происхождении спектров:

ИК полосы поглощения обусловлены изменением дипольного момента, линии КРС - изменением поляризуемости молекулы при колебаниях. Поэтому, во многих случаях с целью получения более полной информации о внутримолекулярных колебаниях молекул, желательно использовать ИК и КРС методы одновременно.

Круг задач, решаемых методами ИК Фурье-спектроскопии, в основном тот же, что и в колебательной спектроскопии: идентификация структуры молекул, качественный и количественный анализ смеси соединений, изучение влияния внутри и межмолекулярного окружения на состояние атомных групп. Если электронный спектр содержит колебательную или колебательно-вращательную структуру, то из него можно получить информацию о симметрии и геометрических параметрах молекулы.

Таким образом, по экспериментальным спектрам можно судить о составе вещества, структуре, геометрии и взаимодействии его молекул.

### **2.7.2 Теоретические методы**

Теоретические исследования конформационного полиморфизма и ММВ играют важную роль при анализе и обосновании полученных экспериментальных результатов. Их значение возрастает в случае отсутствия эксперимента или невозможности.

В зависимости от подхода, теоретические методы подразделяют на три группы [212, 213]:

1. Эмпирические методы исследования, которые основываются на классической молекулярной механике и позволяют быстро получить качественную информацию о сложных химических системах, опираясь на параметры из экспериментальных исследований.

2. Полуэмпирические методы, основанные на квантовой механике; в них используются различные приближения с использованием параметров, которые определяются путем подгонки под какие-либо экспериментальные данные.

3. Неэмпирические (от лат. *ab initio* -сначала) квантовомеханические методы, основанные на решении волнового уравнения, предложенного Шредингером [214], описывающего движение ядер и электронов в молекуле. В этих методах для расчета используются только фундаментальные физические постоянные. (Теория функционала плотности, метод Хартри - Фока, метод молекулярной динамики).

## **2.8. Элементы теории колебательных спектров**

Общие вопросы теории колебательных спектров многоатомных молекул и методы расчета частот и форм нормальных колебаний изложены в монографиях [215-225].

Механическая задача о молекулярных колебаниях может быть решена методами квантовой механики и методами классической механики. Все расчеты многоатомных молекул квантовохимическими методами основаны на решениях уравнения Шредингера для движения атомов [226-233]. Наиболее распространенный метод решения этого уравнения - это его упрощение путем построения модельных гамильтонианов, описывающих различные виды молекулярного движения, т.е. вычисление ряда интегралов заменяется подстановкой эмпирических параметров (полуэмпирические методы).

Неэмпирические расчеты (*ab initio*) основаны на точном решении уравнений Шредингера, которые не включают никаких экспериментальных параметров, кроме фундаментальных физических постоянных. Однако, затраты машинного времени на выполнение таких расчетов достаточно велики. Классическая механика дает более наглядное решение этой задачи и результаты, близкие к квантовомеханическим.

В классической механике уравнения колебательного движения ядер молекулы могут быть получены из уравнений Гамильтона для обобщенных

координат (в частности, естественных колебательных координат, представляющих изменения длин связей и углов между ними при колебаниях) и обобщенных импульсов. Поэтому при составлении уравнения колебательного движения исходят из выражений для кинетической и потенциальной энергий малых колебаний как квадратичных форм по обобщенным импульсам и координатам [216]:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i,j} T_{ij} \dot{x}_i \dot{x}_j \quad (2.8.1)$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij} x_i x_j \quad (2.8.2)$$

где  $T_{ij}$  - постоянные, зависящие от масс частиц и равновесной геометрической конфигурации молекулы;

$K_{ij}$  - постоянные потенциальной энергии, характеризующие силовую структуру молекулы.

Используя стандартный метод решения -применение уравнений Лагранжа

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} + \frac{\partial V}{\partial x_i} = 0, \quad i=1, 2, \dots, n \quad (2.8.3)$$

получаем

$$\sum_{j=1}^n (T_{ij} \ddot{x}_j + K_{ij} x_j) = 0 \quad i=1, 2, \dots, n \quad (2.8.4)$$

Решение для колебательной координаты ищется в виде периодической функции во времени с неизвестной частотой  $\omega$  и амплитудой  $R$ :

$$x_i = R_i \cos(\omega t + \varphi) \quad (2.8.5)$$

Подстановка такого решения в уравнение движения (2.6.4) дает систему линейных однородных алгебраических уравнений относительно неизвестных амплитуд:

$$(A_{ij} K_{ir} - \delta_{ir} \omega^2) R_r = 0 \quad (2.8.6)$$

где  $i, r, j=1,2,\dots,n$ ,  $n=3$ ;  $N-6$  - число колебательных степеней свободы,  $N$ -число ядер молекулы.

Уравнение записано для независимых координат, по повторяющемуся индексу подразумевается суммирование. Условием разрешимости полученной системы уравнений является равенство нулю ее определителя:

$$\left| AK - \omega^2 E \right| = 0 \quad (2.8.7)$$

где  $A, K, E$  - матрицы соответственно кинематических коэффициентов, силовых постоянных и единичная. Определитель (2.8.7) представляет собой вековое уравнение относительно  $\omega^2$ .

При диагонализации матрицы векового определителя (переход к нормальным колебательным координатам) получается  $3N-6$  собственных значений частот осцилляторов. Их подстановка в систему уравнений (2.8.6) позволяет найти для каждой частоты собственный вектор (амплитуду нормального колебания), компонентами которого являются  $3N-6$  коэффициентов формы колебания, представляющих собой вклады отдельных естественных координат в нормальное колебание с данной частотой. Диагонализации предшествует составление векового уравнения. Именно с ним связана методика решения механической задачи, которая сводится к вычислению матрицы кинематических коэффициентов и нахождению матрицы силовых постоянных.

Матрица кинематических коэффициентов вычисляется, если известна геометрия молекулы и заданы массы ее атомов. Матрица силовых постоянных может быть найдена из решения обратной механической задачи (если таковая может быть решена для данной молекулы), составлена из силовых постоянных родственных молекул, близких по строению к исследуемой, или рассчитана квантовомеханически. Квантовомеханические расчеты дают качественно верное распределение потенциальной функции, однако их точность не всегда может считаться удовлетворительной.

Интегральная интенсивность полосы поглощения ИК спектра, соответствующей нормальному колебанию, пропорциональна квадрату производной от вектора дипольного момента молекулы по соответствующей нормальной координате. Валентно-оптическая теория интенсивностей колебательных спектров [216-218, 224, 225] позволяет с помощью электрооптических параметров молекулы и полученных при решении механической задачи коэффициентов форм нормальных колебаний рассчитать производные дипольного момента молекулы по нормальным координатам. Согласно валентно-оптической теории дипольный момент  $\vec{P}$  молекулы можно представить, как сумму дипольных моментов отдельных связей:

$$\vec{P} = \sum_n \vec{\mu}_i = \sum_n \mu_i e_i \quad (2.8.8)$$

где  $\vec{\mu}_i$  - дипольный момент  $i$ -ой связи,  $e_i$  - орт связи  $i$ . Производную дипольного момента по нормальной координате  $Q_i$  можно выразить через сумму производных дипольных моментов связей по естественным координатам  $q_k$ , если учесть их связь с нормальными координатами:

$$q_k = L_{kl} Q_l \quad (2.8.9)$$

где  $L_{kl}$  - матрица нормированных форм колебаний. В этом случае

$$\frac{\partial \vec{P}}{\partial Q_l} = \sum \frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial q_k} L_{kl} = \frac{\partial \mu_i}{\partial q_k} e_i L_{kl} + \mu_i \frac{\partial e_i}{\partial q_k} L_{kl} \quad (2.8.10)$$

Таким образом, в гармоническом приближении интенсивность определяется дипольными моментами связей и их производными по естественным координатам (первое приближение валентно-оптической теории). Иногда в формуле (2.6.10) учитывают только дипольные моменты связей и их производные по изменениям длин тех же связей (нулевое приближение валентно-оптической теории). В некоторых случаях, при учете взаимодействия связей между собой и валентными углами, направление

дипольного момента связи может не совпадать с ортом связи. Эта ситуация учитывается в обобщенной валентно-оптической теории.

## **2.9. Фрагментарный метод расчета ИК спектров.**

Возможности пакета программ LEV-100

Теоретическое моделирование ИК спектра вещества предполагает расчет частот нормальных колебаний, смещений атомов при колебаниях, распределения потенциальной энергии по колебательным координатам, собственных векторов (форм колебаний) и пиковых интенсивностей в одном из приближений валентно-оптической теории [217].

Важнейшим свойством силовых постоянных сложных соединений является сохранение их величины в ряде молекул, содержащих одинаковые структурные элементы. Другими словами, если данный структурный элемент и его ближайшее окружение сохраняются в ряду молекул, то можно ожидать, что будет сохраняться и численная величина соответствующих параметров. К настоящему времени накоплена обширная информация о силовых полях простых и сложных органических молекул. Использование ее при составлении матрицы силовых постоянных исследуемой молекулы при наличии у исследователя соответствующего опыта позволяет получить при решении прямой механической задачи результаты, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными данными по частотам.

Если известна система электрооптических параметров, то можно рассчитать интенсивности полос в спектрах ИК поглощения и комбинационного рассеяния. Известные в настоящее время электрооптические параметры (ЭОП) некоторых органических соединений [217, 218, 234-236] найдены в результате решения обратной электрооптической задачи для конкретных молекул. Подобно силовым постоянным, они также могут быть перенесены из близких по строению молекул на исследуемые, для которых решается прямая электрооптическая задача. Удачно подобранные электрооптические параметры и правильно

рассчитанные амплитуды нормальных колебаний могут обеспечить качественное согласие рассчитанных и измеренных пиковых интенсивностей полос в колебательных спектрах. Однако ЭОП обычно переносятся хуже, чем силовые постоянные. Но, как правило, интенсивности полос в ИК спектрах оказываются более чувствительными к структурным особенностям молекулы, чем частоты колебаний. И поэтому, хотя в настоящее время точность расчета интенсивностей ниже точности расчета частот, даже приближенный расчет интенсивностей, при весьма грубой модели электрооптического поля молекулы, может дать существенную информацию о степени близости модели к реальной молекуле.

Задавая массы атомов, геометрию молекулы, ее силовое поле и систему электрооптических параметров, с помощью персонального компьютера (ПК) можно решать механические и электрооптические задачи для макромолекул. Степени диагонализированных матриц вековых определителей могут быть при этом высокими. В ходе диагонализации матриц таких определителей накапливается ошибка, сказывающаяся прежде всего на малых частотах колебаний. Избежать ее нет возможности. Макромолекулу удобнее разбивать на фрагменты, в качестве которых следует рассматривать, например, бензольное кольцо или метиленовое звено и т.д. Задача может быть решена для отдельных фрагментов с последующей сшивкой решений [237-239]

Используемый в работе комплекс "LEV-100" состоит из ряда программ, с помощью которых фрагментарным способом производится теоретическое моделирование ИК спектров сложных соединений [238]. «LEV-100» позволяет рассчитывать все фундаментальные частоты колебаний молекулы, кроме частот крутильных колебаний. В пакете программ "LEV-100" предусмотрена возможность сохранять в памяти ПК положительные результаты моделирования. Эти результаты хранятся в библиотеках фрагментов, доступ к которым предусмотрен программой "libfr.exe", позволяющей просматривать модели в библиотеках, записывать новые модели и создавать новые библиотеки. С помощью программы "tridl.exe" можно «вырезать» из одного

библиотечного фрагмента необходимый структурный элемент и “пришить” к нему другой, путем объединения двух валентных связей в одну. В результате возникает общая валентная связь между двумя соединенными фрагментами. Существует возможность задать определенный поворот в пространстве присоединяемого фрагмента вокруг общей валентной связи. Программа предусматривает возможность объединять структурные элементы, не только имеющиеся в библиотеке, но и созданные пользователем по справочным данным (при помощи программы “frmtpl.exe”). Комплекс также предоставляет возможность изменять силовое или электрооптическое поле модели (программы «formul.exe» и «intirl.exe»). Кроме того, возможно замыкание циклов, достройка системы угловых и неплоских координат, создание изотопных модификаций (программа «reblld.exe»). Таким образом, создается новый объект, молекулярные параметры которого перенесены из родственных по структуре соединений составляющих его частей, а вся информация о нем сохраняется во внешней памяти.

Теоретический расчет колебательной модели вновь созданной молекулы производится последовательным запуском программ: “diag1.exe”, “diag2.exe”, “intir.exe” и “outvil.exe”.

diag1 - диагонализует матрицу кинематических коэффициентов и корректирует матрицу силовых постоянных;

diag2 - вычисляет частоты и формы колебаний, а также смещения атомов из положения равновесия;

intirl - формирует или корректирует совокупность электрооптических параметров молекулы и рассчитывает интенсивности в ИК спектре исследуемого соединения;

outvil - собирает данные об исследуемой молекуле в один выходной текстовый файл, структуру которого задает пользователь, указывая какие оптимизируемые параметры его интересуют.

Расчет можно дополнить построением спектральной кривой ИК поглощения. Эту процедуру выполняют программы “curve.exe” и “curveout.exe”.

Программный комплекс «LEV-100» предоставляет возможности интерпретации частот колебаний и интенсивностей в ИК спектре, а также построения расчетных спектральных кривых ИК поглощения.

## Выводы к главе 2

1. Определены физико-химические свойства (температуры стеклования и плавления, показатель преломления, коэффициенты отражения и пропускания, ...) и параметров объектов исследований (нематические жидкие кристаллы), а также свойств полимерных матриц (ПВС, ПВБ). Указаны диапазон параметров, в котором поведение нематиков внутри матрицы становится изолированным и не зависят от параметров окружающих сред.

2. Описаны методики приготовления диспергированных полимером жидкокристаллических (ДПЖК) пленок; разработаны технология получения композитных пленок методом фазового разделения в результате полимеризации PIPS (Polymerization-induced phase separation) и охлаждения расплава TIPS (Thermally-induced phase separation). Указаны процентных соотношений однородных компонентов с учетом пластификаторов (для придания эластичности пленок) и поверхностно-активных веществ (ПАВ)-сурфактантов (для улучшения процесса переориентации молекул нематика внутри капель).

3. Разработана и предложена измерительная установка для регистрации оптического отклика ДПЖК пленки для механической деформации (одноосное растяжение). Определены строгое расположение и координаты отдельных элементов установки вдоль оси растяжения и способы расчета рассеянного, проходящего и опорного излучений.

4. Усовершенствована измерительная установка для исследования оптических текстур капель нематических жидких кристаллов (НЖК) и их

трансформаций под действием электрического поля в геометрии скрещенных поляризаторов и в случае с выключенного анализатора. Разработана методика определения динамики оптического отклика ДПЖК пленок при управлении постоянным электрическим током.

5. Изложен фрагментарный способ интерпретации частот колебаний и интенсивностей в ИК спектре исследуемых в данной работе композитных пленок с помощью пакета прикладных программ LEV-100 и сравнения их с теоретическим моделированием ИК спектров сложных соединений.

## ГЛАВА 3. ФОРМИРОВАНИЕ БИПОЛЯРНЫХ КАПЕЛЬ НЕМАТИКА В ПОЛЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СИЛ

### 3.1. ВОЗМОЖНЫЕ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА ПЕРЕОРИЕНТАЦИИ ДИРЕКТОРА ВО ВНЕШНЕМ ПОЛЕ

Исследованные нами диспергированные полимером жидкокристаллические (ДПЖК) пленки состояли из капель жидкого кристалла (4-*n*-пентил-4'-цианобифенила, 5СВ), капсулированного в полимерную матрицу (поливиниловый спирт, ПВС) [144, 240]. Исследования таких систем связано с их широкими возможностями применения в электрооптических устройствах, таких как оптические датчики, гибкие устройства отображения информации и другие [34, 241, 242]. В этом аспекте уже разработаны новые композитные материалы с улучшенными оптическими характеристиками и уменьшенными управляющими напряжениями [243, 244]. Оптические свойства таких материалов зависят от исходной конфигурации директора, формирующейся в каплях, изменяя которую воздействием внешних факторов (однонаправленным растяжением пленки [245, 246], изменением температуры [248], приложением электрического поля [244, 247] и пр.) можно управлять светопропусканием всей пленки. Обычно, в исходном состоянии градиент показателей преломления между полимерной матрицей  $n_p$  и необыкновенным показателем преломления жидкого кристалла  $n_o$  приводит к интенсивному светорассеянию падающего света. При включении электрического поля, направленного перпендикулярно плоскости образца, директор ЖК ориентируется вдоль поля и пленка переходит в прозрачное состояние при условии, что показатель преломления полимера  $n_p$  равен обыкновенному показателю преломления ЖК  $n_o$ .

В научных литературах имеются данные относительно электрооптического отклика ДПЖК пленок, в которых на межфазной границе директор ориентирован перпендикулярно [249], так называемое гомеотропные граничные условия и параллельно [115, 250], известное под термином тангенциальные граничные условия. Электрическое напряжения,

необходимое для переключения ДПЖК пленок с такими граничными условиями в прозрачное состояние, составляют десятки и сотни вольт, что намного больше значений, требуемых для современных ЖК устройств. Улучшить электрооптические характеристики жидкокристаллических композитов можно различными способами: например, при добавлении в ЖК дихроичного красителя (эффект гость – хозяин) увеличивается контрастное отношение образцов, при этом управляющее поле не меняется [249]. В работах [243, 244] введение в ЖК хиральной добавки и фотосшиваемого полимера позволило уменьшить управляющие поля.

В работе [103] установлено, что в ДПЖК пленках, в которых для нематика задаются конические граничные условия, формируется аксиал-биполярная конфигурация директора. Капли с такой конфигурацией под действием электрического поля стремятся сориентироваться с осью симметрии вдоль приложенного поля, а процесс переориентации оси симметрии носит пороговый характер. При этом, величина порогового поля в несколько раз меньше порогового поля, необходимого для переориентации аналогичных капель с биполярной ориентационной структурой, которая формируется при тангенциальных граничных условиях [251]. Однако макроскопические оптические свойства ДПЖК пленок с коническими граничными условиями и их изменения при воздействии электрического поля практически оставались неисследованными. В данном разделе диссертации решается именно такая задача.

На рис. 3.1.1 показаны микрофотографии участка образца композитной пленки с каплями жидкого кристалла, имеющими средний размер 7,2 мкм. В исходном состоянии биполярные оси капель во всем объеме пленки ориентированы хаотично, что способствует интенсивному рассеянию падающего на них излучения (рис. 3.1.1, а). Образец изучался в неполяризованном свете, при этом видно, что различные отдельные капли по-разному рассеивают свет.

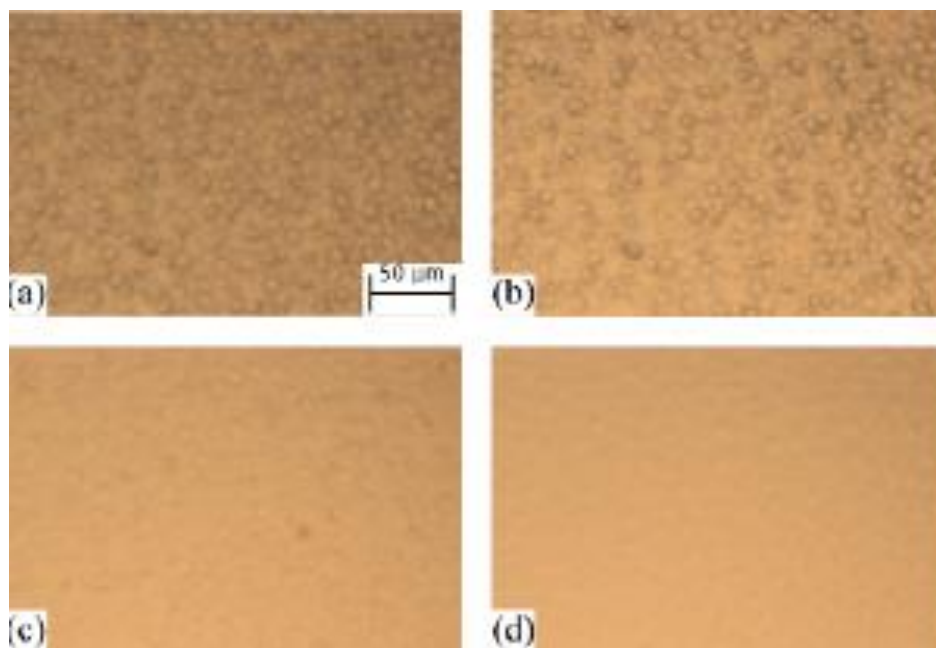


Рис. 3.1.1 Фотографии ДПЖК пленки при приложении электрического напряжения:  $U=0$  В (a), 5 В (b), 7 В (c), 10 В (d)

Данный эффект связан с различной ориентацией осей симметрии структуры каплей относительно нормали к плоскости пленки (направлению наблюдения) [144]. Соответственно, минимальное рассеяние света будет наблюдаться на каплях, у которых биполярная ось параллельна оси наблюдения, и, наоборот, максимально рассеивать свет будут капли с осью симметрии, лежащей в плоскости образца.

Характер отклика каплей напрямую зависит от ориентации биполярной оси по отношению к прикладываемому полю, которое параллельно направлению наблюдения. Если угол между полем и осью капли отличен от  $90^\circ$ , то процесс отклика является практически безпороговым и уже при малых полях происходит переориентация биполярной оси (рис. 3.1.1, b). При этом, чем больше приложенное напряжение, тем сильнее капли ориентируются по полю (рис. 3.1.1, c). И, наоборот, при ортогональной ориентации биполярной оси капли по отношению к прикладываемому полю, процесс переориентации происходит при напряжениях, вызывающих практически полную переориентацию каплей с исходно неортогональной ориентацией оси симметрии (рис. 3.1.1, d).

При изготовлении ячеек для электрооптических исследований скорость охлаждения образцов была выше, что способствовало уменьшению среднего размера капель до значения 2,2 мкм. При этом, исходное распределение ориентации биполярных осей капель в образцах было аналогично описанному выше и показанному на рис. 3.1.1. Как следствие, описанный процесс отклика на электрическое поле ансамбля капель ЖК проявляется и в электрооптическом отклике исследуемых образцов.

Описанный выше характер отклика на электрическое поле ансамбля капель жидкого кристалла проявляется соответствующим образом и в макроскопическом электрооптическом отклике исследуемых образцов. На рис. 3.1.2 представлены зависимости светопропускания  $T$  образцов от величины приложенного напряжения  $U$ . Светопропускание  $T$  определялось как отношение интенсивности  $I$  света, прошедшего через образец, к интенсивности  $I_0$  падающего излучения (2.3.1).

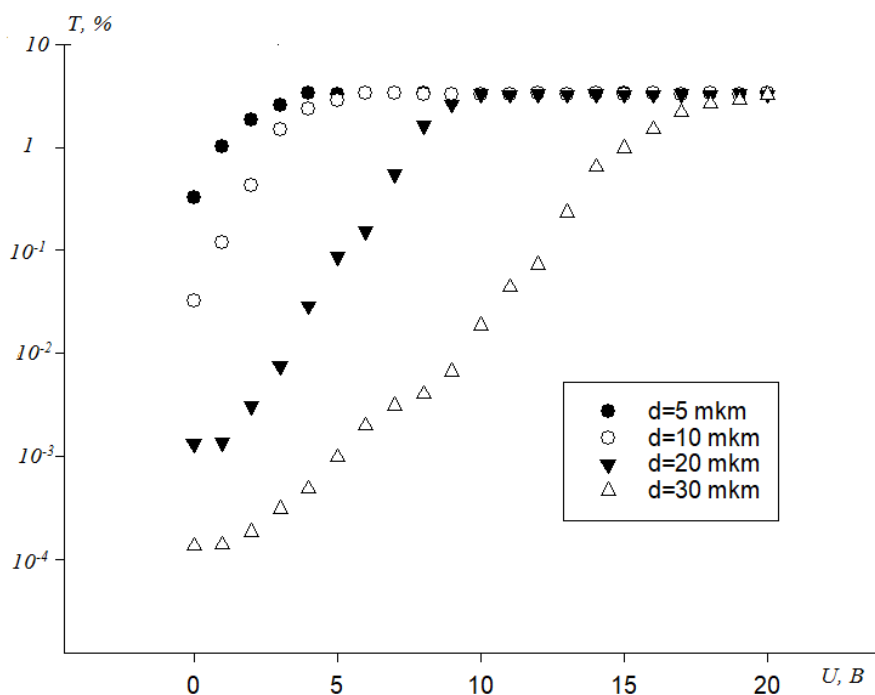


Рис. 3.1.2 Зависимость светопропускания  $T$  от приложенного напряжения  $U$ ; при  $T=10\%$  ( $U_{10}$ ), и при  $T=90\%$  ( $U_{90}$ ) для ДПЖК пленок толщиной  $d=5, 10, 20$  и  $30$  мкм

Для анализа светопропускания образцов используют экспоненциальную зависимость коэффициента пропускания [135, 246] (2.3.2). На рис. 3.1.3 показаны зависимости  $T_{min}$  и  $T_{max}$  от толщины образцов НЖК 5СВ. Видно, что для ДПЖК пленок толщиной спейсеров  $d$  от 5 до 20 мкм наблюдается близкая к линейной зависимость  $\log(T_{max})$ .

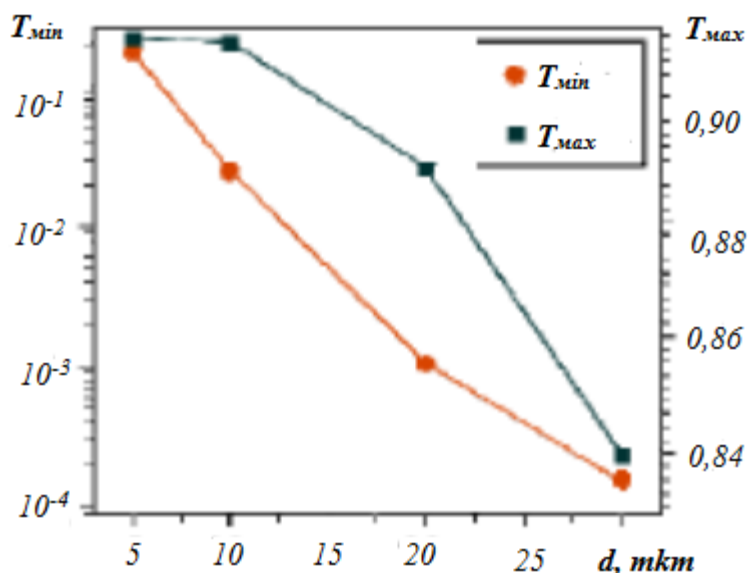


Рис. 3.1.3 Зависимость минимальных ( $T_{min}$ ) и максимальных ( $T_{max}$ ) значений светопропускания от толщины ДПЖК пленок  $d$

Отклонение от данной зависимости для более массивного образца можно объяснить существенным вкладом многократного рассеяния на каплях жидкого кристалла, что способствует замедлению уменьшения коэффициента пропускания с увеличением толщины рассеивающего слоя. При этом, для зависимости  $\log(T_{max})$  наблюдается противоположная тенденция ускоренного уменьшения  $T_{max}$  с ростом  $d$ . Данный эффект, по-видимому, связан со сложной ориентационной структурой капель, рассеивающих излучение. Например, наличие точечных и линейных дефектов, дающих дополнительное рассеяние света внутри капель нематика. Данное рассеяние слабо проявляется в исходном состоянии, когда преобладает рассеяние света вследствие значительного градиента показателя преломления между полимером и жидким кристаллом. При этом в режиме насыщения данный градиент

показателя преломления становится незначительным, а дополнительный вклад рассеяния на дефектах ориентационной структуры внутри капель НЖК 5 СВ способен оказывать значительное влияние на общую картину рассеяния, и, как следствие, на коэффициент пропускания образца  $T_{max}$ .

В следующей разделе диссертации описываются результаты экспериментального исследования конфигураций директоров внутри нематических капель, диспергированных в полимерной матрице с однородным наклонным сцеплением на границе раздела.

### **3.2 Конфигурации направляющих в нематических каплях с закреплением на наклонной поверхности**

Диспергированные полимером жидкие кристаллы (ДПЖК) представляют собой полимерные пленки с капельками диспергированных жидких кристаллов (ЖК). Ориентационная структура (конфигурация директора) жидкокристаллических капель определяется поверхностным сцеплением и другими параметрами материала. Оптические свойства пленок зависят от конфигурации директора внутри жидкокристаллических капель, морфологии пленки (формы, размера и расположения капель) и соотношения показателей преломления жидкокристаллического и полимерного материалов. Электрическое или магнитное поле может трансформировать ориентационную структуру ЖК, что изменяет макроскопические оптические свойства ДПЖК пленок. Например, когда обычный показатель преломления ( $n_{\perp}$ ) ЖК с положительной диэлектрической проницаемостью близок к показателю преломления полимера ( $n_p$ ), электрическое поле, приложенное перпендикулярно плоскости пленки, переводит ДПЖК пленку из рассеивающего состояния в прозрачное [252-256]. В настоящее время хорошо исследованы ДПЖК пленки, содержащие капли нематика с наиболее общими конфигурациями: биполярными для сильного тангенциального сцепления, радиальными для сильного гомеотропного сцепления [257-259] или осевыми для сильного гомеотропного или слабого сцепления [260-262].

При слабом сцеплении энергия упругой деформации директора может уменьшаться в объеме из-за отклонения директора от ее ориентации, заданной полимерной стенкой на границе раздела. Иногда это приводит к формированию бездефектной осевой структуры [260, 263, 264]. Капли с однородными наклонными граничными условиями наблюдались редко. Так, жидкокристаллические капли с однородным наклонным сцеплением, которые образуются из изотропной фазы и сосуществуют параллельно с ней, наблюдались в работах [258, 265]. Аналогичный случай был с нематиками, диспергированными в жидких матрицах, легированных поверхностно-активными веществами. Наклонное сцепление был реализован внутри жидкой матрицы в определенном диапазоне температур при постоянной концентрации поверхностно-активного вещества [258-266] или для определенного диапазона концентраций поверхностно-активного вещества [267]. В ДПЖК пленках результирующая ориентация директора на границе раздела зависит от размера капли [260], длины боковых алкильных цепей полимерных макромолекул [263], температуры [269], изменения отвердителя фотоотверждаемого полимера [268, 270], содержания поверхностно-активного вещества в полимерной матрице или ЖК [271, 272].

Далее, исследовали ДПЖК пленки на основе поливинилбутираля (ПВБ) (фирма Aldrich) и НЖК 5СВ. Для этой смеси температура плавления составляет  $T_{пл} = 20^{\circ}\text{C}$ , температура отверждения -  $T_c = +66^{\circ}\text{C}$ . При температуре  $T = +22^{\circ}\text{C}$  показатели преломления НЖК 5 СВ ( $\lambda = 0,589\text{ нм}$ ), анизотропия диэлектрической проводимости  $\Delta\epsilon$ , а также показатель преломления ПВБ, соответствуют указанным значениям в разделе 2 данной диссертации. Образцы были изготовлены технологическим методом SIPS (разделение фаз, индуцированное растворителем) [72]. НЖК 5СВ добавляли к 4 %-ному раствору полимера и этилового спирта.

Массовое соотношение компонентов составляло 5 СВ:ПВБ = 60:40 (т.е. П4ЖК6). Для создания электрооптической ячейки приготовленный гомогенный раствор выливали на стеклянную подложку с электродами ИТО,

расположенными на расстоянии 410 мкм друг от друга (рис. 3.2.1), и сушили в течение 24 часов. В результате была сформирована ДПЖК пленка, содержащая расположенные монослоем капли ЖК. Размеры капель (средний диаметр капли в плоскости пленки) находились в диапазоне 7-30 мкм. Средняя толщина пленки в центральной части составляла 35 мкм.

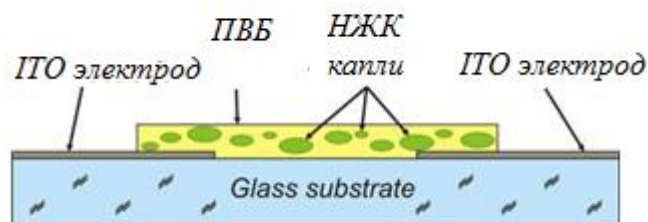


Рис. 3.2.1 Схема электрооптической ДПЖК ячейки с электрическим полем, приложенным вдоль подложки

Оптические структуры капель нематика были исследованы с помощью поляризационного оптического микроскопа (ПОМ) ПОЛАР-2 (ЛОМО, Санкт-Петербург). После разделения фаз часть НЖК остается в полимере (5СВ : ПVB = 25: 75). Он пластифицирует полимерную матрицу и изменяет ее электрические и оптические параметры [103]. А именно, показатель преломления полимерной матрицы увеличивается и становится почти равным показателю преломления НЖК 5СВ. При наблюдении без анализатора граница раздела практически невидима там, где директор расположен перпендикулярно поляризации света, поскольку выполняется краевая условия  $n_{\perp} = n_p$ . И наоборот, это четко видно там, где директор параллелен направлению ориентации поляризатора [271, 272]. Таким образом, всесторонний анализ оптических текстур как в скрещенных поляризаторах [103, 268, 273], так и без анализатора позволяет определить распределение директора внутри капли.

Конструкция ДПЖК ячейки позволяет наблюдать изменение оптических текстур под действием электрического поля, приложенного вдоль

(параллельно) плоскости пленки. Для этого мы использовали генератор G3-123, который позволяет изменять напряжение переменного тока частотой 1 кГц в диапазоне 0-200 В (среднеквадратичное значение) и измерять его цифровым мультиметром АРРА-301.

Для определения силы сцепления поверхностного раздела на границе НЖК 5 СВ:ПВБ была изготовлена еще одна сэндвич-ячейка с ЖК слоем. Смесь ПВБ (75%) и НЖК 5 СВ (25%) использовали в качестве ориентирующих слоев на внутренних сторонах подложек для ячеек. Эти слои были сформированы из спиртового раствора методом центрифугирования без дополнительной обработки. Зазор между ячейками составлял 13 мкм. Ячейку заполняли с 5СВ капиллярным методом при комнатной температуре.

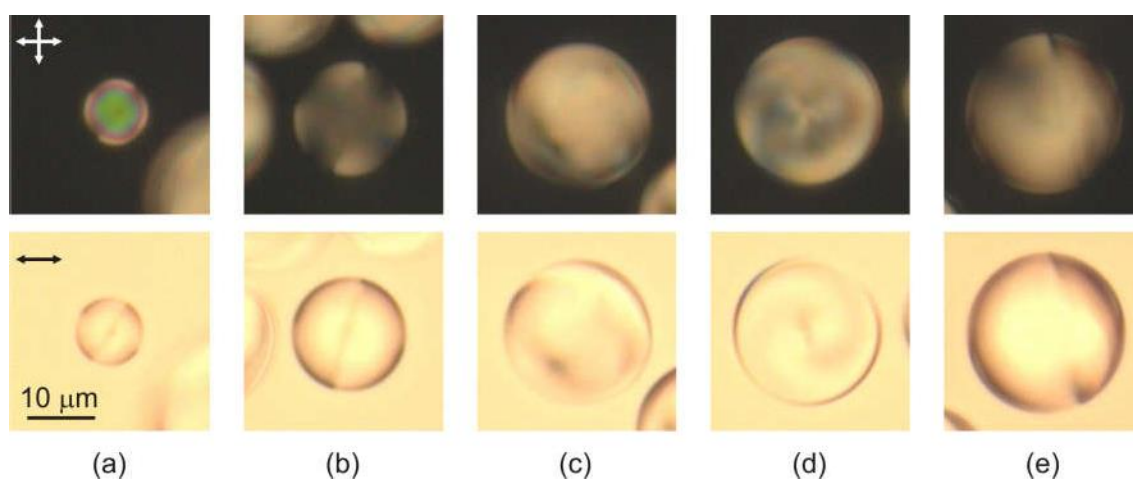


Рис. 3.2.2. ПОМ-изображения типичных текстур капель (а)-(е), наблюдаемые в ДПЖК на основе 5СВ и ПВБ в скрещенных поляризаторах (верхний ряд) и без анализатора (нижний ряд).

Известно, что ПВБ определяет гомеотропные граничные условия как для нематической смеси E7 [274], так и для холестериновой смеси на основе нематической смеси EN18 [275]. В исследованных нами ДПЖК пленках на основе НЖК 5СВ и ПВБ текстуры капель (рис. 3.2.2) существенно отличаются от тех, которые характерны как для гомеотропного сцепления: (радиальные, аксиальные, вытекающие радиальные структуры), так и для

планарного (плоского): (биполярные, твист-биполярные, тороидальные конфигурации).

На рис. 3.2.3 показаны оптические текстуры капли (см. рис. 3.2.2. (a)) при некоторых углах поворота образца относительно поляризаторов. Четыре топологические особенности, разделяющие окружность капли на четыре равные дуги, наблюдаются в отсутствие анализатора (рис. 3.2.3 a, внизу).

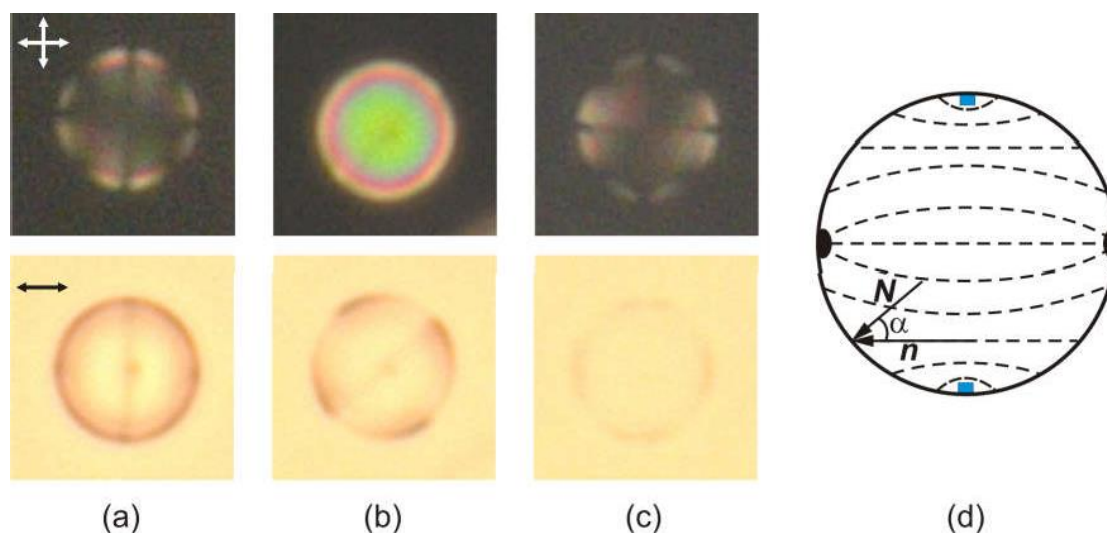


Рис. 3.2.3. ПОМ-изображения ЖК капли в скрещенных поляризаторах (верхний ряд) и без анализатора (нижний ряд). Линии, соединяющие диаметрально противоположные дефекты на границе, параллельны поляризаторам (a); образец повернут по часовой стрелке относительно поляризаторов под углом  $45^\circ$  (b) и под углом  $90^\circ$  (c).

Присущая схема для ориентационной структуры с двумя бужумами (черные полукруги) и дефектами в кольцевой поверхности (поперечное сечение обозначено квадратиками) указаны в правой части рис 3.2.3 под символом (d). Биполярная ось ориентирована горизонтально, как в случае для рис. 3.2.3, (a). В схематическом изображении символом  $\alpha$  - обозначен угол наклона между локальной ориентацией директора и нормалью к поверхности. Во всех наблюдаемых картинах, размер капли составляет 10 мкм.

Как видно, верхний и нижний дефекты соединены темной линией. При этом граница капли отчетливо видна по всему кругу. Это указывает на то, что

директор ориентирован в основном параллельно поляризатору. Вертикальная тонкая полоса погасания, соединяющая верхние и нижние дефекты на границе, и горизонтальная полоса погасания, соединяющая два других дефектов, также видны в скрещенных поляризаторах (рис. 3.2.3, (а), верхний ряд). Более того, появляются четыре области затухания, расположенные близко друг к другу в капле и расположенные примерно на одинаковом расстоянии от вертикальной и горизонтальной линии.

Поворот образца на  $45^\circ$  по часовой стрелке относительно поляризаторов полностью изменяет оптическую текстуру, наблюдаемую как в скрещенных поляризаторах, так и без анализатора (рис. 3.2.3(с)). В скрещенных поляризаторах появляются интерференционная цветовая картина в отсутствие полосы погасания. Также видны четыре идентичных участков вдоль границы капли без анализатора. При перемещении капли по часовой стрелке наблюдается максимальное затемнение в характерных областях. Затем резкость границы постепенно уменьшается до следующего изображения.

Оптическая структура, представленная на рис. 3.2.3, (а), аналогична картине, полученного без анализатора (рис. 3.2.3, (с)). Следовательно, когда анализатор выключен, границы капли теряет свою четкость.

При сравнении полосы погасания (рис. 3.2.3, верхний ряд) с учетом преимущественной ориентации директора на границе капли (рис. 3.2.3, нижний ряд) можно определить угла наклона  $\alpha$  между  $\mathbf{n}$  директором и  $\mathbf{N}$  нормалью к поверхности (рис. 3.2.3, (d)). Директор может быть параллелен любому горизонтальному или вертикальному поляризатору в области затухания, расположенной слева внизу (рис. 3.2.3 (а), верхний ряд). Однако наблюдение за каплей без анализатора показали, что директор здесь ориентирован приблизительно горизонтально (рис. 3.2.3 (d)). Угол, определенный таким образом в различных точках границы раздела, за исключением окрестностей объектов, составляет  $\alpha = 40^\circ \pm 4^\circ$ .

Инвариантность угла  $\alpha$  вдоль окружности капли позволяет схематично изобразить ориентационную структуру в основном сечении капли на плоскости пленки (рис. 3.2.3 (d)). Такая картина распределения поля директора соответствует структуре с двумя точечными поверхностными дефектами - буджумами и кольцевым поверхностным дефектом, который наблюдался ранее в жидких матрицах [258, 264, 265]. Сегмент кольцевого дефекта на плоскости пленки проявляется в виде двух особенностей на границе капли. Биполярная ось, соединяющая буджумы, является осью симметрии ориентационной структуры капли.

В исследуемых ДПЖК образцах оптические текстуры, показанные на рисунке 3.2.3, наблюдались только внутри капель размером 10 мкм и меньшего размера. Аналогичная структура с двумя буджумами и кольцевым дефектом на поверхности обнаружена в каплях большего размера (рис. 3.2.2, в), однако, полосы затухания в центральной части капли отсутствуют при любой ориентации биполярной оси относительно скрещенных поляризаторов. Это типично для скрученной (твист) ориентационной структуры внутри капли. Угол закручивания, определяемый как азимутальный угол  $\alpha$  между ориентацией биполярной оси и ориентацией директора на границе раздела поверхности капель в экваториальной плоскости, определялся методом, подробно описанным в [94].

Если условие (2.1.1) выполнено, то свет, прошедший через каплю в скрещенных поляризаторах, будет рассеиваться одновременно при выполнении следующих требований:

- 1) биполярная ось капли ориентирована перпендикулярно направлению наблюдения;
- 2) ориентация поляризатора перпендикулярна (или параллельна) проекции директора на нижней поверхности капли;
- 3) ориентация анализатора параллельна (или перпендикулярна) проекции директора на верхней поверхности капли.

Угол поворота, при котором ориентация директора в центральной части капли параллельна биполярной оси, должен быть выбран из двух возможных. Для таких капель с двумя бужумами и кольцевым дефектом это означает, что биполярная ось должна находиться в плоскости пленки, а плоскость кольцевого дефекта должна быть перпендикулярна плоскости пленки. Угол закручивания, измеренный с помощью данного метода (рис. 3.2.4) для различных капель, удовлетворяющих вышеупомянутым условиям, зависит от размера капли. На этом рисунке биполярная ось капли перпендикулярна поляризатору, а угол между поляризатором и анализатором равен  $90^\circ$  (a).

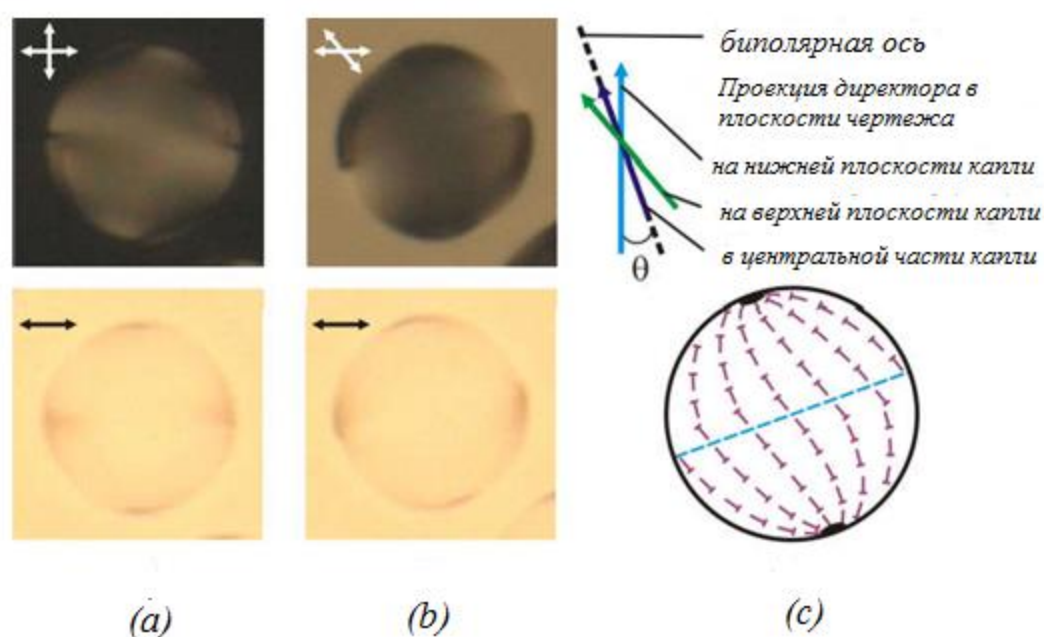


Рис.3.2.4. ПОМ-изображения жидкокристаллической капли в скрещенных поляризаторах (верхний ряд) и без анализатора (нижний ряд)

Во-втором случае, биполярная ось повернут на  $20^\circ$  против часовой стрелки относительно поляризатора, а угол между поляризатором и анализатором равен  $130^\circ$  (b). Так же, как и в случае для предыдущей картины, на рис. 3.2.4 в отдельном виде справа показаны схема относительной ориентации биполярной оси капли, проекции директора на плоскости изображения по нижнему и верхнему краям (наверху), а также поле директора над верхней поверхностью капли (внизу) (c). Для всех наблюдаемых нами картин и изображенных микрофотографии, на рис. 3.2.4, размер капли

составлял 17 мкм. Таким образом, сопоставительный анализ полученных микроскопических снимков позволяет предположить, что для капель диаметром меньше 10 мкм угол закручивания равен  $\theta = 12^\circ \pm 3^\circ$ , а для капель диаметром больше 21 мкм,  $\theta = 27^\circ \pm 3^\circ$ .

Помимо вышеописанных текстур капель, наблюдаются и другие виды картин на основе микрофотографии, иллюстрированные на рис. 3.2.2 (с)). Поворот образца относительно поляризаторов приводит к сложному изменению текстуры капель как в скрещенных поляризаторах, так и без анализатора. Эти результаты показаны на рис. 3.2.5. Для всех наблюдаемых картин размер капли составляет 21 мкм.

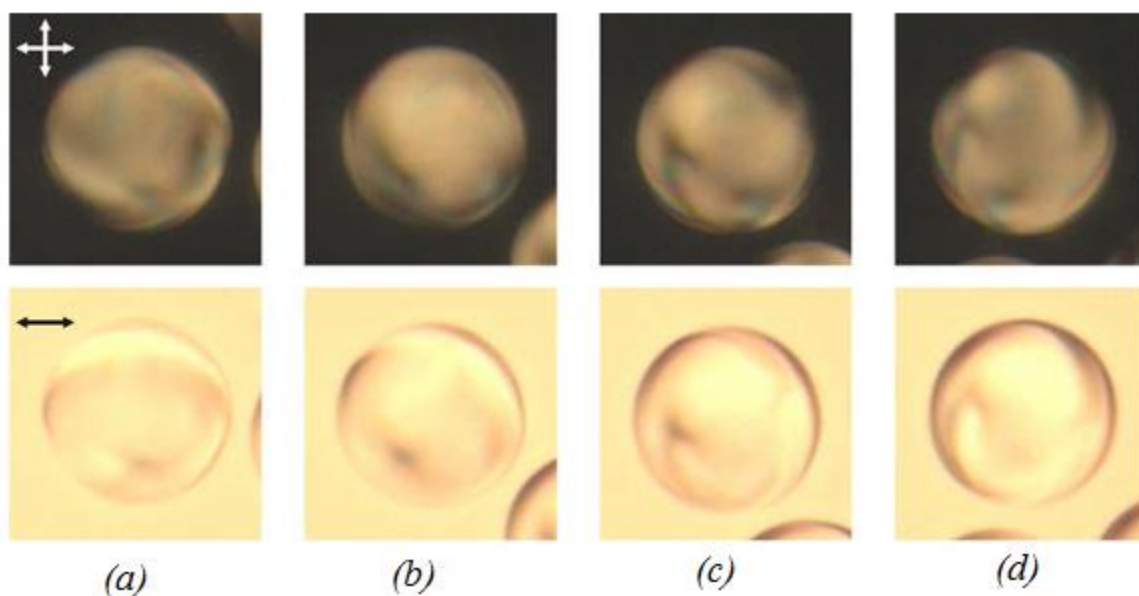


Рис. 3.2.5. ПОМ-изображения жидкокристаллической капли в скрещенных поляризаторах (верхний ряд) и без анализатора (нижний ряд) при углах поворота рабочего стола микроскопа на:  $0^\circ$  (a),  $30^\circ$  (b),  $60^\circ$  (c),  $90^\circ$  (d).

Когда угол поворота рабочего стола (платформа) микроскопа равен  $0^\circ$  (рис. 3.2.5(a)), на границах капли видна менее четкая картина без анализатора. При этом выявляется один точечный дефект. Вращения образца делает границу капли более четкой (рис. 3.2.5 (b)-(c)). Максимально четкие границы видны при угле  $90^\circ$  (рис. 3.2.5 (d)). Опуская микроскопическую платформу, можно

отчетливо наблюдать одноточечный дефект (рис. 3.2.6 (a)), кольцевой дефект (рис. 3.2.6 (b)) и второй точечный дефект (рис. 3.2.6 (c)).

Анализируя полученные оптическую текстуру, можно констатировать, что капля имеет ориентационную структуру с двумя буджумами, кольцевым дефектом и биполярной осью, наклоненной к плоскости пленки. Отсутствие полос затухания указывает на наличие деформации кручения, как в случае с рисунками 3.2.2 (e) и 3.2.4. Угол между биполярной осью и плоскостью пленки может варьироваться от  $0^\circ$  (рис. 3.2.2 (a), (b)) до приблизительно  $90^\circ$  (рис. 3.2.2(d)) в ансамбле капель. Если биполярная ось ортогональна плоскости пленки, оптическая текстура не зависит от поворота подставки (платформы) микроскопа.

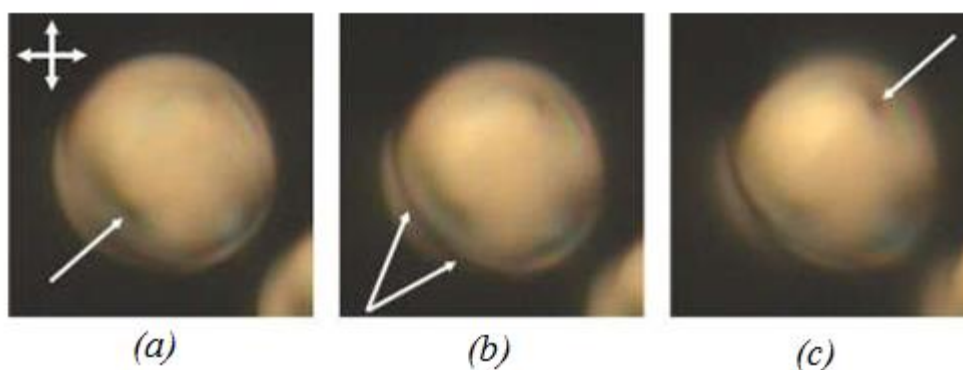


Рис. 3.2.6. ПОМ-изображения жидкокристаллической капли, показанные на рис. 3.2.5 (e) в скрещенных поляризаторах. Объектив фокусируется на нижнем дефекте-буджум (a), кольцевом дефекте (b) и верхнем дефекте - буджуме (c). Одиночные стрелки указывают на расположение дефектов

Вернемся к капле, показанный на рисунке 3.2.2 (e), где также имеет место два буджума и дефект кольца. На рис. 3.2.7 представлены изображения этой капли под различными углами ориентации биполярной оси относительно поляризатора. Следует отметить, что плоскость кольцевого дефекта проходит от центра капли к одному из буджумов. При этом внутри капли происходит деформация кручения. Такие структуры обычно наблюдаются внутри

крупных капель (более 15 мкм). Смещение кольцевого дефекта может быть различным в пределах разных капель.

Для научной интерпретации полученных текстур нами были определены силы поверхностного сцепления. В образцах с наклонными граничными условиями сила поверхностной сцепления определяется методом свободного поля, который позволяет анализировать доменные стенки Блоха или Нееля, сформированные в ЖК-слое шликрен-текстуры [276, 277].

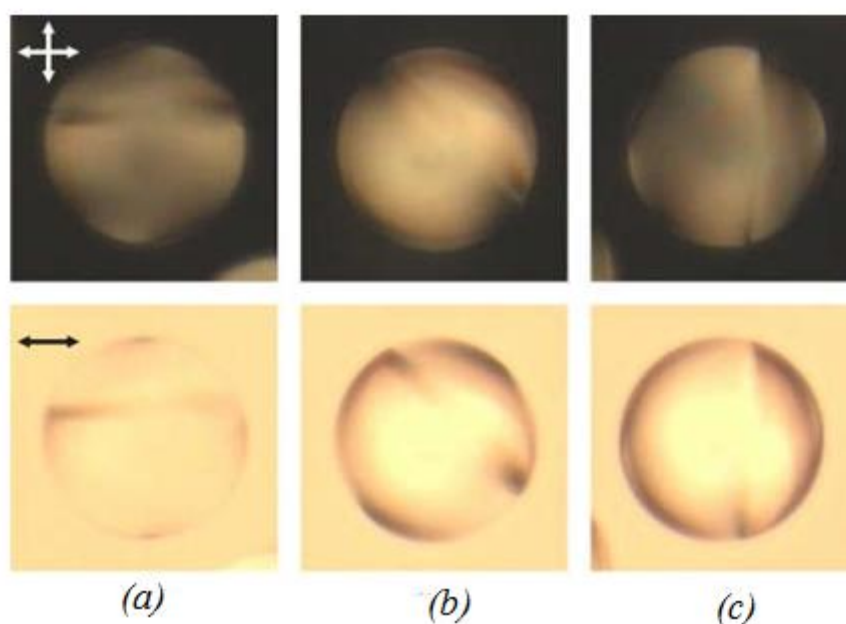


Рис. 3.2.7. Изображения ПОМ в скрещенных поляризаторах (верхний ряд) и без анализатора (нижний ряд). Биполярная ось ортогональна поляризатору (a); образец повернут на  $45^\circ$  по часовой стрелке относительно поляризатора (b); образец повернут на  $90^\circ$  по часовой стрелке (c). Размер капли составляет 23 мкм.

Шликрен-текстура, имеющая точечные и линейные дефекты, так называемые доменные стенки Блоха, формируется в ячейке, изготовленной нами для определения силы поверхностной сцепления для ЖК-пленки и полимерной пленки на основе ПВБ (75%) и НЖК 5СВ (25 %). Сила поверхностной сцеплений  $W_s$  к полярной поверхности может быть определена путем измерения толщины  $d$  стенок Блоха:

$$W_s \left( 1 - \frac{\sin 4\alpha}{2(\pi - 2\alpha)} \right) = \frac{h}{d^2} \cdot \frac{K_{22}}{2} \cdot (\pi - 2\alpha)^2$$

где  $\alpha$  - угол между директором и нормалью к границе раздела,  $h$  - толщина ячейки,  $K_{22}$  - упругая постоянная деформации кручения. Мы измерили толщину ячейки  $h = 13$  мкм и толщину стенки Блоха  $d = 3,0$  мкм. Угол  $\alpha = 40^\circ$  был взят из измерений в жидкокристаллических каплях внутри полимерной матрицы (рис. 3.2.3) и  $K_{22} \sim 10^{-12}$  (Н) [278]. Используя эти данные, была определена сила поверхностного сцепления к полярной поверхности, которая равнялась на  $W_s = 2,4 \cdot 10^6 \cdot K_{22} \sim 10^{-6}$  (Дж м<sup>-2</sup>).

### 3.3 Трансформация ориентационных структур под действием электрического поля

Преобразование конфигурации директора можно наблюдать и под действием электрического поля, приложенного вдоль плоскости пленки. Общим для всех капель является то, что они переориентированы биполярными осями вдоль поля. Для исследуемых нами ДПЖК пленок характерны небольшие управляющие напряжения, практически не имеющие порогового поля. Например, для экспериментальной ячейки (рис. 3.2.1) изменения оптических характеристик наблюдаются практически во всех каплях независимо от их размеров, начиная с напряжения 20 В. Отклик капель на внешнее электрическое поле проявляется в медленном повороте (десятки секунд) всей структуры капель под углом, зависящим от приложенного напряжения. Такие изменения показаны на рис. 3.3.1.

Как видно, биполярные оси капель полностью выровнены вдоль электрического поля напряжением 90 В, а плоскости кольцевых дефектов ориентированы перпендикулярно приложенному электрическому полю. На этой рисунке, верхний ряд - это изображения в скрещенных поляризаторах, средний ряд - это изображения капель в отсутствии анализатора, а нижний ряд - схемы соответствующих структур капель. Для всех исследуемых текстур размер капли составлял 9 мкм, а зазор между электродами составляет 410 мкм.

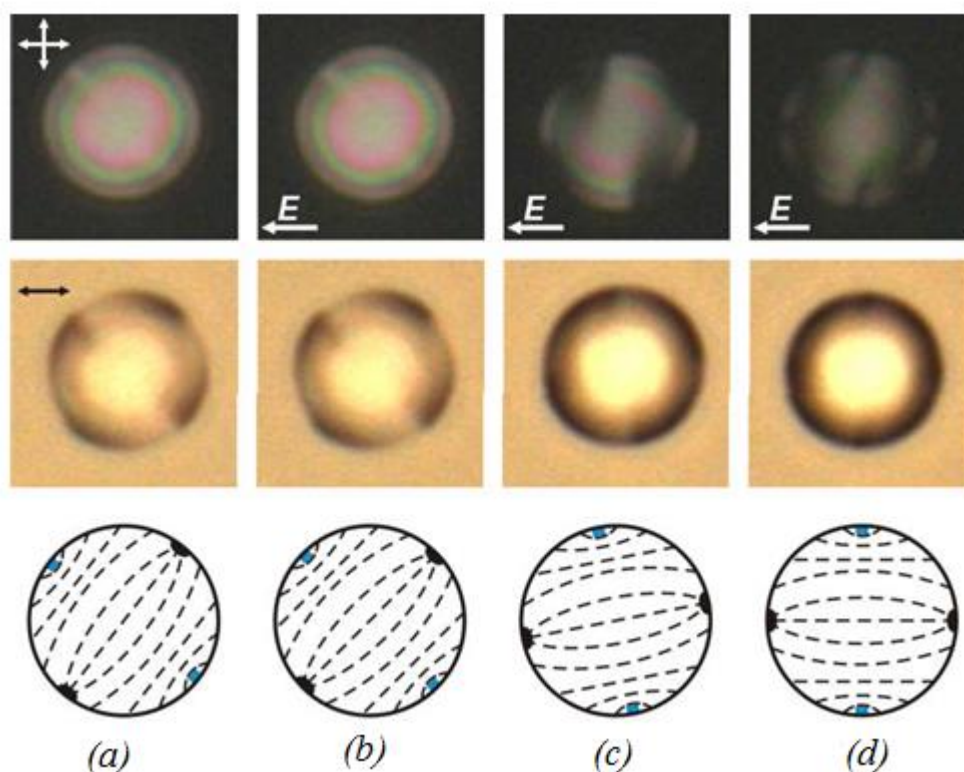


Рис. 3.3.1. ПОМ-изображения жидкокристаллической капли в исходном состоянии (a), в электрическом поле напряжением 20 В (b), 50 В (c), 90 В (d), сделанные через 1 мин после включения электрического поля.

Когда биполярная ось ориентирована под любым углом к плоскости пленки, наблюдается аналогичная картина, изображенная на данном рисунке. Если в исходном состоянии биполярная ось выровнена в плоскости пленки и перпендикулярна направлению приложенного поля (рис. 3.3.2 (a)), наблюдается пороговый характер переориентации. Видимые изменения текстуры проявляются только при  $U_c = 40$  В (рис. 3.3.2 (b), (c)). Для данного рисунка характерны следующие отличительные черты: на верхний ряд перечислены изображения в скрещенных поляризаторах, где направление осей поляризации указывают двунаправленные стрелки; в среднем ряду текстуры капля нематика в отсутствие анализатора; нижний ряд объясняет схематические изображения соответствующих структур каплей. Следует подчеркнуть, что во всех исследованиях, проведенных на данном эксперименте, размер капли составляет 8 мкм.

Как видно, они аналогичны преобразованиям внутри биполярных капель с жестким плоским сцеплением [279, 280]. Дальнейшее увеличение поля примерно до  $1,5 \cdot U_c$  приводит к переориентации биполярной оси вблизи направления поля, которая показаны на рис. 3.3.2. (d), (e).

Если плоскость кольцевого дефекта расположена асимметрично относительно центра капли, то поворот кольцевого дефекта и его постепенное смещение к центру капли происходит одновременно с переориентацией биполярной оси под действием электрического поля (рис. 3.3.3).

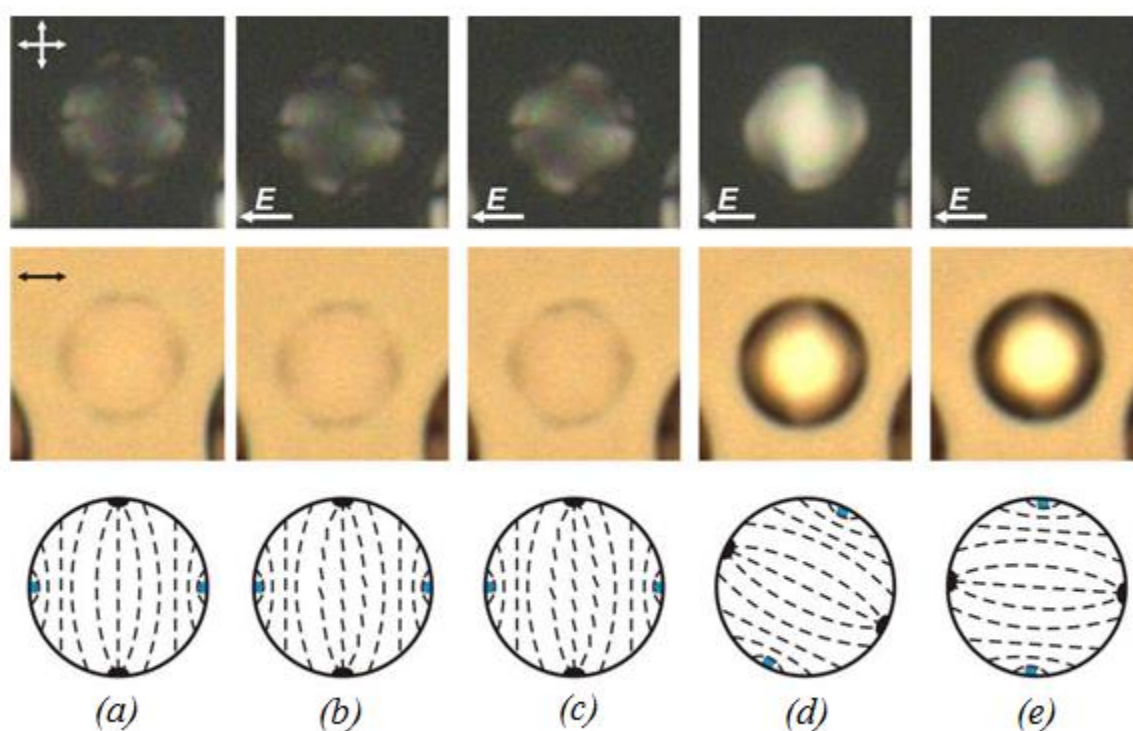


Рис. 3.3.2. ПОМ-изображения жидкокристаллической капли в исходном состоянии (a) и в электрическом поле напряжением 40 В (b), 50 В (c), 60 В (d), 90 В (e), сделанные через 1 мин после включения электрического поля.

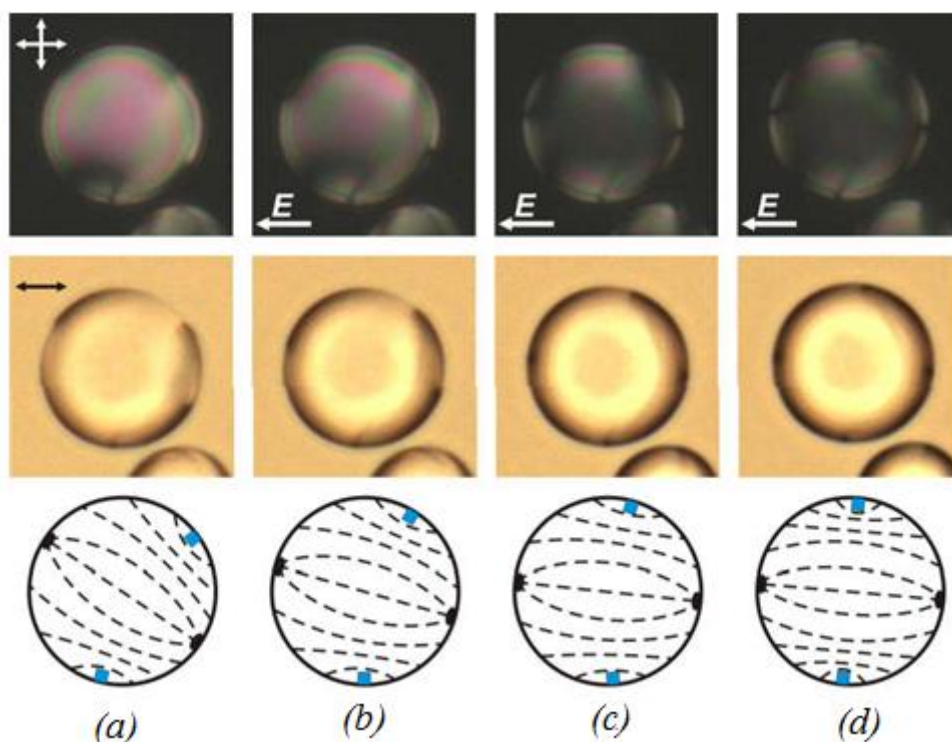


Рис. 3.3.3. ПОМ-изображения жидкокристаллической капли в исходном состоянии (a) и в электрическом поле напряжением 20 В (b), 50 В (c), 90 В (d), сделанные через 1 мин после включения электрического поля. Изображения в скрещенных поляризаторах (верхний ряд), без анализатора (средний ряд) и схемы соответствующих структур капель (нижний ряд).

Размер капли составляет 20 мкм.

После отключения электрического поля наблюдается медленная релаксация ориентационных структур в исходное состояние. Капли меньшего размера быстрее принимают свое исходное состояние (от десятков секунд до десятков минут). Время релаксации более крупных капель может занять несколько часов. Некоторые капли могут переходить в состояния, отличные от исходного.

### 3.4 МОДИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ В ИНВЕРСНОМ РЕЖИМЕ

Диспергированные полимером жидкие кристаллы (ДПЖК), представляют собой класс мягких материй, которые перспективны для

реализации в переключаемых окон и дисплейными технологиями. Они способны модулировать свет без использования поляризаторов [281, 282], а их технология изготовления несложно и не слишком дорого. ДПЖК формируются либо каплями жидких кристаллов микронного размера, капсулированными в полимерную матрицу (морфология «швейцарского сыра»), либо жидкими кристаллами, заполняющими пустоты и щели полимерной сетки (морфология «полимерного шара»), что придает им твердость [139]. Физический принцип работы ДПЖК заключается в электрически управляемой переориентации жидкокристаллического директора от первоначального хаотичного распределения (обычно связанного с состоянием высокой непрозрачности) к равномерному выравниванию молекул (при котором обычно достигается состояние высокой прозрачности) параллельно направлению приложенного электрического поля. Возникновение внутреннего электрического поля ( $E_{вн}$ ) может переориентировать директора жидких кристаллов из их случайного распределения в более или менее упорядоченную конфигурацию (в зависимости от напряжённости внешнего электрического поля), что приводит к прозрачному состоянию устройства. Такое значение пропускания может быть увеличено или уменьшено, если внешнее электрическое поле приложено соответственно параллельно или антипараллельно приложенному постоянному электрическому полю.

Массовое соотношение компонентов жидкий кристалл-полимер влияет на электрооптический отклик «заряженных» ДПЖК-систем после воздействия электрического поля высокой интенсивности. На самом деле квазилинейный электрооптический отклик может быть достигнут только в строго определённом диапазоне состава [283]. Были достигнуты значения коэффициента пропускания в выключенном (ВЫКЛ) состоянии лишь около 25–30% [284]. К сожалению, такие значения непригодны для изготовления смарт окон.

В данной разделе диссертации представляется технология получения ДПЖК ячеек, работающих в обратном режиме, за счёт создания внутреннего постоянного электрического поля в ДПЖК, работающих в прямом режиме и легированных металлическими наночастицами. Использование наполнителя в виде наночастиц позволяет легко управлять заряженные ПДЖК с высоким постоянным электрическим полем и достигать пропускания в выключенном (ВЫКЛ) состоянии до 75%. Такие устройства работают в обратном режиме, поскольку исходное непрозрачное состояние может быть превращено в прозрачное при приложении внешнего постоянного электрического поля.

ДПЖК были получены путем термического разделения фаз (TIPS) в соответствии с процедурой, описанной в [282]. Поливиниловый спирт (ПВС, Aldrich) и ЖК 5СВ (Merck) в качестве компонентов пленки использовались в различных массовых соотношениях (от 2:1 до 1:2), легированные различным процентным содержанием (до 0,5 мас. %) металлическими наночастицами CdS (НЧ). Такую систему выбрали после серии испытаний с участием других наночастиц, которые, разделялись на фазы с жидким кристаллом, а также с другими жидкими кристаллами (Е7 и МВВА), и обеспечивали возникновение относительно слабого внутреннего постоянного электрического поля ( $E_{вн}$ ). Компоненты ПВС и 5 СВ были растворены в дистиллированной воде. После испарения растворителя небольшое количество смеси поместили между двумя проводящими подложками, нагрели до 85 °С, а затем охладили до комнатной температуры (20 °С), чтобы вызвать фазовое разделение жидкого кристалла и полимерной матрицы (PIPS). Толщина образцов была выбрана примерно 25 мкм с помощью тефлоновой прокладкой. Микроскопические капли ЖК 5СВ демонстрируют широкий нематический интервал — от 22 до 43,5 °С — и большую диэлектрическую анизотропию,  $\Delta\epsilon = 16,6$  (при частоте 1 кГц и температуре 20 °С). Эти характеристики, наряду с другими, такими как упругие и оптические свойства (табл. 3.4.1) [139], делают 5 СВ интересным как для теоретических исследований, так и для экспериментальных применений.

Электрооптические свойства образцов измерялись с использованием оптической установки, ранее описанной в работе [281]. В качестве источника света использовался He-Ne лазер с длиной волны  $\lambda=632,8$  нм и максимальной мощностью 2 мВт. Интенсивность падающего лазерного излучения, измеренная через пустую кювету, принималась за максимальную (полную) интенсивность. Время отклика при включении и выключении — соответственно  $\tau_{on}$  и  $\tau_{off}$  — определялись как время, необходимое для снижения до 10% от максимальной пропускной способности и для достижения 90% оптического отклика после снятия внешнего электрического поля.

Таблица 3.4.1. Некоторые физико-химические свойства смеси ПВС+5СВ+СdS при комнатной температуре

Параметры	Показатели	Источники
Температура перехода Н-ИзЖ	23,7°С	[139, 284]
$\Delta\varepsilon$ ( $\nu=1$ кГц)	16.6	[281, 285, 286]
$\varepsilon_{\parallel}$ ( $\nu=1$ кГц)	22.4	[282, 286]
$\varepsilon_{\perp}$ ( $\nu=1$ кГц)	5.4	[139, 284]
$\Delta n$ ( $\lambda=589$ нм)	0.2610	[282, 285, 288]
$n_0$ ( $\lambda=589$ нм)	1.5270	[139, 284, 285]
$n_e$ ( $\lambda=589$ нм)	1.7880	[282, 285]

Измерения проводились путём контроля управляющего сигнала (частота  $\nu = 1$  кГц, амплитуда поля  $E_{pp} = 1,3$  В/мкм) и отклика фотодиода с использованием цифровой видеокамеры TOUPCAM с выходом на ПК и запоминающего осциллографа. Температуры стеклования определялись методом дифференциальной сканирующей калориметрии (прибор Netzsch, модель ВК-DSC 3000 L) со скоростью нагрева 10 °С/мин.

В работах [139, 281-284] проявлялся некоторый интерес к улучшению электрооптических свойств ДПЖК пленок в процессе технологии изготовления композита. В частности, весьма интересно изучить изменения, вызываемые при работе ДПЖК в прямом режиме при приложении электрических полей высокой интенсивности (процесс зарядки) в течение 10

минут. Было обнаружено, что более низкие поля переориентации и более резкие переходы между включением (ВКЛ) и выключением (ВЫКЛ) могут характеризовать пленки в процессе зарядки, поскольку это может вызывать изменения в морфологии, диэлектрических свойствах и энергии поверхностного сцепления ДПЖК [285, 286]. Соответственно, состояния памяти могут возникать либо из-за механической фиксации жидкокристаллического директора, находящихся в более ориентированном состоянии в процессе охлаждения, либо из-за возникновения внутреннего электрического поля ( $E_{вн}$ ) постоянного тока на границах капель жидких кристаллов. Внутреннее электрическое поле ( $E_{вн}$ ) постоянного тока возникает из-за ионных примесей компонентов образца, которые отделяются на границе раздела капель в процессе зарядки. Такое явление также известно, как эффект Максвелла-Вагнера [287].

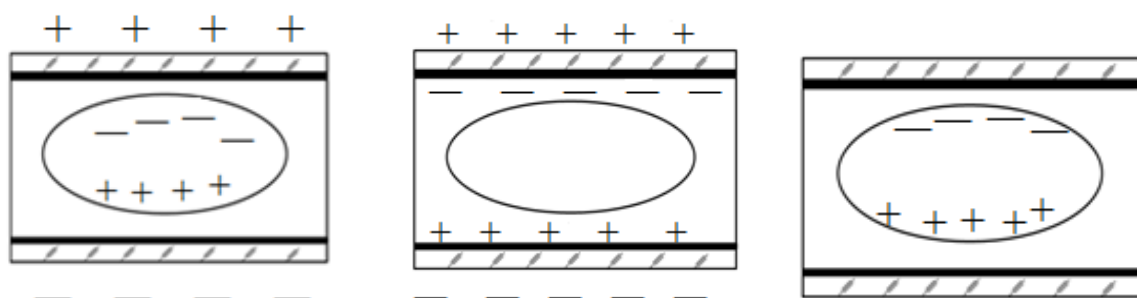


Рис. 3.4.1. Капли ЖК в постоянном электрическом поле: а)  $\sigma_p \ll \sigma_{lc}$  при вертикальном действии  $E$ ; б)  $\sigma_p \gg \sigma_{lc}$  при горизонтальном действии  $E$ ; в)  $\sigma_p \ll \sigma_{lc}$  при отсутствии  $E$ .

Приложенное постоянное электрическое поле от связанных или подвижных зарядов становится причиной переориентации молекул нематика в ПДЖК пленке [139]. Фактически, поляризационные заряды в исследуемой ячейке могут либо уменьшать, либо увеличивать напряженность эффективного электрического поля, действующего на директора нематика. Если диэлектрическая проницаемость ( $\sigma_{lc}$ ) нематической жидкости больше (т.е. НЖК более проводящий), чем у полимерной матрицы ( $\sigma_p$ ),

поляризационные заряды на поверхности капли уменьшают эффективное электрическое поле на поверхности капли (рис. 3.4.1, а). Разделение ионов внутри капли неактика могут сохраняться в процессе испарении растворителя, так как это увеличивает вязкость полимерной матрицы, избегая ионного перемещивания.

При выполнении условия ( $\sigma_p \gg \sigma_{lc}$ ), полимерная матрица, характеризующийся более высокой диэлектрической проницаемостью или электропроводностью, способна усиливать электрическое поле внутри капли (рис. 3.4.1, б). Этот режим способствует переходу в режим памяти, в котором индукция приложенного электрического поля постоянного тока позволяет преобразовать обычный квадратичный электрооптический отклик НЖК 5СВ с полимерной дисперсией в квазилинейный [288]. Такой способ позволяет регулировать коэффициент пропускания светового излучения. При отсутствии внешнего поля ионы замораживаются на границе раздела ЖК-полимерная матрица (рис. 3.4.1, в).

ДПЖК пленки, изготовленные с использованием ПВС и НЖК 5СВ, обычно характеризуются высокими пороговыми полями 1,0–2,0 В/мкм и медленными переходами из состояния включения (ВКЛ) к выключению (ВЫКЛ). На рис. 3.4.2 показаны различия в электрооптических характеристиках между контрольным образцом ДПЖК (т.е. без CdS, кривая, *a*), и ДПЖК, легированный 0,5 мас. % CdS (кривая *b*). Можно наблюдать, что легированные образцы демонстрируют более низкие управляющие (переключающие) поля (менее 0,4 В/мкм для кривой *b*) и более крутые наклоны зависимости пропускания ( $T$ ) от электрического поля ( $E$ ), что обусловлено повышением проводимости ячейки за счёт добавления наночастицы CdS.

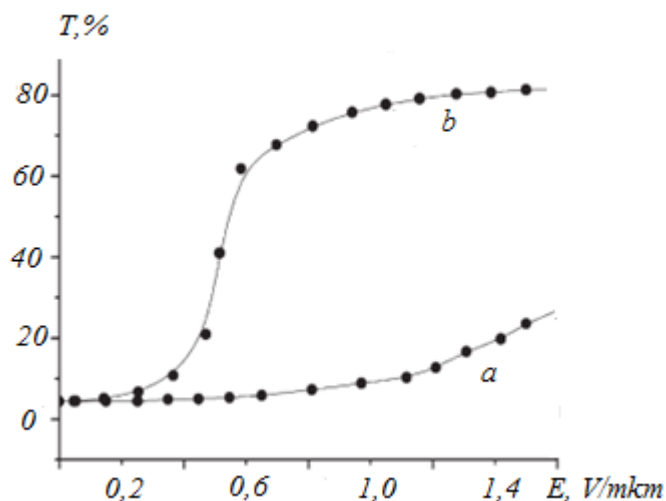


Рис. 3.4.2 Электрооптические характеристики контрольного ДПЖК без наночастиц (кривая *a*) и легированного 5 мас. % CdS (кривая *b*)

Образцы поддерживались в постоянном электрическом поле с различными значениями ( $\sim$  до 30 В/мкм) в течение определенных промежутков времени ( $\sim$  до 20 минут) при контролируемой температуре (в диапазоне от 20 до 40 °С), чтобы установить максимально возможное внутреннее постоянное электрическое поле ( $E_{вн}$ ), способное ориентировать директора жидких кристаллов, согласно схеме, указанной на рис. 3.4.1 (с). Соблюдаемые параметры ( $E_{заряд}$ ,  $\Delta t_{заряд}$ ,  $T_{заряд}$ ) способствуют увеличению количества ионов, разделённых на границе ЖК-полимер, и, соответственно, усиливают внутреннее постоянное электрическое поле. Важно правильно настраивать эти параметры, чтобы избежать механического захвата директоров капель на границе раздела полимер-жидкий кристалл, что делает их нечувствительными к электрическим воздействиям, и, напротив, добиться выравнивания директоров капель за счёт внутреннего постоянного электрического поля, которое может быть дополнительно модулировано приложением внешнего электрического поля. Прикладываемые значения  $E_{заряд}$  и полученные значения  $E_{вн}$  не находятся в строгой зависимости друг от друга. Экспериментально установили, что  $E_{заряд}$  менее 20 В/мкм приводят к низкой величине  $E_{вн}$ , тогда как значения  $E_{заряд}$  выше 30 В/мкм вызывали пробой

образцов. Поэтому, нами были выбраны следующие условия опытов:  $E_{\text{заряд}} \approx 25$  В/мкм;  $t_{\text{заряд}} \sim 10$  мин;  $T_{\text{заряд}} = 40.0 \pm 0.1$  °С; ПВС:5 СВ = 2:3 (масс. часть).

В процессе зарядки образец сначала нагревался до заданной температуры  $T_{\text{заряд}}$ ; затем прикладывалось электрическое поле на заданное время зарядки, в течение которого происходило разделение ионов на границах капель, что приводило к возникновению внутреннего постоянного электрического поля. После этого устройство охлаждали до комнатной температуры, при которой внутреннее постоянное электрическое поле сохранялось на границе раздела жидкий кристалл-полимер, и, наконец, электрическое поле отключалось. Чтобы избежать пробоя образца, постоянное электрическое поле должно изменяться медленно. Очевидно, что разделение ионов, а, следовательно, и внутреннее постоянное электрическое поле, вызывающее ориентацию директоров жидкого кристалла, тесно связано с температурой стеклования полимерной матрицы ( $T_{\text{ст}}$ ). Более мягкие полимерные матрицы не способны эффективно сохранять индуцированные внутренние постоянные электрические поля, в то время как более жёсткие матрицы не могут в достаточной степени удерживать разделённые ионы. Простой способ сохранения больших внутренних постоянных полей заключается в проведении процесса зарядки при нагреве образцов до температур, близких к температуре стеклования полимера (35–40 °С для ПВС плёнок, как было определено методом дифференциальной сканирующей калориметрии), с последующим охлаждением до комнатной температуры до отключения зарядного электрического поля. Температура при зарядке ( $T_{\text{заряд}}$ ) играет важную роль, так как она размягчает полимерную матрицу, облегчая разделение ионов. Как правило, чем выше температура зарядки, тем больше величина внутреннего постоянного электрического поля и, соответственно, выше пропускание в состоянии ВЫКЛ. В проведённых нами экспериментах температура зарядки ( $T_{\text{заряд}}$ ) варьировалась от 20 до 40 °С. Зарядка при температуре ниже 20 °С и выше 40 °С не позволяла достичь долгосрочно стабильного  $E_{\text{вн}}$ .

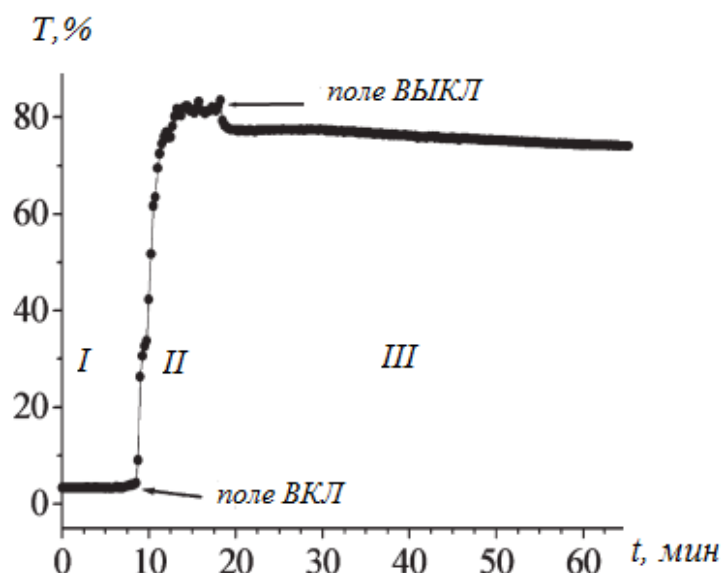


Рис. 3.4.3 Временная зависимость коэффициента оптического пропускания для образца, легированного 5 мас. % наночастицы CdS, до (I), во время (II) и после (III) процесса зарядки

На рис. 3.4.3 показано изменение оптического коэффициента светопропускания во времени для образца, легированного 5 мас. % наночастицы CdS, до (I), во время (II) и после процесса зарядки (III). Видно, что пропускание образца сначала увеличивается от значения в состоянии ВКЛ до максимального значения (более 80%) при приложении зарядного электрического поля, затем остаётся постоянным в течение всего времени зарядки и, наконец, снижается до значения около 75% в течение 10 минут после отключения внешнего поля. Такое высокое значение пропускания в состоянии ВКЛ можно интерпретировать как эффектом памяти, вызванным механическим воздействием выпрямленных полимерных цепей, так и переориентацией директоров жидких кристаллов под действием внутреннего постоянного электрического поля  $E_{\text{вн}}$ . Напряженность внутреннего постоянного электрического поля остаётся стабильной на протяжении длительного времени, пока образцы хранятся при температурах ниже температуры стеклования полимера (около 40 °C).

Мы также установили, что образцы выдерживают множество циклов ВКЛ/ВЫКЛ (до 100) без существенного снижения  $E_{вн}$  и без пробоев. Используемая температура зарядки ( $T_{заряд} = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) позволяет заряжать образцы с сильно пластифицированной поверхностью капель, что способствует хорошему разделению ионов и, как следствие, образованию более сильных внутренних постоянных электрических полей.

На рис. 3.4.4 сравнивается электрооптический отклик «незаряженного» ДПЖК (кривая *a*) и «заряженного» ДПЖК (с внутренним постоянным электрическим полем напряжённостью 1 В/мкм, кривая *b*) в зависимости от внешнего постоянного электрического поля  $E_{ext}$ , приложенного антипараллельно внутреннему полю. До процесса зарядки электрооптический отклик аналогичен отклику обычного ДПЖК в прямом режиме, с непрозрачным состоянием ВЫКЛ, которое может быть переключено в прозрачное состояние при  $E_{ext} = 1\text{ В/мкм}$ .

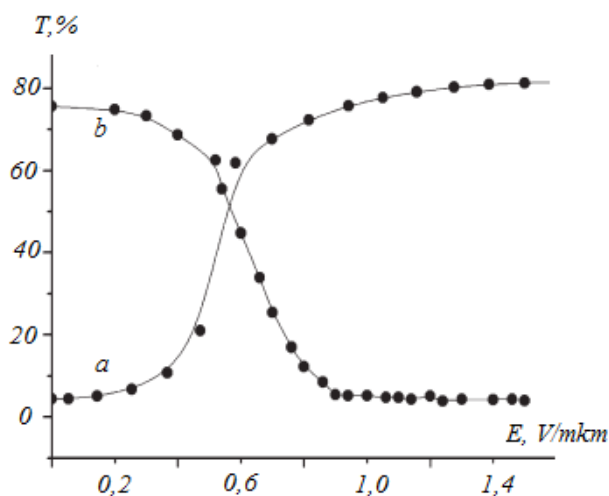


Рис. 3.4.4 Электрооптический отклик незаряженного (кривая *a*) и заряженного ДПЖК (кривая *b*) в зависимости от внешнего постоянного электрического поля  $E_{ext}$ , приложенного антипараллельно внутреннему электрическому полю постоянного тока.

После процесса зарядки наблюдается прозрачное состояние ВЫКЛ (со значением пропускания около 75%), которое уменьшается до минимального значения порядка 4–5% при  $E_{ext} = 1,0\text{ В/мкм}$ . Следует отметить, что

коэффициент пропускания в состоянии ВЫКЛ незаряженного образца (рис. 3.4.4 (a) при 0 В/мкм) имеет такое же значение, как и состояние ВКЛ заряженного образца (рис. 3.4.4 (b) при 1 В/мкм). Однако квазилинейный электрооптический отклик может быть достигнут только в четко определенном диапазоне состава композита, ибо в выключенном состоянии коэффициент пропускания составляет всего лишь около 25-30%, что не подходит для изготовления смарт окон.

Снижение коэффициента пропускания на кривой 3.4.4, b обусловлено уменьшением эффективного электрического поля, действующего на директора жидкого кристалла:  $E_{eff} = E_{вн} - E_{ext}$ . Минимальное значение коэффициента пропускания достигается тогда, когда внешнее электрическое поле полностью «стирает» значение  $E_{вн}$ , то есть при  $E_{eff} = 0$ . При таком значении  $E_{eff}$  можно связать состояние со случайным распределением директора в каплях жидкого кристалла. Минимальное значение коэффициента пропускания на кривой 3.4.4, b доказывает, что механической памяти, которое может быть вызвано в процессе охлаждения, не влияет на состояние ВЫКЛ. Таким образом, возникновение внутреннего постоянного электрического поля высокой интенсивности в ДПЖК, работающем в прямом режиме, позволяет ему эффективно функционировать как среда, работающий в обратном режиме.

Значение коэффициента пропускания (Т%) в состоянии ВЫКЛ, полученное после процесса зарядки, зависит от величины внутреннего постоянного электрического поля  $E_{вн}$ , которое удаётся индуцировать. Предполагается, что величина внутреннего постоянного поля может зависеть от количества ионов, присутствующих в образцах, которые разделяются в процессе зарядки и замораживаются на границах капель (рис. 3.4.1, в). Поэтому была проведена оценка индуцированного внутреннего постоянного электрического поля и изучено электрооптическое поведение образцов, легированных различными концентрациями наночастиц (НЧ) CdS — 1, 3 и 5 масс. %. Как показано на рис. 3.4.5, после процесса зарядки коэффициент пропускания в состоянии ВЫКЛ увеличивается (приблизительно до 30%, 60%

и 75% соответственно) с ростом содержания НЧ CdS, и это увеличение коррелирует с возрастанием величины внутреннего постоянного электрического поля. Фактически, значения внутреннего постоянного электрического поля составили 0,80; 0,86 и 1,0 В/мкм для содержаний наночастиц (CdS) 1, 3 и 5 масс. % соответственно. Увеличение количества металлических НЧ в ДПЖК приводит к более выраженному эффекту Максвелла–Вагнера [8, 112], который и является источником внутреннего постоянного электрического поля. Иными словами, в системе присутствует больше ионных примесей, которые могут разделяться и накапливаться на границах капель жидкого кристалла в процессе зарядки.

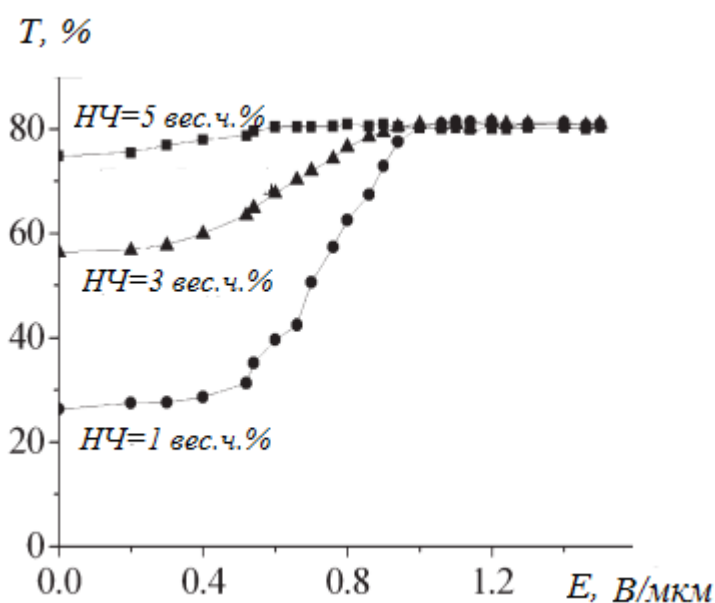


Рис. 3.4.5. Коэффициент светопропускания ( $T$ ) в зависимости от внешнего постоянного электрического поля ( $E_{ext}$ ), приложенного параллельно внутреннему постоянному электрическому полю ( $E_{en}$ ), для ДПЖК с увеличивающимся содержанием НЧ CdS=1, 3 и 5 масс. % соответственно

Если приложить внешнее постоянное электрическое поле, направленное параллельно внутреннему постоянному полю (рис. 3.4.5), значения коэффициента пропускания этих образцов увеличиваются до 80%, демонстрируя поведение, аналогичное обычному ДПЖК, работающему в прямом режиме, но с более высоким уровнем пропускания в состоянии ВЫКЛ. Образцы испытывают действие эффективного электрического поля, которое

является суммой внутреннего постоянного электрического поля и внешнего электрического поля  $E_{\text{eff}} = E_{\text{вн}} + E_{\text{ext}}$ . Такое поле способствует более эффективному переориентацию директора жидкого кристалла. Следует отметить, что коэффициент пропускания образца, легированного 5 мас. % CdS, практически не изменяется и может считаться почти нечувствительным к приложенному внешнему электрическому полю.

Если внешнее постоянное электрическое поле приложено антипараллельно внутреннему постоянному электрическому полю (рис. 3.4.6), значения коэффициента пропускания этих образцов снижаются до 4–5%, демонстрируя поведение, аналогичное работе ДПЖК в обратном режиме.

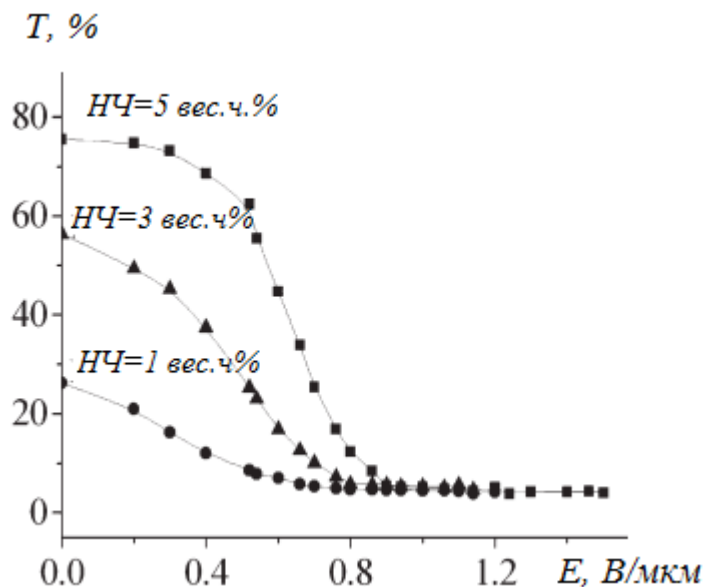


Рис. 3.4.6. Коэффициент оптического светопропускания в зависимости от внешнего постоянного электрического поля, приложенного антипараллельно внутреннему постоянному электрическому полю, для ДПЖК, содержащих 1, 3 и 5 масс. % наночастиц CdS соответственно

В этом случае образцы испытывают эффективное поле, которое является разницей между внутренним постоянным электрическим полем и внешним электрическим полем  $E_{\text{eff}} = E_{\text{вн}} - E_{\text{ext}}$ , что обеспечивает случайному распределению ориентацию директора жидкого кристалла, когда  $E_{\text{eff}} = 0$ . Следует отметить, что пропускание в состоянии ВЫКЛ для образца, легированного 5 масс. % CdS, составляет около 75%, что является исходным

значением коэффициента пропускания для идеального ДПЖК, работающего в обратном режиме. Время отклика для состояний ВКЛ и ВЫКЛ, обозначаемыми как  $\tau_{on}$  и  $\tau_{off}$ , составляет несколько миллисекунд, что аналогично значениям, наблюдаемым в других ДПЖК, работающих в обратном режиме и легированных проводящими молекулами [241].

Следовательно, обобщая эти результаты, можно выдвинуть версию о новой технологии получения ДПЖК, работающих в обратном режиме, которые получают путём возникновения долговременного стабильного внутреннего постоянного электрического поля в ДПЖК, работающем в прямом режиме, легированном металлическими наночастицами. Использование наночастиц позволяет создавать в ДПЖК большие внутренние постоянные электрические поля и достигать однородной ориентированной конфигурации директора НЖК 5СВ с коэффициентом пропускания в состоянии ВЫКЛ до 75%. Комбинирование внутреннего постоянного электрического поля с внешним электрическим полем ( $E_{ext}=1$  В/мкм) приводит к случайному распределению директора жидкого кристалла и превращает устройство в непрозрачное состояние ВКЛ. Такие устройства, изготовленные с жидкими кристаллами с положительной диэлектрической анизотропией ( $\Delta\epsilon>0$ ), позволяют преодолеть некоторые ограничения, характерные для ДПЖК, работающих в обратном режиме, на основе жидких кристаллов с отрицательной диэлектрической анизотропией ( $\Delta\epsilon<0$ ), таких как отсутствие коммерчески доступных жидких кристаллов с особыми физико-химическими свойствами. Отличные электрооптические характеристики, продемонстрированные этими устройствами, могут быть полезны для разработки электрически активируемых хромогенных материалов и изготовлении «умных» (интеллектуальных) окон.

### **3.5. Поверхностные и оптические свойства диспергированных полимером жидкористаллических систем**

Диспергированные полимером жидкокристаллические (ДПЖК) системы представляют собой высокоразвитый класс композиционных материалов благодаря своим особым электрооптическим свойствам, которые вызывают интерес к их фундаментальным и прикладным исследованиям. В них капли нематика формируются жидкокристаллическими доменами микронного размера, диспергированными внутри полимерной матрицы. Специфика их оптических свойств обусловлена двойным лучепреломлением жидкого кристалла (ЖК), отличным от такового у изотропных соединений, а также особым расположением молекул ЖК внутри капли. Явления двойного лучепреломления считается неотъемлемым свойством ЖК, поэтому ориентация молекул ЖК внутри капель зависит исключительно от межфазных сил, существующих на границе раздела с матрицей [289]. Роль полимерной матрицы довольно сложна: она обеспечивает формирование ЖК капель и придает ей механическую поддержку; определяет их сцепление; размер и распределение и, в конечном итоге, оптические свойства капель. Матрица влияет на конечные оптические свойства ДПЖК благодаря их собственной химической структуре и свойствам. Существует большое количество ДПЖК композитов со своими электрооптическими применениями в качестве световых фильтров [290], защитных и интеллектуальных окон [291], датчиков, [292] микролинз, [293] или биомедицинские устройства. Применение ДПЖК композитов в последнем случае, требует использования биосовместимых материалов, что на сегодняшний день является малоизученным аспектом. Именно поэтому дальнейшие исследования направлены на получение ДПЖК-систем, свойства которых позволяют использовать их в биотехнологии [294, 295].

ДПЖК пленки обычно получают четырьмя способами [8, 62, 296]: фазовое разделение, вызванное растворителем (SIPS), термическое фазовое разделение (TIPS), фазовое разделение, вызванное полимеризацией (PIPS), и процесс инкапсуляции. Каждый метод обладает специфическими особенностями, преимуществами и недостатками. Из множества классов

линейных полимеров, применяемых в качестве матрицы, поливинилбутираль (ПВБ) является наилучшая кандидатура для получения ДПЖК композитов методом TIPS [7, 293]. ПВБ (Merck, Дармштадт, Германия) – это линейный полимер из класса термопластиков, характеризующийся высокой прочностью, прозрачностью, стойкостью ко многим растворителям и химическим веществам, расширяет спектр применения в области биотехнологии. Нематический ЖК 5СВ (Sigma-Aldrich, Штайнхайм, Германия) - это типичный ЖК, используемый в качестве модели нематогена для получения капель ЖК. Он представляет собой нематическую мезофазу при комнатной температуре и обладает значительными физико-химическими характеристиками, такими как слабое поглощение в видимой области спектра, химическая стабильность, высокая диэлектрическая и оптическая анизотропия, обеспечивающие хорошие оптические свойства содержащих его ДПЖК [297]. Показатель преломления ПВБ ( $n_p = 1,534$ ) находится в пределах диапазона изменения НЖК 5СВ ( $n_o = 1,53$  и  $n_e = 1,71$ ).

В стеклянных флаконах готовили гетерогенный раствор путем интенсивного механического перемешивания соответствующих количеств полимера (П) и 5СВ (ЖК) (таблица 3.5.1) в обычном растворителе ( $C_2H_5OH$ ) для получения 2%-ной смеси (по массе). Смесь прозрачных растворов выливали на стеклянную поверхность и хранили в закрытой чашки Петри, чтобы обеспечить медленное испарение растворителя и, следовательно, получение пленок хорошего качества.

Таблица 3.5.1. Массовая доля компонентов, используемых при приготовлении пленок ДПЖК, в процентах

Материалы	П4ЖК6	П5ЖК5	П6ЖК4	П7ЖК3	П8ЖК2	П9ЖК1
ПВБ матрица (%)	40	50	60	70	80	90
НЖК 5 СВ (%)	60	50	40	30	20	10

Чтобы стабилизировать формирующиеся капли в системах ДПЖК и обеспечить удаление этилового спирта, пленки нагревали до температуры

изотропизации НЖК 5СВ (42°C) и охлаждали до комнатной температуры. Эти пленки называются пленками SIPS. Для получения ДПЖК с помощью метода TIPS пленки нагревали до значения ( $T_g = 57$  °C) 60 °C ПВБ для достижения хорошего перемешивания, а затем охлаждали до комнатной температуры. Эти пленки называются TIPS пленок. Все пленки имели толщину 0,03 мм.

Термические свойства пленок из комбинации НЖК 5СВ, ПВБ и ДПЖК были изучены путем наблюдения текстур с помощью микроскопа ПОЛАР-2 (ЛОМО, С-Пб, Россия), оснащенного видеокамерой Linkam. Измерения эндо- и экзотермических пиков проводились с помощью прибора ВК-DSC 300 L, (Китай), в атмосфере азота (расход азота 20 мл/мин). Температуры переходного процесса измерялись в верхней части эндотермического и экзотермического пиков. Было рассчитано, что образцов ДПЖК пленки должно содержать в количестве до 3 мг нематика 5СВ. Термограммы дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) записывались в течение двух последовательных циклов нагрева–охлаждения. На первом этапе нагрева и охлаждения в диапазоне температур от 20°C до 40°C, со скоростью сканирования 10°C/мин (1 час) и не менее 1°C/мин (1 сек), соответственно. Второй цикл в диапазоне температур от -40°C до 190°C со скоростью 50°C/мин, за исключением степени охлаждения 1°C/мин при температуре от 40 до -40°C для обеспечения полной кристаллизации НЖК 5СВ.

Композиты ДПЖК (П4ЖК6 – П9ЖК1) на основе ПВБ 1700 в качестве матрицы и ЖК 5СВ в качестве нематика были получены путем комбинирования пленок SIPS и TIPS с использованием различных весовых соотношений для двух компонентов (таблица 3.5.1). Композиты образовали отдельно формирующие гибкие пленки, прозрачные при низком содержании нематика (П6ЖК4 – П9ЖК1) и слегка мутного цвета при более высоком содержании (П5ЖК5, П4ЖК6) (рис. 3.5.1).



Рис. 3.5.1 Пленки ДПЖК (левая - комбинация П7ЖК3); (правая - П4ЖК6)

Для характеристики чистых компонентов и ДПЖК плёнок использовались измерения ПОМ и ДСК для изучения расположения и организации ЖК в полимерной матрице. Для сравнения данных ДСК композитов ДПЖК в виде плёнок, полученных методами SIPS и TIPS, с данными для 5СВ была использована аналогичная температурная программа ДСК.

ПОМ является мощным инструментом для характеристики ДПЖК, предоставляя информацию о сегрегации капель ЖК, их конфигурации, размере, полидисперсности и распределении в полимерной матрице. Чистый 5СВ и композиты ДПЖК в виде плёнок, полученных методами SIPS и TIPS, были сравнительно проанализированы с помощью ПОМ для наблюдения их текстур.

Учитывая, что НЖК 5СВ является энантиотропным нематогеном, который демонстрирует мраморную текстуру при комнатной температуре (рис. 3.5.2, а), при нагревании, перед началом изотропизации, в течение короткого времени наблюдали биполярные нематические капли [87] (рис. 3.5.2, б). Аналогичным образом, переход от изотропного к нематическому состоянию сопровождался появлением биполярных нематических капель, которые образуются при коалесценции, формируя шпирен текстуру с двумя или четырьмя лепестками. Биполярные капли свидетельствуют о тенденции молекул нематика 5СВ выстраиваться параллельно стенкам капли (планарная

ориентация), с двумя поверхностными точечными дефектами, называемыми буджумами [68]. Термотропное поведение композитных ДПЖК пленок различаются в зависимости от содержания жидких кристаллов в матрице ПВБ и метода получения композита (SIPS или TIPS).

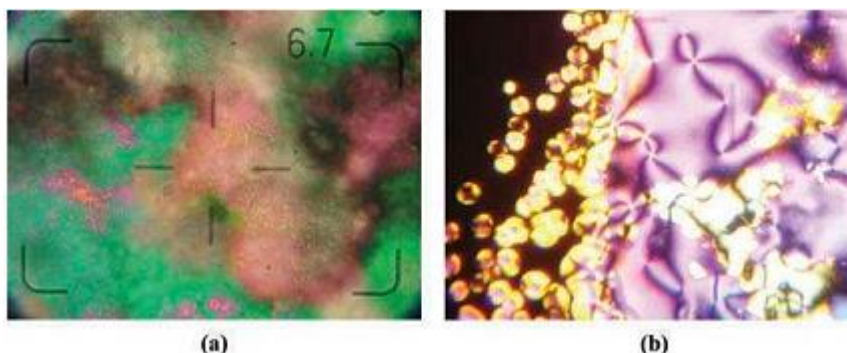


Рис. 3.5.2 Микрофотографии текстур НЖК 5СВ, полученные с помощью поляризационно-оптической микроскопии (ПОМ).

Во-первых, композитные плёнки с низким содержанием жидких кристаллов (П9ЖК1, П8ЖК2, П7ЖК3) не демонстрировали двулучепреломления при наблюдении в поляризованном свете, как и плёнки, полученные методами SIPS или TIPS. Отсутствие двулучепреломления, на наш взгляд, свидетельствует о том, что молекулы НЖК 5СВ слишком тесно смешаны с матрицей ПВБ, чтобы сегрегироваться в капли, размер которых находился бы в пределах разрешения микроскопа. Во-вторых, ДПЖК плёнки с более высоким содержанием жидких кристаллов (П6ЖК4, П5ЖК5, П4ЖК6) демонстрировали явное двулучепреломление, которое зависело от метода их получения.

Таким образом, SIPS-плёнки с самым высоким содержанием жидких кристаллов (П4ЖК6 и П5ЖК5) при комнатной температуре демонстрировали шпирен текстуру с четырьмя и двумя лепестками (рис. 3.5.3, а, с), тогда как композит со средним содержанием жидких кристаллов (П6ЖК4) показывал аналогичную текстуру в полимерной матрице в виде биконтинуальной структуры (рис. 3.5.3, в). Тепловая обработка путём цикла нагрева-охлаждения в температурном диапазоне от  $-40^{\circ}\text{C}$  до  $40^{\circ}\text{C}$  (между кристаллизацией и изотропизацией НЖК 5СВ) не привела к изменениям текстуры в случаях

П6ЖК4 и П5ЖК5, но превратила её в двулучепреломляющие капли в случае П6ЖК4 (рис. 3.5.3, *d*).

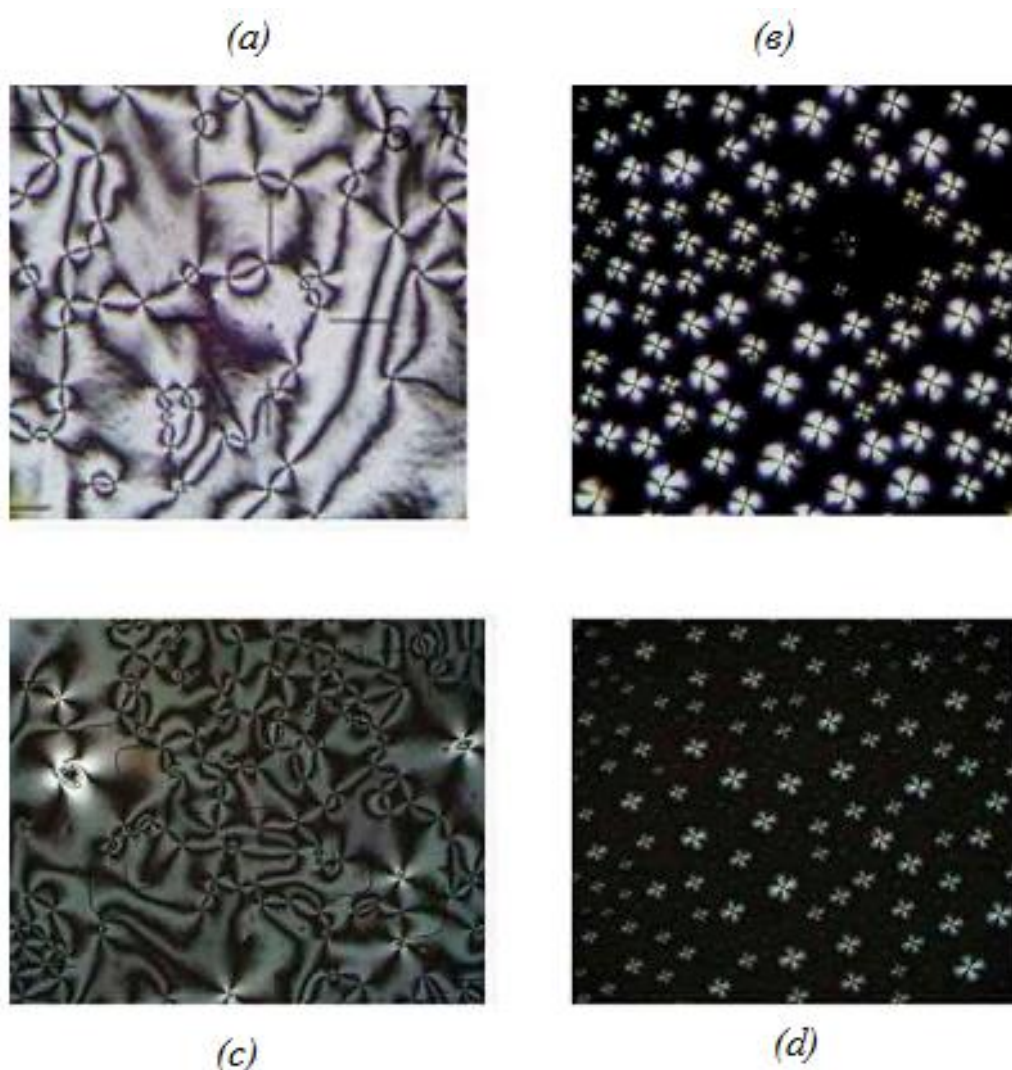


Рис. 3.5.3 Микрофотографии ДПЖК композитов, полученные с помощью ПОМ в скрещённом (а - б) или параллельном (с-д) поляризаторов: - (а) - П4ЖК6 (первый нагрев, 200×, 28°С, SIPS); - (б) П4ЖК6 (второе охлаждение, 200×, 32°С, TIPS); - (с) П5ЖК5 (первый нагрев, 200×, 26°С, SIPS); - (д) П5ЖК5 (второе охлаждение, 200×, 30°С, TIPS)

С другой стороны, тепловая обработка образцов ДПЖК путём нагрева/охлаждения от  $-40^{\circ}\text{C}$  (для обеспечения полной кристаллизации ЖК) до  $190^{\circ}\text{C}$  (для обеспечения плавления ПВБ) показала явную сегрегацию капель при охлаждении (рис. 3.5.4, *a - d*). Капли имеют радиальную структуру, с дефектом в виде ёжа, который виден как темная точка в центре [95], что

указывает на гомеотропную ориентацию. Это означает, что молекулы нематика были зафиксированы на пограничных слоях капли так, что их длинные оси перпендикулярны к поверхности капли. Гомеотропная ориентация возникает также после затвердевания полимерной матрицы из расплавленного состояния.

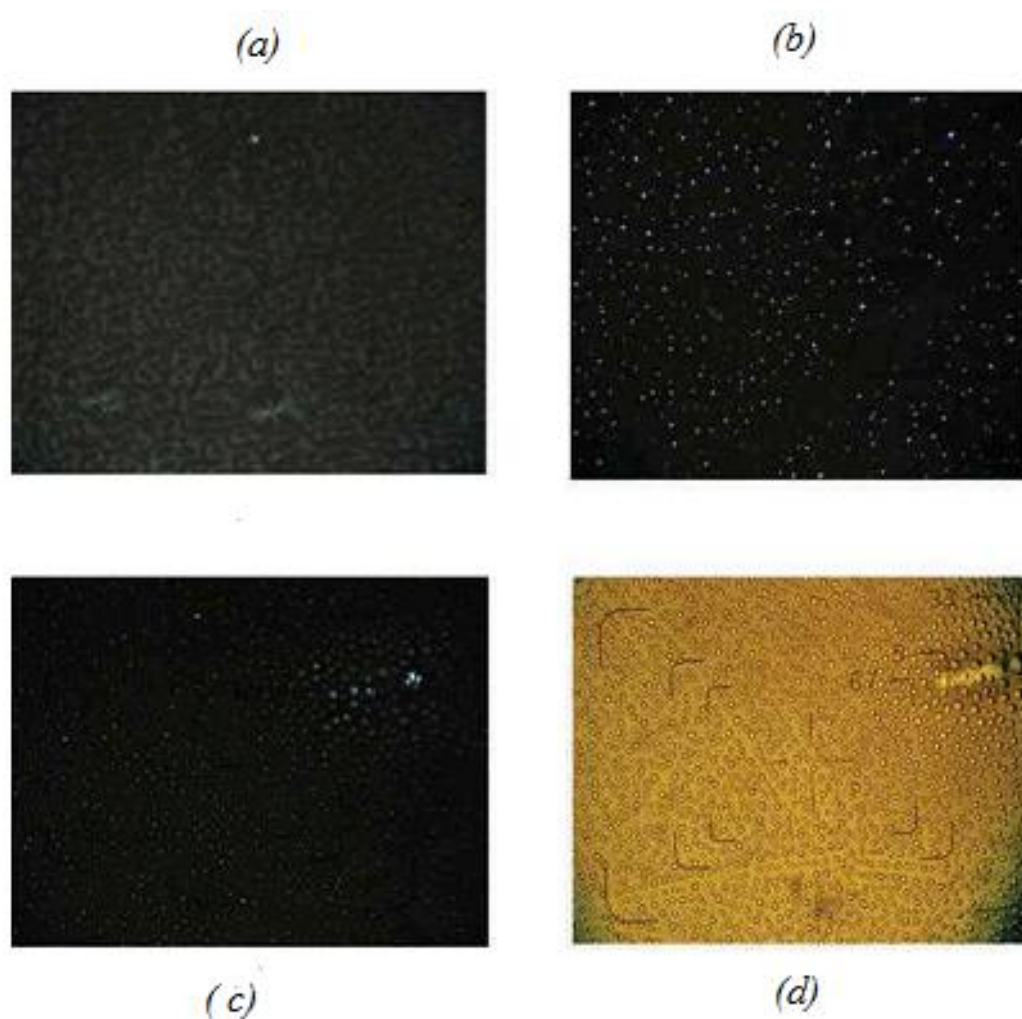


Рис. 3.5.4 Микрофотографии ДПЖК композитов, полученные с помощью ПОМ в скрещённом (а - б) или параллельном (с-д) поляризаторов: (а) П6ЖК4 (первый нагрев, 200×, 28°С, SIPS); - (б) П6ЖК4 (первое охлаждение, 200×, 33°С, SIPS); - (с) П6ЖК4 (второе охлаждение, 200×, 32°С, TIPS); - (д) П6ЖК4 (второе охлаждение, 200×, 32°С, TIPS).

Учитывая естественную тенденцию молекул чистого 5СВ выстраиваться параллельно стенке капли в биполярных структурах, их гомеотропная ориентация в случае упорядочивания 5СВ в ПВБ отражает

влияние межфазных взаимодействий на границе раздела. Чтобы объяснить гомеотропную ориентацию, необходимо учесть поведение ПВБ при нагревании/охлаждении. Исследования диэлектрических свойств ПВБ показали, что данная матрица имеет два дипольных релаксационных процессов: один при низкой температуре (около 70°C) и другой при верхнем стекловании (около 190°C), сопровождаясь увеличением электрической проницаемости, что связано с более лёгкой ориентацией диполей вследствие увеличения макромолекулярной подвижности [43].

Учитывая все вышеописанные данные, можно представить сценарий радиальной сегрегации капель. При нагревании, при более высокой температуре, ПВБ медленно плавится, когда его макромолекулярные цепи получают достаточно энергии для движения, и превращаются в вязкую жидкость, образуя расплавленную эмульсию вместе с 5СВ. Молекулярная подвижность двух компонентов способствует межфазным взаимодействиям, что приводит к гомеотропной ориентации и упорядочению обоих компонентов на границе раздела. Таким образом, формируются капли жидких кристаллов, радиально сформированные в полимерной матрице. Сегрегация капель происходит при более высокой температуре в случае ДПЖК с высоким содержанием 5СВ (П6ЖК4 и П5ЖК5) — что соответствует  $\alpha$ -релаксации, когда макромолекулы ПВБ характеризуются высокой подвижностью, но при ещё более низкой температуре в случае ДПЖК с меньшим содержанием 5СВ (П6ЖК4) — что соответствует  $\beta$ -релаксации полимерной матрицы, когда макромолекулярные цепи имеют низкую степень подвижности. Жидкокристаллические капли имеют сферическую форму (рис. 3.5.4, *d*) из-за межфазного напряжения, достаточно низкого, чтобы не передавать деформирующее напряжение от вязкой матрицы к жидким кристаллам.

Что касается влияния содержания жидких кристаллов на размер капель, полидисперсность и распределение в ДПЖК композитах, наблюдения с помощью ПОМ выявляют прямую зависимость. Таким образом, более крупные капли были обнаружены в образце П4ЖК6 с более высоким

содержанием жидких кристаллов; комбинация крупных и мелких капель была наблюдаема для П5ЖК5, а для композита П6ЖК4 с меньшим содержанием жидких кристаллов — только мелкие капли. Образцы, содержащие 60% и 40% жидких кристаллов, показали почти монодисперсное распределение капель, что указывает на оптимальный баланс между соотношением межфазного напряжения и сил сцепления, а также содержанием жидких кристаллов. Все капли были равномерно распределены в ДПЖК композитах, что, вероятно, связано с межфазными сцеплениями капель, которые обеспечивали их равномерное распределение из-за ограничений, накладываемых заряженными поверхностями.

Дальнейшее исследования была направлена с использованием метода ДСК, которая является удобным дополнительным методом к ПОМ, и предоставляет информацию о динамике сегрегации капель, их стабильности и степени смешиваемости ЖК и полимерной матрицы. Для корректного сравнения термотропного поведения нематика 5СВ в чистом виде и в составе матрицы ПВБ были зарегистрированы ДСК-кривые в идентичных условиях для быстро охлаждённых образцов:

1. Первое сканирование — нагрев со скоростью  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  и охлаждение со скоростью  $1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  в диапазоне температур от  $-40^{\circ}\text{C}$  до  $40^{\circ}\text{C}$ , чтобы изучить термотропное поведение плёнок, полученных методом SIPS.

2. Второе сканирование — нагрев со скоростью  $50^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  до  $190^{\circ}\text{C}$ , затем охлаждение со скоростью  $50^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  до  $40^{\circ}\text{C}$  и далее охлаждение со скоростью  $1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  до  $-40^{\circ}\text{C}$ , чтобы исследовать термотропное поведение плёнок, полученных методом TIPS. Данная температурная программа была выбрана с целью обеспечения полной кристаллизации 5СВ при охлаждении, чтобы избежать его сублимации при более высокой температуре, а с другой стороны — для того, чтобы обеспечить достаточное время для «расплавленной эмульсии», в течение которого два компонента композита смогут сегрегироваться в капли нематика.

При этих условиях НЖК 5СВ продемонстрировали сложное поведение в ходе первого нагревания, а именно:

- Широкий экзотермический пик около  $-6,5^{\circ}\text{C}$ , который приписывается медленной полиморфной холодной кристаллизации некристаллизованного образца при быстром охлаждении [298];
- Два резких эндотермических пика, приписываемых плавлению кристаллов различных полиморфных состояний;
- Слабый эндотермический пик, который связывается с изотропизацией [22].

В следующих сканах нагрева зарегистрированы два эндотермических пика, соответствующих плавлению кристаллов и изотропизации, соответственно.

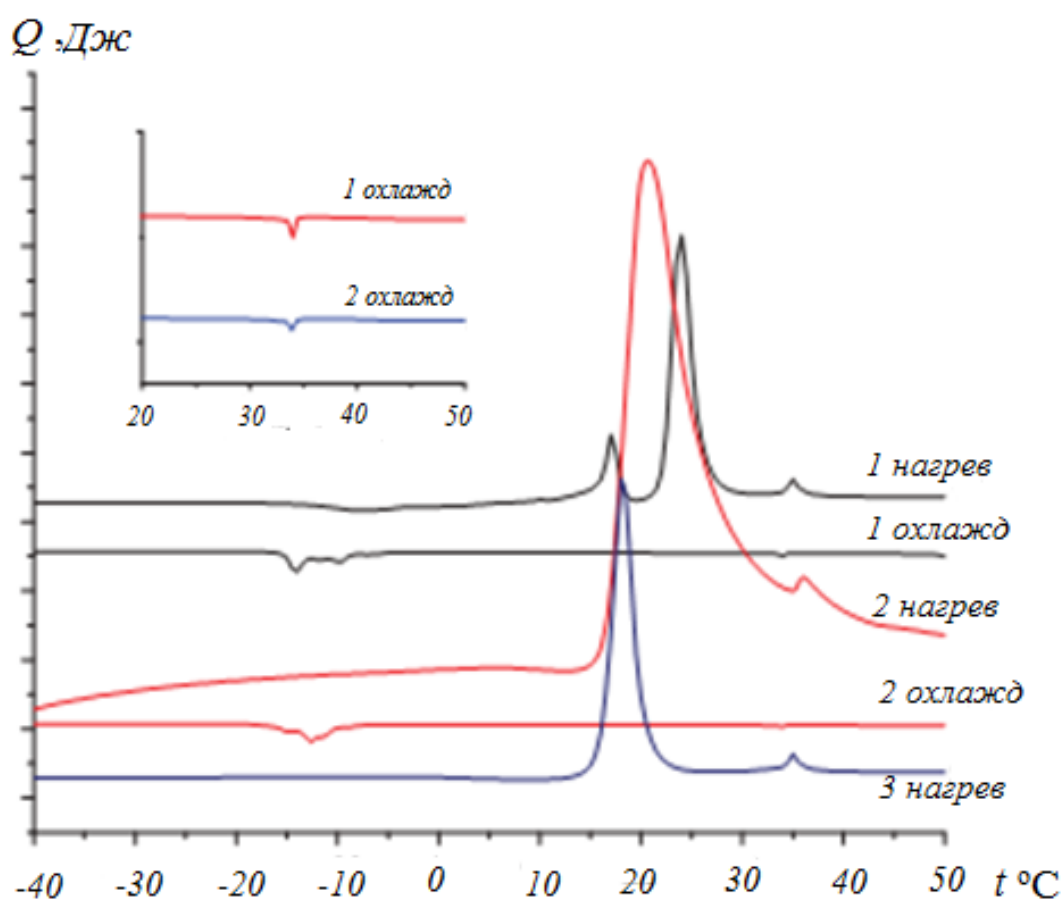


Рис. 3.5.5 ДСК-кривые для НЖК 5СВ

Переходы из изотропного в нематическое состояние и из нематического в кристаллическое состояние были зафиксированы как эндотермические пики с низкой энтальпией и широкий эндотермический пик при низкой температуре, соответственно, в сканах охлаждения. Как и ожидалось, нагрев

со скоростью  $50^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  вызвал переходы в указанных выше температурных диапазонах, что отразилось в виде широких эндотермических пиков. ДСК-кривые для 5СВ представлены на рис. 3.5.5.

По сравнению с чистыми жидкими кристаллами 5СВ, жидкие кристаллы, внедрённые в ПВБ, показали иное термотропное поведение, в зависимости от их содержания в ДПЖК композитах.

Композиты с низким содержанием жидких кристаллов (П9ЖК1, П8ЖК2, П7ЖК3) не продемонстрировали никаких переходов в ходе первого сканирования нагрева-охлаждения (SIPS), но показали фазовый переход второго порядка в ходе второго сканирования нагрева. Отсутствие перехода по данным ДСК подтверждает наблюдения ПОМ, указывая на отсутствие сегрегированных кластеров жидких кристаллов с диаметром более 350 нм [298]. Вторичный фазовый переход, зарегистрированный во время второго сканирования нагрева-охлаждения (TIPS), является признаком стеклообразного перехода ( $T_g$ ), и его характеристики дают информацию о смешивании НЖК и ПВБ. Меньшее значение  $T_g$  по сравнению с чистым ПВБ и зависимость этого значения от содержания ЖК (снижение температуры  $T_g$  с увеличением содержания ЖК) свидетельствуют о том, как жидкие кристаллы влияют на структуру и термические свойства композита. Это указывало на тесное смешивание двух компонентов композита, что привело к образованию смеси (таблица 3.5.2). Образцы П7ЖК3 и П8ЖК2 демонстрируют небольшое эндотермическое плечо при более высоких температурах ( $60^{\circ}\text{C}$  и  $80^{\circ}\text{C}$  соответственно), что соответствует фазовому переходу первого порядка (рис. 3.5.6).

Эндотермическое плечо при более высокой температуре указывает на наличие некоторых маленьких кристаллических доменов ПВБ, которые, вероятно, были индуцированы межфазными взаимодействиями и видны как непрозрачные тени в ПОМ.

Кривые ДСК для систем ДПЖК, содержащих большее количество жидких кристаллов (П6ЖК4, П5ЖК5, П4ЖК6), показали значительные

изменения по сравнению с жидкими кристаллами 5CB как при нагреве, так и при охлаждении (рис. 3.5.7).

Таблица 3.5.2 Термотропное поведение ДПЖК пленок

Код	ДСК				ПОМ	
	$T_{cr}(\Delta H)$	$T_{I-N}(\Delta H)$	$T_m(\Delta H)$	$T_g$	SIPS	TIPS
5CB	-19.36 (38.36)	34.96 (2.52)	35.80 (2.37)	-	шлирен	-
П4ЖК6	-11.97 (2.61)	31.46 (1/09)	33.40 (1.22)	-	шлирен	Радиальные капли
П5ЖК5	-9.13 (3.24)	29.35 (0.54)	32.41 (0/25)	-	шлирен	Радиальные капли
П6ЖК4	-16.51 (0.54)		31.44 (0.07)	-	Мелкие капли	Очень мелкие капли
П7ЖК3	-			54.29	Аморфное состояние	Аморфное состояние
П8ЖК2	-			73.89	Аморфное состояние	Аморфное состояние
П9ЖК1	-			108.43	Аморфное состояние	Аморфное состояние
ПВБ	-			182.25	Аморфное состояние	-

Примечания:  $T_{Cr}$  - температура кристаллизации;  $T_{I-N}$  - температура перехода из изотропной в нематическую фазу;  $T_m$  - температура плавления;  $T_g$  - температура стеклования;  $\Delta H$  - изменение энтальпии, измеренное в Дж/г. Все температуры переходов измерены в °С.

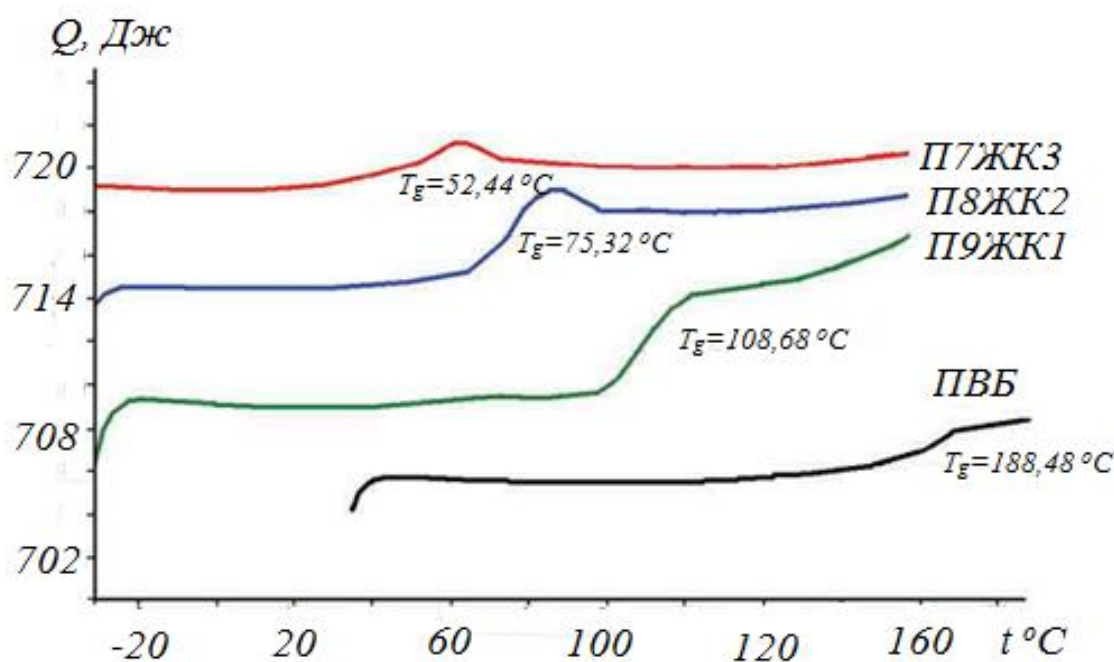


Рис. 3.5.6 Термограммы ДСК для композитов П7ЖК3, П8ЖК2, П9ЖК1 и ПВБ во втором прогреве.

Во-первых, широкая экзотермическая пиковая область, соответствующая холодной кристаллизации 5СВ во время первого цикла нагрева, возникала при более низкой температуре, что отражало влияние полимерной матрицы, которая служила ядрами кристаллизации; экзотермический пик был более выражен для образцов П4ЖК6 и П5ЖК5. Соответствующие плавлению кристаллов, несколько эндотермических пиков наблюдались в пределах от 4°С до 23°С, что отражает полиморфную природу кристаллитов 5СВ, образующихся при кристаллизации или холодной кристаллизации различных по размеру капель жидких кристаллов.

Эндотермический пик, соответствующий переходу из нематической в изотропную фазу внедренного 5СВ, уменьшился по интенсивности, стал более широким и сместился на более низкую температуру по мере уменьшения содержания 5СВ в образце ДПЖК, что отражает влияние полимерной матрицы: по мере уменьшения содержания жидких кристаллов образовывались более мелкие капли жидких кристаллов, и увеличивался контакт с матрицей ПВБ, которая действовала как примесь (таблица 3.5.2).

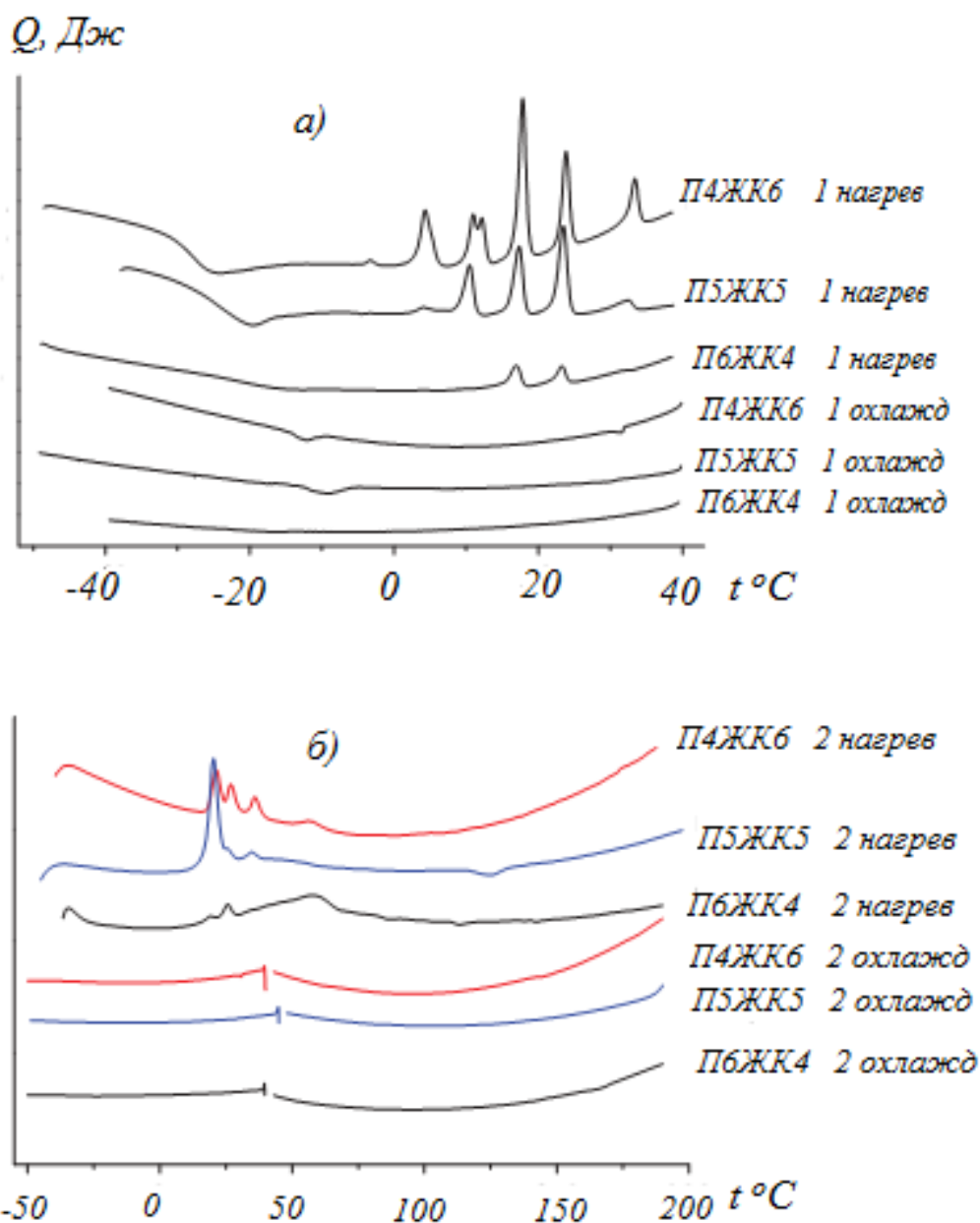


Рис. 3.5.7 Термограммы ДСК для композитов П4ЖК6 – П6ЖК4: первый (а) и второй (б) циклы нагрева-охлаждения.

В цикле охлаждения образцов SIPS переход из изотропной в нематическую фазу и кристаллизация проявлялись как экзотермические пики для образцов с высоким содержанием жидких кристаллов (П4ЖК6, П5ЖК5), в то время как для образца П6ЖК4 их не было – что указывает на присутствие жидкокристаллических капель размером менее 350 нм, для которых изменение энтальпии перехода слишком мало, чтобы быть обнаруженным [299].

Во время второго цикла нагрева кривые ДСК демонстрируют резкие эндотермические пики, соответствующие полиморфному плавлению и изотропизации 5СВ, а также широкий эндотермический пик около 60°C. Сравнивая это с наблюдениями под поляризационным микроскопом, широкий эндотермический пик был приписан медленному плавлению упорядоченного матрицы вокруг доменов жидких кристаллов.

Меньшее количество эндотермических пиков у пленок TIPS по сравнению с SIPS указывает на выравнивание распределения размеров капель жидких кристаллов, образованных в результате термической обработки. Кроме того, отсутствие экзотермических пиков во время второго цикла охлаждения для образцов П6ЖК4 и П5ЖК5 указывает на то, что маленькие капли, наблюдаемые под поляризационным микроскопом, в основном были меньше 350 нм; таким образом, изменение энтальпии при их термическом переходе слишком мало, чтобы быть обнаруженным [299]. В то же время их наличие для образца П4ЖК6 указывает на наличие более крупных капель. Данные ДСК и ПОМ сведены в таблице 3.5.2.

В заключение, совокупные данные измерений ПОМ и ДСК указывают на то, что в процессе термической обработки (TIPS) расплавленная эмульсия жидких кристаллов в полимерной матрице заменила более неравномерное распределение ЖК, полученное методом SIPS. Благодаря релаксации ПВБ происходит межфазное взаимодействие, которое определяет гомеотропное сцепление капель ЖК в полимерной матрице. Это межфазное взаимодействие также приводит к упорядочению ПВБ вокруг капель ЖК.

### **3.6 Измерения контактного угла и расчет свободной поверхностной энергии**

Химическая структура и поверхностные свойства полимерного материала являются основными факторами, влияющими на его совместимость. Помимо химической структуры и функциональных групп, молекулярного веса и конформационной гибкости полимера, ключевую роль

в совместимости играют такие поверхностные характеристики материала, как тип и плотность поверхностных зарядов, баланс между гидрофильностью и гидрофобностью, топография и шероховатость поверхности [300, 301]. Определение контактных углов и свободной поверхностной энергии, которые являются характеристиками поверхности пленки и отражают физическое взаимодействие материала с окружающей средой, имеет важное значение для понимания поведения материала в эксплуатируемой среде.

Хотя с помощью измерений ПОМ и ДСК было установлено, что НЖК 5СВ формируют радиальные капли с гомеотропным сцеплением внутри полимерной матрицы благодаря межфазным взаимодействиям, природа этих физических взаимодействий не могла быть оценена этими методами. Информация о них должна быть получена путем анализа характеристик поверхности. Именно с этой целью мы измеряли равновесные контактные углы между поверхностью пленок ПВБ и ДПЖК и тремя чистыми жидкостями (дважды дистиллированная вода, формамид и этиловый спирт). Затем рассчитывали общую свободную поверхностную энергию (СПЭ) – ( $\gamma_s^{TOT}$ ) и ее дисперсионную ( $\gamma_s^{LW}$ ), полярную ( $\gamma_s^{ab}$ ), кислотную ( $\gamma_s^+$ ) и основную ( $\gamma_s^-$ ) составляющие (таблица 3.6.1) [302].

Таблица 3.6.1. Значения свободной поверхностной энергии ПВБ и ее компонентов (составляющих) в мН/м.

Образцы	$\gamma_s^{LW}$	$\gamma_s^+$	$\gamma_s^-$	$\gamma_s^{ab}$	$\gamma_s^{TOT}$
ПВБ	46.28	0.95	1.45	2.36	48.64
П8ЖК2	47.22	1.41	3.45	4.42	51.65
П6ЖК4	47.97	1.14	4.84	4.71	52.68
П4ЖК6	46.97	0.16	3.76	1.57	48.55
ПВБ-Т	46.42	1.74	8.74	7.81	54.22
П8ЖК2 – Т	46.20	0.91	4.34	3.97	50.17
П6ЖК4 – Т	47.85	1.55	2.78	4.15	52.01

П4ЖК6 - Т	49.54	0.88	1.95	2.64	52.18
-----------	-------	------	------	------	-------

Примечание: -Т указывает на образцы, подвергнутые термической обработке.

Для правильного сравнения поверхностных свойств ПВБ и ДПЖК все пленки были помещены в вакуумную печь на 24 часа при 50 °С перед проведением эксперимента. Измерения также были выполнены для пленок, полученных методами SIPS и TIPS. Исследования поверхностных свойств материалов показали, что совместимые материалы имеют значение контактного угла воды в диапазоне 60°–90°, что соответствует умеренной смачиваемости. Это значение контактного угла обеспечивает хороший баланс между гидрофильностью и гидрофобностью гидрофобными силами, что способствует удовлетворительной адгезии и предотвращает взаимодействие между сетками, поддерживая многосеточную структуру [301].

Как видно на рис. 3.6.1, значение контактного угла воды для поливинилбутираля превышает диапазон умеренной смачиваемости, но термическая обработка снижает его в пределах этого диапазона, что делает ПВБ подходящим для оптоэлектронных устройств.

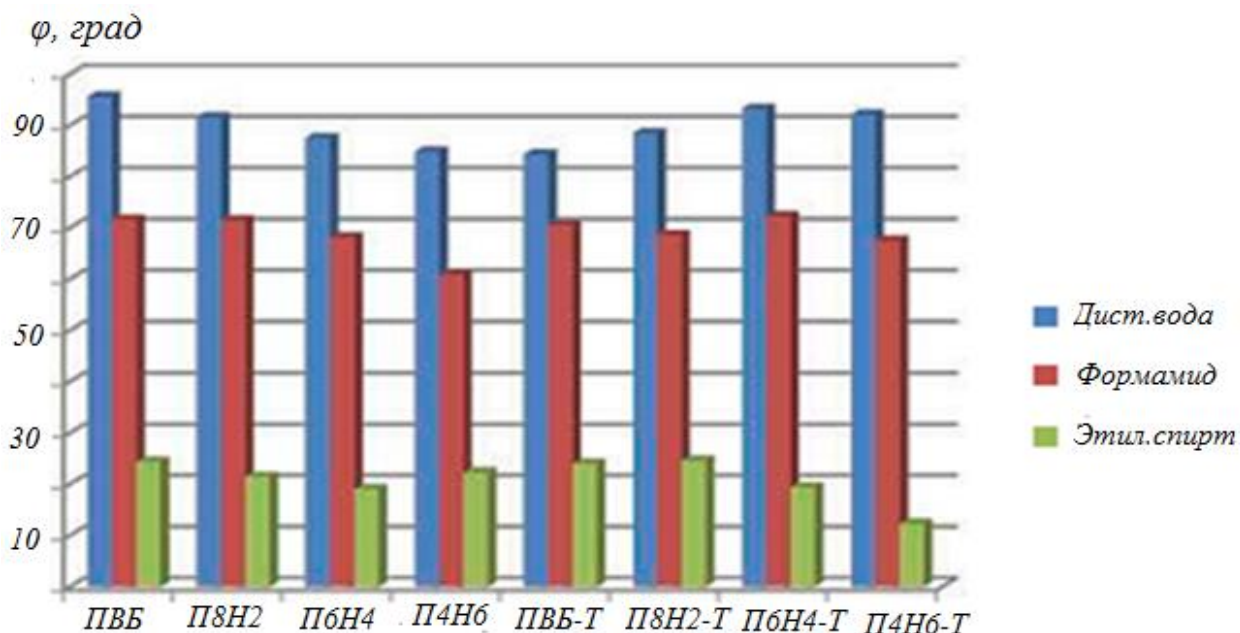


Рис. 3.6.1. Значения контактных углов для поливинилбутираля и ДПЖК, полученных методами SIPS и TIPS (пленки TIPS отмечены как -Т).

Значения контактных углов для ДПЖК композитов, полученных методом SIPS, находятся в пределах диапазона умеренной смачиваемости. Это означает, что распределение жидких кристаллов 5CB в полимерной матрице играет важную роль в балансировке гидрофобных/гидрофильных сил для достижения совместимости. С другой стороны, значение контактного угла воды уменьшается с увеличением содержания жидких кристаллов. Это свидетельствует о том, что гидрофильная часть полимерной матрицы становится более выраженной по сравнению с гидрофобной частью в процессе получения ДПЖК. Рациональное объяснение этому можно найти, если начать с предположения, что гидрофобные метильные группы ПВБ самособираются с алифатической цепью ЖК, в результате чего гидрофильные атомы кислорода остаются преобладающими на поверхности пленки.

По сравнению с термически обработанным ПВБ, пленки ДПЖК, полученные методом TIPS, показывают слегка более высокие значения контактного угла воды, но все еще близки к диапазону умеренной смачиваемости, что делает их потенциально биосовместимыми. Объяснение более высокого контактного угла воды для пленок TIPS по сравнению с пленками SIPS заключается в межфазной поляризации вокруг капель жидких кристаллов во время термической обработки, которая направляет гидрофильные атомы кислорода к каплям.

Свободная поверхностная энергия и ее компоненты являются характеристиками поверхности материала, которые отражают химический состав и ориентацию молекул на границе материала. При обсуждении этих данных необходимо учитывать, что жидкие кристаллы 5CB диспергированы в матрице ПВБ как капли, а также молекулярно растворены; таким образом, межфазные взаимодействия, возникающие от обоих типов, должны влиять на внешнюю поверхность ДПЖК пленки.

Как видно из таблицы 3.6.1, общее значение свободной поверхностной энергии для ПВБ (48.6) определяется главным образом вкладом дисперсионных сил Лифшица–ван дер Ваальса ( $\gamma_s^{LW} = 46.2$ ), затем небольшими

вкладом донорных электронов ( $\gamma_s^- = 1.45$ ) и еще меньшим вкладом акцепторов электронов ( $\gamma_s^+ = 0.95$ ). Это означает, что в ПВБ преобладают дисперсионные силы Лондона, в то время как электростатические силы, водородные связи или диполь–дипольные взаимодействия менее активны. Большие вклады основных участков объясняются большим числом богатых электронами атомов кислорода, а с другой стороны, их периферийным расположением на макромолекулярной цепи. Поверхностная энергия ПВБ становится немного выше, когда в него диспергированы капли жидких кристаллов, что делает ДПЖК, полученные методом SIPS, потенциально электрически переключаемыми и, таким образом, пригодными для использования в качестве биосенсоров, например, для датчиков крови [303]. Увеличение свободной поверхностной энергии в первую очередь поддерживается за счет повышения вклада основных участков, что связано с наличием богатых электронами CN-групп в жидких кристаллах.

Как было отмечено в работе [303], термическая обработка полимерной матрицы приводит к улучшению гидрофильности, что является результатом увеличения вклада основных участков, принадлежащих гидрофильным атомам кислорода, богатым электронами (с 1.45 до 8.74), и также влияет на увеличение свободной поверхностной энергии. По сравнению с термически обработанным ПВБ, композиты TIPS демонстрируют явное уменьшение вклада полярных участков, особенно основных участков, и незначительное увеличение дисперсионных сил. Это можно логично объяснить межфазными взаимодействиями между электроотрицательными атомами кислорода ПВБ и электроотрицательными участками на молекулах НЖК 5CB, которые определяются наличием электроотрицательной CN-группы.

При сравнении пленок SIPS и TIPS можно наблюдать, что их значения свободной поверхностной энергии близки, однако полярный вклад для пленок SIPS меньше, что указывает на лучшее сцепление капель нематика для композитов TIPS.

Важно отметить, что результаты измерений контактного угла помогают расшифровать гомеотропное сцепление внутри радиальных капель. Хотя тип капли и, соответственно, тип ориентирования молекул можно определить с помощью поляризационной микроскопии, природа межфазного взаимодействия, являющегося движущей силой гомеотропного сцепления, может быть понята только через анализ изменений поверхностной энергии. Таким образом, изменение контактного угла воды указывает на самосборку алифатических единиц двух компонентов композита на границе раздела, в то время как изменение свободной поверхностной энергии и ее компонентов предполагает физические силы диполь–дипольного характера между электроотрицательными атомами кислорода ПВБ и частично положительно заряженной частью нематика 5СВ. Следовательно, можно заключить, что гомеотропное сцепление композитов TIPS обусловлено самосборкой алифатических единиц двух компонентов композита, сопровождающейся диполь–дипольными взаимодействиями, возникающими в процессе термической обработки.

Фотофизические исследования ЖК 5СВ показали, что изменения спектра могут возникать из-за конформационных изменений в результате образования и разрушения различных димерных структур [305]. Как следствие, на характеристики люминесценции 5СВ сильно влияет изменение соотношения мономер/димер, которое может быть достигнуто либо изменением температуры, либо изменением давления, либо заключением в матрицу, либо диспергированием различных частиц внутри нее [289, 290, 305].

Электронные спектры чистого ЖК 5СВ показали максимум поглощения при 281 нм, в то время как чистый ПВБ показал максимум поглощения при 281 нм и 268 нм. Как и ожидалось, максимум поглощения 5СВ смещен в красный цвет по сравнению с ПВБ, что отражает расширенную слиянию ЖК.

По сравнению с чистыми композитными компонентами максимумы поглощения композитов ДПЖК имеют промежуточные значения (271-274 нм), в то время как спектральный профиль смещен в синюю сторону по

сравнению с 5СВ и в красную сторону по сравнению с ПВБ, что отражает соотношение двух компонентов и, возможно, роль межфазных сил (рис. 3.6.2).

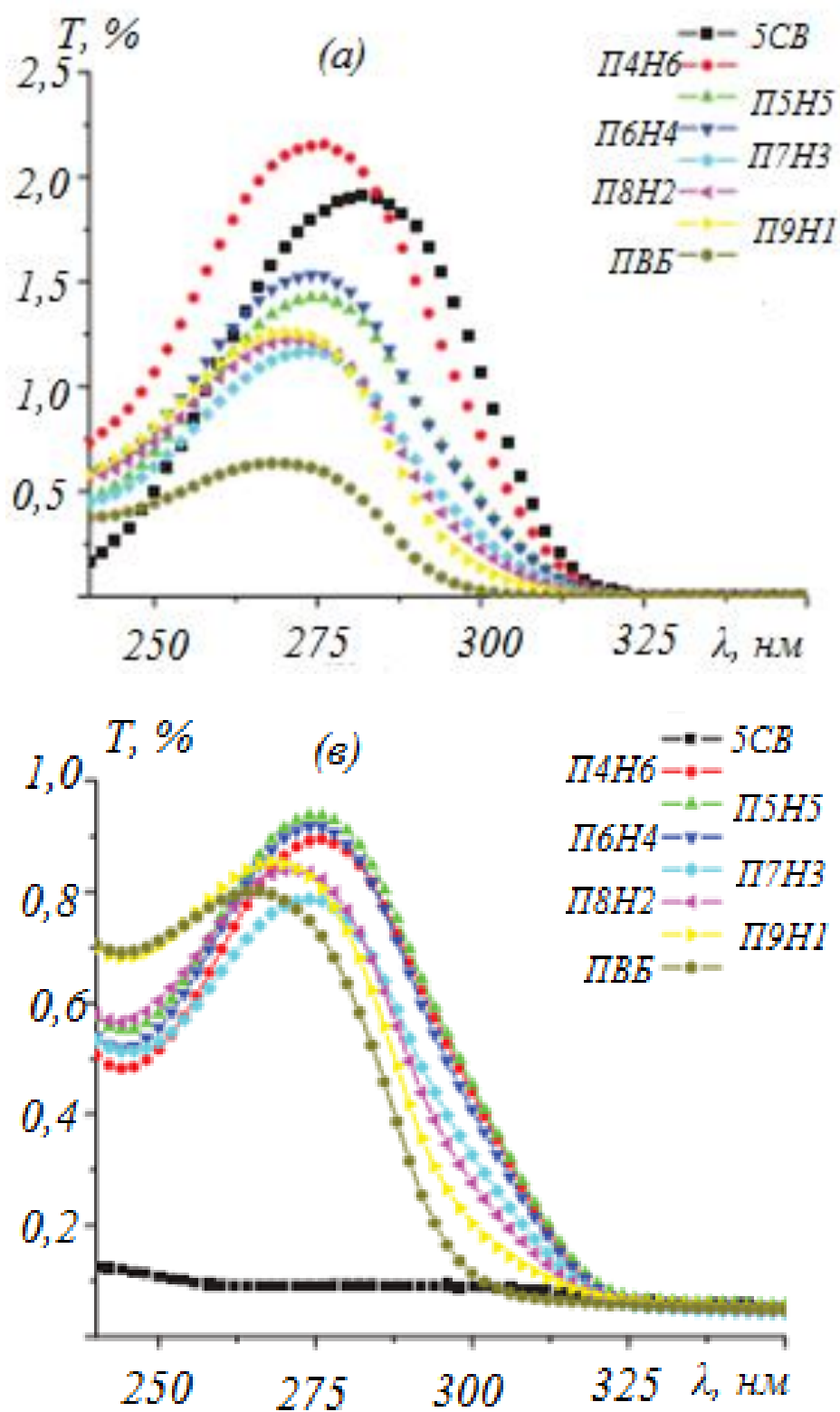


Рис. 3.6.2. Спектры УФ–видимой области для 5СВ, ПВБ и ДПЖК композитов: в растворах в дважды дистиллированной воде (a) и твердых тонких пленках (b)

Максимум поглощения имеет небольшой сдвиг при уменьшении количества ЖК в композитах с 275 до 270 нм, что свидетельствует о менее плоской конформации 5СВ по мере уменьшения размера капель и, следовательно, о менее агрегированном состоянии 5СВ. Это может быть достигнуто за счет межфазных взаимодействий, которые направляют молекулы 5СВ от границы раздела фаз к центру капли и разрушают доминирующие димерные структуры чистого нематического 5СВ [305]. Интенсивность полосы поглощения постепенно увеличивается, отражая растущее процентное содержание ЖК в композите.

Спектры поглощения 5СВ, ПВБ и ДПЖК композитов регистрировали путем облучения образцов ультрафиолетовым светом с длиной волны, равной их максимальному пику поглощения ультрафиолетового излучения (рис. 3.6.3). Спектры композита в растворе имеют сходную форму, причем максимум интенсивности уменьшается по мере уменьшения содержания 5СВ в ДПЖК композите (рис. 3.6.3, а). Интенсивность излучения композитной пленки П4ЖК6 значительно возрастает по сравнению с излучением пленки 5СВ и излучением других композитов, что следует отнести на счет меньшего соотношения сторон поверхности из-за более крупных капель, что подтверждается и другими исследованиями [232]. Интересным аспектом кривых излучения является синее смещение максимума излучения с 375 до 350 нм по мере уменьшения содержания ЖК, сопровождающееся уменьшением стоксова сдвига со 100 до 80 нм (рис. 3.6.3, б).

Уменьшение стоксова сдвига отражает потери энергии по неизлучающим каналам, что, скорее всего, связано с плотным контактом подложки и молекулы 5СВ в виде субмикронных капель, которые гасит излучению за счет образования эксимера [210]. Этот факт еще раз свидетельствует о положительном влиянии образования более крупных капель на увеличение светового потока, обусловленном их меньшим соотношением сторон по сравнению с мелкими каплями. Интенсивность излучения возрастает с увеличением процентного содержания ЖК в композитах. Это

можно увидеть даже при освещении ультрафиолетовой лампой, когда слабое голубоватое свечение становится глубоким и ярким по мере увеличения содержания ЖК в ПДЖК (рис. 3.6.3).

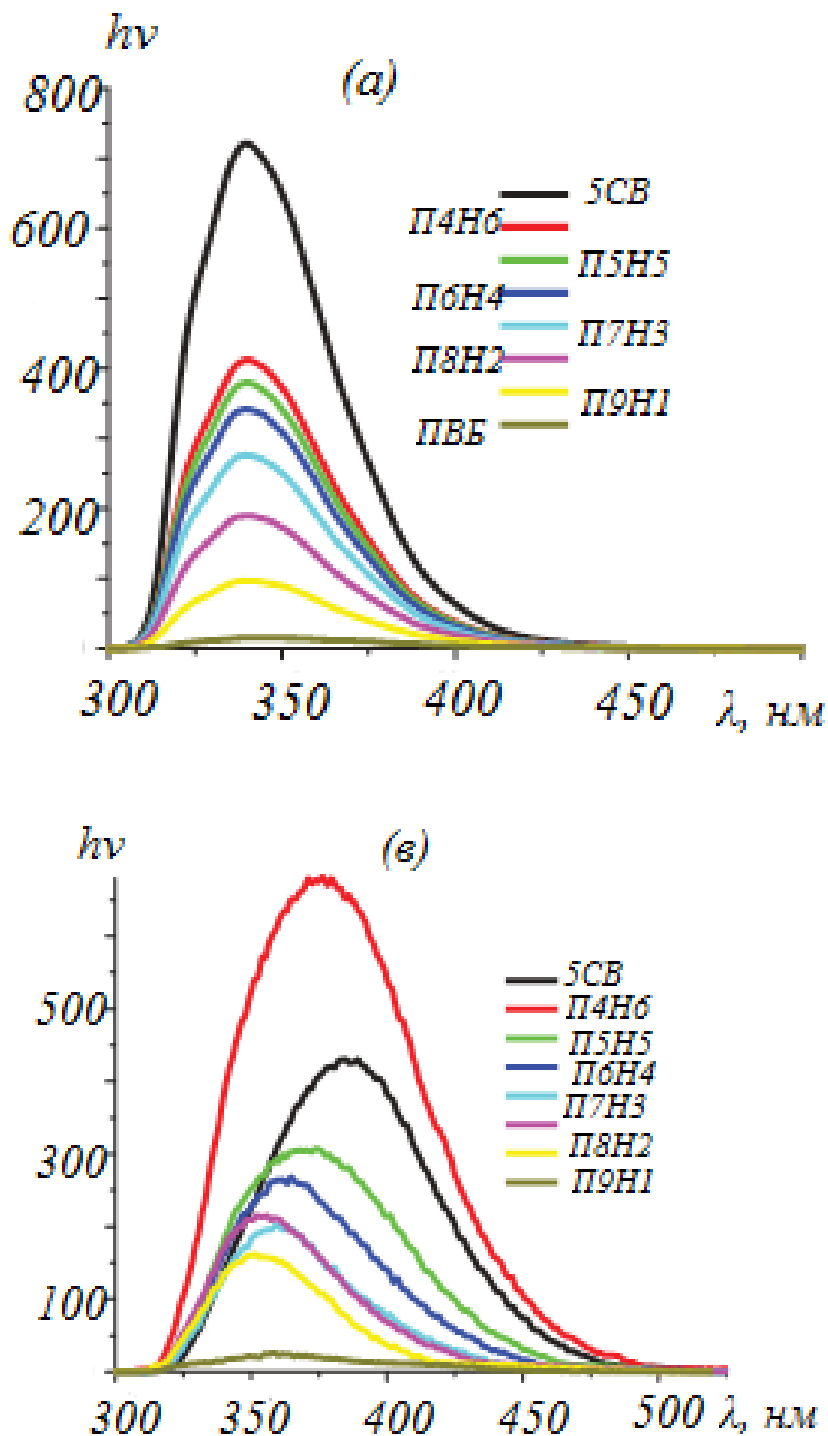


Рис. 3.6.3. Поведение фотолюминесценции 5CB, ПВБ и ДПЖК композитов: в растворах этилового спирта (a) и твердых тонких пленках (b).

Таким образом, ДПЖК композиты на основе полимерной матрицы, и ЖК 5СВ были получены методами SIPS и TIPS. Капли жидкого кристалла имеют радиальную конфигурацию с гомеотропным расположением молекул, стабилизированную за счет самосборки из алифатических элементов и дипольные взаимодействия на границе раздела фаз. Они имеют субмикронный размер, меньший при низком содержании ЖК (около 250 нм) и больший при среднем (около 650 нм). Изученные ДПЖК показали хороший гидрофильный/гидрофобный баланс, что позволяет отнести их к области умеренной смачиваемости, с хорошими перспективами для использования в качестве биосовместимых материалов. Более того, повышенная поверхностная свободная энергия позволяет рекомендовать их для использования в качестве сенсоров. Фотофизические характеристики ПДЖК композитов с более крупными каплями демонстрируют лучшие оптические характеристики.

Основной вывод этого исследования заключается в том, что ДПЖК композиты на основе ПВБ матрицы являются хорошим кандидатом для применения в биотехнологиях.

### **Выводы к главе 3**

1. Установлен нелинейной зависимости минимальной ( $T_{min}$ ) и максимальной ( $T_{max}$ ) коэффициентов светопропускания от толщины спейсеров для НЖК 5СВ. Отклонение от данной зависимости для более массивного образца объясняется существенным вкладом многократного рассеяния на каплях жидкого кристалла, что способствует замедлению уменьшения коэффициента пропускания с увеличением толщины рассеивающего слоя.

2. Установлено, что наличие точечных и линейных дефектов внутри капель нематика способствуют дополнительному рассеянию света. Последнее слабо проявляется в исходном состоянии, когда преобладает рассеяние света вследствие значительного градиента показателя преломления между полимерной матрицы и НЖК. В режиме насыщения данный градиент

показателя преломления становится незначительным, а дополнительный вклад рассеяния на дефектах ориентационной структуры внутри капель НЖК 5 СВ способен оказывать значительное влияние на общую картину рассеяния, и, как следствие, на коэффициент пропускания образца  $T_{max}$ .

3. Констатировали, что нематическая капля имеет ориентационную структуру с двумя буджумами, кольцевым дефектом и биполярной осью, наклоненной к плоскости пленки. Отсутствие полос затухания указывает на наличие деформации кручения, а угол между биполярной осью и плоскостью пленки в ансамбле капель может варьироваться от  $0^\circ$  до приблизительно  $90^\circ$ . Если биполярная ось ортогональна плоскости пленки, оптическая текстура не зависит от поворота подставки (платформы) микроскопа.

4. Обнаружено, что более низкие поля переориентации и более резкие переходы между включением (ВКЛ) и выключением (ВЫКЛ) могут характеризовать пленки в процессе зарядки, поскольку это может вызывать изменения в морфологии, диэлектрических свойствах и энергии поверхностного сцепления ДПЖК. Соответственно, состояния памяти могут возникать либо из-за механической фиксации жидкокристаллического директора, находящихся в более ориентированном состоянии во время процесса охлаждения, либо из-за возникновения внутреннего электрического поля ( $E_{вн}$ ) постоянного тока на границах капель жидких кристаллов.

5. Показано, что, если диэлектрическая проницаемость ( $\sigma_{lc}$ ) нематической жидкости больше (т.е. НЖК более проводящий), чем у полимерной матрицы ( $\sigma_p$ ), поляризационные заряды на поверхности капли уменьшат эффективное электрическое поле на поверхности капли. Разделение ионов внутри капли немактика могут сохраняться в процессе испарении растворителя, так как это увеличивает вязкость полимерной матрицы, избегая ионного перемещения.

6. Выявлено, что при приложении электрического поля, пропускание ПДЖК образца увеличивается в состоянии ВЫКЛ до максимального значения (более 80%) затем остаётся постоянным в течение всего времени зарядки и, наконец, снижается до значения около 75% в течение 10 минут после

отключения зарядного электрического поля. Высокое значение пропускания в состоянии ВЫКЛ интерпретируется как эффектом памяти, вызванным механическим воздействием выпрямленных полимерных цепей, так и переориентацией директоров жидких кристаллов под действием внутреннего постоянного электрического поля  $E_{вн}$ .

7. Установили, что образцы ПДЖК выдерживают множество циклов ВКЛ/ВЫКЛ (до 100) без существенного снижения  $E_{вн}$  и без пробоев. Используемая температура зарядки ( $T_{заряд} = 40$  °С) позволяет заряжать образцы с сильно пластифицированной поверхностью капель, что способствует хорошему разделению ионов и, как следствие, образованию более сильных внутренних постоянных электрических полей.

8. Минимальное значение коэффициента пропускания доказывает, что механической памяти, возникающее в процессе охлаждения, не влияет на состояние ВЫКЛ., следовательно, возникновение внутреннего постоянного электрического поля высокой интенсивности в ДПЖК, работающем в прямом режиме, позволяет ему эффективно функционировать как среда, работающий в обратном режиме.

9. Предложена новая технология получения ДПЖК, работающих в обратном режиме, которые получают путём возникновения долговременного стабильного внутреннего постоянного электрического поля, работающем в прямом режиме, легированном металлическими наночастицами. Использование наночастиц позволяет создавать в ДПЖК большие внутренние постоянные электрические поля и достигать однородной ориентированной конфигурации директора НЖК 5СВ с коэффициентом пропускания в состоянии ВЫКЛ до 75%.

10. Установлено, что композиты с низким содержанием жидких кристаллов (П9ЖК1, П8ЖК2, П7ЖК3) не продемонстрируют никаких переходов в ходе первого сканирования нагрева-охлаждения (SIPS), но показывают фазовый переход второго порядка в ходе второго сканирования нагрева. Отсутствие перехода по данным ДСК подтверждает наблюдения

ПОМ, указывая на отсутствие сегрегированных кластеров жидких кристаллов с диаметром более 350 нм.

11. Выявлено, что вторичный фазовый переход, зарегистрированный во время второго сканирования нагрева-охлаждения (TIPS), является признаком стеклообразного перехода ( $T_g$ ), и его характеристики дают информацию о смешивании НЖК и ПВБ. Меньшее значение  $T_g$  по сравнению с чистым ПВБ и зависимость этого значения от содержания ЖК (снижение температуры  $T_g$  с увеличением содержания ЖК) свидетельствуют о том, как жидкие кристаллы влияют на структуру и термические свойства композита.

12. Доказано, что совокупные данные измерений ПОМ и ДСК указывают на то, что в процессе термической обработки (TIPS) расплавленная эмульсия жидких кристаллов в полимерной матрице заменила более неравномерное распределение ЖК, полученное методом SIPS. Благодаря релаксации ПВБ происходит межфазное взаимодействие, которое определяет гомеотропное сцепление капель ЖК в полимерной матрице. Это межфазное взаимодействие также приводит к упорядочению ПВБ вокруг капель ЖК.

13. Показано, что общее значение свободной поверхностной энергии для ПВБ определяется вкладом дисперсионных сил Лифшица–ван дер Ваальса, небольшими вкладом донорных электронов и еще меньшим вкладом акцепторов электронов. Это означает, что в ПВБ преобладают дисперсионные силы Лондона, в то время как электростатические силы, водородные связи или диполь–дипольные взаимодействия менее активны.

14. Уменьшение стоксова сдвига отражает потери энергии по неизлучающим каналам, что, скорее всего, связано с плотным контактом подложки и молекулы 5CB в виде субмикронных капель, которые гасит излучению за счет образования эксимера. Этот факт еще раз свидетельствует о положительном влиянии образования более крупных капель на увеличение светового потока, обусловленном их меньшим соотношением сторон по сравнению с мелкими каплями.

15. Установлено, что капли нематика в ДПЖК композитах, полученные методами SIPS и TIPS, имеют радиальную конфигурацию с гомеотропным расположением молекул, стабилизированную за счет самосборки из алифатических элементов и дипольные взаимодействия на границе раздела фаз. Они имеют субмикронный размер, меньший при низком содержании ЖК (около 250 нм) и больший при среднем (около 650 нм).

## **ГЛАВА 4. ПОЛЯРИЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРГИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОМ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ**

### **4.1 Поляризация света полимерной пленкой с эллипсоидальными каплями нематика**

Наибольшее распространение среди устройств для поляризации светового излучения получили полимерные пленки с анизотропным поглощением света [306, 307]. В этих пленках дихроизм возникает либо за счёт введения специальных добавок в полимерную матрицу, либо благодаря анизотропии поглощения самих макромолекул полимера. Основными преимуществами таких пленок являются простота изготовления, компактность и низкая стоимость. Тем не менее, в лазерных и оптических системах использование подобных пленок возможно лишь при низкой интенсивности излучения, поскольку поглощение света вызывает нагрев и может привести к повреждению полимерной матрицы.

Значительное увеличение максимально допустимой мощности падающего светового потока достигается за счёт применения одноосно вытянутых диспергированных полимером жидкокристаллических (ДПЖК) пленок [247, 308, 309], в которых ориентированные эллипсоидальные капли жидких кристаллов встроены в полимерную матрицу. Такие пленки, основанные на эффекте рассеяния, эффективно поляризуют излучение в широком диапазоне прозрачности используемых материалов (видимый и ближний инфракрасный диапазоны), тогда как традиционные поляроиды работают только в узкой дихроичной полосе собственного или примесного поглощения. Кроме того, характеристики ДПЖК пленок можно регулировать с помощью электрического поля, изменяя ориентацию локальных оптических осей (директора) внутри капель жидкого кристалла. Эти пленки обладают большим потенциалом для применения в лазерных устройствах, поскольку при коллимированном излучении легко отсекают рассеянный свет с помощью диафрагмы.

Авторами [73, 310, 311] разработан новый метод управления электрооптическим откликом ДПЖК пленок в режиме светорассеяния, основанный на локальном эффекте Фредерикса [104]. Этот эффект проявляется в изменении структуры поля директора жидкокристаллических капель под воздействием неоднородного межфазного поверхностного сцепления на границе «жидкокристаллическая капля — полимер». Неоднородность сцепления достигается с помощью введения поверхностно-активных веществ (сурфактантов). Такой подход к управлению внутренней структурой ЖК капель позволяет создавать почти однородную ориентацию поля директора при механическом растяжении ДПЖК пленок. В результате значительно повышается эффективность поляризации света [312, 313] по сравнению с методами, использующими однородное межфазное сцепление.

Ориентирующее действие сурфактанта зависит от его концентрации на межфазной границе в ДПЖК пленке. При низкой концентрации (около 0,08%) катионы сурфактанта располагаются так, что их длинные алкильные цепочки преимущественно ориентированы параллельно межфазной поверхности, обеспечивая планарное (тангенциальное) сцепление молекул жидкого кристалла с этой границей. В этом случае наблюдается прямой режим изменения межфазного поверхностного сцепления, при котором начальная структура капель имеет биполярную форму [312]. При высокой концентрации сурфактанта (примерно 1,6%) алкильные цепочки катионов ориентируются перпендикулярно поверхности полимера, создавая гомеотропные (нормальные) граничные условия. Такой режим соответствует инверсной модификации межфазных границ и формированию радиальной структуры жидкокристаллических капель [313].

В этом разделе рассматриваются одноосно вытянутые ДПЖК пленки в поле механических сил. На основе полученных результатов разработана оптико-механическая модель, позволяющая описать коэффициент когерентного пропускания ДПЖК пленки и степень поляризации света, прошедшего через исследуемый образец. Изучается ансамбль

полидисперсных жидкокристаллических капель, имеющих форму сфероидов, с хаотической ориентацией оптических осей до растяжения пленки, а также ансамбль ориентированных вытянутых эллипсоидальных капель при одноосном механическом растяжении. Для анализа среднего поля и коэффициентов когерентного пропускания слоя ДПЖК применено теория Фолди–Тверского [131, 315], а для описания рассеяния света отдельной ЖК каплей в процессе растяжения использовано теория аномальной дифракции [315-317].

Распределение локальных оптических осей внутри капель определялось путём решения задачи минимизации объёмной плотности свободной энергии [315, 318]. Модель была экспериментально подтверждена на примере ДПЖК пленки с инверсным режимом изменения межфазного поверхностного сцепления и нормальными граничными условиями до механического растяжения. Было показано, что модификация межфазного поверхностного сцепления с помощью ионообразующих сурфактантов при растяжении значительно увеличивает коэффициент пропускания пленок и улучшает эффективность поляризации непосредственно прошедшего света по сравнению с пленками без сурфактантов, где межфазное сцепление на поверхности ЖК капель остаётся однородным.

#### **4.1.1 Оптическая модель описания коэффициентов светопропускания КПЖК слоя и поляризации излучения**

Чтобы разработать конкретной модели объяснения коэффициентов светопропускания ДПЖК ячейки, предположим, что световое излучение направлена перпендикулярно к поверхности слоя вдоль оси  $x$  декартовой системы координат  $(x, y, z)$ . Следует отметить, что световая волна линейно поляризована, с единичным вектором поляризации  $e$  (рис. 4.1.1). Как видно, плоскость  $(y, z)$ , согласно рисунку, совпадает с передней поверхностью слоя. Здесь обозначения  $e_{vv}$  и  $e_{vh}$  соответствуют единичным векторам поляризации  $vv$ - и  $vh$ -компонент проходящей через ЖК-слой волны, поляризованных

соответственно параллельно и перпендикулярно плоскости поляризации ( $x, e$ ) падающей волны. Для упрощения расчета допускаем следующие предположения:

1. Для каждой капли в слое определен ее директор (т.е., оптическая ось)  $N_j$ ,  $j = (1, N)$ , где  $N$  – число капель в слое (в данном случае вектор  $N_j$  характеризует направление ориентации длинных осей молекул нематика [8, 62, 319]);

2. В исходном состоянии, ЖК слой состоит из множества полидисперсных сферических капель с полуосями  $(a_0; c_0)$  и случайной ориентацией оптических осей  $N_j$  в плоскости  $(y, z)$  (рис. 4.1.1, а);

3. После растяжения слоя вдоль оси  $oy$  ЖК капли принимают форму вытянутых эллипсоидов (с полуосями  $a, b, c$ ) и директор ориентируется вдоль оси растяжения (соответственно,  $N_j$  направлены вдоль оси  $oy$ , рис. 4.1.1, б).

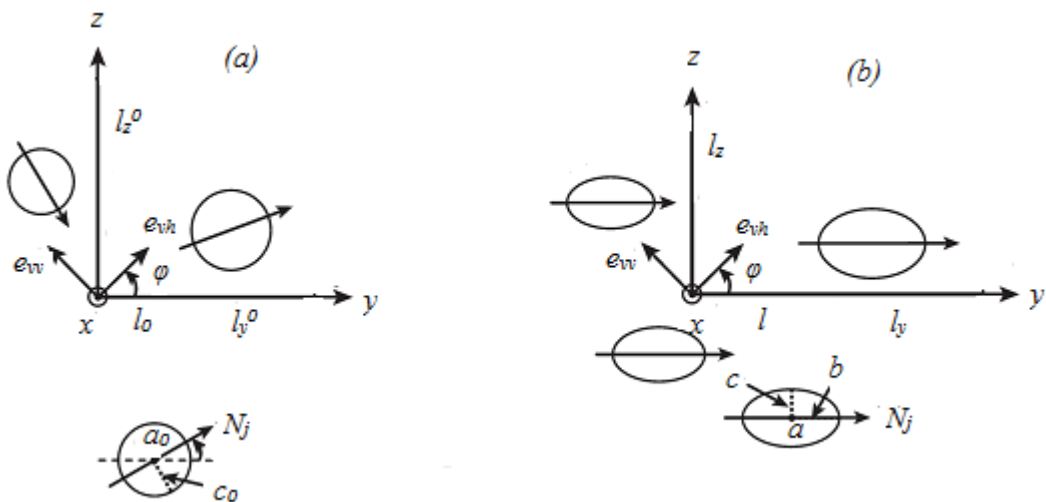


Рис. 4.1.1 Схематическое представление структуры ДПЖК капли в слое: (а) – хаотичная ориентация директоров  $N_j$  сферических ЖК капель с полуосями  $a_0$  и  $c_0$  до растяжения; (б) – однородно ориентированная структура директоров  $N_j$  и вытянутые эллипсоидальные капли с полуосями  $a, b, c$  после одноосного растяжения вдоль оси  $oy$  системы координат  $(x, y, z)$ .

В данном случае плоскость  $(y, z)$  совпадает с передней поверхностью слоя; ось  $ox$  направлена перпендикулярна к слою, вдоль которой падает линейно поляризованная плоская волна с единичным вектором поляризации  $e$ ;

компоненты  $e_{vv}$  и  $e_{vh}$  – единичные векторы, вдоль которых поляризованы вертикальная ( $vv$ -) и горизонтальная ( $vh$ -) составляющие прошедшей через слой волны соответственно параллельно и ортогонально плоскости поляризации ( $x, e$ ) падающей волны;  $\varphi$  – угол ориентации оптических осей  $N_j$  капель;  $l_0, l_y^0, l_z^0$  и  $l, l_y, l_z$  – линейные размеры ДПЖК слоя вдоль осей  $x, y, z$  до и после растяжения.

Полуоси ЖК капель  $c_0, b, c$  лежат в плоскости ( $y, z$ ), а полуоси  $a_0$  и  $a$  направлены вдоль оси  $ox$  (рис. 4.1.1). Следует отметить, что при равных длинах полуосей  $a_0$  и  $c_0$  ( $a_0 = c_0$ ) исходный (т.е. недеформированный) ДПЖК слой состоит из сферических ЖК капель. До растяжения линейные размеры слоя вдоль осей ( $x, y, z$ ) равны, соответственно,  $l_0, l_y^0, l_z^0$ , а после растяжения линейные размеры слоя вдоль этих же осей, будут равны  $l, l_y, l_z$ . Аналогично, толщина слоя до растяжения  $l_0$ , после растяжения  $l$ .

Используя теорию Фолди–Тверского [314, 315] для когерентного поля [320], составим уравнения для вертикальной ( $vv$ -) и горизонтальной ( $vh$ -) компонент  $T_a^{vv}$  и  $T_a^{vh}$  амплитудного коэффициента пропускания  $T_a$  ДПЖК слоя, освещаемого по нормали:

$$T_a^{vv} = t_2 \cos^2 \alpha + t_1 \sin^2 \alpha \quad (4.1.1)$$

$$T_a^{vh} = (t_2 - t_1) \cdot \sin \alpha \cdot \cos \alpha \quad (4.1.2)$$

$$t_{2,1} = \exp(ikl) \exp(-i\varphi_{2,1}) \exp\left(-\gamma_{2,1} \frac{l}{2}\right) \quad (4.1.3)$$

$$\varphi_{2,1} = q \cdot \text{Im}\langle S_{2,1}^0 \rangle l \quad (4.1.4)$$

$$\gamma_{2,1} = N_v \langle \sigma_{2,1} \rangle \quad (4.1.5)$$

$$\langle \sigma_{2,1} \rangle = \frac{4\pi}{k^2} \cdot \text{Re}\langle S_{2,1}^0 \rangle \quad (4.1.6)$$

где  $\varphi_2$  и  $\varphi_1$  – изменения фаз для у- и z-поляризаций прямопрошедшей волны на толщине  $l$  слоя,  $\gamma_2$  и  $\gamma_1$  – соответствующие показатели ослабления слоя,  $\langle \sigma_2 \rangle$  и  $\langle \sigma_1 \rangle$  – средние значения сечений ослабления отдельной ЖК капли для у- и z-поляризаций, определяемые в соответствии с оптической теоремой [321, 322],

$$q = 2\pi k^{-2} N_v, \quad k = \frac{2\pi n_0}{\lambda}$$

$n_p$  – показатель преломления полимерной матрицы,  $\lambda$  – длина волны падающего света,  $N_v$  – число капель ЖК в единице объема,  $\langle S_{2,1}^0 \rangle$  – среднее значения размера капель и ориентации их директоров при нулевом угле рассеяния, которые должны быть найдены в системе координат  $xuz$ .

Для определения среднего значения размеров капли  $\langle S_{2,1}^0 \rangle$ . рассмотрим вспомогательную систему координат, связанную с главной плоскостью  $(x, N_j)$  отдельной ЖК капли. В этой системе амплитудная матрица отдельной нематической капли для направления рассеяния является диагональной [316]

$$S^0 = \begin{pmatrix} S_e^0 & 0 \\ 0 & S_o^0 \end{pmatrix} \quad (4.1.7)$$

где  $S_e^0$  и  $S_o^0$  – амплитудные функции рассеяния для необыкновенной (индекс  $e$ ) и обыкновенной (индекс  $o$ ) волн. В декартовой системе координат матрица  $S_o$  преобразуется к матрице  $S_{лаб}^0$  по следующей формулой:

$$S_{лаб}^0 = \begin{pmatrix} S_2^0 & 0 \\ 0 & S_1^0 \end{pmatrix} = R^{-1}(\varphi) S^0 R(\varphi) \quad (4.1.8)$$

$$R(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos(\varphi) & \sin(\varphi) \\ -\sin(\varphi) & \cos(\varphi) \end{pmatrix} \quad (4.1.9)$$

здесь  $R(\varphi)$  – матрица перехода к декартовому систему  $(x, y, z)$  от системы координат, связанной с оптической осью  $N_j$  отдельной капли, а  $R^T(\varphi)$  – транспонированная матрица  $R(\varphi)$ ,  $\varphi$  – азимутальный угол ориентации

оптической оси  $N_j$  капли относительно оси  $ou$  декартовой системы координат (рис. 4.1.1). Тогда из соотношений (4.1.7) – (4.1.9) найдем

$$S_2^0 = S_e^0 \cos^2 \varphi + S_o^0 \sin^2 \varphi \quad (4.1.10)$$

$$S_1^0 = S_e^0 \sin^2 \varphi + S_o^0 \cos^2 \varphi \quad (4.1.11)$$

Используя соотношения (4.1.5), (4.1.6), (4.1.10), (4.1.11), для показателей ослабления  $\gamma_2$  и  $\gamma_1$  имеем

$$\gamma_2 = \frac{4\pi}{k^2} \cdot N_v \langle \text{Re } S_e^0 \cos^2 \varphi + \text{Re } S_o^0 \sin^2 \varphi \rangle \quad (4.1.12)$$

$$\gamma_1 = \frac{4\pi}{k^2} \cdot N_v \langle \text{Re } S_e^0 \sin^2 \varphi + \text{Re } S_o^0 \cos^2 \varphi \rangle \quad (4.1.13)$$

Энергетический коэффициент  $T_e^p$  когерентного пропускания ДПЖК слоя для линейно поляризованного падающего излучения в отсутствие анализатора определяется с помощью выражения

$$T_e^p = T_e^{vv} + T_e^{vh} \quad (4.1.14)$$

где  $T_e^{vv}$  и  $T_e^{vh}$  – коэффициенты когерентного пропускания, определяемые в параллельных и скрещенных поляризаторе и анализаторе соответственно

$$T_e^{vv, vh} = |T_a^{vv, vh}|^2 \quad (4.1.15)$$

Из соотношений (4.1.1), (4.1.2), (4.1.14), (4.1.15) следует, что

$$T_e^p = \exp(-\gamma_2 l) \cos^2 \alpha + \exp(-\gamma_1 l) \sin^2 \alpha \quad (4.1.16)$$

Для определения коэффициента когерентного пропускания  $T_c^{np}$  слоя при его освещении неполяризованным излучением необходимо усреднить (4.1.16) по углу поляризации  $\alpha$ . Тогда получим

$$T_c^{np} = \frac{T_{||} + T_{\perp}}{2} \quad (4.1.17)$$

$$T_{\parallel,\perp} = T_c^p \left( \alpha = 0, \frac{\pi}{2} \right) = \exp(-\gamma_{2,1} l) \quad (4.1.18)$$

где  $T_{\parallel,\perp}$  – коэффициенты пропускания слоя, определяемые в параллельных поляризаторе и анализаторе при их расположении соответственно вдоль ( $\alpha = 0$ ) и ортогонально ( $\alpha = \pi/2$ ) оси  $ou$  декартовой системы координат.

Степень поляризации  $P$  прямо прошедшего излучения определим следующим образом:

$$P = \frac{T_{\perp} - T_{\parallel}}{T_{\perp} + T_{\parallel}} \quad (4.1.19)$$

Заметим, что формулы (4.1.1)–(4.1.4), (4.1.12), (4.1.13), (4.1.16)–(4.1.19) позволяют определять следующие параметры: когерентное пропускание и параметры Стокса [322] при освещении ДПЖК слоя линейно поляризованным излучением; степень поляризации света при освещении неполяризованным излучением; линейный и круговой дихроизм. Чтобы выполнять эти операции, необходимо определить элементов амплитудной матрицы рассеяния  $S_e^0$  и  $S_o^0$  отдельной ЖК капли (по выражениям (4.1.12), (4.1.13)) и учет структурных характеристик слоя при усреднении по размерам капель и ориентации их оптических осей  $N_j$ . В целом, решения задачи рассеяния на отдельной ЖК капле производится различными методами [321, 322]: дипольное приближение [314], приближения Релея–Ганса [323, 324], аномальной дифракции [315-317, 325], приближение Вентцеля–Крамерса–Бриллюэна [323, 326] и др.

Для анализа рассеяния света отдельной каплей НЖК воспользуемся приближением аномальной дифракции [321]. Согласно этой теории, световое поле, рассеянное крупной каплей, определяется как результат дифракции на эквивалентном плоском амплитудно-фазовом экране с комплексной матрицей пропускания, заданной на ее главном поперечном сечении  $\sigma = \pi bc$  в плоскости слоя уз. Элементы амплитудной матрицы рассеяния,  $S_{e,o}^0$  по уравнениям (4.1.12), (4.1.13), определяются так [315-317]

$$S_{e,o}^0 = \frac{k^2}{2\pi_\sigma} \int (1 - T_{2,1}(y, z)) dy dz \quad (4.1.20)$$

где  $T_{2,1}(y, z)$  – диагональные элементы матрицы Джонса  $T(y, z)$  эквивалентного экрана,

$$T(y, z) = \prod_{x=x_{inp}(y,z)}^{x_{out}(y,z)} R^T(x) P(\Delta x) R(x) \quad (4.1.21)$$

Здесь  $x_{inp}$  и  $x_{out}$  – входная и выходная координаты фронта волны на поверхности ЖК капли, зависящие от координат  $y, z$ :

$$x_{inp,out} = \mp a \sqrt{1 - \frac{y^2}{b^2} - \frac{z^2}{c^2}}$$

$P(\Delta x)$  – матрица, определяемая локальными фазовыми набегам для необыкновенной и обыкновенной волн в объеме нематической капли с продольным размером  $\Delta x$ ;  $R(x)$  и  $R^T(x)$  – матрицы преобразования координат по направлению локальных базисов. Матрицы  $P(\Delta x)$ ,  $R(x)$  и  $R^T(x)$  зависят от ориентационной структуры локального директора в объеме ЖК капли [315-317].

Проанализируем переход из исходного неупорядоченного состояния ДПЖК слоя к состоянию ориентационного упорядочения оптических осей ЖК капель в процессе механическом растяжении слоя вдоль оси  $ou$  системы координат (рис. 4.1.1). Предположим, что объем слоя при одноосном растяжении не меняется, тогда зависимость линейных размеров ДПЖК слоя  $l$ ,  $l_y$ ,  $l_z$  запишем в следующем виде [308]

$$l = l_0 p^{-B}, \quad l_y = l_y^0 p, \quad l_z = l_z^0 p^{-A} \quad (4.1.22)$$

где  $p = l_y/l_y^0$  – кратность растяжения, равная отношению длин рассматриваемого участка слоя в деформированном ( $p \neq 1$ ) и исходном ( $p = 1$ ) состояниях;  $A$  и  $B$  – константы, зависящие от механических свойств используемого полимера, причем  $A + B = 1$ .

Допустим, что в неориентированном состоянии капли имеют форму эллипсоиду с полуосями  $a_0, b_0, c_0$ . Учтем, что полуоси  $b_0, c_0$  ориентированы параллельно плоскости  $(y, z)$ , а полуоси  $a_0$  ориентированы по нормали к слою вдоль оси  $(ox)$ . Тогда оптическая ось  $N_j$  капли направлена вдоль большой полуоси  $b_0$  и ориентирована под углом  $\varphi_0$  относительно оси  $oy$ . В таком случае полуоси  $a, b, c$  капли и угол  $\varphi$  ориентации ее оптической оси  $N_j$  определяются соотношениями [308]

$$a = a_0 p^{-B} \quad (4.1.23)$$

$$b = \frac{\sqrt{2} \cdot b_0 p}{\sqrt{K_2 + \sqrt{K_1^2 + M^2}}} \quad (4.1.24)$$

$$c = \frac{\sqrt{2} \cdot c_0 p}{\sqrt{K_2 + \sqrt{K_1^2 + M^2}}} \quad (4.1.25)$$

$$\varphi = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{M}{K_1} \quad (4.1.26)$$

$$K_{2,1} = (p^{2(A+1)} \varepsilon_0^2 \pm 1) \cdot \cos^2 \varphi_0 \pm (\varepsilon_0^2 \pm p^{2(A+1)}) \cdot \sin^2 \varphi_0 \quad (4.1.27)$$

$$M = (\varepsilon_0^2 - 1) \cdot p^{A+1} \cdot \sin 2\varphi_0 \quad (4.1.28)$$

где  $\varepsilon_0 = b_0/c_0$ —параметр анизотрии формы капли в плоскости  $(y, z)$  до момента растяжения слоя.

Из уравнений (4.1.23)–(4.1.25), (4.1.27), (4.1.28) видно, что рост кратности растяжения  $p$  приводит к монотонному увеличению большой продольной полуоси ( $b$ ), а также, монотонному уменьшению малых ( $a$  и  $c$ ) полуосей. Для эллипсоидальной ЖК капли (до момента растяжения) длины и ориентации ее полуосей  $b$  и  $c$  зависят от начального угла ориентации  $\varphi_0$  оптической оси  $N_j$ . При этом, длина поперечной полуоси  $a$  не зависит от угла ориентации  $\varphi_0$  (см. выражение (4.1.23)).

На рис. 4.1.2 показан зависимость угла ориентации  $\varphi$  оптической оси капли  $N_j$  от кратности растяжения  $p$  при разных значениях параметра анизотропии  $\varepsilon_0$  до растяжения. Видно, что чем ближе отношение полуосей  $\varepsilon_0 = b_0/c_0$  к единице, тем меньшие значения требуются для достижения одних и тех же значений угла  $\varphi$ .

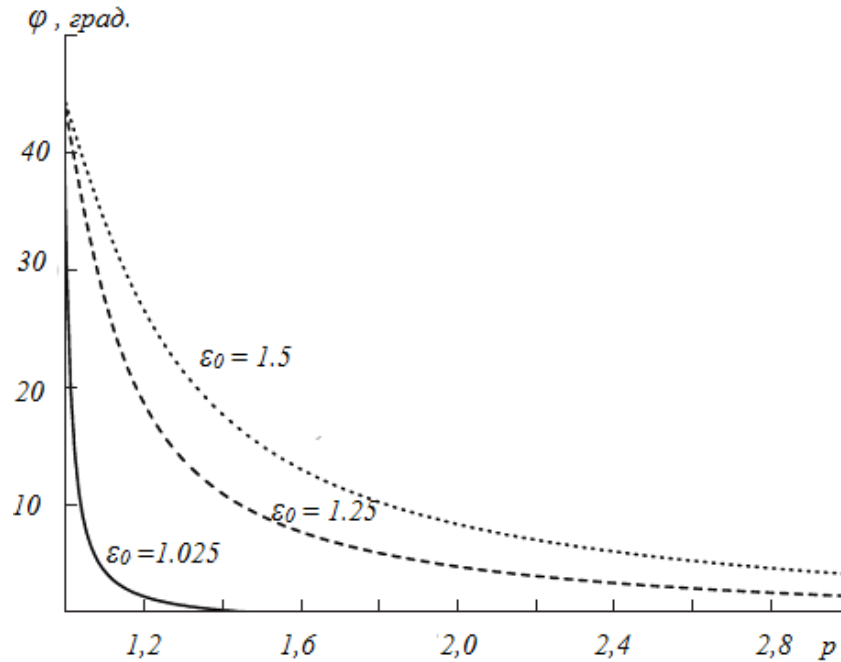


Рис. 4.1.2 Зависимость угла ориентации  $\varphi$  оптической оси ЖК капли в слое от кратности растяжения  $p$  при разных соотношениях осей  $\varepsilon_0$  в исходном состоянии. Угол ориентации оптической оси до растяжения  $\varphi_0 = 45^\circ$

При  $\varepsilon_0 = 1$  для исходной сферической ЖК капли, (рис. 4.1.1, а) угол  $\varphi$  является ступенчатой функцией следующего вида:

$$\varphi = \begin{cases} \varphi_0, & p=1 \\ 0, & p \geq 1 \end{cases} \quad (4.1.29)$$

где значение угла  $\varphi_0$  является случайной величиной с равномерным распределением в диапазоне  $(0 - 360^\circ)$ . Тогда, согласно уравнений (4.1.23)–(4.1.25), (4.1.27), (4.1.28), полуоси  $(a, b, c)$  ЖК капли изменяются в зависимости от кратности растяжения  $p$  слоя аналогично, как и его линейные размеры (по выражению (4.1.22)),

$$a = a_0 p^{-B}, \quad b = c_0 p, \quad c = c_0 p^{-A} \quad (4.1.30)$$

где  $a_0 = c_0$  для сферической капли и  $a_0 < c_0$  для сфероидов. Если в исходном (недеформированном) состоянии капли ЖК сферическими, то  $A=B=0.5$ . Соответственно, для исходно сфероидальных капель  $A \approx 0.4$  и  $B \approx 0.6$  [308].

Учитывая эти обстоятельства, и выполнив усреднение по их размерам и ориентациям оптических осей, получим выражения для коэффициентов показателей ослабления (соотношения (4.1.12) и (4.1.13)) в виде:

$$\gamma_2 = \frac{3}{4} \cdot c_v \frac{\langle a^2 \rangle}{\langle a^3 \rangle} \cdot \left\{ \langle Q_e \rangle \frac{1+S_{2f}}{2} + \langle Q_0 \rangle \frac{1-S_{2f}}{2} \right\} \quad (4.1.31)$$

$$\gamma_1 = \frac{3}{4} \cdot c_v \frac{\langle a^2 \rangle}{\langle a^3 \rangle} \cdot \left\{ \langle Q_e \rangle \frac{1-S_{2f}}{2} + \langle Q_0 \rangle \frac{1+S_{2f}}{2} \right\} \quad (4.1.32)$$

$$\langle Q_{e,o} \rangle = \frac{4 \operatorname{Re} \langle S_{e,o}^0 \rangle}{k^2 \varepsilon_y \varepsilon_z \langle a^2 \rangle} \quad (4.1.33)$$

$$S_{2f} = 2 \cos^2 \varphi - 1 = \begin{cases} 0, & p=1 \\ 1, & p \geq 1 \end{cases} \quad (4.1.34)$$

где  $c_v = N_v \langle V \rangle$  – объемный фактор заполнения слоя;  $\langle V \rangle$  – средний объем капель;  $\langle Q_{e,o} \rangle$  – факторы эффективности ослабления для необыкновенной и обыкновенной волн;  $S_{2f}$  – двумерный параметр порядка [309] ДПЖК слоя;

$$\varepsilon_y = \frac{b}{a} = \left( \frac{c_0}{a_0} \right) \cdot p^{1+B} \quad \text{и} \quad \varepsilon_z = \frac{c}{a} = \left( \frac{c_0}{a_0} \right) \cdot p^{B-A}$$

– параметры анизотрии формы капель при растяжении,  $a = a_0 \cdot p^{-B}$ .

Следовательно, для слоя полидисперсных ЖК капель его коэффициенты когерентного светопропускания  $T_c^{np}$ ;  $T_{||}$ ;  $T_{\perp}$  и степень поляризации излучения  $P$  определяются выражениями (4.1.17)–(4.1.19), где необходимо предположить  $l = l_0 p^{-B}$ ; а показатели ослабления  $\gamma_2$  и  $\gamma_1$  имеют вид соответственно (4.1.31) и (4.1.32).

Анализ выражения (4.1.20) согласно [315] при одинаковых параметрах анизотропии  $\varepsilon_y$ ,  $\varepsilon_z$  и внутренней структуре каплей свидетельствует, что амплитудные функции рассеяния зависят только от поперечной полуоси  $a = a_0 p^{-B}$

$$S_{e,o}^0 = S_{e,o}^0(a) \quad (4.1.35)$$

Тогда, воспользуясь теоремой о среднем значении [315], для показателей ослабления  $\gamma_2$  и  $\gamma_1$  ДПЖК слоя по выражению (4.1.31) и (4.1.32)), окончательно получим

$$\gamma_2 = \frac{3c_V}{4a_{ef}} \cdot \left\{ Q_e(a_{ef}) \cdot \frac{1+S_{2f}}{2} + Q_o(a_{ef}) \cdot \frac{1-S_{2f}}{2} \right\} \quad (4.1.36)$$

$$\gamma_1 = \frac{3c_V}{4a_{ef}} \cdot \left\{ Q_e(a_{ef}) \cdot \frac{1-S_{2f}}{2} + Q_o(a_{ef}) \cdot \frac{1+S_{2f}}{2} \right\} \quad (4.1.37)$$

$$Q_{e,o}(a_{ef}) = 2 \operatorname{Re} \int_{\sigma=\pi bc} (1-T_{2,1}(a_{ef})) d\sigma \quad (4.1.38)$$

$$a_{ef} = \frac{\langle a^3 \rangle}{\langle a^2 \rangle} \quad (4.1.39)$$

– эффективное значение длины полуоси  $a$ .

Аналогично, для слоя, состоящего из монодисперсных каплей ЖК, коэффициенты когерентного пропускания  $T_{//}$  и  $T_{\perp}$  можно получить в следующем виде:

$$T_{//,\perp} = \exp(-\tau_{//,\perp}) \quad (4.1.40)$$

$$\tau_{//} = \tau_{\perp} = \frac{3}{8} \cdot c_V \cdot \frac{l_0}{a_0} \cdot \{Q_e + Q_o\}, \quad p=1 \quad (4.1.41)$$

$$\tau_{//,\perp} = \frac{3}{4} \cdot c_V \cdot \frac{l_0}{a_0} \cdot \{Q_{e,o}\}, \quad p>1 \quad (4.1.42)$$

$$Q_{e,o} = \frac{4}{\varepsilon_y \varepsilon_z k^2 a^2} \cdot \text{Re} S_{e,o}^0 \quad (4.1.43)$$

где  $\tau_{//}$  и  $\tau_{\perp}$  – соответственно, оптические плотности слоя для излучения, поляризованного параллельно и ортогонально направлению растяжения.

#### 4.1.2. Сравнения экспериментальных результатов и их анализ

Для сравнительного анализа результатов, полученных в рамках оптико-механической модели, и данными экспериментальных измерений, получены зависимости коэффициентов пропускания  $T_{//}$  и  $T_{\perp}$  в инверсном режиме модификации межфазного поверхностного сцепления [313, 324] для композитной пленки на основе НЖК 5СВ. Образцы приготовились методом эмульгирования нематика в водном растворе смеси полимера, глицерина и сурфактанта с последующим испарением растворителя. В качестве полимера использовался поливиниловый спирт (ПВС) с показателем преломления  $n_p = 1.532$ . В образцах из-за добавки глицерина в качестве пластификатора, значения  $n_p$  изменяется в пределах от 1.49 до 1.53. В качестве катионного сурфактанта использовался ПАВ - цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ). Соотношение компонентов ПВС : глицерин : 5СВ : СТАВ = 1:0,3:0,2:0,006 (по массе), что в пересчете на объемный фактор заполнения  $c_v$  ЖК капель в пленке дает значение  $c_v = (0,2 + 0,006)/(1 + 0,3) \approx 0.158$ . Концентрация капель в приготовленном образце снижается до значения  $c_v = 0,143$  вследствие частичного растворения НЖК в полимере и остаточной воды.

Использованное количество сурфактанта (3% по массу относительно НЖК) обеспечивает нормальные граничные условия и радиальную конфигурацию ЖК капель до растяжения. Гетерофазная смесь ПВС-глицерин-5СВ-СТАВ создавалась путем вращения в специальной магнитной мешалке и наносилась на поверхность стеклянной подложки с последующей сушкой в воздухе при комнатной температуре. В дальнейшем полученная композитная пленка толщиной  $l_o=45$  мкм подвергалась специальной установкой одноосному механическому растяжению.

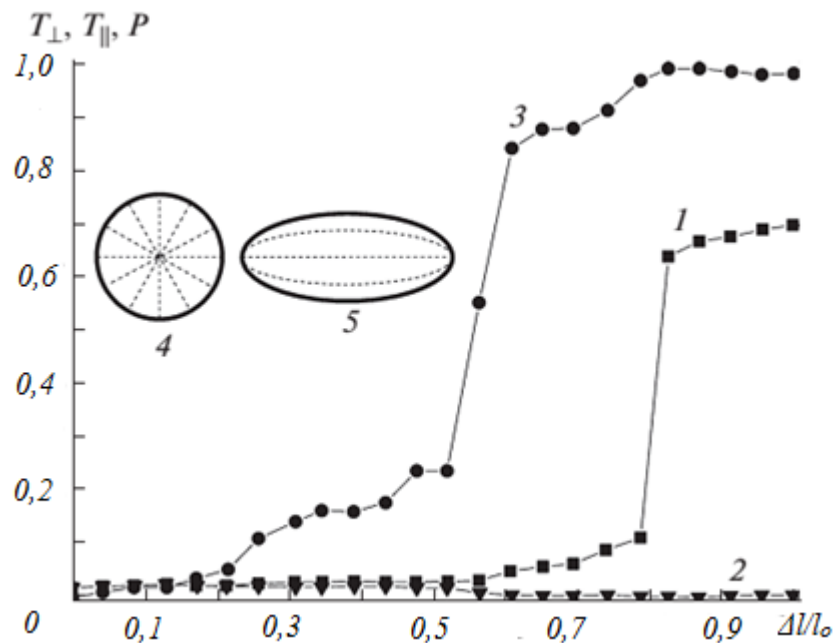


Рис. 4.1.3 Зависимости коэффициентов светопропускания для перпендикулярной (кривая 1), параллельной (кривая 2) и степени поляризации (кривая 3) от коэффициента удлинения ( $\epsilon$ ) ДПЖК пленки (на вставке: 4 – схематическое представление сферической капли нематика до растяжения пленки; 5 – эллипсоидальная структура капли нематика после растяжения пленки)

Результаты измерений анизотропии светопропускания (на примере коэффициентов пропускания  $T_{\parallel}$  и  $T_{\perp}$ ) и степени поляризации света ( $P$ ) при механическом растяжении ДПЖК пленки представлены на рис. 4.1.3. Здесь по оси абсцисс отложен коэффициент удлинения пленки  $\Delta l/l_0 = (l-l_0)/l_0$ , который связан с кратностью растяжения  $p$  соотношением:  $p = 1 + \Delta l/l_0$ . В исходном состоянии (в отсутствие растяжения) капли имели сферическую форму со средним значением радиуса  $\langle a_0 \rangle = 2$  мкм и незначительной дисперсией по размерам.

Наблюдением методом поляризационно-оптической микроскопии (ПОМ) установлено, что значению коэффициента удлинения  $\Delta l/l_0 = 1$  ( $p = 2$ ) соответствуют вытянутые вдоль направления растяжения капли в форме эллипсоидов вращения относительно оси растяжения с бездефектной однородно ориентированной структурой локального директора. Физическим

механизмом формирования бездефектных монодоменных структур капель при растяжении и наличии ПАВ СТАВ является образование неоднородного поверхностного сцепления молекул ЖК на границе капля–полимер, изменяющееся в меридианном направлении от тангенциального на экваторе к гомеотропному на боковых полюсах [304, 312, 323].

На рис. 4.1.4 приведены зависимости  $T_{||}$  и  $T_{\perp}$  от показателя преломления  $n_p$  полимерной матрицы, рассчитанные для недеформированной ДПЖК пленки при  $p = 1$  (коэффициент удлинения  $\Delta l/l_0 = 0$ ) с исходной радиальной структурой ЖК капель и для растянутой пленки с монодоменной внутренней структурой капель при кратности растяжения  $p = 2$  (коэффициент удлинения  $\Delta l/l_0 = 1$ ).

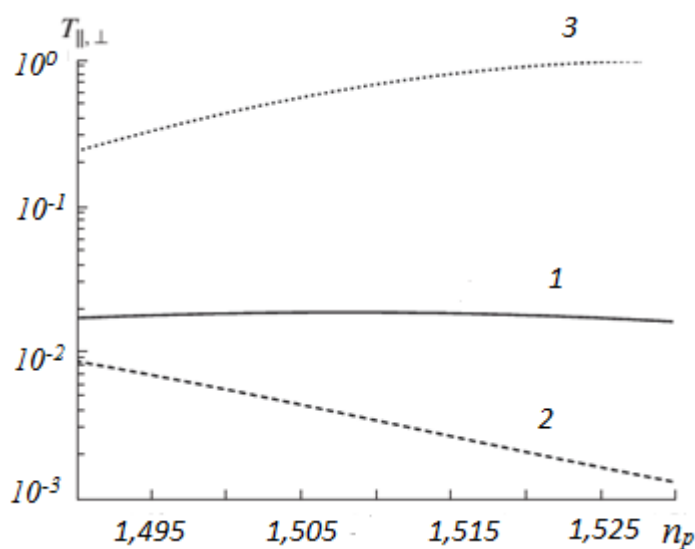


Рис. 4.1.4 Результаты моделирования коэффициентов пропускания  $T_{||}$  и  $T_{\perp}$  в зависимости от показателя преломления  $n_p$  полимерной матрицы: (1) –  $T_{\perp, ||}$  для исходной ДПЖК пленки (при  $p = 1$ ,  $l_0 = 45$  мкм,  $c_v = 0,143$ ,  $a_{ef} = 2$  мкм,  $\varepsilon_y = \varepsilon_z = 1.0$ ); (2) –  $T_{||}$ ; (3) –  $T_{\perp}$  после растяжения пленки (при  $p = 2$ ,  $l = 32$  мкм,  $c_v = 0.143$ ,  $a_{ef} = 1.4$  мкм,  $\varepsilon_y = 2.83$ ,  $\varepsilon_z = 1.0$ )

Расчеты выполнены с помощью уравнений (4.1.18), (4.1.36) – (4.1.39). Оказалось, что для кратности (степени) растяжения  $p = 2$  параметры анизотрии формы капель  $\varepsilon_y = b/a \approx 2,83$  и  $\varepsilon_z = c/a = 1$ ; а для исходных сферических капель  $\varepsilon_y = \varepsilon_z = 1$ . При двукратном растяжении слоя ( $p = 2$ )

толщина пленки  $l = \frac{l_0}{\sqrt{2}} = 1,4$  мкм. Эффективный размер  $a_{ef}$  (соотношение (4.1.39)) считается равным среднему значению полуоси  $a$ :  $a_{ef} = \langle a_0 \rangle = 2$  мкм при  $p = 1$  и  $a_{eff} = \frac{\langle a_0 \rangle}{\sqrt{2}} = 1,4$  мкм при  $p = 2$ . Распределения локального директора внутри капель определялись на основе решения задачи минимизации объемной плотности свободной энергии [315, 318].

Как видно, компоненты  $T_{\perp}$  и  $T_{\parallel}$  исходной ДПЖК пленки при  $\Delta l/l_0 = 0$  и  $p = 1$ , полученные в экспериментальном способе (рис. 4.1.3) и рассчитанные оптико-механической моделью (рис. 4.1.4), идентичны. Это свидетельствует о том, что показатель ослабления слоя исходных сферических ЖК капель с радиальной структурой не зависит от поляризации светового излучения. Следовательно, для неполяризованного падающего излучения прошедший через пленку свет остается также неполяризованным (т.к. степень поляризации  $P$  равна нулю). Для коэффициента удлинения  $\Delta l/l_0 = 1$  степень поляризации  $P$  достигает значения 0.96 (рис. 4.1.3), т.е. прошедший через пленку свет сильно поляризуется. Это свидетельствует об образовании бездефектных однородных структур капель при наличии сурфактанта. При этом, значение коэффициента пропускания  $T_c^{np}$  слоя для неполяризованного перпендикулярно падающего излучения (при  $\Delta l/l_0 = 1$ ) равно 0.35.

Из сравнения экспериментальных данных (рис. 4.1.3) и результатов модельного расчета (рис. 4.1.4) выявлено, что наилучшее соответствие результатов теории и эксперимента имеет место при значении показателя преломления полимерной матрицы  $n_p = 1.51$ . В таблице 4.1.2.1 иллюстрированы экспериментальные и теоретически рассчитанные значения  $T_{\perp}$  и  $T_{\parallel}$  для случая, когда  $n_p = 1.51$ . Сравнения данных таблицы показывает хорошее соответствие этих результатов. Как видно, наибольшее отличие имеет место для коэффициента когерентного пропускания  $T_{\parallel}$ . Оно незначительно и не превышает 12.2%.

Таблица 4.1.2.1 Экспериментальные и теоретические значения коэффициента когерентного пропускания деформированного ДПЖК пленки

Кратность растяжения, $p$	$T_{\perp}$ (экспер)	$T_{\perp}$ (теория)	$T_{\parallel}$ (экспер)	$T_{\parallel}$ (теория)
1,0	0,0178	0,0194	0,0178	0,0194
2,0	0,7	0,687	0,0041	0,0036

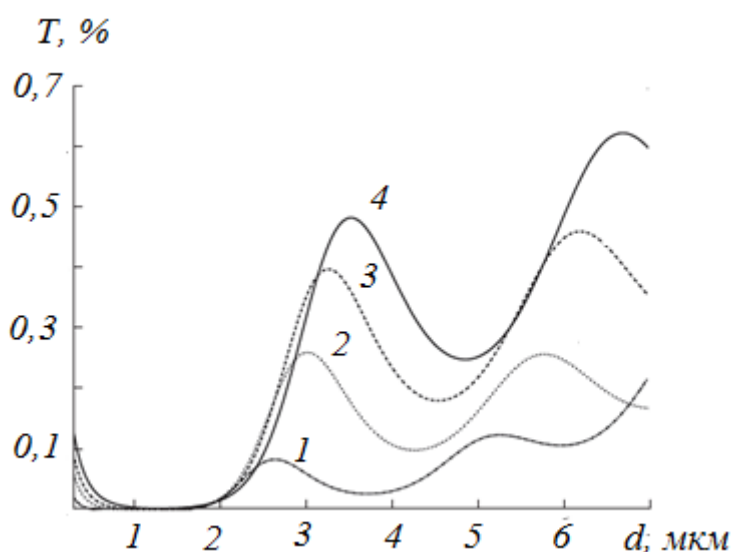


Рис. 4.1.5 Зависимости коэффициента когерентного пропускания ДПЖК слоя до растяжения ( $p = 1$ ) от радиуса  $d_0$  каплей при разных значениях показателя преломления  $n_p$  полимерной матрицы:  $n_p = 1.49$  (1), 1.51 (2), 1.52 (3), 1.53 (4).

Значение показателя преломления полимерной матрицы  $n_p = 1.51$  значительно отличается от обыкновенного показателя преломления НЖК 5СВ  $n_{\perp} = 1.53$ . Этим объясняется то обстоятельство, что измеренное значение коэффициента когерентного пропускания пленки при освещении неполяризованным светом,  $T_c^{np} = 0.35$ , не достигает предельного значения, равного 0.5 [307].

На рис. 4.1.5–4.1.7 приведены результаты расчетов оптико-механического моделирования коэффициентов пропускания и степени поляризации прошедшего через пленки светового излучения. Расчеты выполнены на основе выпажений (4.1.17) – (4.1.19), (4.1.40) – (4.1.43) для

пленок с монодисперсными ЖК каплями с толщинами слоя  $l_0 = 45$  мкм до растяжения (при  $p = 1$ ) и  $l = 32$  мкм после двукратного растяжения ( $p = 2$ ).

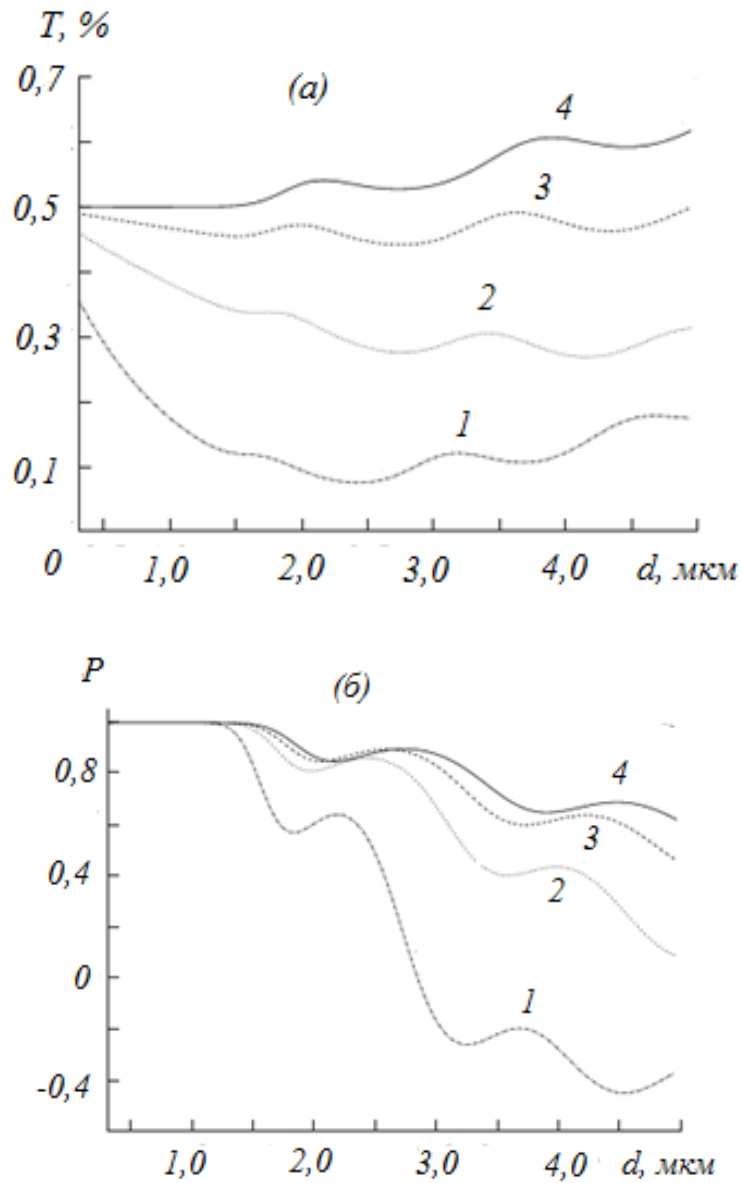


Рис. 4.1.6 Зависимости коэффициента когерентного пропускания для (а) ДПЖК слоя с модифицированным межфазным поверхностным сцеплением и степени поляризации  $P$  (б) прямопрошедшего света от поперечной полуоси  $a$  каплей при разных значениях показателя преломления  $n_p$  полимерной матрицы:  $n_p = 1.49$  (1), 1.51 (2), 1.52 (3), 1.53 (4)

На рис. 4.1.5 показан график зависимости коэффициента когерентного пропускания  $T_c^{np}$  исходного слоя (при  $p = 1$ ) сферических каплей со случайной ориентацией оптических осей от радиуса каплей  $a_0$  при разных значениях

показателя преломления  $n_p$  полимерной матрицы. Как видно, степень поляризации  $P$  светового излучения, прошедшего через слой, равна нулю. Этот факт подтверждает о том, что прошедшее излучение неполяризован, поскольку директор нематика внутри капель не имеет строгой ориентацией.

Рис. 4.1.6 показывает зависимости коэффициента пропускания  $T_c^{np}$  слоя и степени поляризации  $P$  светового излучения от длины поперечной направлению растяжения полуоси  $a = \frac{a_0}{\sqrt{2}}$  при двукратном растяжении ( $p = 2$ ) в случае, когда перераспределение ПАВ сурфактанта по поверхности капель ведет к формированию монодоменных внутренних структур. Видно, что при выполнении условия  $n_p = n_{\perp}$  существует область размеров капель  $a \sim 0,3 - 1,15$  мкм (соответствующая значениям размера капель в исходном, недеформированном состоянии  $a_0 \sim 0,43 - 1,63$  мкм), где характеристики ДПЖК пленки (коэффициент пропускания и степень поляризации) с модифицированным межфазным поверхностным сцеплением достигают предельных значений:  $T_c^{np} = 0.5$  и  $P = 1$ . В этой же области, как видно из рис. 4.1.7 при удовлетворении условия равенств  $n_p = n_{\perp}$ , коэффициент пропускания  $T_c^{np}$  пленки с однородным нормальным межфазным поверхностным сцеплением значительно меньше 0.5, а абсолютная величина степени поляризации  $P$  не превышает 0.47.

На рис. 4.1.7 показаны зависимости коэффициента пропускания ( $T_c^{np}$ ) и степень поляризации ( $P$ ) от поперечной полуоси слоя при  $p = 2$  в условиях постоянного гомеотропного межфазного поверхностного сцепления без сурфактанта. Из сопоставительного сравнения рис. 4.1.6 и 4.1.7 видно, что для пленок с модифицированным и с однородным межфазным поверхностным сцеплением при увеличении коэффициента когерентного пропускания больше 0.5 имеет место значительное уменьшение абсолютного значения степени поляризации  $P$  света. При этом необходимо отметить, что отрицательные

значения степени поляризации  $P$  (рис. 4.1.6, б, 4.1.7, б) имеют место при  $T_{\parallel} > T_{\perp}$ , что хорошо согласуется с уравнением (4.1.19).

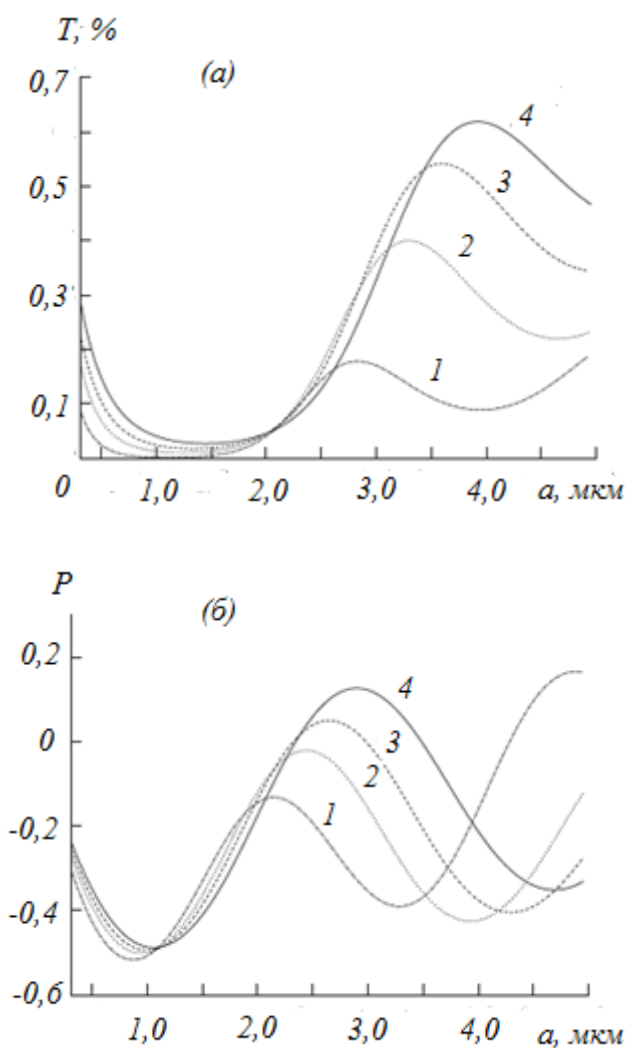


Рис. 4.1.7. Зависимости коэффициента когерентного пропускания (а) ДПЖК слоя с однородным гомеотропным межфазным поверхностным сцеплением и степени поляризации  $P$  (б) прямо прошедшего света от поперечной полуоси  $a$  капле при разных значениях показателя преломления  $n_p$  полимерной матрицы:  $n_p = 1.49$  (1), 1.51 (2), 1.52 (3), 1.53 (4)

Таким образом, из проведенного анализа теоретических расчетов моделирования и экспериментальных данных следует, что основными параметрами, определяющими предельные значения степени поляризации

света ( $P = \pm 1$ ) и коэффициента пропускания ДПЖК пленки ( $T_c^{np} = 0.5$ ) при ее растяжении являются следующие два фактора:

- показатель преломления  $n_p$  полимерной матрицы, который должен быть равен обыкновенному показателю преломления  $n_{\perp}$  жидкого кристалла (или необыкновенному  $n_{\parallel}$ );
- поперечный размер  $a$  ЖК капле. Предельные значения  $T_c^{np} = 0.5$  и  $P = \pm 1$  зависят от длины волны  $\lambda$  падающего света.

При расчетах для определения зависимости обыкновенного ( $n_{\perp}$ ) и необыкновенного ( $n_{\parallel}$ ) показателей преломления НЖК 5СВ от длины волны  $\lambda$  падающего света использована формула Коши:

$$n_{\perp,\parallel} = A_{\perp,\parallel} + \frac{B_{\perp,\parallel}}{\lambda^2} + \frac{C_{\perp,\parallel}}{\lambda^4} \quad (4.1.44)$$

Значения коэффициентов  $A_{\perp,\parallel}$ ,  $B_{\perp,\parallel}$ ,  $C_{\perp,\parallel}$  для рассматриваемого НЖК 5СВ взяты из работы [327].

Учет полидисперсности капле проведен с использованием гамма-распределения для полуоси  $a$ :

$$P(a) = \frac{\mu^{\mu+1}}{\Gamma(\mu+1)} \cdot \frac{a^{\mu}}{a_m^{\mu+1}} \cdot \exp\left(-\frac{\mu a}{a_m}\right) \quad (4.1.45)$$

где  $\mu$  – параметр распределения,  $\Gamma$  – гамма-функция,  $a_m$  – модальный размер полуоси  $a$ . Модальный размер  $a_m$  и параметр  $\mu$  связаны со средним значением  $\langle a \rangle$  и коэффициентом вариации  $D_a/\langle a \rangle$ , где  $D_a$  – стандартное (среднеквадратическое) отклонение, следующим образом

$$a_m = \frac{\mu}{\mu+1} \langle a \rangle \quad (4.1.46)$$

$$\mu = \frac{1}{\left(\frac{D_a}{\langle a \rangle}\right)^2 - 1} \quad (4.1.47)$$

В таком случае для эффективного значения  $a_{ef}$  полуоси  $a$  (выражение (4.1.21)) имеет место соотношение

$$a_{ef} = \langle a \rangle \frac{\mu + 3}{\mu + 1} \quad (4.1.48)$$

Таким образом, в данном разделе диссертации разработана оптико-механическая модель для сопоставительного анализа пропускания и степени поляризации светового излучения при одноосном механическом растяжении ДПЖК слоя, содержащего в исходном недеформированном состоянии полидисперсные ЖК капли в сферической форме. Приведены математические соотношения для определения размеров и параметров анизотропии ЖК капель в зависимости от кратности растяжения слоя. Предложенная модель описывает оптический отклик ДПЖК пленки при ее растяжении в зависимости от размеров, параметров анизотропии ЖК капель, их концентрации, внутренней структуры, полидисперсности и ориентации оптических осей. Она позволяет определять параметры пленки для достижения предельных значений степени поляризации светового излучения и коэффициента когерентного пропускания пленки в зависимости от длины волны падающего света. Проведена проверка модели путем сравнения результатов теории и эксперимента в инверсном режиме модификации межфазного поверхностного сцепления. Показано, что модификация поверхностного сцепления на межфазной границе полимер-ЖК при растяжении приводит к существенному увеличению коэффициента когерентного пропускания и поляризующей способности пленки. Полученные результаты могут быть использованы для создания поляроидных пленок, на основе ДПЖК с ионно-сурфактантной модификацией межфазного поверхностного сцепления. Такие пленки работают в светорассеивающей моде без поглощения падающего света. Они обладают высокой светостойкостью, механической прочностью, высокими коэффициентом пропускания ( $T$ ) и поляризующей способностью ( $P$ ).

## **4.2 Поляризующие свойства вытянутой пленки диспергированного полимером жидкого кристалла с примесью сурфактанта**

Устройства для получения плоско-поляризованного оптического излучения (поляризаторы света) могут быть основаны на анизотропии свойств, присущих различным эффектам взаимодействия света с веществом: отражения, преломления, поглощения, рассеяния и др. [306]. В современных оптических и оптоэлектронных технологиях в видимой области спектра наиболее широко применяются пленочные поляризаторы света на основе анизотропии поглощения (поляроидные пленки) либо призмные поляризаторы на основе анизотропии полного внутреннего отражения (например, призмы Глана) [328].

Для изготовления поляроидной пленки часто используют термопластики с добавками дихроичных молекулярных красителей или микрокристаллов иглообразной формы. В этом случае достаточно нагреть полимерную пленку до пластичного состояния, подвергнуть ее одноосному растяжению для упорядочения дихроичных элементов и затем охладить. Одна из компонент проходящего излучения, например, поляризованная параллельно направлению растяжения, практически полностью поглощается в такой среде, в то время как ортогонально поляризованный свет частично проходит. Поляроидные пленки отличаются простой и недорогой технологией производства, а их площадь ограничивается лишь возможностями технологического оборудования. Существенным недостатком таких пленок является невозможность их использования в случае мощных световых потоков, которые из-за сильного поглощения способны вызвать их тепловую деструкцию. Данного недостатка лишены призмные поляризаторы, однако их апертура ограничена обычно несколькими сантиметрами, они имеют большие массу и габариты и гораздо дороже по сравнению с пленочными поляризаторами.

Интересно, что основные достоинства перечисленных выше поляризаторов можно одновременно получить в композитных пленках,

поляризующих оптическое излучение за счет анизотропии рассеяния света. Примером таких структур являются одноосно растянутые пленки диспергированных полимером жидких кристаллов (ДПЖК). Впервые оптическая анизотропия в одноосно растянутых холестерических пленках ДПЖК была выявлена при селективном рассеянии света в работе [329]. Возможность использования анизотропии светорассеяния в одноосно деформированных (за счет растяжения или сдвига) нематических пленках ДПЖК для изготовления поляризаторов была запатентована [132]. Такой поляризатор представляет собой полимерную пленку с инкапсулированным ансамблем вытянутых эллипсоидальных капель нематического жидкого кристалла (ЖК), длинные оси которых ориентированы преимущественно в направлении растяжения (рис. 4.2.1).

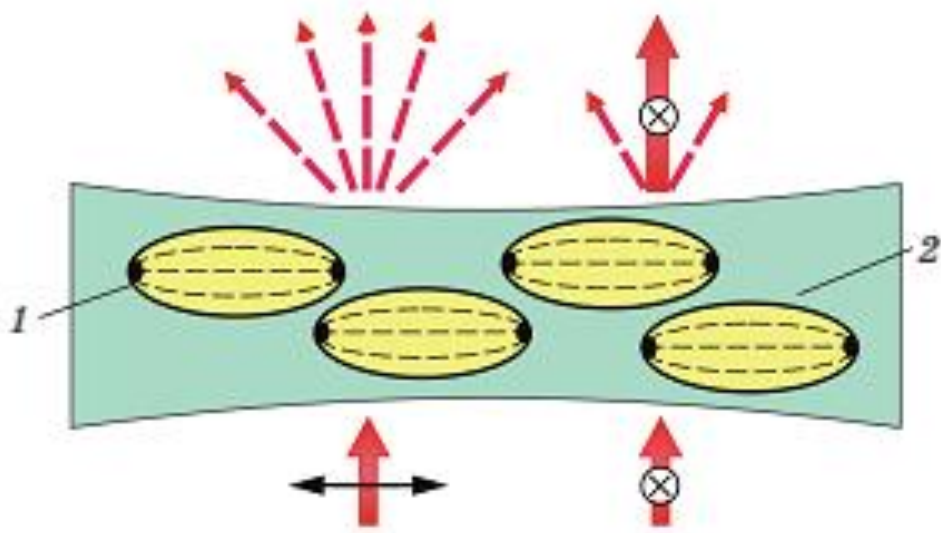


Рис. 4.2.1 Поляризация света, проходящего через одноосно вытянутую пленку ДПЖК. Свет с параллельной (относительно направления растяжения) поляризацией интенсивно рассеивается, ортогонально поляризованная компонента света проходит, рассеиваясь незначительно. 1– капли ЖК, 2– полимер. Штриховые линии внутри капель показывают локальное направление директора, а черные полукруги – топологические дефекты.

Вследствие тангенциального сцепления нематика с полимером директор ЖК внутри капле образует биполярную конфигурацию, при этом линии директора идут вдоль меридианов эллипсоида и собираются вместе в особых точках – топологических дефектах (буджумах), совпадающих с полюсами эллипсоида [87]. Состав композита выбирают таким, чтобы ортогональная компонента показателя преломления нематика  $n_{\perp}$  была равна показателю преломления полимерной матрицы  $n_{\perp} = n_p$ , а двулучепреломление ЖК  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$  было максимальным. Здесь значками  $\parallel$  и  $\perp$  отмечается поляризация света параллельно или перпендикулярно директору ЖК соответственно.

В этом случае свет, поляризованный параллельно направлению растяжения пленки, интенсивно рассеивается вследствие большого градиента показателя преломления ( $n_{\parallel} - n_p$ ) на границе раздела полимер–ЖК. Ортогонально поляризованная компонента света, казалось бы, должна проходить, не испытывая рассеяния в силу соотношения  $n_{\perp} = n_p$ . Однако детальные исследования [247, 330], проведенные для одноосно упорядоченных пленок КПЖК, показали, что и ортогонально поляризованный свет частично рассеивается из-за неоднородной конфигурации поля директора и наличия топологических дефектов в каплях нематика. Это приводит как к ухудшению поляризующей способности пленок ДПЖК, так и к заметному снижению коэффициента пропускания проходящего прямо излучения, поляризованного перпендикулярно направлению растяжения.

Поэтому дальнейшее исследования была направлена для разработки поляризующих пленок ДПЖК с улучшенными оптическими характеристиками за счет использования специально подобранного поверхностно-активного вещества – сурфактанта.

Для исследования был выбран широко известный нематик 4-пентил-4'-цианобифенил (5CB), имеющий температуры  $T$  переходов кристалл – (22 °C) – нематик – (35 °C) – изотропная жидкость. При  $T = 22$  °C и излучении с длиной волны  $\lambda = 0,633$  мкм показатели преломления 5CB  $n_{\parallel} = 1,717$ ,  $n_{\perp} = 1,530$

[40]. В качестве матрицы использовался поливиниловый спирт (ПВС). Данный полимер обладает высокой механической прочностью и газонепроницаемостью, а также прозрачностью в видимой области спектра. Показатель преломления  $n_p$  различных марок ПВС варьируется в диапазоне 1,49 – 1,53 при  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$  [331], что дает возможность подобрать состав компонентов, удовлетворяющих соотношению  $n_1 = n_p$ . Для повышения эластичности ПВС пластифицировался глицерином.

Для модификации поверхностного сцепления на границе раздела полимер–ЖК нами использовался катионный сурфактант цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ). Растворяясь в ЖК, он распадается на отрицательно заряженный ион  $\text{Br}^-$  и положительно заряженный поверхностно-активный ион цетилтриметиламмония  $\text{СТА}^+$  [332]. Ориентирующее влияние сурфактанта СТАВ зависит от его концентрации на межфазной границе. Так при низкой концентрации катионы  $\text{СТА}^+$  располагаются длинными алкильными цепочками преимущественно параллельно межфазной границе и задают планарное сцепление молекул ЖК с полимером. При высокой концентрации алкильные цепочки  $\text{СТА}^+$ , ориентируясь перпендикулярно поверхности полимера, обеспечивают гомеотропные граничные условия [197].

Образцы пленок ДПЖК изготавливались методом эмульгирования нематика в водном растворе смеси полимера, глицерина и сурфактанта с последующим испарением растворителя. Массовое соотношение компонентов составляло ПВС:глицерин:5СВ:СТАВ = 1:0,3:0,2:0,006. Данная композиция подвергалась механическому размешиванию со скоростью вращения мешалки 2500 об/мин в течение 30 мин. Гетерофазная смесь наносилась на поверхность стеклянной подложки с последующей сушкой на воздухе при температуре 23  $^\circ\text{C}$ . Полученные пленки ДПЖК с достаточно равномерно распределенными каплями нематика в объеме полимерной матрицы имели толщину 45 мкм. Капли ЖК в плоскости пленки имели круглую форму, а их средний размер, определенный с использованием поляризационного микроскопа Axio Imager. A1m (Carl Zeiss), составлял 4 мкм.

Из полученной композитной пленки вырезали прямоугольные пластинки размером 5x10 мм и, закрепляя на специально разработанном устройстве, подвергали однонаправленному растяжению. Для исследования зависимости поляризованных компонент светопропускания пленки ДПЖК от коэффициента удлинения была использована измерительная установка, схема которой представлена на рис. 4.2.2.

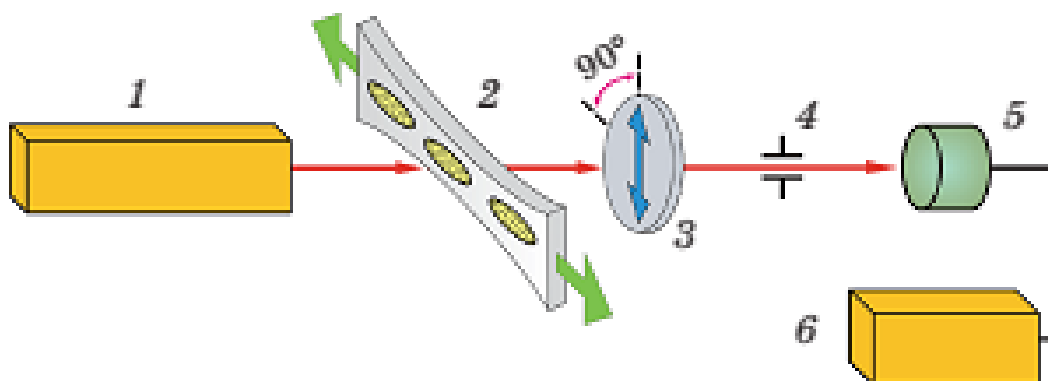


Рис. 4.2.2 Схема установки для исследования поляризующей способности пленки ДПЖК при ее одноосном растяжении. 1 – He-Ne лазер ( $\lambda = 0,633$  мкм), 2– исследуемый образец, 3– поляризатор, 4– круглая диафрагма, 5– фотоприемник, 6– цифровой регистратор сигнала.

Циркулярно-поляризованный луч гелий-неонового лазера (1) проходил через образец (2), поляризатор (3), круглую диафрагму (4) и попадал на фотоприемник (5), сигнал от которого регистрировался вольтметром (6). Направление поляризатора было ориентировано либо горизонтально для измерения пропускания  $T_{\parallel}$  параллельно поляризованной компоненты, либо вертикально для измерения  $T_{\perp}$ . Диаметр отверстия диафрагмы, отнесенной от образца на 10 см, соответствовал диаметру поперечного сечения лазерного луча и составлял 1 мм. Таким образом, диафрагма отсекала рассеянный под углом свет, позволяя измерять интенсивность лишь проходящего прямо излучения.

На рис. 4.2.3 представлены зависимости светопропускания ортогонально ( $T_{\perp}$ ) и параллельно ( $T_{\parallel}$ ) поляризованных компонент проходящего прямо излучения, а также степени его поляризации, определяемой соотношением

$$P = \frac{T_{\perp} - T_{\parallel}}{T_{\perp} + T_{\parallel}} \quad (4.2.1)$$

от коэффициента удлинения композитной пленки  $\Delta l/l_0$ , где  $l_0 = 10$  мм – ее первоначальная длина. В исходном состоянии пленка ДПЖК не обладает поляризующим свойством: ее пропускание света не зависит от поляризации излучения и составляет около 0,02. Пропускание остается практически изотропным до значения  $\Delta l/l_0 = 0,22$ , при превышении которого начинается плавный рост  $T_{\perp}$ , дополняющийся небольшим уменьшением компоненты  $T_{\parallel}$  при  $\Delta l/l_0 > 0,52$ . При  $\Delta l/l_0 = 0,8$  следует резкое, примерно в 8 раз, увеличение прозрачности ортогональной компоненты  $T_{\perp}$ . При этом  $T_{\parallel}$  достигает минимума и затем начинает плавно расти, что, как показано в работе [6, 329], объясняется уменьшением толщины рассеивающей среды.

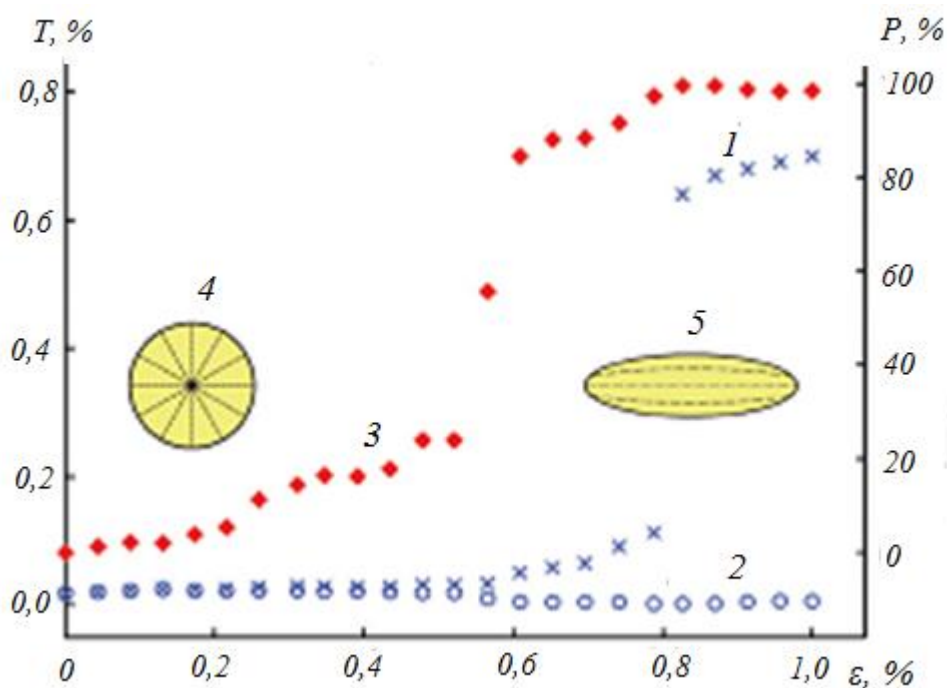


Рис. 4.2.3 Зависимость светопропускания ортогонально (1) и параллельно (2) поляризованных компонент света, а также степени

поляризации (3) от коэффициента удлинения пленки ДПЖК с массовым отношением ПВС:глицерин:5СВ:СТАВ = 1:0,3:0,2:0,006. Исходная толщина пленки – 45 мкм. 4– исходная радиальная конфигурация, 5– бездефектная структура директора.

Скачкообразный рост светопропускания ортогонально поляризованной компоненты при  $\Delta l/l_0 = 0,8$ , вероятно, обусловлен трансформацией исходной радиальной конфигурации директора (4, рис. 4.2.3) в бездефектную, практически однородную ориентационную структуру (5, рис. 4.2.3).

Возможность формирования такой бездефектной структуры была показана ранее [312] для капель нематика 5СВ с добавкой лецитина – неионогенного сурфактанта, также инициирующего гомеотропную ориентацию ЖК. Характер изменения степени поляризации и перпендикулярной компоненты пропускания при растяжении композитной пленки позволяет предположить еще более сложную последовательность ориентационно-структурных переходов в деформируемых каплях нематика, однако для выяснения физических механизмов, определяющих эти особенности, необходимо проведение специальных исследований, выходящих за рамки данной диссертации.

Имея примерно равную степень поляризации  $P = 0,99$ ,  $T_{\perp}$  исследованной пленки ДПЖК с сурфактантом достигает значения 0,70, что существенно превышает аналогичный параметр  $T_{\perp} = 0,61$ , достигнутый в работе [247] у композитной пленки, не легированной сурфактантом, при таком же двукратном удлинении. Дальнейшее совершенствование технологии изготовления композитных пленок и оптимизация их состава, по-видимому, позволят еще более увеличить их прозрачность при сохранении высокой степени поляризации проходящего прямо излучения.

В отличие от призмных поляризаторов одноосно вытянутые пленки ДПЖК также просты в изготовлении и компактны, как и поляроидные пленки. Но по сравнению с последними они имеют явные преимущества. Во-первых,

пленку ДПЖК можно использовать для поляризации гораздо более мощного излучения, так как поляроидная пленка поглощает более половины падающего излучения и от перегрева разрушается, а композитная пленка лишь рассеивает свет и, следовательно, нагревается значительно слабее. Во-вторых, пленки ДПЖК способны поляризовать проходящее излучение во всей области прозрачности используемых компонентов (видимая и ближняя инфракрасная области), в то время как поляроиды – только в полосе поглощения собственного или растворенного в них дихроичного красителя. Необходимо упомянуть еще одно важное преимущество пленок ДПЖК, основанное на возможности управления степенью их поляризации в диапазоне от 0 до 1 посредством приложения электрического [333, 334] или магнитного [104, 336] полей. Однако следует отметить и ту особенность поляризаторов на основе анизотропии светорассеяния, которая существенно ограничивает область их применения: они перспективны для использования лишь в таких оптических устройствах, где, диафрагмируя проходящее прямо излучение, можно отсечь рассеянный свет, например, в проекционных дисплеях, лазерных системах и прочие.

Исследования, проведенные в данном параграфе, показали возможность существенного улучшения оптических характеристик поляризаторов света на основе одноосно ориентированных пленок ДПЖК, достигаемого за счет введения в нематик специально подобранного сурфактанта. В данной ситуации добавка сурфактанта вкупе с растяжением композитной пленки приводит к формированию неоднородных граничных условий, необходимых для получения бездефектной, однородной конфигурации директора в каплях нематика. Это, в свою очередь, позволяет резко снизить паразитное рассеяние света, поляризованного ортогонально направлению растяжения, и, тем самым, существенно увеличить прозрачность пленки для проходящего прямо излучения.

#### **4.3 Концентрационная зависимость анизотропии светопропускания ДПЖК пленок**

В данной разделе диссертации рассмотрены закономерности структурообразования дисперсных сред и их классификация в зависимости от процентного содержания жидкого кристалла (ЖК) и полимерной матрицы. Проведен сопоставительный анализ их свойств со свойствами однородных ЖК-слоев, установлены возможности реализации этих материалов в модуляторах оптического излучения. Выявлено, что при малых (до 10% масс. %) концентрациях нематика в композите в процессе полимеризации образуется тонкая стена, разделяющая ЖК на домены и обеспечивающая однородную ориентацию в объеме. В этом случае увеличивается упругость слоя и уменьшается время релаксации. Однако, модулирующее устройства, будет работать в поляризованном свете по такому же механизму, что и ячейки с заполненным чистым ЖК. Следовательно, происходит изменение фазы или поляризации света за счет изменения эффективного показателя преломления ( $n_{\text{eff}}$ ). Разделение объема ЖК на отдельные изолированные домены способствует также к созданию поляризационно независимые устройства на основе эффекта рассеяния [81]. Увеличивая относительное содержание компоненты мономера, можно создать условия, при котором в полимере формируется пористая матрица, заполненные каплями ЖК. Устройства на такие дисперсные среды в исходном состоянии полностью рассеивают свет любой поляризации, а под действием внешних сил переходят в прозрачное состояние, способные пропускать через себя светового излучения. Такие среды с помощью специальных технологий можно привести к такому состоянию, в котором включенное и выключенное положения меняются местами (устройства типа “инверсный мод”). Следствием перечисленных особенностей являются основные преимущества дисперсных сред – поляризационная независимость, высокая механическая прочность, малые времена релаксации, а также ряд недостатков – повышенное энергопотребление, высокие не поляризационные оптические потери и существенно более низкий контраст [336].

Всестороннее применение ЖК в электрооптических модуляторах света, предназначенных для отображения информации, определяется не только относительной простотой и дешевизной изготовления и эксплуатации в совокупности с хорошими оптическими параметрами, но и широким спектром модуляции света, которые можно реализовать в ЖК. В жидких кристаллах, возможны следующие основные виды оптической модуляции.

1. Модуляция фазы света на основе изменения показателя преломления оптической среды вследствие переориентации молекул ЖК в тангенциально ориентированных структурах.
2. Модуляция поляризации при вращении плоскости поляризации света в холестерических ЖК-структурах.
3. Модуляция амплитуды света на базе изменения способности среды рассеивать свет за счет структурной ориентации (разориентации) ЖК.

Выше перечисленные типы модуляции можно реализовать в любом виде ЖК (нематические, смектические, холестерические), путем формирования соответствующую начальную ориентацию его директора в тонком слое. В зависимости от того, какой вид модуляции выбран, зависят оптические параметры устройства. Например, максимальное ослабление интенсивности излучения варьируется от пяти порядков в спирально закрученных структурах (т.е. холестерика), до 1,5 порядков в модуляторах на эффекте рассеяния. Спирально закрученные структуры поляризационно независимы, в них происходят модуляция амплитуды оптического сигнала, которую человеческий глаз воспринимает без дополнительных устройств. Если фазовые структуры предназначены только для работы с монохроматическим излучением, (т.к. изменение фазы зависит от длины волны), то закрученные твист-структуры могут модулировать белый свет, если толщина слоя ЖК достаточно велика и для всех длин волн видимого диапазона выполняется условия точечной симметрии [318]:

$$\lambda \ll s \cdot (n_e - n_o)$$

т.е. длина волны намного меньше шага спирали, умноженного на разность показателей преломления необыкновенного и обыкновенного лучей.

Преимущество ориентации молекул ЖК (директор) можно получить в результате их межфазного взаимодействия со стеклянной подложки, которая выравнивает молекулы у поверхности вдоль определенного направления. В результате однородной ориентации молекулярных осей в слое ЖК приобретает свойства одноосного монокристалла и становится прозрачным. Это условие является одним из основных технологических процессов в изготовлении любых ЖК-устройств. Такие технологические процессы делятся на химические, механические и комбинированные и в целом могут обеспечивать любые начальные углы наклона директора от  $0^\circ$  до  $90^\circ$ .

Процессы выравнивания молекул вблизи как гладких, так и текстурированных поверхностей подробно исследованы в [245, 272, 284]. Согласно мнению этих авторов, ключевых моментов следующее. Во-первых, независимо от рельефа поверхности подложки для обеспечения эффективной работы модулятора, химическая связь в ЖК должна быть сильной. Рельеф, наносимый методом натирки полимерного слоя, или наклонным напылением окислов, обычно имеет характерные размеры порядка длины молекул ЖК и регулирует только начальный угол наклона директора. Во-вторых, слой ЖК не должен быть слишком толстым. Толстые слои ЖК не удерживаются силами сцепления с поверхностью подложек, поэтому они сначала приводят к ухудшению временных характеристик процессов переориентации под действием внешних управляющих полей, а в конце и к полной потере однородной ориентации в объеме ячейки.

Следует отдельно подчеркнуть механизм ориентации слоев ЖК методом стабилизации полимерной матрицы. Сущность данного способа заключается в том, что в компонент ЖК добавляется малое количество мономера, способного к химической или фотоиндуцированной полимеризации, в результате которой образуется полимерная сетка, удерживающая капли ЖК. При этом полученную смесь ЖК и полимера необходимо рассматривать как

отдельный композит. Свойства такого композита зависят не только от химических формул ЖК и полимера, от их процентного содержания в смеси, но и от условий проведения реакции полимеризации (скорость, температура, дополнительные воздействия в процессе полимеризации).

Пионерской работой, вызывающей всплеск интереса к электрооптике дисперсных сред на основе полимер–ЖК (ДПЖК), считается исследование эффекта, управляемого электрическим полем светорассеяния в гетерофазной структуре, представляющей собой микропористый целлюлозный фильтр, заполненный нематическим ЖК (НЖК) [337]. Позже появилась серия работ и был оформлен ряд базовых патентов, охвативших все основные аспекты технологии изготовления и способов применения электрооптических ДПЖК-композитов [81, 338, 339]. Также появились работы, в которых были доказаны приоритетные результаты исследований топологии дефектов и особенностей ориентационно структурных превращений в дисперсных ЖК-средах под действием электрического поля [68], исследования эффектов светорассеяния и их взаимосвязи со структурной организацией композитных пленок [340] а также материальными параметрами используемых компонентов [341].

В дальнейшем были определены основные закономерности структурообразования композитных ЖК-сред, исследованы их оптические и спектральные свойства, электро- и магнитооптические эффекты, особенности фазовых переходов в замкнутых полостях, показаны возможности практического использования композитных материалов [7].

Сравнительный анализ публикаций по данной тематике показали, что эти работы в основном были направлены на изучение хаотически ориентированных капель ЖК, диспергированных в полимерной матрице. Такие пленки в исходном состоянии обычно рассеивают свет любой поляризации, а под действием поля переходят в прозрачное состояние. Лишь более поздние работы были посвящены исследованию ориентационно упорядоченных молекул внутри капельных ансамблей. В частности, было показано, как можно изготовить одноосно ориентированные пленки

диспергированных полимером холестериков [329] и нематиков [132] с использованием деформации растяжения или сдвига, а также прикладывая электрическое или магнитное поле в процессе формирования композитной структуры [342]. В таких пленках была установлена макроскопическая оптическая анизотропия, поэтому их можно использовать в качестве анизотропно рассеивающими поляризаторами света.

#### **4.3.1 Зависимость структуры ДПЖК композита от технологии его получения**

Существует несколько общеизвестные технологические способы получения ДПЖК-пленок [7].

1. Отверждение путем химической или фотоиндуцированной полимеризации мономера с растворенным в нем ЖК (PIPS). В случае химической полимеризации вначале ЖК растворяется в жидком растворителе, затем добавляется отвердитель. В процессе образования пространственно сшитой полимерной структуры ЖК выделяется из раствора в виде отдельных капель. Размер капель регулируется скоростью отверждения, количеством отвердителя и температурой. В случае же фотополимеризации ЖК растворяются в предполимере (мономере), который затем отверждается под действием светового излучения необходимой длины волны – обычно УФ. Размер капель зависит от скорости отверждения.
2. Полимеризация из расплава (TIPS) [7]. Используются полимеры и ЖК, нерастворимые или частично растворимые друг в друге при комнатной температуре, но растворяющиеся совместно при высоких температурах. Готовится смесь ЖК и полимера по отдельности, затем их нагревают и перемешивают вместе до момента образования однородного расплава. При последующем охлаждении происходит разделение фаз. Величина капель ЖК, так же, как и в первом случае, может регулироваться скоростью охлаждения.
3. Отверждение из раствора полимера с ЖК за счет испарения растворителя (SIPS) [7]. Для этого следует использовать полимер и ЖК, нерастворимые или

частично растворимые друг в друге, но имеющие общий растворитель. Смесь полимера и ЖК растворяют, тщательно перемешивают, выливают на подложку и сушат при комнатной температуре. После испарения растворителя образуется дисперсная структура. Размер капель ЖК может регулироваться скоростью испарения общего растворителя.

4. Эмульгирование или инкапсулирование [8]. В качестве полимерной матрицы часто используют поливиниловый спирт (ПВС). Вначале ПВС растворяют в дисциллированной воде. Затем добавляют ЖК, эмульгируют ультразвуком или механическим перемешиванием, далее выливают на подложку и испаряют воду.

Наиболее простым в исполнении и перспективным для промышленного применения методом получения ДПЖК-пленок является фотоотверждение композиции под воздействием УФ излучения, о чем свидетельствует большое число публикаций [269, 290].

ДПЖК обычно получают из смесей, состоящих из мономеров с бифункциональными группами, способных к полимеризации под действием УФ излучения, низкомолекулярных ЖК-мономеров, не содержащих таких групп, и инициатора полимеризации. В качестве бифункциональных мономеров часто используют анизотропные или изотропные бисакрилаты, бисметакрилаты, бисэпоксиды и др., а в качестве ЖК – алкилцианобифенилы. Процесс фотополимеризации подчиняется общим закономерностям цепной (радикальной) полимеризации. Для образования радикалов используют такие инициаторы, как бензофенон и бензоинметиловый эфир, которые чувствительны к УФ излучению определенной длины волны, обычно лежащих в видимом диапазоне (340–365 нм). В процессе полимеризации из-за протекания реакции сшивки происходит расслоение реакционной смеси на фазу, обогащенную полимером, и фазу, обедненную полимером. Из-за быстрого нарастания вязкости в фазе, обогащенной полимером, подавляется взаимодействие растущих макрорадикалов рекомбинацией или диспропорционированием. Образующаяся гелеобразная среда не препятствует

диффузии мономеров из другой фазы, особенно на ранних этапах полимеризации. Поэтому происходит быстрый рост полимерных цепей.

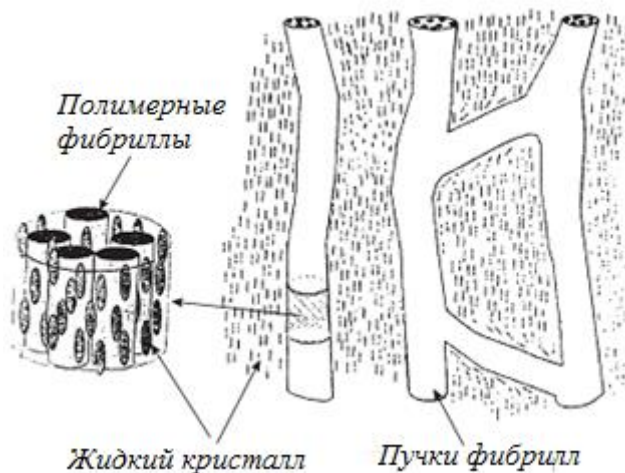


Рис. 4.3.1.1 Схема формирования модели полимерной сетки, содержащий нематический ЖК

В результате в слое ЖК образуется полимерная сетка, взаимодействуя с которой, однородно выравниваются достаточно толстые слои ЖК (рис. 4.3.1.1). Увеличивая концентрацию полимера, можно добиться того, что полимер образует некую пористую матрицу, в которую внедрены изолированные друг от друга капли ЖК. Такие композиты называют ДПЖК (диспергированные полимером жидкие кристаллы) (рис. 4.3.1.2).

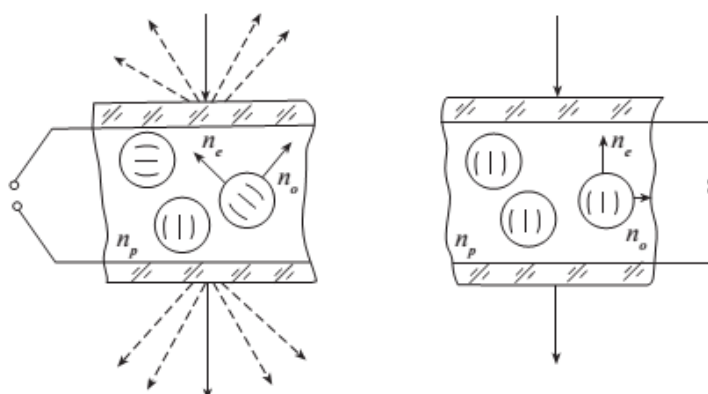


Рис. 4.3.1.2 Структура диспергированного полимером ЖК-композита

По относительному процентному содержанию ЖК и полимера композиты делятся на полимер-стабилизированные (гели), содержащие до 10% полимера,

и полимер-диспергированные ЖК, когда компонента полимера больше, чем компоненты ЖК, и в объеме полимера образуются сферические или эллиптические пустоты (капсулы), заполненные ЖК [182].

Главным преимуществом ДПЖК является широкая область его применения. Их используют не только в случае нематических ЖК, но также для холестерических и смектических, процесс ориентации молекул которых представляет собой более сложную задачу.

Электрооптические свойства ДПЖК определяются физическими характеристиками ЖК и полимера, их формой, размером, а также концентрацией [103, 139, 245], степенью упорядоченностью и механизмом ориентацией капель ЖК [73, 133]. Размеры капель в ДПЖК, зависят от технологии получения, скорости полимеризации, взаимной растворимости и соотношения компонентов ЖК и полимера. От разности показателя преломления обыкновенного луча ( $n_o$ ) в ЖК и показателя преломления полимера ( $n_p$ ) зависит величина пропускания света ( $T$ ) ДПЖК пленок в прозрачном состоянии – чем меньше эта разность, тем больше величина пропускания ( $T$ ). От формы и размеров капель зависит время отклика ДПЖК и управляющее напряжение [130]. В процессе полимеризации немезогенного мономера следует иметь в виду, в какой фазе (анизотропной или изотропной) находится ЖК, в среде которого проводят реакцию полимеризации. Скорость полимеризации мономеров в среде ЖК в наибольшей степени зависят также от интенсивности УФ излучения. Скорость полимеризации также играет важную роль, поскольку от нее зависят размеры капель ЖК.

Для использования ДПЖК в модуляционных устройствах оптическим излучением необходимо согласование показателей преломления полимера и НЖК – показатель преломления полимера ( $n_p$ ) должен быть равен обыкновенному показателю преломления ( $n_o$ ) нематика. В исходном состоянии вследствие произвольной ориентации молекул НЖК в каждой капсуле дисперсная среда сильно рассеивает падающий свет из-за градиента показателя преломления на границах полимер–нематик. Работы [92, 343, 344]

посвящена исследованию зависимости контраста и управляющего напряжения в композите на основе простейшего НЖК – 5 СВ (4-n-пентил-4'-цианобифенила) от химического состава мономера, его концентрации и условий полимеризации. Авторы показывают, что оптимизация химического состава мономера и условий полимеризации позволяет получать структуры, по максимальному оптическому пропусканию и рабочим напряжениям вполне сопоставимые с устройствами на чистых ЖК: пропускание 95% при напряжении насыщения 3 В и пороговом напряжении 0.3 В для ячейки толщиной 9.2 мкм. Хотя, контрастное отношение на порядки ниже, чем для чистых ЖК – всего 80:1, при том, что устройство поляризационно зависимо.

#### **4.3.2 Электрооптические характеристики ДПЖК композитов с планарными ориентациями молекул**

Для практического использования при построении элементов управления оптическим излучением и отображения информации, необходимы такие качества НЖК, как большой динамический диапазон, т.е. степень ослабления излучения, и достаточно высокое быстродействие ( $<1$  мс). ДПЖК-пленки по первому параметру существенно уступают ориентированным традиционными методами однородным слоям ЖК, не говоря уже о существенно более высоком энергопотреблении. Оптимальным вариантом могут служить стабилизированные полимером ЖК с концентрацией полимера 3–8% (по-другому называемые анизотропными гелями). В таких случаях берется минимальное количество полимера, обеспечивающее стабильную ориентацию, поскольку, как показали исследования авторов [343, 344], его избыток ведет к резкому увеличению рассеяния в режиме пропускания и управляющего напряжения.

В предыдущем разделе (глава 3) доказано, что композиты полимер–НЖК в отсутствие внешнего электрического напряжения рассеивают излучение, а электрическим полем переводятся в прозрачное состояние. Это так называемая “нормальная мода”, когда ЖК в исходном состоянии образует

конфокальную текстуру, рассеивающую падающий свет, а при приложении электрического поля переходит в прозрачную планарную текстуру. Такой режим не очень удобен для практического применения. Добавка в данный смесь малое количество холестеристических ЖК позволяет получать композиты, функционирующие в режиме обратной моды, т.е. прозрачных в отсутствие управляющего напряжения. Поэтому в этом разделе исследуются электрооптические эффекты в ЖК-гелях на основе алкилцианобифенилов 5СВ и 7СВ, а также их аналога МВВА (но без двух  $(\text{CH}_2)_6$ -групп в молекуле) в среде нематика Е48 с холестериком СВ15. Конфокальная текстура ЖК-гелей для “нормальной моды” была образована УФ облучением смеси в гомеотропной ориентации при приложении электрического поля. Гомогенная текстура для “обратной моды” получалась при спонтанной ориентации холестерика на стеклянных подложках с планарным микрорельефом.

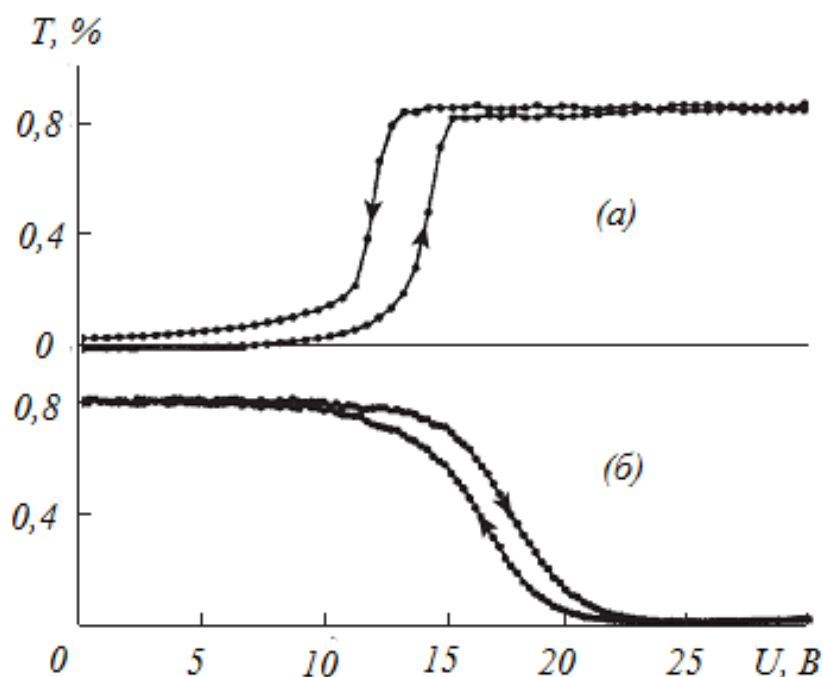


Рис. 4.3.2.1 Пропускание образцов ЖК-гелей на основе 5СВ и 7СВ в среде холестерика (нематика Е48 с хиральной добавкой СВ15) как функция напряжения  $U$ . а – “нормальная мода”, б – “обратная мода”

На рис. 4.3.2.1 приведена зависимость коэффициента пропускания образцов ЖК-гелей толщиной слоя 10 мкм от приложенного напряжения в “нормальной” и “обратной” модах. Видно, что в “нормальной моде” (рис. 4.3.2.1, а) в начальном состоянии образец практически непрозрачный (пропускание примерно 1%), однако при достижении критического напряжения 16 В пропускание резко возрастает до 80%. При снятии напряжения появляется петля гистерезиса, причем падение интенсивности прошедшего света наблюдается при меньших значениях напряжения.

В “обратной моде” (рис. 4.3.2.1, б) в исходном состоянии образец пропускает 82%, и пропускание света не изменяется вплоть до критического напряжения 13 В, когда образец переходит в конфокальную текстуру и становится рассеивающим. По достижении напряжения 20 В прозрачность падает до 4%.

Временная зависимость коэффициента пропускания света (динамическая чувствительность) показана на рис. 4.3.2.2. В данном случае на образец подается переменное напряжение с амплитудой 40 В в течение 50 или 100 мс. Из этих измерений найдено, что время включения в режиме “нормальная мода” составляет примерно 40 мс, а время выключения – 15 мс (рис. 4.3.2.2, а). Динамические характеристики “обратной моды” выглядят намного лучше – время включения и выключения при 30 В составляет около 5 мс (рис. 4.3.2.2, б).

Как было показано выше (параграф 4.3.1), электрооптический эффект в режиме “обратной моды” обладает характеристиками, которые делают его перспективным для практического использования при построении элементов управления оптическим излучением и отображения информации.

В связи с этим данный эффект изучался более тщательно. Оказалось, что коэффициент пропускания света ( $T$ ) исследуемыми образцами зависит от знака циркулярно поляризованного света. Так, для НЖК (5СВ (95 мас. %) и холестерик СМ5), как и для чистых холестериков, с ростом напряжения время включения становится меньше, а времена выключения больше [344].

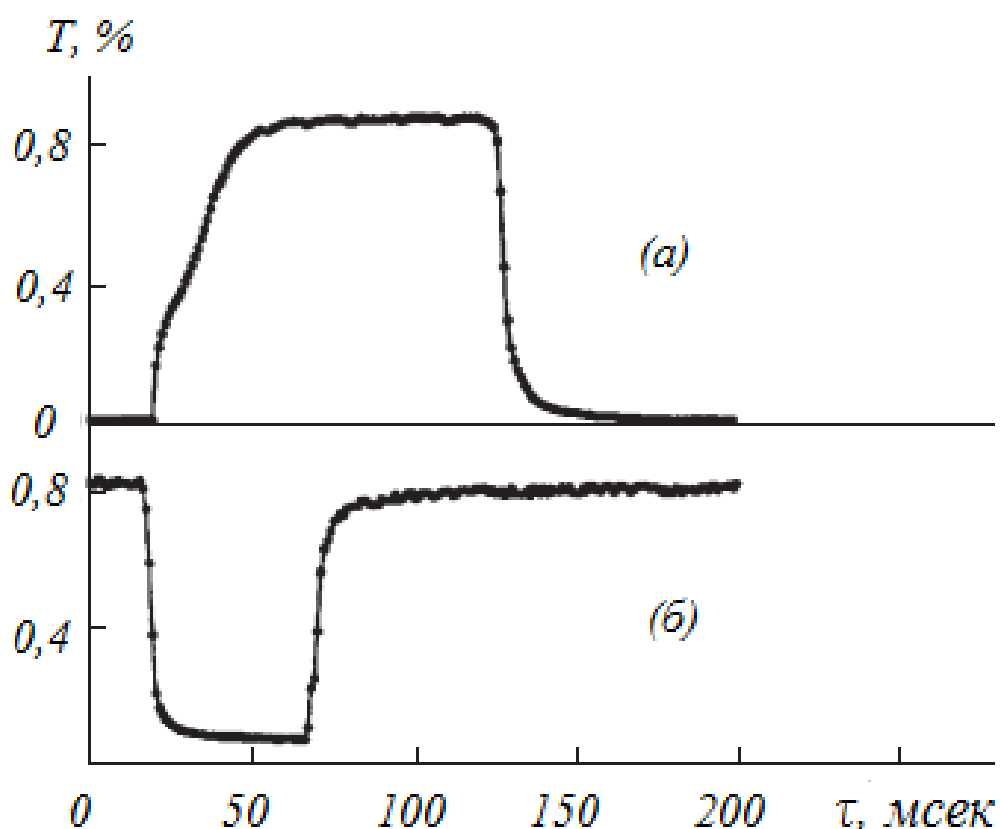


Рис. 4.3.2.2 Динамическая чувствительность коэффициента пропускания света образцов того же ЖК-геля, что и на рис. 4.3.2.1: (а) – “нормальная мода”, (б) – “обратная мода”

Прозрачность в отсутствие управляющего напряжения, необходимая требования для ЖК-структур на эффекте рассеяния, обязательная требования для структур на ДПЖК, использующих для работы эффект двойного лучепреломления. Главным аргументом в этом случае является выбор полимерной матрицы. Его коэффициент преломления в случае “обратного мода” должен совпадать с показателем преломления необыкновенного луча ( $n_e$ ), а не обыкновенного ( $n_o$ ), какое имело место для нормальной моды.

С целью увеличения быстродействия и уменьшения коэффициента рассеяния в отсутствии внешнего поля, была разработана новая технология ориентации директора ЖК через полимерной сетки, предложенной в работе [345]. Для ориентации молекул НЖК использовался мономер, молекулы которого имеют стержнеобразную (банановидную) форму. При этом

стеклянные подложки обрабатываются способом, обеспечивающим планарную ориентацию (т.е. натиранием). Ориентированные полимерной сеткой слои ЖК сильно рассеивают свет в видимой области спектра. Для уменьшения эффекта рассеяния хотя бы в ближней ИК области на длине волны  $\lambda = 1.55$  мкм доля полимера не должна превосходить 10% от общего объема композита, лишь тогда размеры формирующихся ЖК-доменов будут меньше длины волны. С помощью этой технологии удалось полностью избавиться от эффекта рассеяния на длине волны 1.55 мкм и получить время отклика 2 мс при комнатной температуре с соблюдением условия достижения фазового набегу  $2\pi$ . Для управления такой системой требуются эффективные напряжения порядка 7 В/мкм. Для формирования полимерной сетки мы использовали два типа мономеров: коммерческие винилового спирта и масляный альдегид. ЖК-компонентом смеси служил НЖК 5СВ (Merck). Наилучший результат был получен при концентрации мономера 6% весовых винилового спирта и 4% масляного альдегида. Таким образом, композит состоял из 90% НЖК 5СВ, 6% винилового спирта и 4% масляного альдегида. УФ излучение, используемое для полимеризации, не должно быть слишком слабым, поскольку уменьшение интенсивности ведет к увеличению размеров доменов. В нашем эксперименте интенсивность отверждающего УФ излучения составляла  $45 \text{ мВт/см}^2$ , а время экспозиции – 30 мин. Тонкие нити, формирующейся при отверждении мономера полимерной сетки, в среднем располагаются параллельно стеклянным подложкам благодаря сильному поверхностному сцеплению. В результате, ячейка оказывается совершенно прозрачной в отсутствие электрического поля. При приложении управляющего напряжения полимерные макромолекулы оказывают сопротивление крутящему моменту, действующему на молекулы НЖК, в результате чего величина управляющего напряжения многократно возрастает по сравнению с ячейками, заполненными чистым нематиком. Однако после отключения внешнего электрического поля напряженная полимерная сетка способствует молекулам НЖК релаксировать очень быстро – гораздо быстрее, чем в чистом нематике.

Этим же методом изготовлена ячейка в работе [110], только использовался другой вид нематика – 7СВ. В качестве мономера был выбран винилбутираль (фирмы “Aldrich”). Особенность этого мономера состоит в том, что он растворяется в НЖК 7СВ и его молекула имеет жесткую сердцевину, подобную молекулам ЖК. Поэтому при растворении небольшого количества мономера ориентационный порядок нематика сохраняется. Молекулы мономера в роли “гостей” ориентируются нематиком (“хозяином”). К смеси добавлялся фотоинициатор полимеризации – цетилтриметиламмоний бромид (“Aldrich”). Соотношение компонентов в исходной смеси – нематик – мономер - фотоинициатор = 94.3:5.2:0.5 масс. %. Внутренняя поверхность подложек с нанесенными электродами ИТО обрабатывалась этиловым спиртом ( $C_2H_5OH$ ) с последующей планарной натиркой.

Далее проводится сравнение временной зависимости оптического пропускания планарно ориентированных слоев НЖК 5СВ, ориентированных традиционным способом (натиркой обработанных полимером подложек) и с помощью полимерной сетки (рис. 4.3.2.3). Ячейки имели одинаковую толщину 4.7 мкм и одинаковую обработку подложек. Управляющее напряжение отличалось примерно в 2.4 раза: 1.7 и 4 В соответственно.

Рис. 4.3.2.3 иллюстрирует выигрыш в быстродействии практически на порядок ценой ухудшения контраста как за счет уменьшения пропускания во включенном состоянии, так и за счет его увеличения в выключенном. Определить по рис. 4.3.2.3 величину ухудшения контраста трудно; тем не менее видно, что около двух порядков. Особенность ДПЖК (рис. 4.3.2.3, б) заключается в том, что со временем изменяется величина максимальной и минимальной интенсивностей. Это объясняется тем, что ДПЖК в отличие от чистого ЖК рассеивает свет. С другой стороны, наличие максимумов и минимумов интенсивности на рис. 4.3.2.3, б свидетельствует о том, что природа электрооптического эффекта в рассматриваемом случае связана с двулучепреломлением.

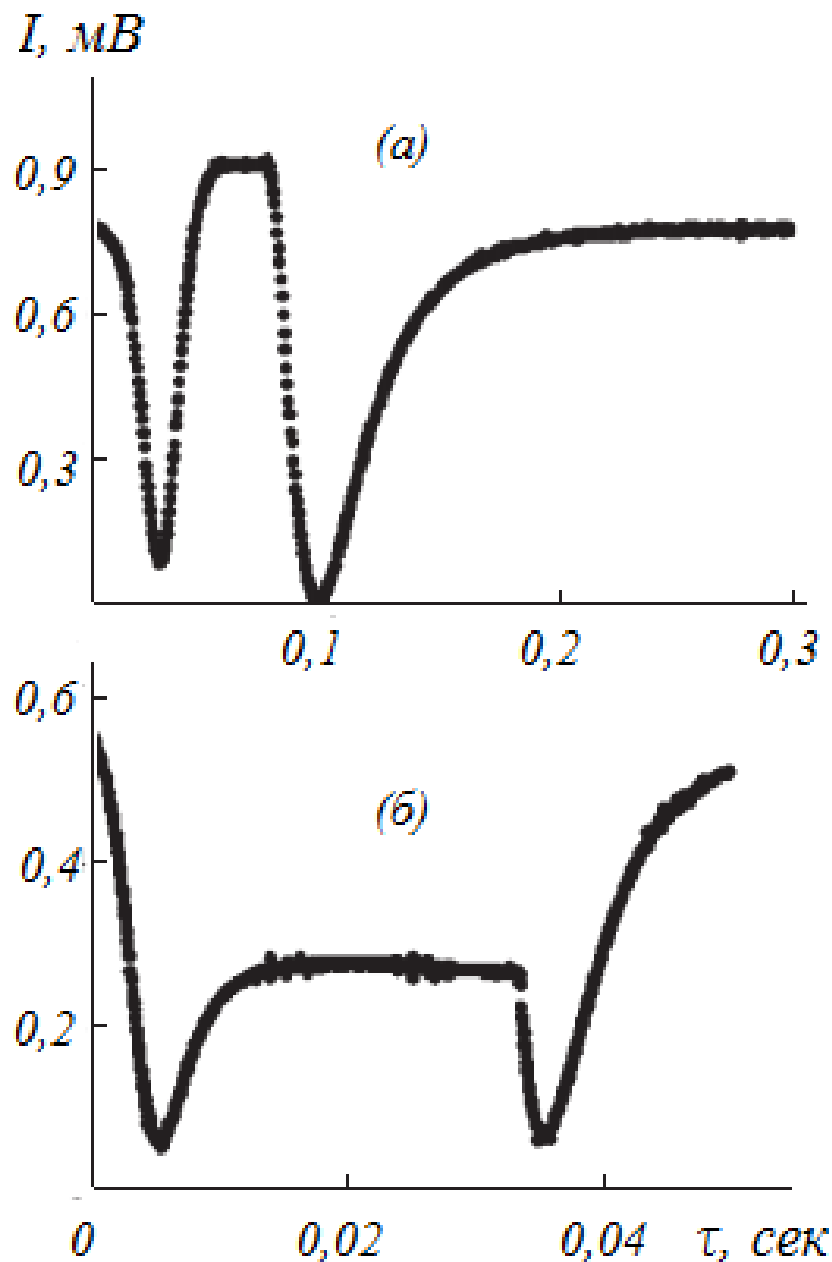


Рис. 4.3.2.3 Временные зависимости оптического пропускания планарно ориентированных ячеек с чистым (а) и стабилизированным ЖК (б).

Принципиально важным отличием рабочих характеристик структур с ЖК, стабилизированным полимером, является зависимость порогового напряжения от толщины слоя. Если для чистого ЖК пороговое напряжение не зависит от толщины слоя [14], то в случае стабилизации полимером наблюдается четко выраженная линейная зависимость [110]. Аналогичная ситуация наблюдается со временем выключения. Для чистых ЖК в случае естественной релаксации оно не зависит от толщины слоя, в то время как для

полимер-стабилизированных наблюдается линейная зависимость времени выключения от толщины. Это означает, что значение имеет не столько толщина слоя сама по себе, сколько количество полимерных стенок или доменов. Исходя из этого предлагаются методы определения размеров доменов по зависимостям порогового напряжения и времени выключения от общей толщины зазора ячейки.

Вопрос характерных размеров образующейся в ЖК полимерной матрицы важен, поскольку от этого сильно зависит контрастное отношение устройств на ДПЖК. Уменьшение размера капель приводит к усилению контраста. С одной стороны, чем меньше размеры доменов, тем больше их число при той же толщине зазора ячейки, тем больше вариантов ориентации молекул ЖК встретит на своем пути неполяризованный луч и тем сильнее будет рассеяние в режиме ограничения излучения. С другой стороны, чем меньше домены, тем более однородно ориентирован директор ЖК в каждом из них. При создании оптимальных условий для ориентации самих доменов получаем высокую прозрачность в режиме пропускания. Кроме того, при работе в ИК области существует дополнительная возможность увеличения пропускания за счет уменьшения доменов до размеров менее длины волны.

Модификацией данного способа ориентации является ориентация с механическим сдвигом слоев относительно друг друга в процессе полимеризации мономера (предполимера) [81, 250]. Ориентация сдвигом, создающим механические напряжения, была разработана для композитных слоев с небольшим содержанием ЖК в полимерной матрице (5–20 масс. %) и использовалась при изготовлении поляризаторов на эффекте рассеяния [246, 346]. Аналогичная технология сдвига применялась для улучшения временных характеристик и снижения рассеяния ДПЖК-композитов. Главное отличие между композитами, ЖК в которых ориентирован созданием напряжений или полимерной сеткой, заключается в том, что в первом случае используется более мягкий мономер в виде оптического клея - Norland optical adhesive (NOA-65) (15 масс. %) и не требуется обработка поверхности (т.е., натирание).

Важным техническим моментом при изготовлении напряженных композитов является то, что для уменьшения оптического рассеяния в ближнем ИК диапазоне требуется механический сдвиг после двухступенчатого УФ отверждения полимера.

Поэтому приготавливали смесь 15 масс. % фотополимеризующегося мономера (Norland optical adhesive NOA65) и 85% ЖК 7СВ (Merck) согласно способу, описанной в работе [363]. Этой смесью заполнялась ЖК-ячейка толщиной 9 мкм. Процесс отверждения УФ проходил в два этапа. На первом этапе ячейка освещалась УФ излучением ( $\lambda = 365$  нм,  $I = 50$  мВт/см<sup>2</sup>) в течение 15 мин при температуре 110°C, т.е. ЖК при этом находился в изотропном состоянии (температура просветления 7СВ составляет 42,5 °С). На втором этапе ячейка охлаждалась до комнатной температуры и обрабатывалась УФ еще 15 мин при тех же параметрах излучения. Если ИТО-электроды перед сборкой ячейки не подвергались натирке, то домены ЖК располагаются после отверждения случайным образом, и образец выглядит полупрозрачным. Получить однородную ориентацию молекул ЖК в этом случае можно параллельным сдвигом одной из подложек относительно другой. Сдвиг осуществлялся приблизительно на 400 мкм со скоростью 100 мкм/с, после чего ячейка в таком состоянии герметически заклеивалась. После сдвига ячейки обладали высокой прозрачностью, причем ориентация не ухудшалась со временем. Оптические ячейки, полученные по описанной технологии, при комнатной температуре демонстрировали времена отклика  $\sim 24$  мс и динамический диапазон  $-32$  дБ на длине волны  $\lambda = 1.55$  мкм при рабочем напряжении  $U \sim 35$  В.

Схематическое изображение и механизм ориентации ЖК с помощью сдвига подложек представлены на рис. 4.3.2.4. В процессе полимеризации ячейка освещается УФ через нижнюю подложку. Поскольку сила сдвига имеет градиент по толщине ячейки, каждый слой ЖК-доменов будет иметь разный угол наклона к подложке. Вблизи верхней подложки действующая на домены сила будет максимальной, и домены будут ориентированы почти параллельно

подложке. Ближе к нижней подложке сила сдвига будет меньше и соответственно угол наклона доменов к подложке больше. Получающийся градиент распределения начального угла наклона директора ЖК вносит основной вклад в электрооптические свойства ячейки.

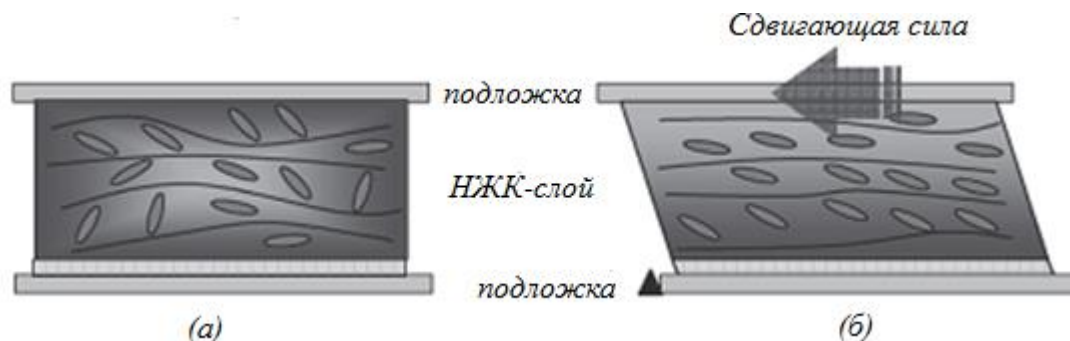


Рис. 4.3.2.4 Ориентация стабилизированного полимером НЖК методом сдвига подложек

Прежде всего из-за этого сдвигаются пороговые эффекты, в частности существенно уменьшаются пороговые напряжения, которые для ячеек, ориентированных полимерной сеткой без сдвига, достаточно велики. Аналогично, напряжения, при которых достигается минимальное пропускание в скрещенных поляризаторах, также уменьшаются. Однако градиент угла наклона уменьшает эффективный коэффициент двулучепреломления. Если для смеси 7СВ:НОА65 (85:15 масс. % отношение)  $\Delta n \approx 0.17$ , то из-за градиента угла средний  $\Delta n$  уменьшается до  $\sim 0.12$ . Времена отклика ориентированной полимерной сеткой со сдвигом ячейки определяются величиной и формой доменов ЖК и связывающей силой полимерной сетки и не зависят от толщины ячейки. Это позволяет компенсировать уменьшающийся эффективный коэффициент двулучепреломления с увеличением толщины слоя. Только при этом следует помнить о том, что с ростом расстояния между подложками ячейки увеличиваются управляющие напряжения.

Поскольку основное преимущество применения гелей – это рост быстродействия за счет уменьшения времени релаксации, изготовление гелей с использованием двухчастотных ЖК, где релаксация практически вынужденная, на первый взгляд не имеет научного интереса. Тем не менее,

двухчастотное управление позволяет проводить отверждение мономера в присутствии электрического поля, в результате чего преимущественное направление роста макромолекулы оказывается не параллельным, как в [363], а перпендикулярным подложкам (рис. 4.3.2.5).

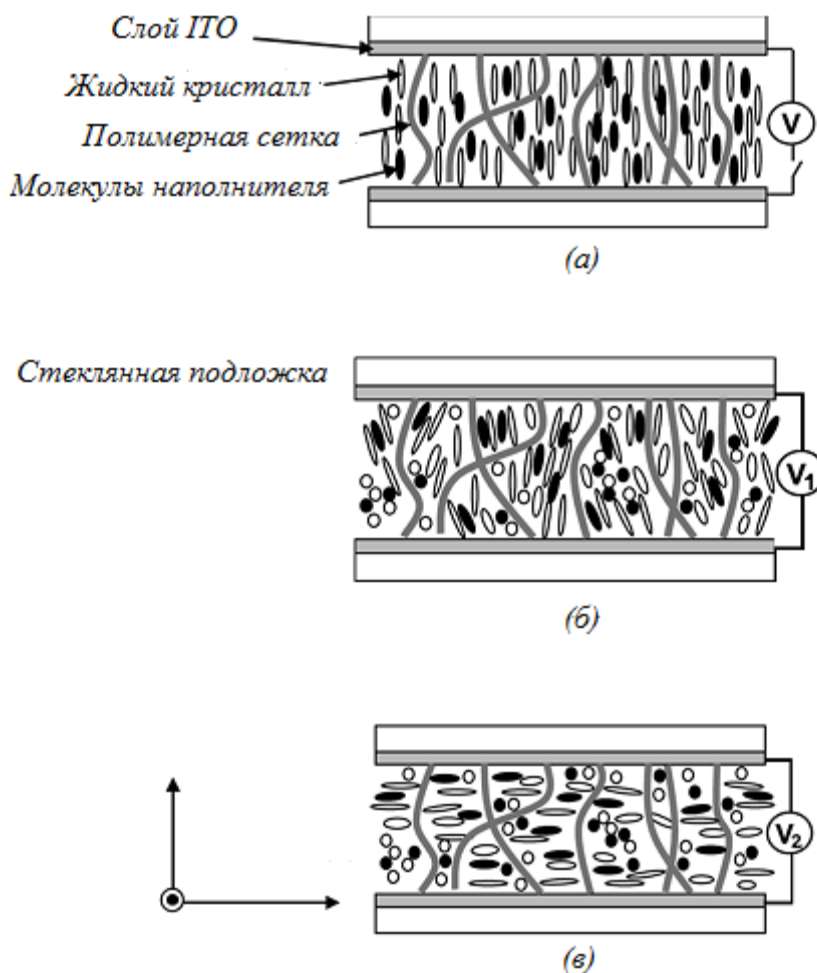


Рис. 4.3.2.5 Устройство и принцип работы ячейки, заполненной стабилизированным полимером двухчастотный ЖК с добавлением наполнителя:  $U = 0$  (а);  $U_1 > U_{th}$ ,  $f > f_c$  (б);  $U_2 > U_1$ ,  $f > f_c$  (в).

Совмещение эффекта рассеяния с поглощением излучения молекулами наполнителя позволяет создавать поляризационно независимые дисплеи с приемлемым для практической реализации контрастом  $-1:230$ . Основное отличие технологии изготовления от предложенной в данном разделе, заключается в том, что процесс полимеризации под действием УФ излучения проводится в присутствии низкочастотного электрического поля, вдоль

которого и формировались полимерные цепи, т.е. перпендикулярно подложкам. В результате наблюдается гомеотропная ориентация молекул жидкого кристалла независимо от обработки стеклянных подложек. Под действием напряжения высокой частоты (выше порогового) происходит разориентация жидкого кристалла. Сформированная структура ведет себя под действием высокочастотного поля так, как будто НЖК 7СВ имеет отрицательную анизотропию ( $\epsilon < 0$ ). Различие между структурами с необработанными и натертыми подложками заключается в том, что если в первом случае распределение направления директора становится полностью хаотическим, то во втором - директор распределяется случайным образом, но в одной плоскости (перпендикулярно плоскости подложки), что способствует к поляризационной зависимости при приложении высокочастотного напряжения. В случае же необработанных подложек при приложении напряжения выше порогового распределение директора ЖК (и молекул наполнителя вследствие эффекта «гость-хозяин») становится хаотическим в плоскости, параллельной подложкам, что приводит к максимальному поглощению излучения любой поляризации.

Раасуждая о контрасте устройств, работающих на эффекте рассеяния, следует иметь в виду, что контраст сильно зависит от расстояния между рассеивающей стружкой ячейкой и фотоприемником. Если речь идет о дисплеях, стандартным считается расстояние 40 см, именно оно обычно указываются в описании методики эксперимента. Если же расстояние оказывается меньше, например, для защитных очков, то контраст будет заметно хуже. С практической точки зрения для защитных фильтров вопрос поляризационной независимости более актуален, по отношению к дисплеям, поскольку излучение либо неполяризованное, либо тип поляризации невозможно определить заранее. В случае же с дисплеями поляризационная независимость позволяет избавиться от поляризационных потерь, но возникают следующие проблемы - ухудшение контраста на 2–3 порядка [348] и дополнительные затраты энергии из-за увеличения порогового и рабочего

напряжений. Преимущества ДПЖК ячеек с точки зрения технология создания дисплеев заключается не столько в поляризационной независимости, сколько в механической прочности слоев, позволяющей отказаться от твердых подложек и создавать гибкие дисплеи.

#### 4.3.3 Эффект светорассеяния диспергированных полимером НЖК

ДПЖК после полимеризации (PIPS) – это процесс получения композиционного материала, который принципиально не отличается от описанного механизма для гелей. Он представляет собой пористую матрицу, поры в которой заполнены ЖК. Направление директора ЖК в каждой из таких микропор носит случайный характер, так что в отсутствие внешнего поля слой ДПЖК рассеивает излучение. Поэтому, устройства на ДПЖК используются для ограничения интенсивности излучения на базе эффекта рассеяния. При приложении электрического напряжения к прозрачным электродам, нанесенным на поверхность композита, последнее просветляется, так как для света, падающего перпендикулярно к поверхности, выполняется условия  $n_o=n_p$  и градиенты показателей преломления отсутствуют. После снятия внешнего поля, поверхность возвращается в исходное рассеивающее состояние.

ДПЖК, созданные для работы в режиме “обратной моды”, представляют собой одноосно ориентированные пленки диспергированных полимером ЖК, получаемых путем механической деформации растяжения или сдвига, либо за счет воздействия электрического или магнитного полей в процессе формирования композитной структуры. Такие пленки в исходном состоянии имеют оптической анизотропией. Если способствовать начальную планарную ориентацию директора ЖК с положительной диэлектрической анизотропии и подобрать мономер таким образом, чтобы выполнялась условия  $n_e=n_p$ , то для излучения, направленного перпендикулярно к поверхности ячейки в отсутствие управляющего напряжения, градиенты показателей преломления отсутствуют. Соответственно при приложении электрического напряжения

эффективный показатель преломления ЖК уменьшается, и возникает эффект рассеяния.

Устройства на эффекте рассеяния для уменьшения амплитуды излучения требуют существенно больших толщин, чем устройства, в которых используется эффект двойного лучепреломления. Кроме того, поскольку капли ЖК, изолированные в полимерную матрицу, имеют с поверхностью полимера большую площадь контакта, а сила сцепления ЖК с полимером должна быть достаточно велика, рабочие напряжения с увеличением толщины также сильно увеличиваются – вплоть до 5 В/мкм. При этом, времена отклика с увеличением толщины также увеличиваются.

Для устройств с применением ДПЖК-компози́тов эквивалентным решением за поляризационную независимость является плохой контраст – на порядки ниже, чем у устройств на чистых ЖК при работе в поляризованном свете. Среди ДПЖК компози́тов наиболее высокий контраст имеют твист-ориентированные структуры. Технология их изготовления включает в себя предварительную натирку подложек в ортогональном направлении, как и при ориентации ЖК, не содержащего мономер. Поэтому ячейки с толщиной зазора 6,5 и 8 мкм заполняются жидким кристаллом в изотропном состоянии. Далее полимеризация мономера проводится при комнатной температуре ( $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) УФ излучением с интенсивностью  $60\text{ мВ/см}^2$  в течение 15 мин. В итоге, капли ЖК получаются значительно меньшего диаметра (порядка 2 мкм), чем при заполнении ячейки с необработанными ИГО-слоями. Измерения для определения коэффициента пропускания света через образец выполнены на длине волны  $\lambda = 633\text{ нм}$  с помощью He-Ne лазера. Контрастное отношение 1:35 получено при содержании в смеси 40% мономера NOA65 и толщине слоя компози́та 6,5 мкм, т.е. в каждом сечении укладывалось приблизительно 3 капли ЖК.

Усиление контраста при переходе от планарной к твист-ориентации в структурах с ДПЖК не может быть объяснено теми же факторами, что и в структурах с чистым ЖК. Структуры с чистым ЖК работают только в

поляризованном свете, и в них используется эффект двойного лучепреломления при планарной ориентации и поворот плоскости поляризации при твист-ориентации. Преобразование модуляции фазы или поляризации в амплитудную, на которую рассчитано большинство фотоприемников, достигается с помощью поляризаторов. То, что твист-ячейки имеют более высокий контраст, чем фазовые, связано с характером зависимости оптического пропускания от управляющего напряжения в этих двух случаях: твист-ячейки имеют резкий оптический порог, в то время как для фазовых ячеек зависимость осциллирующая, причем абсолютные максимум и минимум пропускания достигаются не в каждом цикле. Структуры ДПЖК работают с неполяризованным излучением и используют эффект рассеяния. Определенная преимущественная ориентация молекул ЖК в рассеивающем состоянии без управляющего напряжения в большинстве структур отсутствует. Если же перед сборкой ячейки нанести на стеклянные подложки тонкий слой полимера и натереть, как для чистого ЖК, то можно добиться преимущественной ориентации молекул ЖК вблизи подложки в направлении натирки. Механизм ориентации подробно исследовался в работах [282, 312, 313], поэтому, здесь только необходимо подчеркнуть, что имеет место и деформация капель ЖК в композите, которые из-за механических напряжений приобретают форму эллипсоида, вытянутого вдоль направления натирки, и наличие статического кулоновского заряда. Необходимо, что при твист-ориентации мы получаем вблизи подложек преимущественное рассеяние света со скрещенной поляризацией, что уменьшает пропускание слоя в целом. Планарная ориентация натертых подложек должна в принципе уменьшать рассеяние и ухудшать контраст по сравнению с чистым ИТО (не натертым), но этого не наблюдается, поскольку существенно различаются граничные условия: отсутствует статический заряд и меньше силы сцепления. Это приводит к увеличению диаметра капель ЖК в 1,5–2 раза. Поэтому усиление контраста можно интерпретировать в том числе уменьшением диаметра капель.

Вполне очевидно, что полученное нами контрастное отношение 35:1 недостаточно для реализации в дисплеях и переключателях. Существенно увеличить контраст, а одновременно и быстродействие позволяет использование структур отражательного типа. В структуре отражательного типа, когда свет проходит через слой ЖК дважды, контрастное отношение увеличивается по квадратичному закону [349].

Анализируя вышеизложенного можно выдвинуть гипотезу о том, что качественного различия между стабилизированным полимером ЖК и чистого ДПЖК нет, и граница разделения композитов полимер–ЖК на стабилизированные и диспергированные более чем условная. При малых концентрациях (до 10% массовых) в композите мономера при его реакции полимеризации образуется тонкостенная сетка, разделяющая ЖК на домены. Увеличивая относительное содержание мономера, можно добиться того, что полимер образует пористую матрицу, в которую заключены изолированные друг от друга капли ЖК. Технология полимеризации мономера для обоих случаев практически не различается. Таким образом, стабилизированные полимером ЖК можно рассматривать как переходную ступень от однородных сплошных слоев ЖК, ориентированных с помощью текстурированной поверхности подложек, к пористым полимерным пленкам, поры которых заполнены изолированными друг от друга каплями ЖК.

Поскольку полимерная матрица, даже с оптимально подобранным коэффициентом преломления, оптической активностью не обладает, устройства на ДПЖК композитов по сравнению с устройствами на чистых ЖК создаются на другом физическом эффекте, – они используют в своей работе эффект рассеяния, а не двулучепреломления. Отсюда следует их главное преимущество – поляризационная независимость.

Устройства же, на основе стабилизированные полимером ЖК могут работать как на эффекте двулучепреломления, так и на эффекте рассеяния. В первом случае они являются поляризационно зависимыми, хотя их характеристики во многом отличаются от характеристик устройств на чистых

ЖК. Причем помимо таких очевидных фактов, как увеличение рабочих напряжений и уменьшение прозрачности в режиме пропускания, основным принципиальным отличием рабочих характеристик структур с ЖК, стабилизированным полимером, является линейная зависимость порогового напряжения и времен выключения от толщины слоя. Для чистого ЖК пороговое напряжение и время выключения от толщины слоя не зависят. Единственно, что удается принципиально улучшить, это времена естественной релаксации, поскольку полимерная сетка резко увеличивает упругость композита по сравнению с чистым ЖК.

Если же рассматривать работу стабилизированные полимером ЖК в режиме рассеяния, то кроме поляризационной независимости, свойственной и для ДПЖК, при оптимальном подборе компонентов смеси они могут обладать и некоторыми преимуществами перед последними. Главным преимуществом является более высокий контраст за счет более высокой прозрачности в режиме пропускания при одинаковой эффективности рассеяния. Следующим – более низкие рабочие напряжения. Недостатками же являются меньшая механическая прочность и потребность в твердых подложках.

Самым существенным недостатком всех ЖК-устройств, работающих на эффекте рассеяния, является на порядки более низкий контраст, чем имеют устройства на эффекте двулучепреломления в поляризованном свете. Этот недостаток носит принципиальный характер, но улучшить контрастное отношение до приемлемых для практического использования 2 – 2,5 порядков все же можно. Достигается это путем комбинации эффектов рассеяния и поглощения, увеличения эффективной толщины слоя, в том числе за счет работы на отражение, увеличения пропускания за счет подбора полимера с нужным показателем преломления, увеличения рассеяния в выключенном состоянии за счет оптимизации формы и размера капель (доменов) ЖК и ориентации ЖК в этих доменах. С учетом поляризационной независимости и механической прочности такие пленки представляют научный интерес для создания гибких дисплеев и ограничителей излучения.

#### **4.4 Роль катионного сурфактанта в жидкокристаллическом управляющем устройстве**

Композитные пленки диспергированных полимером жидких кристаллов (ДПЖК) представляют собой новый класс оптических материалов. Обычно они состоят из капель жидких кристаллов (ЖК) микронного размера, капсулированных в оптически прозрачной полимерной матрице [8, 139, 281, 282]. Эти материалы вызвали наибольший интерес исследователей из-за их широкого применения, начиная от переключаемых окон и заканчивая ЖК-устройствами большой площади [8, 81, 112]. Изображения цветных телевизионных экранов и отображения информации в мониторах компьютеров формируются путем введения поверхностно-активных веществ (ПАВ) в композитный материал. Сурфактанты, внедряемые для этих целей в ДПЖК пленках, обеспечивают более высокую контрастность, чем изотропные красители. Ориентация удлиненной (палочкообразной) молекулы ЖК определяется конфигурацией нематического директора внутри капли. Таким образом, поглощение ПАВ регулируется путем согласования нематического директора с внешним электрическим полем. В отсутствие внешнего поля (электрического, механического, магнитного, оптического) жидкокристаллическая среда, и, следовательно, молекулы сурфактанта хаотично распределяются внутри полимерной матрицы. Однако под действием внешних сил направления ориентации молекул капель, а также молекулы сурфактанта, растворенные в капле, ориентируются перпендикулярно поверхности пленки или границам раздела.

Многочисленными исследовательскими группами [90, 139, 282, 291] теоретически и экспериментально исследованы строения и свойства ДПЖК пленок, легированных ПАВ, в исходном и ориентированном конфигурациях директора. Однако проблема изучения морфологии капель ЖК, легированных малыми концентрациями ПАВ, и их электрооптических характеристик так и остались открытым.

В данном разделе обсуждаются некоторые интересные результаты, полученные на основе электрооптических исследований процесса переориентации молекул внутри капель нематика в зависимости от различной концентрации сурфактанта. Подробно исследована роль концентрации ПАВ в морфологическом поведении ЖК-капель, термооптических характеристиках и ЖК-ячейках.

Рассматривая изолированную частично сферическую каплю НЖК, состоящую из небольшого количества сурфактанта (СТАВ) в качестве «гостя» в нематике («хозяин»), и предполагая, что капля ЖК ведет себя как изотропная жидкокристаллическая среда, эффективное электрическое поле ( $E_{eff}$ ), приложенное к ячейке, можно вычислить с помощью уравнений вида [81]

$$E_{eff} = E_a \cdot \frac{3\sigma_{pol}}{2\sigma_{pol} + \sigma_{LC}} \quad (4.4.1)$$

$$E_{eff} = E_a \cdot \frac{3\varepsilon_{pol}}{2\varepsilon_{pol} + \varepsilon_{LC}} \quad (4.4.2)$$

где  $E_a$  - приложенное электрическое поле;  $\varepsilon_{pol}$  и  $\varepsilon_{LC}$  - диэлектрические постоянные; а  $\sigma_{pol}$  и  $\sigma_{LC}$  - электрические проводимости полимерной матрицы и ЖК, соответственно. Уравнения (4.4.1) справедливо при очень низких частотах ( $\omega \rightarrow 0$ ), где преобладают параметры проводимости, тогда как уравнения (4.4.2) имеет значение при более высоких частотах ( $\omega \rightarrow \infty$ ). Следовательно, небольшое количество подвижных ионов вызывает значительную деполяризацию в композитных пленках. Пороговое значение поля  $E'_{eff}$  для биполярных капель, расширенных их случайной ориентацией, может быть задано выражением [350 10];

$$E'_{eff} = \frac{1}{R} \cdot \left[ \frac{K(l^2 - 1)}{\varepsilon_0 \Delta\varepsilon} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.4.3)$$

где  $R$  - радиус капли,  $l$  - ее анизотропия (т.е. отношения большого радиуса капли к малому),  $K$  - эффективная упругая постоянная,  $d$  - толщина пленки и  $\Delta\varepsilon$  - диэлектрическая анизотропия ЖК. Применяя уравнение (4.4.3) на

уравнениях (4.4.1 и 4.4.2) пороговое напряжение  $U_{th}$  для биполярной капли было рассчитано с использованием уравнения;

$$V_{th} = \frac{d}{c \cdot R} \cdot \left[ \frac{K(l^2 - 1)}{\varepsilon_0 \Delta \varepsilon} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.4.4)$$

Отношение  $l/c$  связан с эффективностью поля, проходящего через капли, из-за несоответствия диэлектрика или проводимости между жидкокристаллическими каплями и окружающей полимерной матрицей [81 9]. Знаменатель « $c$ » задается формулой

$$c = \frac{3\sigma_{pol}}{(\sigma_{LC} + 2\sigma_{pol})} \quad (4.4.5)$$

Выделив зависящие от температуры элементы, уравнение (4.4.3) можно записать в виде [10]

$$E_{th} = V_{th} \alpha \left( \frac{K}{\Delta \varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.4.6)$$

Как  $K$ , так и  $\Delta \varepsilon$  являются функцией параметра порядка ЖК, и они уменьшаются с повышением температуры, и, таким образом,  $U_{th}$  также ведет себя так, как предсказывает теория [81 9].

В качестве базовых материалов для подготовки исследуемых образцов были использованы нематический жидкий кристалл (НЖК) типа 4-*n*-пентил-4'-цианобифенила (5CB) (Merck, Великобритания), поливинилбутираль (ПВБ), (НОРЛЕНД, Нью-Джерси) и цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ) в качестве ПАВ. Жидкий кристалл из серии алкил-цианобифениля – 5CB находится в нематической фазе в диапазоне температур от 300,2 К до 315,5 К. Композитный смесь был получен путем предварительного растворения СТАВ-а (0,1%, 0,2% и 0,4%) в соотношении по массе к НЖК, а затем диспергирован в полимерной матрице. Концентрации НЖК 5CB и полимер ПВБ были взяты в равном соотношении (1:1) по массе. Далее полученный гетерогенный смесь помещали между двумя прозрачными стеклянными

подложками, покрытыми с одной стороны оксидом индия и олова (ИТО). Зазор между ячейками контролировали с помощью прокладки из тефлона, толщиной 10 мкм. Ячейку со смесью герметично запечатывали оптическим клеем и подвергали воздействию ультрафиолетового излучения (интенсивность  $\sim 2$  Вт/см<sup>2</sup>) с помощью кварцево-ртутной лампы типа ПРК-7 в течение одного часа. Затем, ячейку помещали в нагревательную камеру, соединенную с программируемым регулятором температуры (модели TP94 и THMS 600), и охлаждали до комнатной температуры со скоростью 0,1 К/мин. В результате наблюдалась равномерная распределения и дисперсия жидкокристаллических капель под скрещенными поляризаторами при 10-кратном увеличении с помощью поляризационного микроскопа ПОЛАР (модель ВХ-51Р). Выходные характеристики были получены с помощью фотоэлектронного умножителя (модель RCA 931-А). Полученные данные были разработаны на компьютере, подключенном к цифровому запоминающему устройству.

**Морфология капель:** Влияние концентрации ПАВ СТАВ (0,1%, 0,2% и 0,4%) на морфологию ЖК-капель при отсутствии внешнего поля показано на рис. 4.4.1. Видно, что капли ЖК, равномерно распределенные в пленке ПВБ, образуют сфероидальную биполярную конфигурацию в непрерывной матричной фазе. Оказалось, что в зависимости от концентрации сурфактанта, конфигурации биполярных капель остаются стабильными. Наблюдения под поляризационным микроскопом выявили наличие сферического биполярного жидкокристаллических капель даже при введении относительно небольшой концентрации ПАВ.

Структура капли в основном зависит от упругих свойств ЖК и полимера. Она характеризуется пространственной зависимостью директора (преимущественная ориентация молекул внутри капли нематика), а также ориентационного параметра порядка. Конфигурация директора капель нематика существенно зависит от типа молекулярного сцепления на границе раздела. Данное обстоятельство позволяет предположить, что существует разница в энергии сцепления на поверхности капель с более низкой и более

высокой концентрацией ПАВ [132]. Биполярная жидкокристаллическая капля может иметь видимую поперечную текстуру, когда ее оптическая ось симметрично ориентирован параллельно распространению света (т.е. перпендикулярно скрещенным поляризаторам).

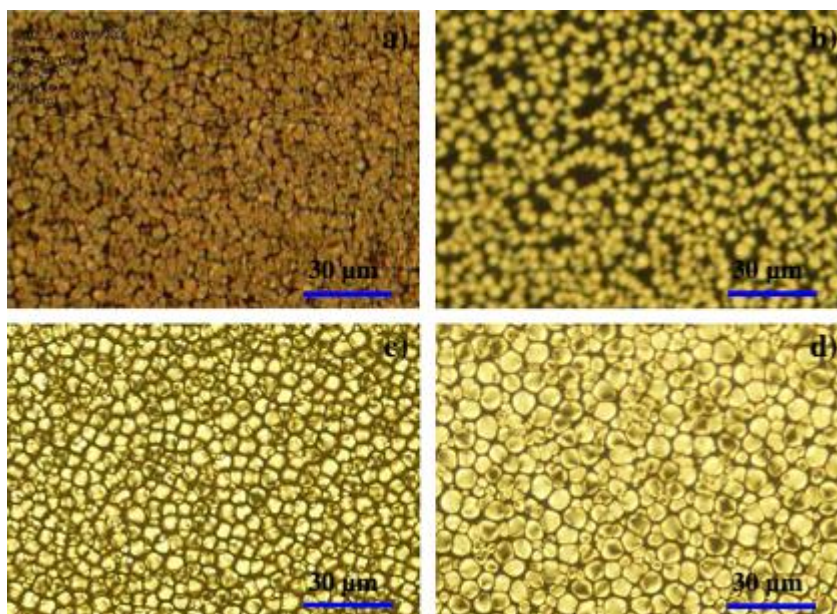


Рис. 4.4.1 Микрофотографии капли НЖК 5СВ в составе полимерной матрицы ПВБ при отсутствии поля с содержанием ПАВ СТАВ 0% (a); 0,1% (b); 0,2% (c) и 0,4% (d)

Как показано на рис. 4.4.2, видимая оптическая текстура биполярных капель была изменена, и на ЖК-каплях при приложении электрического поле 30 В отчетливо видны структуры типа мальтийского креста, при комнатной температуре.

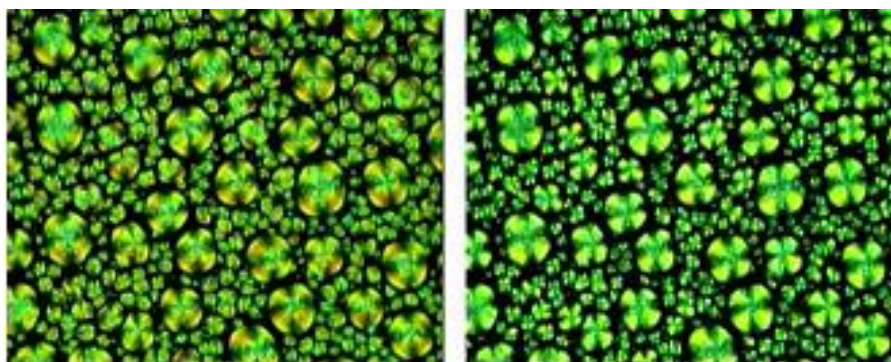


Рис. 4.4.2 Оптические текстуры ДПЖК пленок под действием электрического поля 10 В (*слева*) и 30 В (*справа*) при комнатной температуре

Кроме того, размер капель относительно меньше, и они более однородны при более низкой концентрации сурфактанта ( $\leq 0,25\%$ ), чем при более высокой концентрации ПАВ СТАВ. В наших экспериментах средние максимальные диаметры капель ЖК ячеек составляли 4,20; 4,50; 6,83; 9,90 и 19,60 мкм для значений 0,0625; 0,125; 0,25; 0,5 и 1,0% ДПЖК соответственно. Более низкая скорость УФ-отверждения приводит к более медленному замораживанию ДПЖК после того, как происходит фазовое разделение, что дает ЖК больше времени для образования более крупных капель. Разумно утверждать, что степень полимеризации, при которой образуются первые капли, является важным фактором, определяющим рост капель и конечную морфологию пленки. Кроме того, с увеличением концентрации сурфактанта смесь ДПЖК перемещается ближе к границе раздела фаз, что приводит к менее развитой полимерной матрице, когда происходит разделение фаз, и к увеличению времени выдержки для образования крупных капель [139]. Также мы заметили, что с увеличением концентрации сурфактанта (с 0,1% до 0,4%) поглощение в 0,4% образце ДПЖК выше, чем в 0,2% и 0,1% образцах соответственно. Мы считаем, что более высокое поглощение при 0,4%-ной концентрации приводит к снижению пропускания гостевого компонента. Для 0,1%-ного легированного образца обладает лучшими коэффициентами светопропускания, чем образцы с более высокой концентрацией СТАВ. Оптическая структура показывает, что биполярная конфигурация является доминирующей по сравнению с другими конфигурациями (радиальной, аксиальной).

При относительно низком напряжении ( $\sim <10$  В) обнаружили, что ориентация капель не сильно меняется, однако при более высоком напряжении ( $\sim >30$  В) формирования структуры типа мальтийского креста (рис. 4.4.3) появлялись только при 0,1% -ной концентрации ПАВ. Аналогичное поведение

капель наблюдалось также для образцов с 0,2% и 0,4% содержанием, но при относительно более высоком напряжении.

Увеличение приложенного напряжения с увеличением концентрации СТАВ может быть связано с частичным увеличением вязкости композита, изменением морфологии, увеличением проводимости жидкокристаллической капли и жестким сцеплением со стенками полимера. Необычное поведение  $U_{th}$  в зависимости от температуры (т.е. спонтанный рост величины  $U_{th}$  с повышением температуры) мы попытались объяснить экспериментальным фактом на основе среднего распределения ЖК-капель по размерам в матрице и уменьшения эффективного напряжения на ЖК-каплях в диэлектрической пленке при воздействии переменного электрического поля.

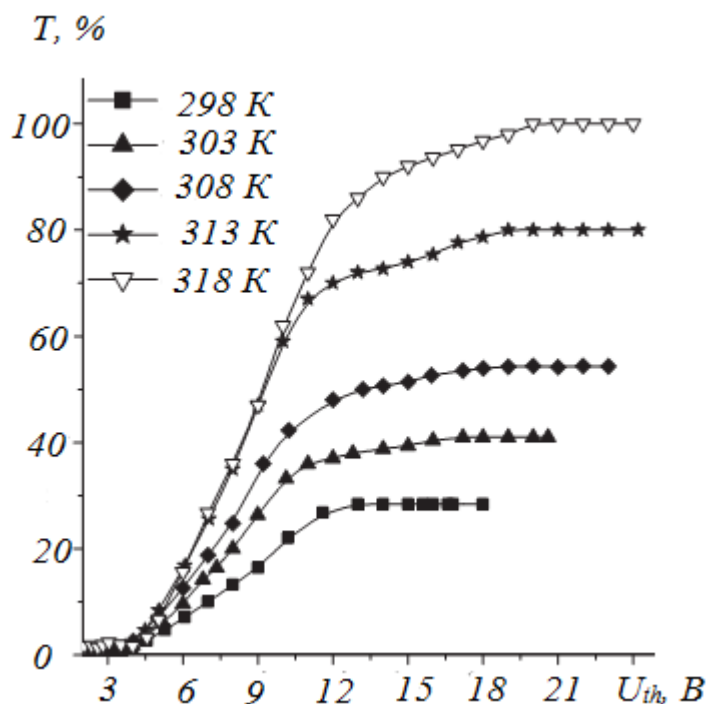


Рис. 4.4.3 Изменения коэффициента светопропускания ДПЖК пленок от приложенного напряжения ( $f = 50$  Гц) при различных температурах

Полагаем, что внешнее поле может и не влиять непосредственно на ЖК-капли, хотя она приводит к образованию дополнительных зарядов, накапливающихся на границе раздела полимер-жидкий кристалл в других линиях дисклинации.

Из уравнений (4.4.1–4.4.3) видно, что значение  $U_{th}$  обратно пропорционально эффективному полю  $E_{eff}$ . В пленках ДПЖК ионные движения могут создавать поле деполяризации при приложении электрического поля. Она противодействует приложенному полю и уменьшает эффективного поля  $E_{eff}$ . Конкуренция между полем деполяризации и приложенным полем при более высоком напряжении, в свою очередь, может уменьшить общее эффективное поле на ЖК-капле, что способствует повышению  $U_{th}$ . Из рис. 4.4.3 также видно, что с повышением температуры коэффициент светопропускания ( $T$ ) увеличивается и слегка смещается в сторону более высокого приложенного напряжения. В первую очередь, это может быть связано с уменьшением параметра порядка при повышении температуры. Другая возможная причина может быть связана со снижением энергии сцепления ЖК с полимерной сеткой, что приводит к образованию большого количества мелких жидкокристаллических капель, ориентированные при более высокой температуре, тем самым обеспечивая более высокую коэффициента светопропускаемости.

Исследование влияние концентрации сурфактанта на морфологию капель и их оптические характеристики в зависимости от приложенного напряжения и температуры позволяет выдвинуть следующие выводы. Установлено, что электрическое поле сильно влияет на ориентацию ЖК-капель, и формирование структуры мальтийского креста наблюдаются при гораздо более высоком поле. Показано, что образцы ДПЖК с эффектом «гость-хозяин» при концентрациях ПАВ СТАВ до  $\sim 0,1\%$  демонстрируют более высокую коэффициента светопропускаемости ( $\sim 50\%$ ) и более быструю реакцию переключения. Величины оптического пропускания ( $T$ , %) и порогового поля ( $U_{th}$ ) увеличиваются с повышением температуры из-за увеличения проводимости композитных пленок и, следовательно, уменьшения эффективного электрического поля на каплях жидких кристаллов, легированных сурфактантом.

#### 4.5 Механизмы пороговой переориентации молекул в планарно ориентированных нематических жидких кристаллах

Поведения анизотропных физических систем во внешних полях (электрических, магнитных, тепловых, механических, концентрационных, ...) имеет пороговый характер. Когда реакция системы на внешнее воздействие происходит при значениях внешних полей, превышающих некоторую предельную величину, мы имеем дело с пороговыми эффектами. Для некоторых твердых веществ, они могут достигать значительных величин, и их энергия становится сравнимой с энергией внешних полей. Совершенно иная картина наблюдается в жидких кристаллах (ЖК). Здесь наиболее интересные эффекты связаны с изменением ориентации молекул, составляющих систему, а это требует меньших затрат энергии. Изучение пороговых эффектов в ЖК вызывает большой интерес для исследователей физики конденсированного состояния [73, 136], поскольку эти мезофазные анизотропные жидкости относятся к мягким материям, существующим при комнатных температурах и обычных атмосферных давлениях, легко визуализируются. Пороговые эффекты широко используются в качестве одного из многих методов исследования вещества [12]. Значительный интерес к физике процессов в ЖК ячейках во внешних полях, а также к эффектам, связанным с пороговыми явлениями в нематических жидких кристаллах (НЖК), связан, несомненно, с использованием этих ячеек в электрооптических устройствах и системах отображения информации [110, 129]. Поэтому в настоящем параграфе исследовались механизмы пороговой переориентации единичного вектора – директора  $n$ , характеризующего усредненное направление в мезофазе длинных осей молекул НЖК, которые приводит к возникновению пространственно-периодические структуры в тонких пленках.

Возможность формирования периодических структур в планарной ячейке НЖК исследовалась ранее в работе [326], однако авторам не учитывалось влияние внутренних параметров нематика на ориентационные эффекты. В [351] было показано, что в планарно-ориентированной нематической ячейке

пространственно-периодическая структура поля директора может формировать даже в отсутствие поляризации. Основными характеристиками в этом случае служили упругие константы Франка  $K_{11}$  и  $K_{22}$ , а появление структур зависело от их соотношения. Если выражение  $\frac{K_{22}}{K_{11}} < r_0$ , где  $r_0$  – пороговое значение этих коэффициентов, то имеет место переход Фредерикса, с образованием пространственно-периодических структур, а при выполнении условия  $\frac{K_{22}}{K_{11}} > r_0$ , наблюдается локальный переход Фредерикса. Для плоскопараллельного ячейку НЖК, ограниченную плоскостями  $z = -\frac{L}{2}$  и  $z = +\frac{L}{2}$  с исходной планарной ориентацией директора вдоль оси  $ox$ , установленной в однородное электрическое поле с напряженностью  $E=(0, 0, E)$ , свободная энергия состоит из совокупности следующих компонентов [12, 326]:

$$F = F_{el} + F_E + F_d + F_S \quad (4.5.1)$$

где  $F_{el}$  – упругая энергия Франка, равная

$$F_{el} = \frac{1}{2} \int_V \left\{ K_1 (\operatorname{div}(n))^2 + K_2 (n \cdot \operatorname{rot}(n))^2 + K_3 [n \cdot \operatorname{rot}(n)]^2 \right\} dV,$$

$F_E$  и  $F_d$  – соответственно анизотропный и флексоэлектрический вклады в энергию взаимодействия НЖК с электрическим полем, равные

$$F_E = -\frac{\varepsilon_a}{8\pi} \int_V (n \cdot E)^2 dV,$$

$$F_d = -\int_V \left\{ e_1 (n \cdot E) \operatorname{div}(n) + e_3 ([\operatorname{rot}(n) \cdot n] E) \right\} dV,$$

$F_S$  – поверхностная свободная энергия НЖК, равная

$$F_S = -\frac{W_\varphi}{2} \int_{S_{1,2}} \cos^2 \varphi \cdot dS - \frac{W_\theta}{2} \int_{S_{1,2}} \cos^2 \theta \cdot dS$$

В анизотропном вкладе  $F_E$  величина  $\varepsilon_a = \varepsilon_{||} - \varepsilon_{\perp} > 0$  – означает анизотропию статической диэлектрической проницаемости, а в флексоэлектрическом вкладе  $F_d$  символами  $e_1$  и  $e_3$  – обозначены флексоэлектрические коэффициенты [351]. На последней компоненте выражения (1) величины  $W_\varphi$  и  $W_\theta$  – соответственно означают полярную и азимутальную энергию сцепления директора с поверхностью ячейки, а символы  $\theta$  и  $\varphi$  – углы отклонения директора, соответственно в плоскостях  $xz$  и  $xy$ .

В выражении (4.5.1) поверхностная свободная энергия ( $F_S$ ) согласно общепринятым правилам, записана в виде потенциала Рапини [293]. В нем энергия взаимодействия НЖК с поверхностью пропорциональна квадрату косинуса угла между директором и его легкой осью на поверхности ячейки. Поскольку при планарной геометрии пороговая переориентация директора приводит к возникновению пространственно-периодической структуры вдоль оси  $y$  [351], то распределение директора возьмем в следующем виде:

$$n = i \cdot \cos\theta(y, z) \cdot \cos\varphi(y, z) + j \cdot \cos\theta(y, z) \cdot \sin\varphi(y, z) + k \cdot \sin\theta(y, z) \quad (4.5.2)$$

где  $i, j, k$  – орты соответствующих осей декартовой системы координат.

В случае малых деформаций в распределении директора ( $|\varphi|, |\theta| \ll 1$ ), минимизация свободной энергии (4.5.1) по углам  $\varphi$  и  $\theta$  дает следующие стационарные уравнения:

$$\begin{cases} r \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \xi E^2 \theta + (1-r) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial z} + eE \frac{\partial \varphi}{\partial y} = 0 \\ \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + r \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + \xi E^2 \theta + (1-r) \frac{\partial^2 \theta}{\partial y \partial z} - eE \frac{\partial \theta}{\partial y} = 0 \end{cases} \quad (4.5.3)$$

со следующими граничными условиями:

$$\begin{cases} \left[ \left( \frac{W_\theta}{K_1} \pm e_0 E \right) \theta \pm \left( \frac{\partial \theta}{\partial z} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) \right]_{z=\pm \frac{L}{2}} = 0 \\ \left[ \frac{W_\varphi}{K_1} \varphi \pm r \left( \frac{\partial \varphi}{\partial z} - \frac{\partial \theta}{\partial y} \right) \right]_{z=\pm \frac{L}{2}} = 0 \end{cases} \quad (4.5.4)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$\varepsilon_0 = \frac{\varepsilon_a}{4\pi K_{11}}, \quad r = \frac{K_{22}}{K_{11}}, \quad e = \frac{e_1 - e_3}{K_{11}}, \quad e_0 = \frac{e_1 + e_3}{K_{11}}$$

Симметрия системы уравнений (4.5.3) позволяет искать решения в следующем виде:

$$\theta(y, z) = \cos(qy)\theta_1(z), \quad \varphi(y, z) = \sin(qy)\varphi_1(z) \quad (4.5.5)$$

где функции  $\theta_1(z)$ ,  $\varphi_1(z)$  удовлетворяют уравнениям:

$$\begin{pmatrix} \frac{d^2}{dz^2} - rq^2 + \varepsilon_0 E^2; & (1-r)q \frac{d}{dz} + eEq \\ eEq - (1-r)q \frac{d}{dz}; & r \frac{d^2}{dz^2} - q^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \theta_1(z) \\ \varphi_1(z) \end{pmatrix} = 0 \quad (4.5.6)$$

В системе уравнений (4.5.6) функции  $\theta_1(z)$ ,  $\varphi_1(z)$  представим в виде

$$\begin{pmatrix} \theta_1(z) \\ \varphi_1(z) \end{pmatrix} = \exp(\lambda z) \cdot \begin{pmatrix} \theta_{10} \\ \varphi_{10} \end{pmatrix} \quad (4.5.7)$$

тогда выражения (4.5.6) запишется в виде однородной системы двух алгебраических уравнений для определения неизвестных коэффициентов  $\theta_{10}$  и  $\varphi_{10}$ . Условие совместности системы (4.5.6) позволяет выписать дисперсионное соотношение для определения значений  $\lambda$ :

$$(\lambda^2 - q^2)^2 + \varepsilon_0 E^2 (\lambda^2 - q^2) - \frac{1}{r} \left[ \varepsilon_0 E^2 q^2 (1-r) + (eEq)^2 \right] = 0 \quad (4.5.8)$$

Решение полученного уравнения (4.5.8) дает  $\lambda = \pm ip_1, \pm ip_2$ , где  $p_1$  и  $p_2$  сами являются действительными

$$p_1 = \left\{ \frac{1}{2} \left[ \varepsilon_0 E^2 + \left( (\varepsilon_0 E^2)^2 + 4q^2 \varepsilon_0 E^2 \frac{1-r+1/\nu}{r} \right)^{\frac{1}{2}} \right] - q^2 \right\}^{\frac{1}{2}},$$

$$p_2 = \left\{ q^2 - \frac{1}{2} \left[ \varepsilon_0 E^2 - \left( (\varepsilon_0 E^2)^2 + 4q^2 \varepsilon_0 E^2 \frac{1-r+1/\nu}{r} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right\}^{\frac{1}{2}}$$

где  $\nu = \frac{\varepsilon_0}{e^2}$ . При исследовании явлений переориентации в НЖК при отсутствии флексоэлектрического эффекта, максимальное значение  $r_0$  составило  $r_0=0,5$ , что хорошо согласуется с результатами работ [293]. Наличие флексоэлектрического эффекта увеличивает эту величину. Это можно объяснить следующим образом: величина  $r$  описывает отношение упругости продольного изгиба и упругости кручения ( $r = \frac{K_{22}}{K_{11}}$ ). На применении этих выражениях выявили, что наличие флексоэлектричества изменяет величину порогового поля  $E_c$ , при котором происходит образование периодических структур в слое нематика. Чем больше значение флексоэлектричества для ЖК, тем меньше величина  $E_c$ . Следовательно, флексоэффект способствует образованию периодических деформаций в нематиках, что отражается в понижении величины прикладываемого электрического поля. Таким образом, флексоэлектрический эффект способствует возникновению дополнительных деформаций продольного изгиба, т.е. уменьшается величина упругости продольного изгиба  $K_{11}$  и величина  $r$  возрастает. Соответственно, максимальная величина безпорогового поля, при котором происходит образование периодической структуры для случая абсолютно жесткого азимутального сцепления вдвое больше, чем для случая абсолютно жесткого полярного сцепления.

#### **4.6 Влияние концентрации ПАВ на изменения плоскости поляризации света при прохождении через ЖК-среду**

Хотя за последние полувека достигнуты ощутимые успехи в исследовании структуры и свойства жидких кристаллов, относящиеся к оптической электронике, голографии и информационной безопасности [64, 352], некоторые вопросы в этом аспекте все еще остаются до конца не решенными. К таким проблемам можно отнести взаимосвязи ориентационного порядка в нематиках в присутствии катионных поверхностно активных веществ (ПАВ). В сущности, данная задача довольно

многогранна и ее решения во многом определяется разновидностью введенных в объем нематика микрочастицы в качестве примеси, их природой, а также ряда внешних дестабилизирующих факторов [353]. В нематиках наблюдается явления анизотропии двулучепреломления, которая контролируется внешними полями (электрическим, магнитным, световым, звуковым или механическим). Такой эффект позволяет моделировать светового излучения оптического диапазона по важным физическим параметрам, как фазе, амплитуде и поляризации. При исследовании нематических жидких кристаллах (НЖК) в отсутствие внешних сил, за счет анизотропии показателя преломления ( $\Delta n$ ) можно изменять ориентацию плоскости поляризации светового излучения, проходящего через ячейку. Соответственно, они могут применяться в качестве сред для пассивных оптических фазовращателей и служить как альтернативный вариант для водных растворов на основе красителей [354, 355].

Существует аналогичный способ разработки ЖК элементов, предназначенные для поляризации светового излучения под действием электрического поля (активный режим), либо при их отсутствии (пассивный режим). Для этого с целью улучшения яркости, контраста и быстродействия, применяются специальные ориентирующие поверхности с заранее выбранной морфологии [356], а объем ячейки ЖК заполняется поверхностно-активными веществами (ПАВ). При введении ПАВ в ЖК среде, анизотропия показателя преломления ( $\Delta n$ ) сильно меняется. Следовательно, последний аргумент влияет на величину изменения плоскости поляризации между падающим и прямо прошедшим через ЖК ячейку лучами

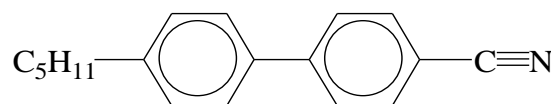
$$\Delta\varphi = \frac{2\pi d}{\lambda} \cdot \Delta n = \frac{2\pi d}{\lambda} \cdot (n_e - n_o) \quad (4.6.1)$$

где  $d$  – толщина ЖК слоя;  $n_o$  – показатель преломления для обыкновенного луча;  $n_e$  – показатель преломления для необыкновенного луча. В уравнении (4.6.1) величина  $n_o$  является постоянной величиной для исследуемого ЖК-материала, а  $n_e$  строго зависит от степени ориентации директора

(преимущественная направления ориентации молекул вдоль главной оптической оси) ЖК. Изменения плоскости поляризации  $\Delta\phi$  в уравнении (4.6.1) отрицательно влияет на работу ЖК-устройств как в пассивном, так и в активном режиме. Поэтому с целью снижения нежелательных потерь интенсивности моделируемого светового пучка, необходимо решать задачу согласования ЖК элементов с оптической схемой устройства по положению плоскости поляризации. Данная работа посвящена решению именно такого рода проблему.

Для решения указанной задачи нами исследовались влияния концентрации поверхностно-активных сред (ПАВ) в виде наночастиц из катионного сурфактанта – цетилтриметиламмоний бромида (СТАВ) на величину изменения плоскости поляризации света в нематическом жидком кристалле (НЖК) 4-пентил-4'-цианобифениле (5CB). Это позволяет согласовывать по степени ориентации плоскости поляризации жидкокристаллическую ячейку и поляризатор не только за счет толщины слоя, но и за счет концентрации СТАВ.

Для приготовления диспергированных полимером жидкокристаллических (ДПЖК) пленок использовался нематический жидкий кристалл (НЖК) 4-п-пентил-4'-цианобифенил (5CB) с температурой просветления  $T_c=34^\circ\text{C}$  и показателями преломления  $n_{\parallel}=1,717$ ,  $n_{\perp}=1,531$  ( $T=22^\circ\text{C}$ ,  $\lambda=0,633$  мкм).



имеющий температуры переходов Кр-( $22^\circ\text{C}$ )-Н-( $35^\circ\text{C}$ )-Из и  $\Delta\varepsilon > 0$ . В качестве матрицы применялись представитель термопластичных полимеров: поливиниловый спирт (ПВС), который после растворения в соответствующем растворителе и последующего высушивания не претерпевает химических превращений.

Данный полимер обладает высокой механической прочностью и газонепроницаемостью по отношению к водороду, кислороду, азоту, воздуху и другим газам, а также является прозрачным в видимой области спектра. Основным растворителем для ПВС является дистиллированная вода, при нагревании растворяется в алифатических гликолях, глицерине, диметилформамиде и другие. Температура стеклования ПВС  $T_{ст} = 85$  °С, при нагревании до 140 °С не разлагается, но при продолжительном нагревании до 160 °С наблюдается процесс дегидратации. Показатель преломления поливинилового спирта  $n_p$  находится в диапазоне 1,49 – 1,53 при  $T=22$  °С ( $\lambda=0,589$  мкм) [331]. Для молекул мезоморфных производных алкилцианобифенилов и (nCB) ПВС обеспечивает планарное сцепление [332]. ПВС задает планарную (тангенциальную) ориентацию молекулам ЖК 5CB. Для модификации граничных условий на поверхности полимерной матрицы от тангенциальных к гомеотропным были выбраны два гомеотропных сурфактанта [357]: цетилтриметиламмоний бромид (СТАБ)  $C_{19}H_{42}NBr$ , относящийся к катионному типу, и фосфатидилхолин (лецитин). Их концентрация относительно нематика варьировалась в диапазоне 0÷7% по весу.

Образцы ДПЖК пленок изготавливались методом эмульгирования НЖК в водном растворе полимера для композиции с поливиниловым спиртом [358]. Для снижения жесткости ПВС в композицию добавлялся глицерин. Полученные пленки имели толщину 25-85 мкм с достаточно равномерно распределенными в объеме и на поверхности полимерной матрицы каплями нематика варьируемого размера. Полученные ДПЖК пленки были предназначены для исследования с целью выявления природы светопропускания капель нематика при одноосной деформации.

Другая жидкокристаллическая ячейка была создана в конфигурации твист-нематика, состоящая из двух параллельно расположенных стеклянных пластин, с одной стороны которых были нанесены проводящие металлические покрытия на основе оксидов индия-олова (ITO). Последнее имели толщину

~200 мкм с тройным содержанием 74% (In), 18% (O<sub>2</sub>) и 8% (Sn) по весу [312, 313]. В тонких слоях покрытия ИТО становится прозрачным и бесцветным, поэтому в ИК области спектра действует, как металлическое стекло. Тонкие пленки ИТО осаждали на поверхности стеклянных подложек посредством физического осаждения из паровой фазы. Для подготовки и перемешивания ЖК смеси использовали магнитную мешалку со скоростью вращения 3500 об/мин. Толщина ЖК слоя регулировали тефлоновыми прокладками. Для определения вращения плоскости поляризации использовался He-Ne лазер с длиной волны  $\lambda=0,633$  нм при комнатной температуре. Первоначальное положение поляризатора и анализатора выбирали таким способом, чтобы при размещении двух противоположно расположенных стеклянных пластинок с толщиной ЖК ячейки 8 – 10 мкм выполнялся максимальное пропускание света [359]. Прошедший сигнал через ячейку регистрировались на фотоприемнике ФД-10-ГБ.

Для изготовления поляроидных пленок обычно используют термопластики, допированные дихроичными молекулярными красителями или микрокристаллами иглообразной формы. Поляроидные пленки отличаются простой и недорогой технологией производства, а их площадь ограничивается лишь возможностями оборудования. Большим недостатком таких пленок является невозможность их использования в случае мощных световых потоков, которые из-за сильного поглощения способны вызвать тепловое разрушение их одноосно упорядоченной структуры. Основные достоинства поляроидных пленок можно реализовать в композитных пленках, поляризующих оптическое излучение за счет анизотропии светорассеяния. Примером таких структур являются одноосно растянутые пленки ДПЖК. Впервые оптическая анизотропия в одноосно растянутых холестерических ДПЖК пленках была выполнена для селективного рассеяния света в работе [329].

Возможность использования анизотропии светорассеяния в одноосно деформированных нематических ДПЖК пленках за счет растяжения или

сдвига для изготовления поляризаторов была запатентована в [132]. Такой поляризатор представляет собой полимерную пленку с капсулированным в ней ансамблем вытянутых эллипсоидальных капель нематического жидкого кристалла (ЖК), длинные оси которых ориентированы преимущественно в направлении растяжения (рис. 4.6.1).

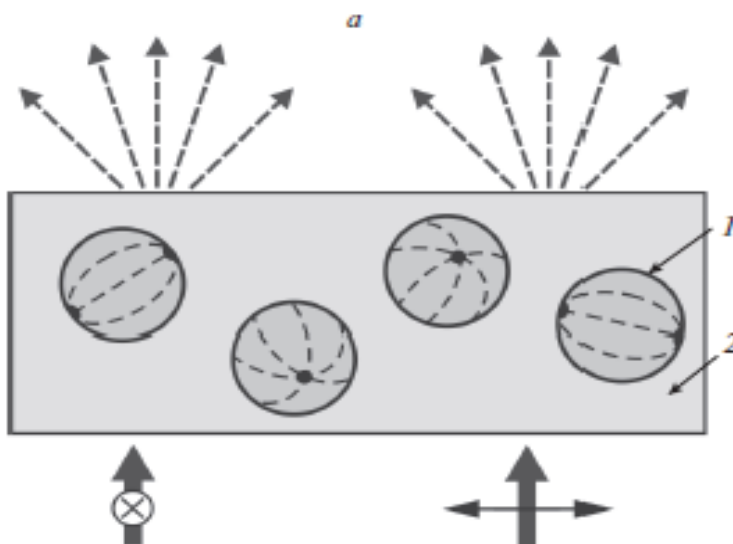


Рис. 4.6.1 Светопропускание линейно-поляризованного света через ДПЖК пленку с различной ориентацией нематических капель (1) в полимерной матрице (2) в случае хаотичной ориентации биполярных осей сфероидальных капель

Вследствие тангенциального сцепления нематика с полимером директор ЖК внутри каплей образует биполярную конфигурацию, при этом линии директора идут вдоль меридианов эллипсоида и собираются вместе в топологических дефектах (буджумах), совпадающих с полюсами эллипсоида [87] Состав композита выбирают таким образом, чтобы ортогональная компонента показателя преломления нематика ( $n_{\perp}$ ) была равна показателю преломления полимерной матрицы ( $n_p$ ), т.е. выполнялась условия равенства  $n_{\perp} = n_p$ , а величина двулучепреломления ЖК

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$$

была максимальной. Здесь значками  $\parallel$  и  $\perp$  отмечаются поляризация света параллельно и перпендикулярно директору соответственно. В этом случае

свет, поляризованный параллельно направлению растяжения пленки, интенсивно рассеивается вследствие большого градиента показателя преломления ( $n_{II}-n_p$ ) на границе раздела полимер-ЖК (рис. 4.6.2).

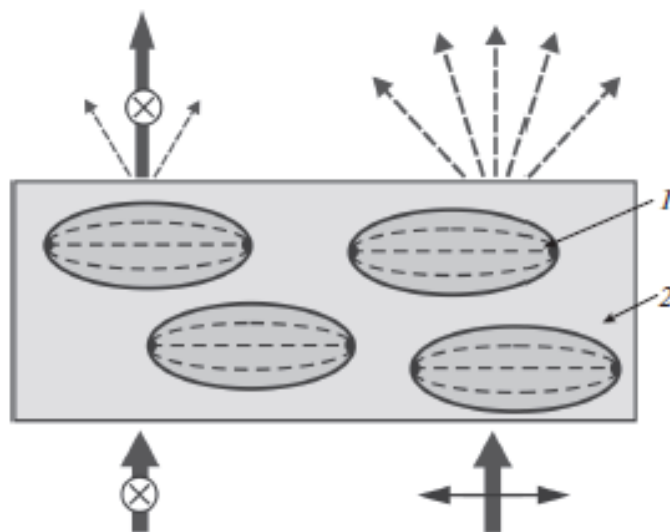


Рис. 4.6.2 Светопропускание линейно-поляризованного света в ансамбле одноосно вытянутых эллипсоидальных биполярных капель, ориентированных вдоль оси растяжения

Ортогонально поляризованная компонента света проходит, испытывая слабое рассеяние лишь вблизи бужумов. Впервые исследование анизотропии светопропускания для прямо проходящего излучения в зависимости от степени удлинения ДПЖК пленки были проведены в [247]. Из сопоставительного анализа рис. 4.6.1 и 4.6.2 видно, что излучение с поляризацией света, перпендикулярной направлению одноосного деформирования, рассеивается намного слабее излучения с поляризацией, параллельной направлению деформации. Соответственно, интенсивность рассеянного света, поляризованного перпендикулярно направлению деформации, резко уменьшается с ростом угла рассеяния. В таком случае наблюдаем реверсивное отношения интенсивностей поляризованных компонент рассеянного излучения при углах  $\theta_s=5,5^\circ$  в плоскости, перпендикулярной направлению деформирования, и,  $\theta_s=3,5^\circ$  в плоскости, параллельной направлению деформации. Именно эти факторы способствуют,

чтобы в состав смеси ПВС-НЖК 5СВ вводили ПАВ СТАВ в малых концентрациях.

Поверхностно-активное вещество (ПАВ) в виде ионного сурфактанта цетилтриметиламмоний бромида (СТАВ), растворяясь в смеси намотического жидкого кристалла (НЖК), диссоциирует на положительный поверхностно-активный ион СТА<sup>+</sup> и отрицательные ионы Br<sup>-</sup>. Ионы СТА<sup>+</sup> адсорбируются на подложках субстрата и определяют гомеотропное сцепление нематика [360-362]. Как упоминалось выше, формирование гомеотропной или скрученной конфигурации директора при жестком перпендикулярном сцеплении зависит от коэффициента сцепления  $\rho$ . Критическое значение  $\rho_c$ , соответствующее переходу между этими структурами, определяется отношением модуля упругости жидкого кристалла и составляет около единицы для полимерной матрицы ПВС.

Результаты наблюдений показали, что конфигурации исследуемых нами ячеек при введении ПАВ, состоит из совокупности двух составляющих: за счет концентрации ПАВ и изменения плоскости поляризации в боковых ограничивающих плоскостях. Последнее почти не вносит вклад на исследуемый нами эффект, поэтому их можно не учитывать. На рис. 4.6.3 иллюстрированы зависимости коэффициента светопропускания ЖК ячеек 5СВ с различными концентрациями ПАВ от угла поворота образцов по отношению к анализатору и поляризатору.

Экспериментальная установка для определения зависимости коэффициента светопропускания ЖК ячеек с разными концентрациями от взаимного расположения между анализатором и поляризатором собирали таким способом, чтобы максимальная пропускания наблюдалась между 0 и 180°, а минимальная пропускания наблюдали при 90 и 270°. Тогда можно выявить положение максимумов коэффициентов пропускания на основе закона Малюса. Эти сдвиги хорошо прослеживаются при анализе значений, приведенные в таблице 4.6.1.

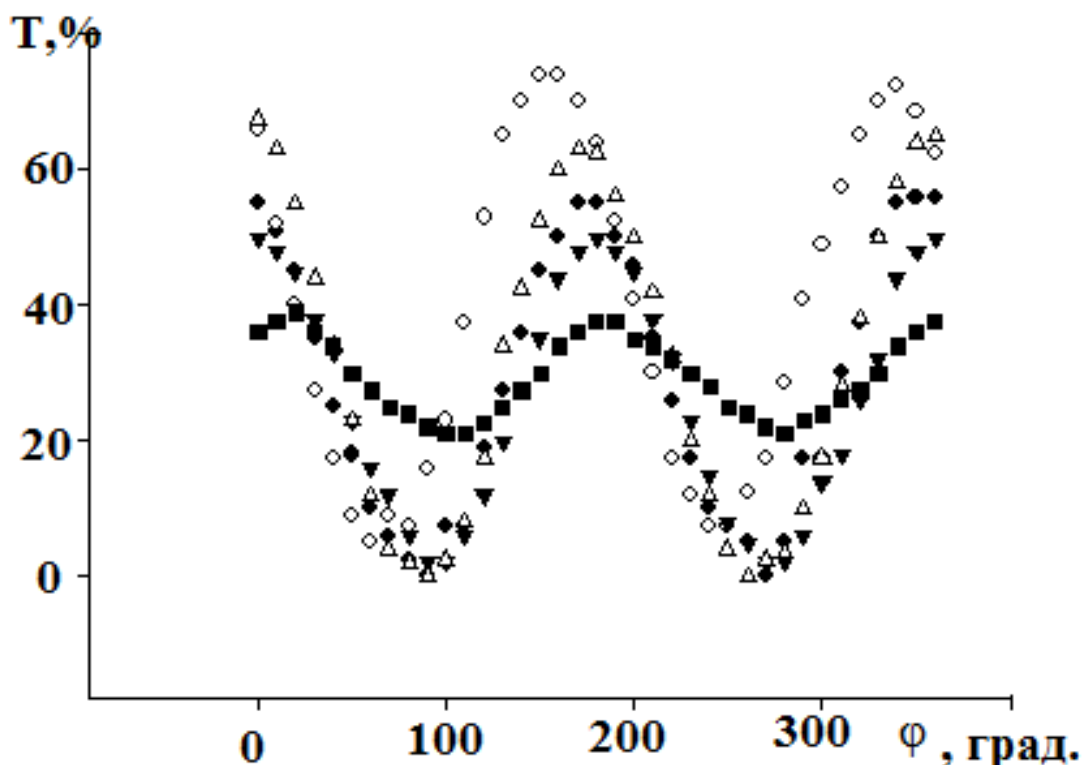


Рис. 4.6.3 Зависимость светопропускания НЖК 5СВ ячеек от угла вращения поляризатора (■) – исходный; (◆) – 0,05 вес. %; (◇) – 0,1 вес. %; (▼) – 0,3 вес. %; (△) – 0,5 вес. %

Как видно, с ростом концентрации ПАВ СТАВ наблюдается сдвиг всех максимумов, кроме образцов, содержащие 0,1% СТАВ, по отношению к максимуму коэффициента светопропускания для исходного НЖК 5СВ. Причем, среднее отклонение положения экстремумов по отношению к исходному НЖК 5СВ для концентрации 0,05 и 0,1 % отрицательно (соответственно на  $-0,5^\circ$  и  $-19,2^\circ$ ), а для концентраций 0,3% и 0,5% положительно (соответственно на  $7,3^\circ$  и  $15,5^\circ$ ). В [363] показано, что концентрация 0,1% соответствует концентрационному условию, при котором выполняется переход из нематического состояния к смектическому. В нашем же случае такой переход проявляется в изменении поляризационных свойств исследуемых пленок.

Таблица 4.6.1 Изменения плоскости поляризации в ЖК ячейки

Положение экстремума коэффициента пропускания	Концентрация СТАВ в составе НЖК 5 СВ, масс. %				
	0	0,05	0,1	0,3	0,5
90°	86,1	85,7	66,4	94,8	101,5
180°	173,8	174,3	155,0	181,9	186,6
270°	266,1	266,0	245,4	172,1	279,8
360°	255,5	353,4	338,1	361,8	375,5

Из рис. 4.6.3 мы можем определить отношение амплитуд интенсивности излучения, прошедшие через жидкокристаллические ячейки относительно оси  $ox$  и  $oy$ . Основным условием для определения амплитуды интенсивности излучения по оси  $ox$  коэффициент пропускания должен быть максимальным, а по оси  $oy$  - наоборот, минимальным. Тогда, используя сдвиг экстремумов  $\Delta\varphi$  и отношения  $I_{ox}/I_{oy}$  можно определить азимутальный угол  $\alpha$  и эллиптический угол  $\varepsilon$ , которые объясняют излучение при эллиптической поляризации [313];

$$\operatorname{tg}(2\alpha) = \frac{2\sqrt{\frac{I_{ox}}{I_{oy}}}}{1 - \left(\frac{I_{ox}}{I_{oy}}\right)} \cdot \cos(\Delta\varphi) \quad (4.6.2)$$

$$\sin(2\varepsilon) = \frac{2\sqrt{\frac{I_{ox}}{I_{oy}}}}{1 + \left(\frac{I_{ox}}{I_{oy}}\right)} \cdot \sin(\Delta\varphi) \quad (4.6.3)$$

Оказалось, что для исходного НЖК 5СВ и ячейки с концентрацией 0,05% СТАВ-а световые излучения, прошедшие через ячейки, можно воспринимать как поляризованным, так как отношение  $I_{ox}/I_{oy}$  больше 100; в ячейках, содержащие НЖК 5СВ и концентрации 0,1 и 0,3 вес. % СТАВ-а, световые излучения можно считать линейно поляризованным, ибо выполняется условия  $10 < I_{ox}/I_{oy} < 100$ ; а ячейка с содержанием 0,5 вес.% ПАВ-а служит средством для

получения эллиптической поляризации света. В последнем случае имеет место условия  $I_{ox}/I_{oy}$  меньше 100. Для интерпретации полученных результатов мы учитывали влияние ПАВ СТАВ-а на директора НЖК 5СВ. Для этого выбирали оси  $z$  так, чтобы выполнялась условия перпендикулярности к плоскости стеклянной подложки [364, 365]. В таком случае зависимость показателя преломления ( $n_e$ ) от угла смещения  $\theta$  экстремумов записывается выражением

$$n_e(\theta) = \frac{n_{\perp} n_{\parallel}}{\sqrt{n_{\perp}^2 (\cos \theta(z))^2 + n_{\parallel}^2 (\sin \theta(z))^2}} \quad (4.6.4)$$

Здесь при пассивном режиме (при отсутствии внешнего поля) ячейки  $n_e = n_{\parallel}$ , где  $\Delta n = n_{\parallel} - n_0$ , а при активном режиме (т.е. при присутствии внешнего электрического поля) -  $n_e = n_{\perp}$ , где  $\Delta n = n_{\perp} - n_0$ . Это означает, что под действием внешнего электрического поля наблюдается переориентация директора НЖК 5СВ и локальные флуктуации диполей в объеме капли жидкого кристалла относительно вводимых ПАВ СТАВ. Полученные результаты также можно объяснять с изменением анизотропии показателя преломления ( $n_e$ ) и находятся в хорошем согласии с результатами работ [366], где были исследованы аналогичные параметры по быстрдействию ЖК ячеек. Проанализировав экспериментальные данные по изменению состояния плоскости поляризации в ячейках из НЖК 5СВ и концентрацией ПАВ СТАВ, выдвигаются следующие выводы.

При концентрациях ПАВ СТАВ 0,3 и 0,5 вес. % можно изменять положение плоскости поляризации по отношению к исходному ячейку НЖК 5СВ соответственно на 7,3 и 15,5°. Аналогичные результаты можно получать при концентрациях 0,1 вес. % на величину 19,2°, а для 0,05 вес. % всего лишь на 0,5°, которое мы связываем с погрешностью измерительных аппаратур и незначительным флуктуациям оптических свойств концентрированных НЖК по отношению к исходным ячейкам.

Таким образом, изменения концентрации СТАВ способствует не переставать толщины ЖК ячеек и не прибегать к применению

дополнительных механизмов и устройств типа вращателей плоскости поляризации для согласования НЖК элементов с внешними оптическими схемами. Данный факт имеет ценный практический интерес для дисплейных технологий, так как можно интегрировать композит НЖК с добавкой ПАВ СТАВ, с улучшенными спектральными и динамическими характеристиками, установить в корпус устройства фиксации толщины. Исследуемые ЖК-композиты могут использоваться как пассивные вращатели плоскости поляризации, величина вращения которых перестраивается за счет изменения концентрации ПАВ СТАВ и толщины слоя ячейки. Для лазерной техники данная взаимосвязь выгодно в тех условиях, когда не имеется возможности изменять толщину слоя или же невозможно изменения положения поляризатора.

#### **Выводы к главе 4**

1. Разработана оптико-механическая модель, позволяющая описать коэффициент когерентного (направленного) пропускания ДПЖК пленки и степень поляризации света, прошедшего напрямую для изучения ансамбля полидисперсных жидкокристаллических капель, имеющих форму сфероидов (или сфер), с хаотической ориентацией оптических осей до растяжения пленки, а также ансамбль ориентированных вытянутых эллипсоидальных капель при одноосном механическом растяжении.
2. Предложенная модель описывает оптический отклик ДПЖК пленки при ее растяжении в зависимости от размеров, параметров анизотропии ЖК капель, их концентрации, внутренней структуры, полидисперсности и ориентации оптических осей. Она позволяет определять параметры пленки для достижения предельных значений степени поляризации прямопрошедшего света и коэффициента когерентного пропускания пленки в зависимости от длины волны падающего света.
3. На основе поляризационных микроскопических измерений установлено, что значению коэффициента удлинения соответствуют вытянутые вдоль направления растяжения капли в форме эллипсоидов

вращения относительно оси растяжения с бездефектной однородно ориентированной структурой локального директора. Физическим механизмом образования бездефектных монокристаллических структур капель при растяжении и наличии сурфактанта является формирование неоднородного поверхностного сцепления молекул жидкого кристалла на границе капля–полимер, изменяющееся в меридианном направлении от тангенциального на экваторе к гомеотропному на полюсах.

4. Показано, что наилучшее соответствие результатов теории и эксперимента имеет место при значении показателя преломления полимерной матрицы  $n_p = 1.51$ . Наибольшее различие имеет место для коэффициента когерентного пропускания  $T_{//}$ , которая не превышает 12.2%. Этим объясняется то, что измеренное значение коэффициента когерентного пропускания пленки при освещении неполяризованным светом,  $T_c^{np} = 0.35$ , не достигает предельного значения, равного 0.5.

5. Установлено, что основными параметрами, определяющими предельные значения степени поляризации света и коэффициента пропускания ДПЖК пленки при ее растяжении, являются: показатель преломления  $n_p$  полимерной матрицы, который должен быть равен обыкновенному показателю преломления  $n_{\perp}$  жидкого кристалла (или необыкновенному  $n_{//}$ ), а также поперечный размер ЖК капель.

6. Показано, что модификация поверхностного сцепления на межфазной границе полимер-жидкий кристалл при растяжении приводит к значительному увеличению коэффициента когерентного пропускания и поляризующей способности пленки. Полученные результаты могут быть использованы для создания поляроидных пленок, на основе ДПЖК с ионно-сурфактантной модификацией межфазного поверхностного сцепления. Такие пленки работают в светорассеивающей моде без поглощения падающего света. Они обладают высокой светостойкостью, механической прочностью, высокими коэффициентом пропускания и поляризующей способностью.

7. Выявлено, что скачкообразный рост светопропускания ортогонально поляризованной компоненты при  $\Delta l/l_0 = 0,8$ , обусловлен трансформацией исходной радиальной конфигурации директора в бездефектную, практически однородную ориентационную структуру.

8. Установлено, что усиление контраста при переходе от планарной к твист-ориентации в структурах с ДПЖК не может быть объяснено теми же причинами, что и в структурах с чистым ЖК. Структуры с чистым ЖК работают только в поляризованном свете, и в них используется эффект двойного лучепреломления при планарной ориентации и поворот плоскости поляризации при твист-ориентации.

9. Показано, что качественного различия между стабилизированным полимером ЖК и ДПЖК нет, и граница разделения композитов полимер–ЖК на стабилизированные и диспергированные весьма условная. При малых концентрациях (до 10% массовых) в композите мономера при его полимеризации образуется тонкостенная сетка, разделяющая ЖК на домены. Увеличивая относительное содержание мономера, можно добиться того, что полимер образует пористую матрицу, в которую заключены изолированные друг от друга капли ЖК.

10. Показано, что существует разница в энергии сцепления на поверхности капель с более низкой и более высокой концентрацией ПАВ. Биполярная жидкокристаллическая капля может иметь видимую поперечную текстуру, когда ее оптическая ось симметрично ориентирован параллельно распространению света, т.е. перпендикулярно скрещенным поляризаторам.

11. Доказано, что степень полимеризации, при которой образуются капли нематика, является важным фактором, определяющим рост капель и конечную морфологию пленки. Кроме того, с увеличением концентрации сурфактанта смесь ДПЖК перемещается ближе к границе раздела фаз, что приводит к менее развитой полимерной матрице, когда происходит разделение фаз, и к увеличению времени выдержки для образования крупных капель.

12. Обнаружено, что при относительно низком напряжении ( $\sim < 10$  В) ориентация капель не сильно меняется, однако при более высоком напряжении ( $\sim > 30$  В) формирования структуры типа мальтийского креста появляются только при 0,1% -ной концентрации ПАВ. Аналогичное поведение капель наблюдалось также для образцов с 0,2% и 0,4% содержанием, но при относительно более высоком напряжении.

13. Показано, что увеличение приложенного напряжения с ростом концентрации СТАВ связано с частичным увеличением вязкости композита, изменением морфологии, увеличением проводимости жидкокристаллической капли и жестким сцеплением со стенками полимера. Спонтанный рост величины  $U_{th}$  с повышением температуры объясняется экспериментальным фактом на основе среднего распределения ЖК-капель по размерам в матрице и уменьшения эффективного напряжения на ЖК-каплях в диэлектрической пленке при воздействии переменного электрического поля.

14. Выявлено, что с повышением температуры коэффициент светопропускания ( $T$ ) ДПЖК пленок увеличивается и слегка смещается в сторону более высокого приложенного напряжения. В первую очередь это связано с уменьшением параметра порядка при повышении температуры. Другая возможная причина может быть связана со снижением энергии сцепления ЖК с полимерной сеткой, что приводит к образованию большого количества мелких жидкокристаллических капель, выровненные при более высокой температуре, тем самым обеспечивая более высокую коэффициента светопропускаемости.

15. Установлено, что электрическое поле сильно влияет на ориентацию ЖК-капель, и формирование структуры мальтийского креста наблюдаются при гораздо более высоком поле. Показано, что образцы ДПЖК с эффектом «гость-хозяин» при концентрациях ПАВ СТАВ до  $\sim 0,1\%$  демонстрируют более высокую коэффициента светопропускаемости ( $\sim 50\%$ ) и более быструю реакцию переключения. Величины оптического пропускания ( $T$ , %) и порогового поля ( $U_{th}$ ) увеличиваются с повышением температуры из-за

увеличения проводимости композитных пленок и, следовательно, уменьшения эффективного электрического поля на каплях жидких кристаллов, легированных сурфактантом.

16. Показано, что изменения концентрации СТАВ способствует не переставать толщины ЖК ячеек и не прибегать к применению дополнительных механизмов и устройств типа вращателей плоскости поляризации для согласования НЖК элементов с внешними оптическими схемами. Данный факт имеет ценный практический интерес для дисплейных технологий, так как можно интегрировать композит НЖК с добавкой ПАВ СТАВ, с улучшенными спектральными и динамическими характеристиками, установить в корпус устройства фиксации толщины.

## ГЛАВА V. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНО-ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

В пятой главе представлены результаты теоретического и экспериментального исследования строения и конформационных свойств молекул 4-алкил-4'-цианобифенила методами колебательной инфракрасной спектроскопии. Анализ измеренных спектров выполнен с учетом имеющихся экспериментальных данных о молекулярной структуре, температурах фазовых переходов и полученных результатов теоретического моделирования ИК спектров.

Колебательная спектроскопия - наиболее известный физический метод исследования химического строения и структурных особенностей дисперсных сред, изучения их связи с термодинамическими и физическими свойствами. В рамках фундаментальной проблемы установления связи между макроскопическими свойствами веществ и его структурой на молекулярном уровне методами инфракрасной спектроскопии (ИК), не уступают своих позиций и остаются востребованными по сей день.

Прямые квантово-механические методы расчета структуры и спектров сложных молекул, используемые в последнее время, требуют больших временных затрат. Расчеты методами теории колебательных спектров многоатомных молекул в гармоническом приближении, при использовании современных компьютеров, выполняются почти мгновенно и дают значения частот и смещений атомов из положения равновесия, хорошо совпадающие с результатами квантово-механического анализа. Это позволяет использовать простые приближения классической механики для решения многих задач, в том числе и задач, поставленных в данной диссертационной работе.

Конформация определяется относительным положением атомных ядер в молекуле, при котором сохраняется её целостность. Конформационные стереоизомеры, или конформации, неотделимы друг от друга и сосуществуют в едином множестве геометрических форм, возникающих в результате перемещения ядер атомов в молекуле относительно друг друга. Одной из

причин возникновения конформаций является вращение вокруг одинарных связей. Образующаяся в результате осевого перекрывания атомных орбиталей  $\sigma$ -связь симметрична относительно оси, проходящей через ядра связанных атомов, поэтому при повороте одного фрагмента относительно другого связь не нарушается. Возникает возможность существования большого числа конформеров одного и того же соединения. Эти конформеры могут восприниматься как молекулы, имеющие различные физико-химические характеристики, в том числе сильно различающиеся спектры.

Отдельные, относительно устойчивые конформации называются конформерами. Конформерам соответствуют минимумы на энергетических кривых. Заслоненные конформации можно рассматривать как переходное состояние между относительно устойчивыми конформерами. Большую часть времени молекулы существуют в виде устойчивых заторможенных конформеров. Соотношение конформеров зависит от характера группировок, соединенных с фрагментом  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ . В кристаллическом состоянии вещества молекулы находятся в какой-либо конкретной конформации.

### 5.1. Конформационная подвижность 4-алкил - 4' -цианобифенилов

Для 4-п-пентил-4'-цианобифенила (5CB) характерно три кристаллические модификации и жидкокристаллическая фаза нематического типа [2, 367].

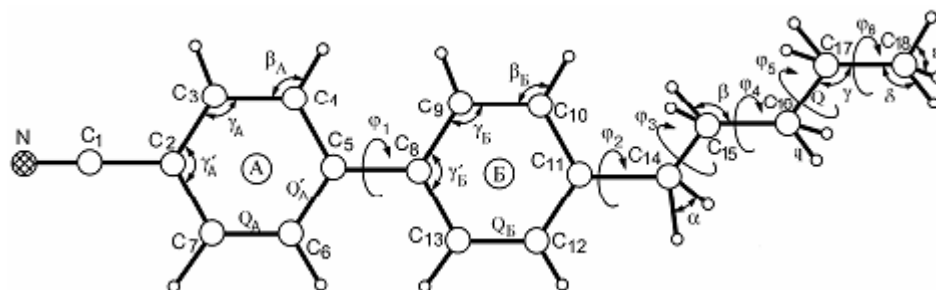


Рис. 5.1.1 Структура и колебательные координаты молекулы 5CB

По рентгенографическим данным [367], в молекуле 5CB в кристаллическом состоянии при  $t = -20^\circ \text{C}$  угол между плоскостями фенильных колец ( $\phi_1$ ) равен

26°, угол  $\varphi_2$  между плоскостью *B* и плоскостью *B*, проходящей через атомы C<sub>11</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>15</sub>, равен 91°, угол  $\varphi_3$  между плоскостью, образованной атомами C<sub>15</sub> – C<sub>18</sub>, и плоскостью *B* равен 110° (рис.5.1.1, табл. 5.1.1).

Таблица 5.1.1 Значения двугранных углов кручения, задающих конформацию в молекулах 5CB

Метод	Фаза	t, °C	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	$\varphi_5$
РСА	К	-20°	26°	90,3°	110°	8°	-1,5°
ЯМР	НЖК	-	32	-	-	-	-

Конформация оставшейся части алкильной цепи соответствует транс положению. Исследование 4-*n*-пентил-4'-цианобифенила методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) авторами [368] показало, что в нематической фазе 5CB взаимный разворот колец составляет 32°. Учитывая экспериментальные данные, была проведена корректировка длин связей, значения которых при "сшивке" молекулы 5CB по умолчанию были перенесены от фрагментов. Межатомные связи в кольце полагались одинаковыми по аналогии с библиотечными фрагментами, их длины брались равными усредненному по кольцу экспериментальному значению. При этом кольца остались эквивалентными друг другу (таблица 5.1.2). Силовые и электрооптические параметры модели 5CB были перенесены от библиотечных фрагментов и частично скорректированы по литературным данным [369].

При анализе измеренных колебательных спектров обнаружены их температурные изменения, которые предположительно могут быть интерпретированы как результат конформационной подвижности молекул. Выдвинута рабочая гипотеза, суть которой состоит в том, что при нагревании образца и фазовых переходах происходят изменения конформации молекулы. На основе результатов моделирования выявлены области спектра и отдельные полосы, чувствительные к изменению конформации.

Таблица 5.1.2 Длины связей молекулы 5 СВ (Å)

Наименование связи	По данным РСА при t= -20 °С	Расчетная модель
N-C <sub>1</sub>	1,14	1,14
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,44	1,44
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1,39	1,39
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1,37	1,39
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1,4	1,39
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1,39	1,39
C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	1,37	1,39
C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub>	1,39	1,39
C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	1,48	1,39
C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>	1,43	1,48
C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub>	1,38	1,39
C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub>	1,39	1,39
C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub>	1,38	1,39
C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub>	1,37	1,39
C <sub>8</sub> -C <sub>13</sub>	1,36	1,39
C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub>	1,5	1,5
C <sub>14</sub> -C <sub>15</sub>	1,52	1,52
C <sub>15</sub> -C <sub>16</sub>	1,53	1,53
C <sub>16</sub> -C <sub>17</sub>	1,48	1,48
C <sub>17</sub> -C <sub>18</sub>	1,5	1,5
C <sub>18</sub> -H	-	1,093
C <sub>14-17</sub> -H	-	1,099
<sup>1</sup> C <sub>A,B</sub> -H	-	1,090

<sup>1</sup>C-H<sub>A,B</sub> – длины связей фенильных колец А и В согласно рис. 5.4.1

Установление связей между спектральными характеристиками полос колебательного ИК спектра и конформационными свойствами макромолекул является нетривиальной задачей, включающей корректное моделирование и скрупулезный анализ большого числа измеренных и рассчитанных спектров. который требует больших временных затрат, знания и понимания проявления конформационных процессов в спектрах. Решение подобной задачи в нашем случае имеет своим результатом извлечение из ИК спектров информации о конформационной подвижности, конформационных переходах, присутствие в

исследуемом образце смеси конформеров, определение строения наиболее вероятных конформеров, установление концентрационного состава конформационной смеси, выявление спектрально неразличимых конформеров. Получение такого результата по измеренным ИК спектрам и их полная интерпретация на основе результатов моделирования является одной из важных составляющих проведенного в данной работе исследования. Следствием проявления конформационной мобильности в ИК спектрах является прежде всего изменение частот и интенсивностей конформационно чувствительных полос, присутствие дополнительных избыточных полос, усложнение полос, выражаемое наличием дополнительных пиков, плечей, размытием и уширением контура, изменение интенсивностей дополнительных полос или перераспределение интенсивностей пиков сложных полос. Присутствие резонансных, составных частот, обертонов в ИК спектре, влияние на ИК спектр разных типов межмолекулярных взаимодействий, фазового состояния, погрешностей эксперимента и расчета усложняет извлечение корректной информации из спектра ИК поглощения.

Как известно [1, 2], 4-*n*-алкил-4'-цианобифенилы (*n*CB) с  $n = 5$  и 7 способны к образованию жидкокристаллических фаз при температурах, близких к комнатным. Предварительный анализ ИК спектров образцов *n*CB ( $n = 5, 7$ ), измеренных при разных температурах и в разных фазовых состояниях, позволил установить различия спектров, которые на данном этапе могут быть предварительно объяснены конформационной подвижностью молекул. Для подтверждения этого предположения с помощью комплекса программ LEV 100 было осуществлено моделирование спектров ИК поглощения для ряда конформеров, различающихся тройкой углов кручения  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$  (где  $\varphi_1$  – угол поворота плоскости фенильного кольца *B* относительно плоскости кольца *A*,  $\varphi_2$  – угол поворота алкильной группы относительно плоскости *B*,  $\varphi_3$  – угол поворота остающейся части алкильного радикала относительно плоскости  $C_{11}, C_{14}, C_{15}$ ), задающих конформацию молекулы (рис. 5.1.2). Углы  $\varphi_1, \varphi_2$  и  $\varphi_3$  отсчитывали по часовой стрелке. Моделирование

колебательных спектров ИК поглощения было проведено для 303 конформеров nCB ( $n = 5, 7$ ). При моделировании спектров конформеров угол  $\varphi_1$  варьировали от  $0^\circ$  до  $90^\circ$  с шагом  $10^\circ$ ,  $\varphi_2$  и  $\varphi_3$  варьировали от  $0^\circ$  до  $180^\circ$  и от  $0^\circ$  до  $360^\circ$ , соответственно, с переменным шагом в интервале от 5 до  $20^\circ$ .

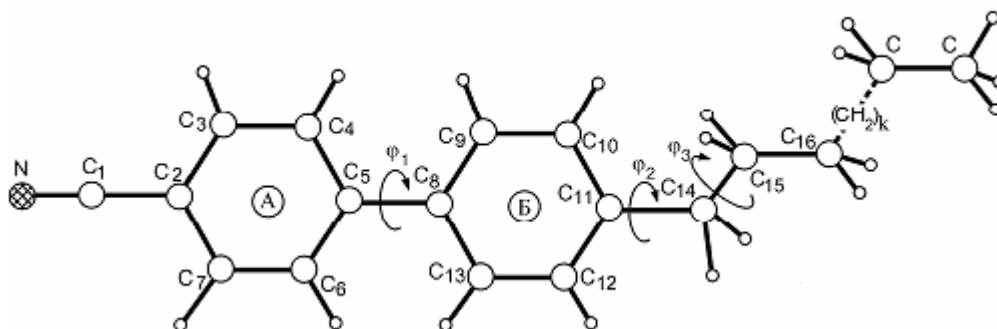


Рис. 5.1.2 Плоский конформер молекулы nCB ( $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3 = 0^\circ$ ).

При этом предполагалось, что при переходе от одного конформера к другому остальные геометрические параметры конформеров, а также силовое поле, электрооптические параметры не изменяются. Различия спектров есть следствие конформационной подвижности молекул образца, связанной только с изменениями углов  $\varphi_1, \varphi_2$  и  $\varphi_3$ . Конечно, это – приближенная модель, однако ее можно и необходимо использовать, так как в рамках поставленной задачи интерес представляют не столько сами рассчитанные частоты и интенсивности (они в целом удовлетворительны), а их изменения при конформационных переходах. Представляет интерес подробнее обсудить результаты исследования конформационной мобильности молекул nCB и её влияния на инфракрасные спектры поглощения.

## 5.2. Нематик 4-пентил - 4' – цианобифенил

Спектры ИК поглощения 4-n-пентил-4'-цианобифенила (5CB) в области  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  были измерены при нагревании в интервале температур  $26\text{--}150^\circ\text{C}$ , в двух фазовых состояниях: нематического жидкого кристалла (НЖК) и изотропной жидкости (ИзЖ). Температура просветления 5CB составляет  $35,6^\circ\text{C}$  (табл. 5.2.1) [189].

Таблица 5.2.1 Температуры фазовых переходов nCB

n	Критические температуры, °С			
	К	СЖК	НЖК	ИзЖ
5	-	-	24,5	35,6
7	-	-	30	42,8

На рис. 5.2.1 представлены колебательные спектры ИК поглощения кристаллического и жидкого 5CB, измеренные при температурах 26°С, 35°С (НЖК), 37°С, 70°С, 100°С, 150°С (ИзЖ) в области 400 – 3100 см<sup>-1</sup>. ИК спектры 5CB измеренные при данных температурах, различаются слабо. Для удобства анализа ИК спектры 5CB измеренные в температурном интервале 26-150°С, по качественным и количественным различиям условно разделим на спектры четырех температурных интервалов: 26-35°С (НЖК), 35-37°С (НЖК→ИзЖ), 37-70°С (ИзЖ) и 70-150°С (ИзЖ). Отличия ИК спектров, измеренных в пределах одного фазового состояния в температурных интервалах 26 - 35°С (НЖК), 37 - 70°С (ИзЖ), определяются только незначительными различиями интенсивностей отдельных полос. В частности, при нагревании жидкокристаллического образца от 26 до 35°С интенсивность большинства полос ИК спектра уменьшается, исключением являются полосы 1000 - 1010 см<sup>-1</sup>, 1170-1200 см<sup>-1</sup>, 1480-1500 см<sup>-1</sup>, 1590-1620 см<sup>-1</sup>, 2210-2240 см<sup>-1</sup>, интенсивность которых увеличивается на 7-10%. Заметим, что полосы, интенсивность которых увеличивается, имеют общую особенность, а именно, согласно расчету, в эти полосы дают вклад валентные колебания молекулы Q(CC), Q(CN) (табл. 5.2.2). При нагревании жидкого образца после фазового перехода в интервале температур 37 - 70°С наблюдается также уменьшение интенсивностей полос ИК спектра, за исключением полосы 2210 - 2240 см<sup>-1</sup>, её интенсивность слабо увеличивается (~1%).

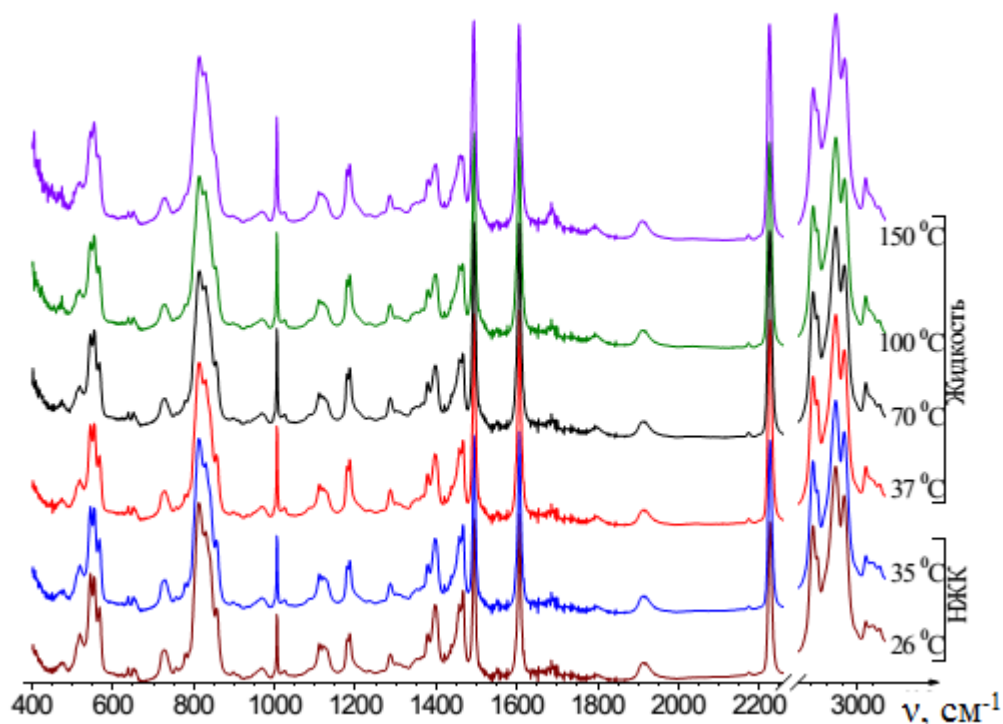


Рис. 5.2.1 Спектры ИК поглощения кристаллического и жидкого 5СВ, измеренные при различных температурах.

Частотное положение пиков полос ИК спектра при нагревании от 26 до 70°C, в том числе и при фазовом переходе, не изменяется. Незначительные различия частотных положений максимумов полос и интенсивностей обнаружены только в ИК спектрах измеренных, при температурах 70°C, 100°C, 150°C.

Таблица 5.2.2 Измеренные при 26° С и рассчитанные частоты ИК спектров 5СВ и их интерпретация.

№	Эксп. $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Теор. $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Форма колебания
1	517	526	$\rho_B(\text{CC})$ , $\alpha'_A$ , $\rho_A(\text{C}_8\text{C}_5)$
2	553	551	$\rho_A(\text{CC})$ , $\alpha'_A$ , $\gamma(\text{CCN})$ ,
3	-	630	$\alpha'_B$ , $\gamma'_B(\text{CCC})$ $\rho_B(\text{CC})$ , $\gamma_B(\text{C}_{11}\text{C}_{14}\text{C})$ , $\beta(\text{CCH})$
4	638	632	$\gamma_B(\text{CCC})$ , $\gamma_A(\text{CCC})$ , $\beta_B(\text{CCH})$
5	652	680	$\beta(\text{CCH})$

6	728	730	$\alpha'_A, \alpha_A, \rho_A(CC)$
7	756	747	$\alpha'_B, \rho_B(CC), \rho_B(CH)$
8	760	760	$\beta(CCH), \beta'(CCH)$
9	800	795	$\rho_B(CH), \rho_A(CH), \gamma'_A(CCC), \alpha'_B, \rho_B(C_8C_5)$
10	809	809	$\rho_A(CH), \rho_B(CH), \rho_B(C_{11}C_{14}), \alpha'_B, \rho_A(C_2C_1), \alpha'_A$
11	828	823	$\rho_A(CH), \rho_B(CH), \rho_A(CC), \rho_B(C_8C_5), \alpha'_A, \alpha'_B$
12	-	844	$\rho_A(CH)$
13	840	845	$\rho_B(C_{11}C_{14}), \rho_B(CH), \alpha'_B, \delta(CCN), \beta(CCH), \gamma'_A(CCC)$
14	-	847	$\rho_B(CH)$
15	855	862	$\delta(CCH), \beta(CCH), \beta(C_{11}C_{14}H)$
16	898	908	$\delta(CCH)$
17	-	940	$\rho_B(CH)$
18	953	945	$\rho_A(CH)$
19	956	959	$\delta(CCH), \beta(CCH), \beta(C_{11}C_{14}H)$
20	-	965	$\rho_A(CH)$
21	968	968	$\rho_B(CH)$
22	1003	997	$Q(CC), \delta(CCH), \beta(C_{11}C_{14}H), \rho_B(CC)$
23	-	1018	$\gamma_B(CCC), \beta_B(CCH), \gamma'_B(CCC)$
24	-	1019	$Q(CC), \beta(C_{11}C_{14}H), Q'(CC), \beta_B(CCH)$
25	1026	1028	$\gamma_A(CCC), \beta_A(CCH), \gamma'_A(CCC), Q(CC)$
26	-	1031	$Q_B(CC), Q(CC), \beta(CCH), \rho_B(CC), \gamma(CC_{11}C_{14})$
27	-	1037	$Q'(CC), \gamma'_B(CCC), Q'_A(CC), \gamma'_A(CCC), \beta_B(CCH)Q'_B(CC), \beta_A(CCH)$
28	-	1055	$\beta(CCH), \beta_B(CCH), \beta'(CCH), \delta(CCH), \beta(C_{11}C_{14}H)$
29	1082	1082	$\beta_A(CCH)$
30	1110	1110	$\beta'(C_{11}CH), \beta(C_{14}C_{11}H), \delta(CCH), \beta(CCH), \beta_B(CCH)$
31	1120	1128	$\beta(C_{14}C_{11}H), \delta(CCH), \beta_B(CCH), \beta'(C_{14}CH)$
32	1179	1179	$\beta_B(CCH), \beta_A(CCH)$
33	1187	1180	$\beta_B(CCH), \beta_A(CCH)$
34	-	1213	$\beta(CCH), \beta_B(CCH), \delta(CCH), \beta(C_{11}C_{14}H), \epsilon(HCH)$

35	-	1226	$Q(C_2C_1), \beta_A(CCH), \gamma'_A(CCC), \beta(CCH), \gamma_A(CCC)$
36	-	1230	$\beta(CCH), \delta(CCH), \beta'(CCH)$
37	1236	1240	$\beta(C_{11}C_{14}H), \beta(CCH)$
38	-	1261	$\beta(CCH), \beta'(CCH)$
39	1286	1290	$\beta(CCH)$
40	-	1295	$\beta(CCH)$
41	-	1298	$\beta_A(CCH), \beta_B(CCH)$
42	1301	1303	$\beta(CCH), \beta_A(CCH), Q(C_8C_5), \beta_B(CCH)$
43	-	1305	$\beta(CCH), \beta_A(CCH), \beta_B(CCH), Q(C_8C_5), \beta'(CCH), \gamma'_A(CCC)$
44	-	1311	$\beta_B(CCH), \beta(CCH), \beta_A(CCH), \beta'(CCH)$
45	1314	1315	$\beta_B(CCH), \beta(C_{11}C_{14}H), \beta_A(CCH), \beta'(CCH), \beta(CCH)$
46	1325	1321	$\beta'(CCH), \beta(C_{11}C_{14}H), \beta(CCH), \beta_B(CCH)$
47	-	1350	$\beta(CCH), \beta'(CCH), \beta(C_{11}C_{14}H)$
48	1352	1362	$\beta_B(CCH), \beta_A(CCH), \beta(C_{11}C_{14}H)$
49	-	1368	$\beta(CCH)$
50	1378	1379	$\varepsilon(HCH), \delta(CCH)$
51	1398	1398	$\beta'_B(CCH), \beta_B(CCH), \beta'_A(CCH), \beta_A(CCH), \beta(C_{14}C_{11}H)$
52	1448	1449	$\alpha(HCH), \varepsilon(HCH)$
53	1455	1457	$\alpha(HCH), \varepsilon(HCH), \alpha'(HCH)$
54	-	1459	$\varepsilon(HCH)$
55	-	1465	$\alpha'(HCH), \alpha(HCH)$
56	1467	1468	$\alpha(HCH), \alpha'(HCH)$
57	-	1470	$\alpha(HCH), \varepsilon(HCH)$
58	1493	1510	$\beta_A(CCH), \beta_B(CCH)$
59	-	1530	$\beta_A(CCH), \beta_B(CCH), Q(C_8C_5)$
60	-	1570	$\beta_B(CCH), Q'_B(CC), \beta(C_{11}C_{14}H), \gamma_B(CCC)$
61	1606	1608	$\beta_A(CCH), Q'_A(CC), \gamma_A(CCC), \gamma_A(C_8C_5C)\gamma_A(CC_2C_1)$
62	-	1627	$\beta_A(CCH), \gamma'_A(CCC), Q_A(CC), Q'_A(CC), \beta_B(CCH)$
63	-	1632	$\beta_B(CCH), \gamma'_B(CCC), Q_B(CC), Q'_B(CC), Q(C_8C_5), \gamma_B(CCC)$

64	2225	2228	$Q(\text{CN}), Q(\text{C}_2\text{C}_1)$
65	-	2844	$q(\text{CH})$
66	-	2846	$q'(\text{CH})$
67	-	2847	$q(\text{CH})$
68	2855	2852	$q(\text{CH})$
69	2870	2879	$q(\text{CH})$
70	2890	2894	$q_{\text{к}}(\text{CH})$
71	-	2895	$q'(\text{CH}), q(\text{CH})$
72	-	2905	$q'(\text{CH}), q(\text{CH})$
73	2930	2922	$q(\text{CH})$
74	2955	2968	$q_{\text{к}}(\text{CH})$
75	2995	2970	$q_{\text{к}}(\text{CH})$
76	3040	3055	$q_{\text{Б}}(\text{CH})$
77	3050	3056	$q_{\text{А}}(\text{CH})$
78	-	3059	$q_{\text{Б}}(\text{CH})$
79	-	3060	$q_{\text{А}}(\text{CH})$
80	-	3063	$q_{\text{Б}}(\text{CH})$
81	-	3064	$q_{\text{А}}(\text{CH})$
82	-	3067	$q_{\text{Б}}(\text{CH})$
83	3070	3068	$q_{\text{А}}(\text{CH})$

**Примечания:** Штрихом отмечены колебания структурных элементов молекулы, ближайших к связям  $\text{C}_1\text{--C}_2$ ,  $\text{C}_5\text{--C}_8$ ,  $\text{C}_{11}\text{--C}_{14}$ . Индексами “А”, “Б” отмечены колебания фенильных колец, индексом “к” – колебания группы  $\text{CH}_3$ . Обозначения естественных колебательных координат соответствуют принятым в [21] и означают следующее:  $Q$  - валентное колебание связи  $\text{C}\text{C}$ ,  $q$  –  $\text{C}\text{H}$ ;  $\varepsilon$  – деформационное колебание  $\text{H}\text{C}\text{H}$  в группе  $\text{CH}_3$ ,  $\alpha$  - ножничное колебание  $\text{H}\text{C}\text{H}$  в группе  $\text{CH}_2$ ,  $\beta$  – деформационное колебание угла  $\text{C}\text{C}\text{H}$  в группе  $\text{CH}_3$ ,  $\delta$  –  $\text{C}\text{C}\text{H}$  в группе  $\text{CH}_2$ ,  $\gamma$  – деформационное колебание угла  $\text{C}\text{C}\text{C}$ . Буквами  $\rho$  и  $\sigma$  обозначены координаты неплоских деформационных колебаний (выход

связей С-Н и С-С из плоскости кольца и скручивание кольца соответственно). Штрихом отмечены колебания структурных элементов молекулы, ближайших к связям  $C_1-C_2$ ,  $C_5-C_8$ ,  $C_{11}-C_{14}$ , но не содержащих их. Формы колебаний даны в порядке убывания их вкладов в частоту.

Для ИК спектров, измеренных для разных фаз вблизи точки фазового перехода при температурах  $35^\circ\text{C}$  (НЖК) и  $37^\circ\text{C}$  (ИзЖ), наблюдаются значительные различия интенсивностей отдельных полос ИК спектра.

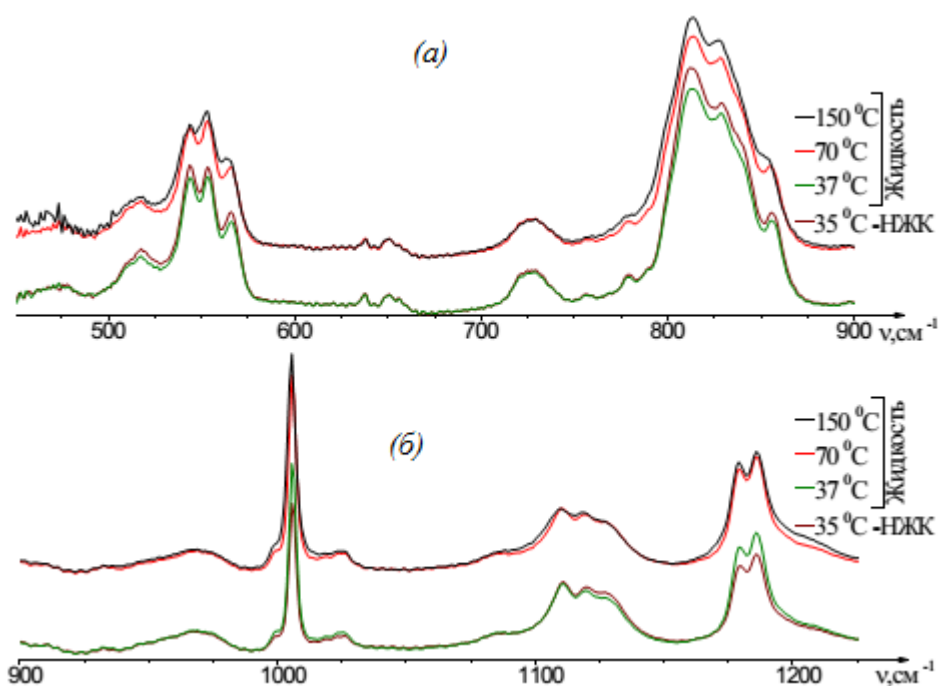


Рис. 5.2.2 Спектры ИК поглощения 5СВ, измеренные при температурах  $35^\circ\text{C}$  (НЖК),  $37^\circ\text{C}$ ,  $70^\circ\text{C}$ ,  $150^\circ\text{C}$  (ИзЖ) в областях  $450-900\text{ см}^{-1}$  (а);  $900-1225\text{ см}^{-1}$  (б).

На рисунках 5.2.2 и 5.2.3 более развернуто показаны температурные различия экспериментальных ИК спектров 5СВ. Для наглядности спектральных различий ИК спектров 5СВ, измеренных в разных фазах при температурах  $35^\circ\text{C}$  (НЖК) и  $37^\circ\text{C}$  (ИзЖ) и в жидком состоянии при температурах  $70^\circ\text{C}$  и  $150^\circ\text{C}$ , спектральные кривые попарно были наложены друг на друга, а колебательный спектр ИК поглощения 5СВ представлен по областям  $450-900\text{ см}^{-1}$ ,  $900-1225\text{ см}^{-1}$ ,  $1225-1650\text{ см}^{-1}$  и  $2200-2250$ ;  $2900-3100\text{ см}^{-1}$ .

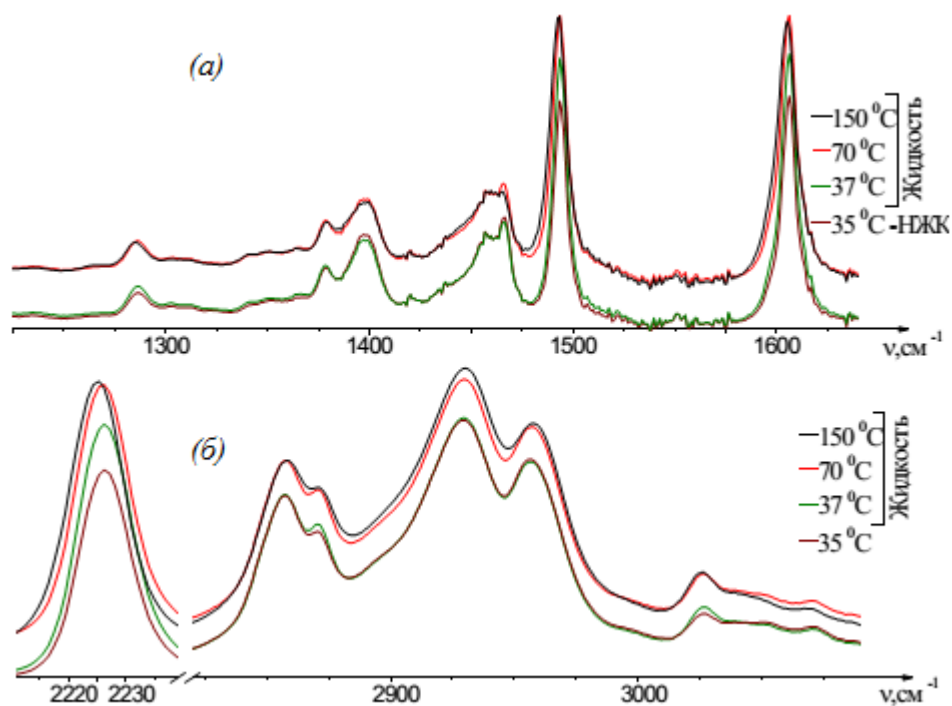


Рис. 5.2.3. Спектры ИК поглощения 5CB, измеренные при  $T=35^{\circ}\text{C}$  (НЖК),  $37^{\circ}\text{C}$ ,  $70^{\circ}\text{C}$ ,  $150^{\circ}\text{C}$  (ИзЖ) в областях  $1225\text{-}1600\text{ см}^{-1}$  (а);  $2210\text{-}3100\text{ см}^{-1}$  (б)

Рассмотрим отличия ИК спектров, измеренных в разных фазах при температурах  $35^{\circ}\text{C}$  (НЖК) и  $37^{\circ}\text{C}$  (ИзЖ). Отличия ИК спектров жидкокристаллического и жидкого образца 5CB при температурах  $35^{\circ}\text{C}$  и  $37^{\circ}\text{C}$  аналогичны отличиям ИК спектров, измеренных при нагревании образца в пределах жидкокристаллического состояния. Как и при нагревании от  $26$  до  $35^{\circ}\text{C}$  (НЖК), при фазовом переходе НЖК→ИзЖ, спектральные отличия выражены изменением интенсивностей одних и тех же полос (за исключением полосы  $1275\text{-}1295\text{ см}^{-1}$ , которая при нагревании НЖК не изменялась) и отличается только количественная степень изменений интенсивности. При фазовом переходе интенсивность большинства полос ИК спектра уменьшается. Максимальное уменьшение интенсивности при фазовом переходе обнаруживается для полосы  $500\text{-}580\text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой уменьшается приблизительно на 10% (5.2.2, а). Данные уменьшения интенсивности полос ИК спектра при нагревании жидкого 5CB предположительно могут быть следствием конформационных процессов, так

как в большинстве случаев полосы являются чувствительными к конформационной подвижности.

Рассмотрим отличия ИК спектров, измеренных в жидком состоянии при температурах 70°C и 150°C (рис. 5.2.2, 5.2.3). При нагревании образца 5СВ от 70°C до 150°C наблюдается незначительное изменение частотных положений и интенсивностей пиков отдельных полос ИК спектра. Уменьшение значений частот на 0,4-2 см<sup>-1</sup> обнаружено для следующих пиков: 565 см<sup>-1</sup>, 855 см<sup>-1</sup>, 1110 см<sup>-1</sup>, 1285 см<sup>-1</sup>, 1493 см<sup>-1</sup>, 1606 см<sup>-1</sup>, 2225 см<sup>-1</sup>, частотное положение остальных пиков меняется еще слабее, либо не изменяется вовсе. Максимальное частотное смещение максимумов достигает 2 см<sup>-1</sup> и наблюдается у пика  $\nu_{32}=855$  см<sup>-1</sup> (рис. 5.2.2, а), принадлежащего интенсивной полосе 760-870 см<sup>-1</sup>. Максимум полосы 2210-2240 см<sup>-1</sup> при нагревании от 70°C до 150°C смещается в длинноволновую сторону на 1 см<sup>-1</sup>.

Рассмотрим изменения интенсивностей полос ИК спектра жидкого 5СВ при нагревании. Сравнение ИК спектров жидкого 5СВ при нагревании до и после 70°C показывает различное поведение изменения интенсивностей. При нагревании жидкого образца от 37 до 70°C интенсивность большинства полос ИК спектра уменьшается в среднем на 4 - 5%. Сравнение ИК спектров, измеренных при температурах 70°C и 150°C показывает, что для большинства полос ИК спектра интенсивность увеличивается на 7 - 9% (рис. 5.2.2, 5.2.3). Интенсивность максимумов 1398 см<sup>-1</sup>, 1465 см<sup>-1</sup>, 2930 см<sup>-1</sup> при нагревании от 70°C до 150°C уменьшается (рис. 5.2.3).

Различное поведение колебательных ИК спектров жидкого 5СВ при нагревании от 35 до 70°C и от 70 до 150°C свидетельствует о изменениях вещества. Предположительно изменения связаны с разрушением остаточной упорядоченности молекул, сохранившейся от жидкокристаллического состояния.

С помощью моделирования ИК спектров обоснуем наличие конформационных изменений при нагревании образца 5СВ в интервале температур 26-150°C. На рис. 5.2.4, представлена модель плоского

конформера. Транс - положение алкильного радикала, которое приведено на рис. 5.2.4, соответствуют нулевому значению двугранных углов  $\varphi_3, \varphi_4, \varphi_5, \varphi_6$ .

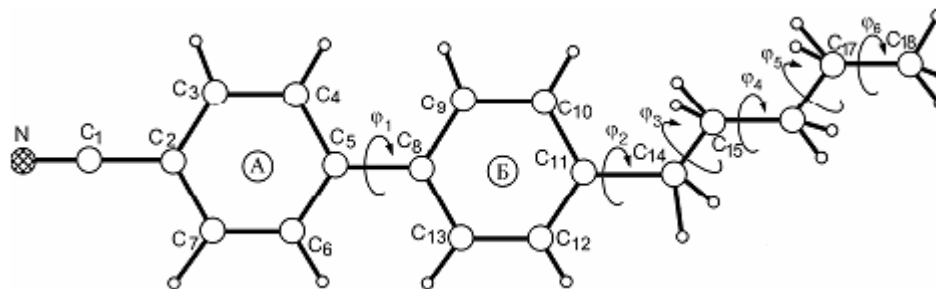


Рис. 5.2.4 Плоский конформер молекулы 5CB ( $\varphi_1, \dots, \varphi_6 = 0^\circ$ ).

В таблице 5.2.3 указаны конформеры, для которых рассчитанный спектр близок к экспериментальным.

Таблица 5.2.3. Конформеры 4-п-пентил-4'-цианобифенила, для которых рассчитанный колебательный ИК спектр поглощения близок к экспериментальным спектрам.

Конформер	$\varphi_1$ , град.	$\varphi_2$ , град.	$\varphi_3$ , град.
1	30	90	70
2	30	50	220
3	30	40	70
4	30	90	140
5	20	90	220
6	30	90	220
7	20	40	70
8	20	45	70
9	30	45	70
10	20	45	140

Моделирование колебательных ИК спектров поглощения было проведено для 102 конформеров 5CB, различающихся тройкой углов внутреннего вращения  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ . При моделировании  $\varphi_1$  варьировали от 0 до

60° с шагом 10°,  $\varphi_2$  от 0 до 120° с шагом 5°,  $\varphi_3$  от 0 до 360° с шагом 10°. Оставшаяся часть алкильной цепи оставалась в транс положении. Конформеры 5CB были созданы с учетом экспериментальных данных РСА о молекулярной структуре в твердокристаллическом состоянии [367], а также данных, полученных методами ЯМР [368] для нематической фазы. Согласно рентгенографическим данным [367], в молекуле 5CB в кристаллическом состоянии при -20°C углы внутреннего вращения имели следующие значения:  $\varphi_1=26^\circ$ ,  $\varphi_2=91^\circ$ ,  $\varphi_3=110^\circ$ ,  $\varphi_4=8^\circ$ ,  $\varphi_5=-1,5^\circ$ . Исследование методами ЯМР показало, что в нематической фазе 5CB взаимный разворот колец составляет 32 градуса.

При анализе теоретических колебательных ИК спектров поглощения были выявлены полосы, наиболее чувствительные к изменению конфигурации молекулы. Спектры в областях 510—580 и 780—840  $\text{см}^{-1}$  чувствительны к изменению углов  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  и  $\varphi_3$ , в областях 840—880, 1100 — 1140 и 1440 —1480  $\text{см}^{-1}$  — к изменению углов  $\varphi_2$  и  $\varphi_3$ , в области 1379—1440  $\text{см}^{-1}$  — к изменению углов  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ . В этих областях находятся полосы, соответствующие в основном нехарактеристическим колебаниям.

Рассмотрим фрагменты ИК-спектров 5CB на рис. 5.2.5. На основе сопоставления экспериментальных и рассчитанных спектров 5CB в областях 510—580 и 1100—1140  $\text{см}^{-1}$  можно заключить, что исследуемый образец состоит по крайней мере из двух конформеров.

В экспериментальном спектре в области 540—580  $\text{см}^{-1}$  имеется три максимума (рис. 5.2.5, а). Два из них ( $\nu'_{18} = 544 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu''_{18} = 553 \text{ см}^{-1}$ ) соответствуют разным конформерам. Согласно расчету, для конформера 1 в области 540—580  $\text{см}^{-1}$  проявляется лишь одна полоса с частотой  $\nu_{18} = 551 \text{ см}^{-1}$ , близкое значение частот наблюдается и в спектрах конформеров 4 – 6, 10, а полоса с  $\nu = 544 \text{ см}^{-1}$  обусловлена, по всей видимости, присутствием каких-либо из конформеров 2, 3, 7, 8. Наличие полосы 568  $\text{см}^{-1}$ , соответствует дважды вырожденному колебанию типа E в ацетонитриле (последний использовался в качестве фрагмента при создании расчетной модели 5CB). Согласно квантово-

механическим расчетам [370, 371] данный пик относится к деформационным колебаниям  $\gamma(\text{CCN})$  в плоскости ближайшего фенильного кольца.

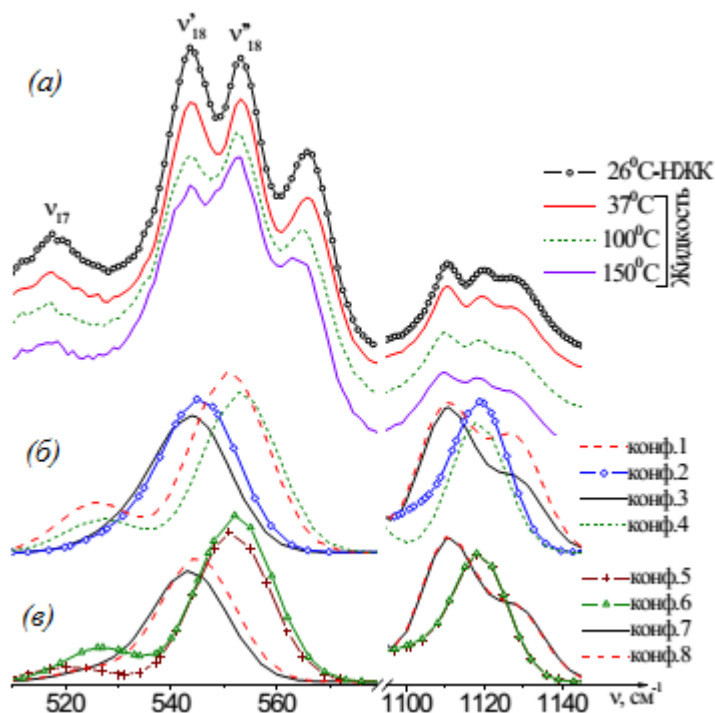


Рис. 5.2.5 ИК спектры поглощения 5CB в областях 510—580 и 1100—1140  $\text{cm}^{-1}$ , измеренные при разных температурах: 26° С (НЖК), 37° С, 100° С, 150° С (ИзЖ) (а); рассчитанные для конформеров 1—4 (б); рассчитанные для конформеров 5—8 (в) (согл. табл. 5.2.1)

В экспериментальном спектре в области 1100 — 1140  $\text{cm}^{-1}$  наблюдается полоса, содержащая три пика. В рассчитанных спектрах конформеров в этой области проявляются два колебания (см. табл. 5.2.2). Пики  $\nu_{47}=1110 \text{ cm}^{-1}$  и  $\nu_{48}=1128 \text{ cm}^{-1}$  наблюдаются у конформеров со значениями  $\varphi_3=60\text{—}70^\circ$  (конформеры 1, 3, 7 — 9), пик  $\nu=1120 \text{ cm}^{-1}$  присутствует у конформеров с  $\varphi_3=140$  и  $220^\circ$  (конформеры 2, 4 — 6, 10). Таким образом, анализ спектра в областях 510—580 и 1100—1140  $\text{cm}^{-1}$  позволяет предположить, что наиболее вероятно наличие в образце конформеров 1 и 2 либо 3 и 4. Реализация обеих пар конформеров также не исключена.

Обсудим теперь причины, обуславливающие температурные изменения спектров 5CB. Видно (см. рис. 5.2.5, а), что при изменении температуры

интенсивности двух центральных пиков перераспределяются. В жидкокристаллической фазе при 26°C наибольшую интенсивность имеет длинноволновый пик ( $\nu'_{18} = 544 \text{ см}^{-1}$ ) по сравнению с коротковолновым ( $\nu''_{18} = 553 \text{ см}^{-1}$ ), а в жидкости при всех температурах (37, 100 и 150° C) наибольшую интенсивность имеет коротковолновый пик. Это изменение интенсивности полос поглощения можно объяснить уменьшением в образце концентрации конформеров 1 и 4 с частотой  $\nu'_{18} = 544 \text{ см}^{-1}$  и увеличением концентрации конформеров 2 и 3 с частотой  $\nu''_{18} = 553 \text{ см}^{-1}$ , т.е. у части молекул угол  $\phi_2$  изменяется приблизительно на 40°, а угол  $\phi_3$  приблизительно на 70°. Кроме того, при малых изменениях углов  $\phi_2$  и  $\phi_3$  для этих конформеров максимумы полос поглощения практически не сдвигаются, а интенсивность изменяется. Любые изменения угла  $\phi_1$ , при любых значениях углов  $\phi_2$  и  $\phi_3$  вызывают у этих полос только изменение их интенсивности. Уменьшение интенсивности колебания  $\nu'_{18} = 544 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 5.2.5, а) связано с уменьшением значений всех трех углов (рис. 5.2.5, в). Возрастание с ростом температуры интенсивности полосы  $\nu''_{18} = 553 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 5.2.5, а), соответствующей конформерам с  $\phi_2 = 90^\circ$ , обусловлено увеличением угла  $\phi_1$  (см. рис. 5.2.5, в) и уменьшением углов  $\phi_3$  и  $\phi_2$ . В частности, угол  $\phi_2$  может уменьшаться до значения 80°, при дальнейшем уменьшении этого угла интенсивность начинает убывать. У конформеров с  $\phi_2 = 45^\circ$ , которым соответствует полоса с  $\nu'_{18} = 544 \text{ см}^{-1}$ , угол  $\phi_1$  может уменьшаться. Согласно данным работы [372], при нагревании образца 5СВ в жидкокристаллической фазе от 26 до 35° C происходит плавное увеличение усредненного угла между фенильными кольцами  $\phi_1$  от 16 до 26°, а при фазовом переходе НЖК → ИзЖ этот угол резко изменяется, принимая значение 30°. Эти данные находятся в согласии с результатами проведенного нами моделирования.

Экспериментальные спектры 5СВ в области 1100—1140  $\text{см}^{-1}$  (см. рис. 5.2.5, а), измеренные при различных температурах, практически совпадают. Расчет показал, что спектр в этой области не чувствителен к изменениям угла  $\phi_1$  и слабо чувствителен к изменениям угла  $\phi_2$ . В то же время изменение угла

$\varphi_3$ , т.е. поворот части алкильного радикала вокруг связи  $C_{14}-C_{15}$  (рис. 5.2.4), вызывает значительное изменение рассчитанных полос поглощения. Так как температурные изменения спектров в интервале 26—150 °С незначительны, то и изменение  $\varphi_3$  тоже должно быть незначительным, либо незначительно изменение концентрации конформеров различающихся  $\varphi_3$ .

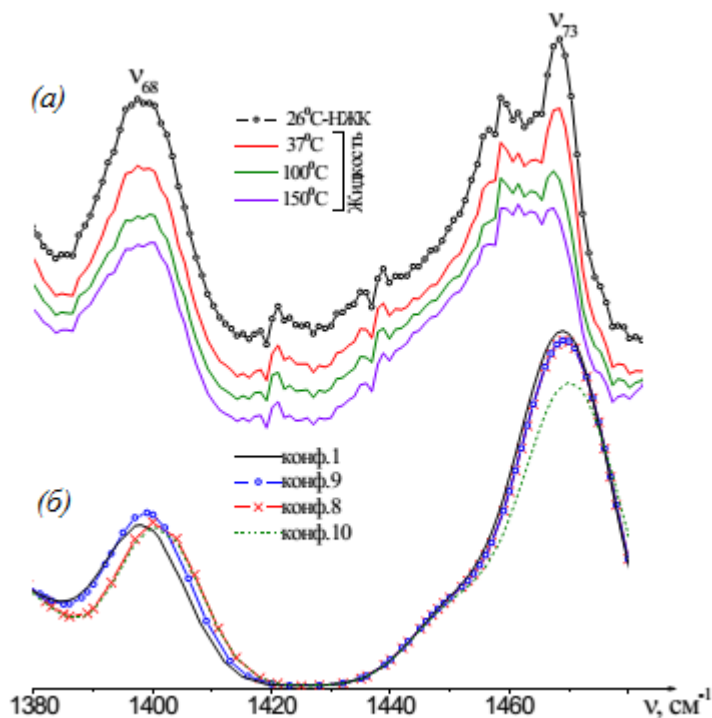


Рис. 5.2.6. ИК спектры поглощения 5CB в области 1380—1480  $\text{см}^{-1}$ , измеренные при разных температурах: 26° С (НЖК), 37°С, 100°С, 150°С (ИзЖ) (а); рассчитанные для конформеров 1, 9, 8 и 10 (б).

Из рис. 5.2.6, а, видно, что при нагревании уменьшается интенсивность полос  $\nu_{68} = 1398 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{73} = 1467 \text{ см}^{-1}$ . На наш взгляд, уменьшение интенсивности колебания  $\nu_{68}=1398 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 5.2.4, а), обусловлено уменьшением угла  $\varphi_1$  (см. рис. 5.2.6, б), а уменьшение интенсивности колебания  $\nu_{73} = 1467 \text{ см}^{-1}$  определяется уменьшением угла  $\varphi_3$ .

Таким образом, в результате сопоставления экспериментальных и рассчитанных ИК спектров 4-пентил-4'-цианобифенила можно следующие выводы:

1. В интервале 26 - 150°C в жидкокристаллической фазе и в жидкости образец представляет собой смесь конформеров. Наиболее вероятными из них являются конформеры с углами ( $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ , град): (30, 90, 70); (30, 50, 220); (30, 40, 70); (30, 90, 140);

2. Изменения ИК спектра поглощения 5СВ при нагревании образца от 26 до 150°C отчасти обусловлены изменением концентрации конформеров в смеси, отчасти связаны с небольшими изменениями углов  $\varphi_1, \varphi_2$  и  $\varphi_3$ ;

3. Углы  $\varphi_2$  и  $\varphi_3$  уменьшаются у всех конформеров смеси, угол между плоскостями фенильных колец ( $\varphi_1$ ) может уменьшаться у конформеров с  $\varphi_2 = 45^\circ$  и увеличиваться у конформеров с  $\varphi_2 = 90^\circ$ .

### **5.3 Нематический 4-п-гептил-4' – цианобифенил (7СВ)**

Спектры ИК поглощения образцов 4-п-гептил-4'-цианобифенила были измерены в области частот 400–4000  $\text{см}^{-1}$  в интервале температур 26–140°C. При нагревании в данном температурном интервале реализуются два фазовых перехода: СЖК→НЖК ( $t_{\text{кр}} = 33,5^\circ\text{C}$ ) и НЖК→ИзЖ ( $t_{\text{пр}} = 40,5^\circ\text{C}$ ) [168, 189].

На рис. 5.3.1 представлены колебательные спектры ИК поглощения жидкокристаллического и жидкого 7СВ, измеренные при температурах 26°C (СЖК), 35°C (НЖК), 45°C, 65°C, 100°C, 140°C (ИзЖ) в области 400–3100  $\text{см}^{-1}$ .

Видно, что ИК спектр 7СВ слабо изменяется при нагревании в интервале температур 26–140°C. Наибольшие изменения ИК спектра 7СВ присутствуют при нагревании жидкого образца от 65°C до 100°C. Смена фазового состояния образца 7СВ не сопровождается значительными скачкообразными изменениями его ИК спектра как, например, в 5СВ. Наблюдаемые изменения ИК спектра при фазовых переходах, как и при обычном нагревании образца 7СВ выражены незначительными изменениями интенсивностей отдельных полос.

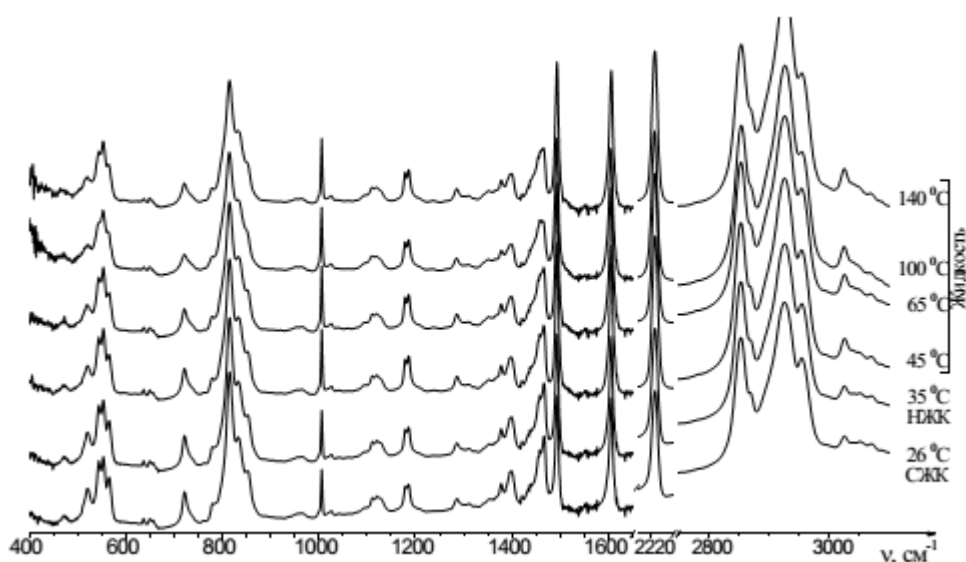


Рис.5.3.1 Спектры ИК поглощения жидкокристаллического и жидкого 7СВ измеренные при различных температурах.

На рис. 5.3.2 – 5.3.5 представлен колебательный спектр ИК поглощения 7СВ по областям  $400-900\text{ см}^{-1}$ ,  $900-1225\text{ см}^{-1}$ ,  $1225-1650\text{ см}^{-1}$  и  $2200-2250$ ;  $2900-3100\text{ см}^{-1}$ . Представленные ИК спектры 7СВ измерены при различных температурах вблизи фазовых переходов из СЖК в НЖК, из НЖК в изотропную жидкость и при нагревании жидкого 7СВ. Для удобства анализа спектральные кривые на рисунках попарно наложены друг на друга.

Сравним ИК спектры, измеренные вблизи точек фазовых переходов из СЖК в НЖК, из НЖК в изотропную жидкость.

Область  $400-900\text{ см}^{-1}$  ИК спектра 7СВ образована всевозможными плоскими и неплоскими деформационными колебаниями структурных элементов молекулы (табл. 5.3.1), которые чувствительны к изменениям конформации и ММВ.

Таблица 5.3.1. Измеренные при  $t=55^{\circ}\text{C}$  и рассчитанные частоты ИК спектров 7СВ и их интерпретация

№	Эксп. $\nu, \text{ см}^{-1}$	Расчет. $\nu, \text{ см}^{-1}$	Форма колебания

1	-	407	$\gamma(\text{CCN}), \rho_A(\text{CC}), \rho_B(\text{CC}), \alpha'_A, \alpha'_B$
2	405	413	$\gamma(\text{CCN}), \gamma, \gamma_B(\text{C}_5\text{C}_8\text{C}), \gamma_A(\text{C}_8\text{C}_5\text{C})$
3	422	443	$\gamma, \gamma(\text{CCN})$
4	470	471	$\gamma(\text{CCN}), \gamma(\text{C}_1\text{C}_2\text{C})$
5	470	486	$\rho_B(\text{CC}), \gamma(\text{CCN}), \alpha'_B, \rho_A(\text{CC}), \alpha'_A$
6	470	489	$\gamma(\text{CCN}), \gamma_B(\text{C}_{14}\text{C}_{11}\text{C}), \gamma, \gamma'_A, \gamma_{AB}(\text{C}_8\text{C}_5\text{C}), \gamma(\text{C}_1\text{C}_2\text{C})$
7	521	514	$\gamma, \gamma_B(\text{C}_{14}\text{C}_{11}\text{C}), \gamma_B(\text{C}_5\text{C}_8\text{C}), \gamma'_A, \gamma(\text{C}_1\text{C}_2\text{C}), \gamma(\text{CCN})$
8	544	524	$\rho_A(\text{CC}), \rho_B(\text{CC}), \alpha'_A, \gamma(\text{CCN}), \alpha'_B$
9	565	524	$\gamma(\text{CCN})$
10	637	613	$\gamma_A, \gamma_B, \beta'_A$
11	649	632	$\gamma_B, \gamma_A, \beta_B$
12	656	654	$\gamma'_B, \gamma_B, \gamma_B(\text{C}_{14}\text{C}_{11}\text{C}), \gamma'_A, \gamma$
13	721	715	$\alpha'_B, \alpha_B, \rho_B(\text{CC})$
14	721	727	$\alpha'_A, \alpha_A, \rho_A(\text{CC})$
15	778	754	$\beta, \delta$
16	778	779	$\beta, \alpha, \rho_B(\text{CH})$
17	800	791	$\rho_B(\text{CH}), \rho_A(\text{CH}), \alpha'_B$
18	800	796	$\gamma'_A, \gamma_A(\text{C}_5\text{C}_8\text{C}), \gamma_A$
19	814	806	$\rho_A(\text{CH}), \rho_B(\text{CH}), \beta, \alpha, \alpha'_B, \rho_B(\text{CC}), \rho_A(\text{CC})$
20	833	820	$\rho_A(\text{CH}), \rho_A(\text{CC}), \rho_B(\text{CH}), \rho_B(\text{CC}), \alpha'_A$
21	853	841	$\gamma'_B, \gamma_B(\text{C}_8\text{C}_5\text{C}), \gamma_B, Q(\text{C}_{11}\text{C}_{14})$
22	853	845	$\rho_A(\text{CH})$
23	853	848	$\rho_B(\text{CH})$
24	853	848	$\beta, \rho_B(\text{CC}), \alpha'_B, \rho_B(\text{CH}), \delta, \beta', \beta(\text{C}_{11}\text{C}_{14}\text{H})$
25	-	903	$\beta, \beta', \alpha, \rho_B(\text{CC}), \beta(\text{C}_{11}\text{C}_{14}\text{H}), \rho_B(\text{CH}), \delta$
26	948	940	$\rho_B(\text{CH})$
27	955	945	$\rho_A(\text{CH})$
28	963	965	$\beta', \rho_B(\text{CH}), \beta, \rho_B(\text{CC}), \beta(\text{C}_{11}\text{C}_{14}\text{H}), \alpha'_B$
29	963	962	$\rho_A(\text{CH})$

30	969	969	Q, $\gamma$ , $\delta$ , Q', $\rho_B(\text{CH})$
31	969	1002	$\alpha$ , $\beta$ , $\beta'$ , $\beta(\text{C}_{11}\text{C}_{14}\text{H})$ , $\rho_B(\text{CC})$
32	1005	1005	Q, $\delta$ , $\gamma$
33	1018	1018	$\gamma_B$ , $\beta'_B$ , $\gamma'_B$
34	1018	1020	$\gamma_A$ , $\beta'_A$ , $\gamma'_A$
35	1023	1022	Q, $\delta$ , Q', $\gamma$
36	1026	1036	$\gamma'_B$ , $\beta_B$ , Q'_A, $\gamma'_A$ , Q_B, $\beta_A$ , $\beta'_A$ , $\gamma_B(\text{C}_5\text{C}_8\text{C})$
37	1041	1057	$\beta_B$ , Q', Q, $\beta'_B$ , $\beta$ , $\gamma$
38	-	1065	Q, Q', $\alpha$ , $\beta$
39	1092	1073	$\beta_B$ , $\beta'_B$ , $\beta_A$ , $\gamma_B(\text{C}_{14}\text{C}_{11}\text{C})$ , $\delta$
40	1092	1085	$\beta_A$ , $\beta'_A$ , $\beta_B$
41	1092	1093	$\beta$ , $\alpha$ , $\delta$ , $\beta(\text{C}_{11}\text{C}_{14}\text{H})$
42	1110	1118	$\delta$ , $\gamma$ , $\epsilon$
43	1128	1134	$\beta$ , $\beta(\text{C}_{11}\text{C}_{14}\text{H})$ , $\beta'$ , $\delta$
44	1178	1180	$\beta_B$ , $\beta'_B$ , $\beta_A$ , $\beta'_A$
45	1178	1181	$\beta_A$ , $\beta'_A$ , $\beta_B$ , $\beta'_B$
46	1185	1182	$\beta$ , $\beta(\text{C}_{11}\text{C}_{14}\text{H})$ , $\beta'$ , $\alpha$
47	1208	1208	$\beta$ , $\alpha$ , $\beta(\text{C}_{11}\text{C}_{14}\text{H})$ , $\delta$ , $\beta'$ , $\beta'_B$ , $\gamma$
48	-	1227	Q(C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> ), $\beta_A$ , $\gamma'_A$ , $\gamma_A$
49	-	1240	$\beta$ , $\beta(\text{C}_{11}\text{C}_{14}\text{H})$ , $\alpha$ , $\beta'$
50	-	1227	$\beta_B$ , $\beta(\text{C}_{11}\text{C}_{14}\text{H})$ , $\beta'$ , Q(C <sub>11</sub> C <sub>14</sub> ), $\gamma'_B$ , $\gamma_B$
51	1286	1263	$\beta$ , $\beta(\text{C}_{11}\text{C}_{14}\text{H})$ , $\beta'$
52	1286	1267	$\beta$ , $\delta$ , $\beta'$ , $\beta(\text{C}_{11}\text{C}_{14}\text{H})$ , $\beta_B$ , $\gamma$
53	1286	1283	$\alpha$ , $\beta$ , $\beta(\text{C}_{11}\text{C}_{14}\text{H})$
54	1286	1288	Q_B, Q_A, $\beta'_A$ , $\beta'_A$ , $\beta_A$
55	1286	1297	$\beta'_A$ , $\beta_A$ , $\beta'_B$ , $\beta_B$
56	1311	1305	Q(C <sub>5</sub> C <sub>8</sub> ), $\beta_A$ , $\beta_B$ , $\gamma'_A$ , $\gamma'_B$
57	1311	1310	$\beta_B$ , $\beta'_A$ , $\beta_A$ , $\beta'_B$ , $\beta$
58	1311	1311	$\beta_B$ , $\beta'_B$ , Q_A, $\beta'_A$ , $\beta_B$ , $\beta_A$ , Q'_A

59	1311	1318	$\beta'_B, \beta_B, \beta'_A, \beta_A, \beta, \beta', \beta(C_{11}C_{14}H)$
60	1351	1347	$\alpha, \beta, \beta'_B, \beta_B, \beta', \beta'_A$
61	1351	1358	$\beta'_B, \beta_B, \beta'_A, \beta, \beta(C_{11}C_{14}H)$
62	1368	1378	$\varepsilon, \delta, \beta, \beta'$
63	1377	1380	$\varepsilon, \delta$
64	1397	1394	$\beta'_B, \beta'_A, \beta_B, \beta_A, \beta', \beta$
65	1397	1398	$\beta'_B, \beta, \beta'_A, \beta_B, \beta_A, \beta(C_{11}C_{14}H), \gamma_{AB}(C_8C_5C), \beta'$
66	1397	1402	$\beta, \alpha, \beta', \beta(C_{11}C_{14}H)$
67	1493	1511	$\beta_B, \beta'_B, \beta_A, \beta'_A$
68	1550	1530	$\beta'_A, \beta_A, \beta'_B, \beta_B, Q(C_5C_8)$
69	1550	1566	$\beta_B, Q_B, \gamma_B, \gamma_B(C_5C_8C), \gamma_B(C_{14}C_{11}C)$
70	1605	1612	$\beta_A, Q'_A, \gamma_A, \gamma_A(C_8C_5C), \gamma(C_1C_2C), \gamma_B(C_5C_8C)$
71	1605	1627	$\beta'_A, \gamma'_A, Q_A, \beta_A$
72	1605	1632	$\beta'_B, \gamma'_B, Q_B, \beta_B$
73	2226	2229	$Q(CN), Q(C_1C_2)$
74	2853	2844	$q(CH)$
75	2892	2894	$q_k(CH)$
76	3024	3055	$q_B(CH)$
77	3050	3060	$q_A(CH)$
78	3070	3067	$q_B(CH)$

**Примечания:** Штрихом отмечены колебания структурных элементов молекулы, ближайших к связям  $C_1-C_2$ ,  $C_5-C_8$ ,  $C_{11}-C_{14}$ . Индексами «А», «Б» обозначены колебания фенильных колец, индексом «к» - колебания группы  $CH_3$ . Обозначения естественных колебательных координат соответствует принятым в [21]. Здесь  $Q$  - валентное колебание связи  $CC$ ,  $q$  -  $CH$ ;  $\varepsilon$  - деформационное колебание  $HCH$  в группе  $CH_3$ ,  $\alpha$  - ножничное колебание  $HCH$  в группе  $CH_2$ ,  $\beta$  - деформационное колебание угла  $CCH$  в группе  $CH_3$ ,  $\delta$  -  $CCH$  в группе  $CH_2$ ,  $\gamma$  - деформационное колебание угла  $CCC$ . Буквами  $\rho$  и  $\sigma$  обозначены координаты неплоских деформационных колебаний (выход связей

*С-Н и С-С из плоскости кольца и скручивание кольца соответственно).  
Формы колебаний даны в порядке убывания их вкладов в частоту.*

При нагревании 7СВ фазовые переходы из СЖК в НЖК, из НЖК в изотропную жидкость в области 400-900  $\text{см}^{-1}$  выражены только незначительным уменьшением (не более 8%) пиковых интенсивностей отдельных полос (рис. 5.3.2). Исключением является только пик  $\nu_{20}=553 \text{ см}^{-1}$ , отнесенный к деформационному колебанию  $\gamma(\text{CCN})$ , интенсивность которого при переходе из НЖК в изотропную жидкость увеличивается на 4%.

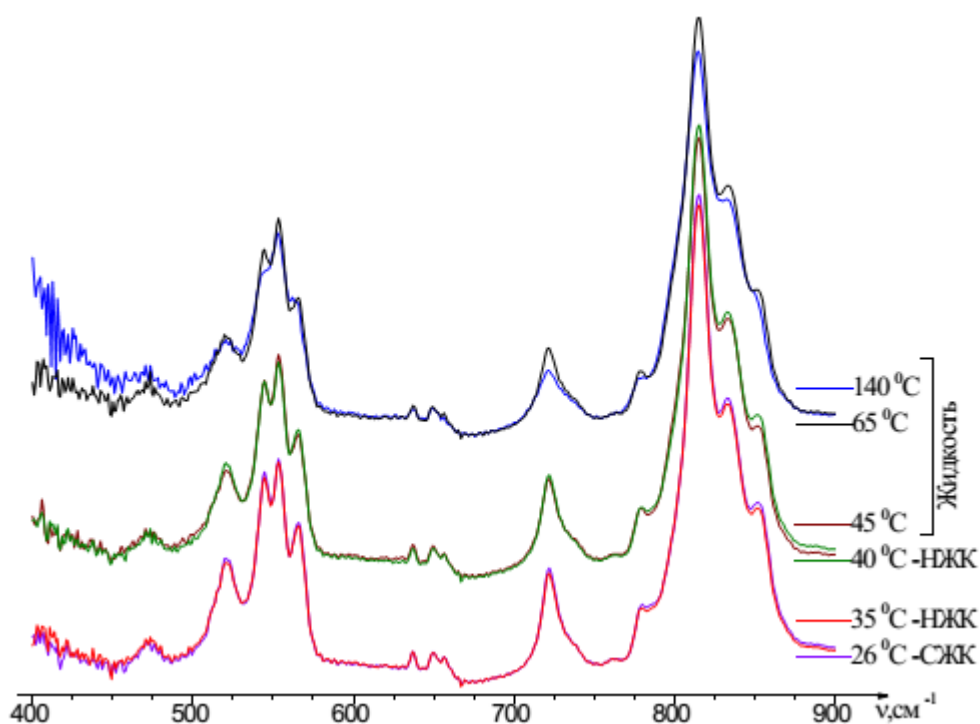


Рис. 5.3.2 Спектры ИК поглощения 7СВ, измеренные при температурах 26°C (СЖК), 35°C, 40°C (НЖК), 45°C, 65°C и 140°C (ИзЖ) в области 400-900  $\text{см}^{-1}$ .

В коротковолновой части ИК спектра (рис. 5.3.3 - 5.3.5), в отличие от длинноволновой области 400-900  $\text{см}^{-1}$ , при фазовых переходах из СЖК в НЖК и из НЖК в изотропную жидкость пиковая интенсивность полос увеличивается. Возрастание пиковой интенсивности полос в области 900-3100  $\text{см}^{-1}$  при переходе из СЖК в НЖК достигает 5%, а при переходе из НЖК в изотропную жидкость 10%.

Пик  $\nu_{20}=1466 \text{ см}^{-1}$  является исключением, его интенсивность очень слабо уменьшается при переходе 7СВ из СЖК в НЖК и чуть больше при переходе из НЖК в изотропную жидкость. Максимум  $\nu_{20}$  образован ножничными деформационными колебаниями  $\alpha(\text{НСН})$  групп  $\text{СН}_2$  алкильного радикала 7СВ. Изменения ИК спектра 7СВ при фазовых переходах СЖК-НЖК и НЖК-ИзЖ очень схожи. Изменения интенсивностей при фазовых переходах наблюдаются у одних и тех же полос и с одним и тем же знаком. Сходство изменений ИК спектра 7СВ при фазовых переходах СЖК-НЖК и НЖК-ИзЖ может быть следствием того, что в обоих фазовых переходах протекают одинаковые или близкие процессы.

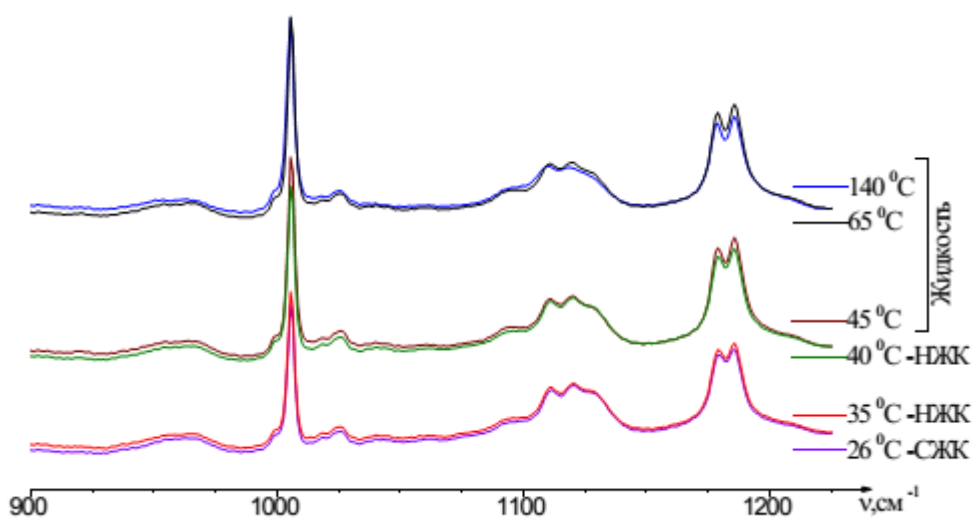


Рис. 5.3.3 Спектры ИК поглощения 7СВ, измеренные при температурах 26°C и 35°C, 40°C (НЖК), 45°C, 65°C и 140°C (ИзЖ) в области 900 - 1225  $\text{см}^{-1}$ .

Частотное положение максимумов полос ИК спектра 7СВ в области частот 400–4000  $\text{см}^{-1}$  при фазовых переходах из СЖК в НЖК, из НЖК в изотропную жидкость не изменяется, также не наблюдается размытие и уширение контуров полос, усложнение полос, перераспределение интенсивностей пиков сложных полос. Отсутствие перечисленных признаков в ИК спектрах 7СВ при фазовых переходах СЖК-НЖК и НЖК→ИзЖ свидетельствует об отсутствии конформационной подвижности и

конформационных переходов, за исключением случаев конформационных переходов между спектрально неразличимыми конформерами.

Проанализируем ИК спектры, измеренные при нагревании жидкого 7СВ от 65°C до 140°C. Из рисунков 5.3.2 – 5.3.5 видно, что при нагревании жидкого 7СВ ИК спектр изменяется иначе, чем при фазовых переходах СЖК –НЖК и НЖК -ИзЖ. Изменения колебательного ИК спектра при нагревании жидкого 7СВ выражены уменьшением частот ( $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ ) и интенсивностей пиков отдельных полос (не более 20%). Полоса 2800-3000  $\text{см}^{-1}$  является исключением из этой тенденции, частота её пиков незначительно увеличивается на (0,5 -0,8)  $\text{см}^{-1}$ .

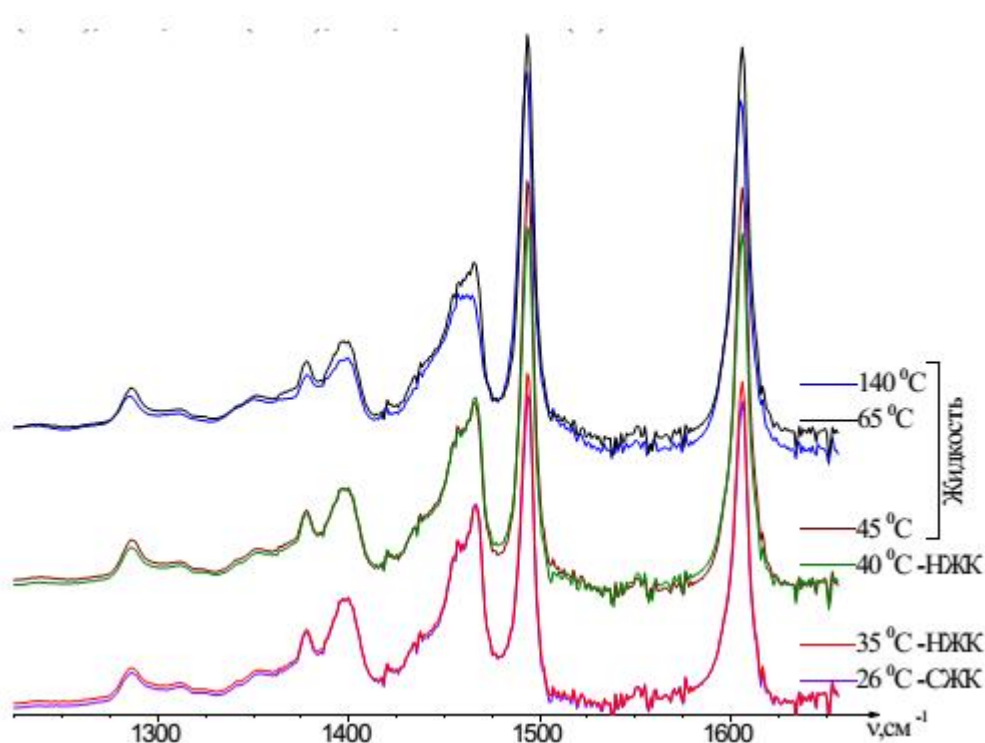


Рис. 5.3.4 Спектры ИК поглощения 7СВ, измеренные при температурах 26°C, 35°C, 40°C (НЖК), 45°C, 65°C и 140°C (ИзЖ) в области 1225 -1640  $\text{см}^{-1}$ .

Данная полоса характеристична по частоте и принадлежат валентным колебаниям связей С-Н алкильных групп  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , слабо чувствительна к конформационной подвижности. Данное увеличение частотного положения максимумов предположительно является следствием изменений характеристик ММВ молекул 7СВ, дополнительным подтверждением этому

также является уменьшение ( $0,9 \text{ см}^{-1}$ ) характеристичной частоты  $\nu_{99}=2226 \text{ см}^{-1}$  валентного колебания связи CN, которая активно участвует в ММВ и не чувствительна к конформационной подвижности.

При нагревании жидкого 7СВ наблюдается появление новых составляющих сложных полос. Так при нагревании образца до  $140^\circ\text{C}$  у полосы  $500\text{-}570 \text{ см}^{-1}$  (рис. 5.3.2) между двумя центральными пиками появляется слабозаметное плечо  $550 \text{ см}^{-1}$  и дополнительный максимум  $562 \text{ см}^{-1}$ . Полоса  $1300\text{-}1410 \text{ см}^{-1}$  при  $140^\circ\text{C}$  слабо уширяется в длинноволновую сторону и исчезает плечо  $1368 \text{ см}^{-1}$  (рис. 5.3.4), однако чаще присутствует слабое сужение полос. Такие изменения спектра могут быть следствием конформационных изменений.

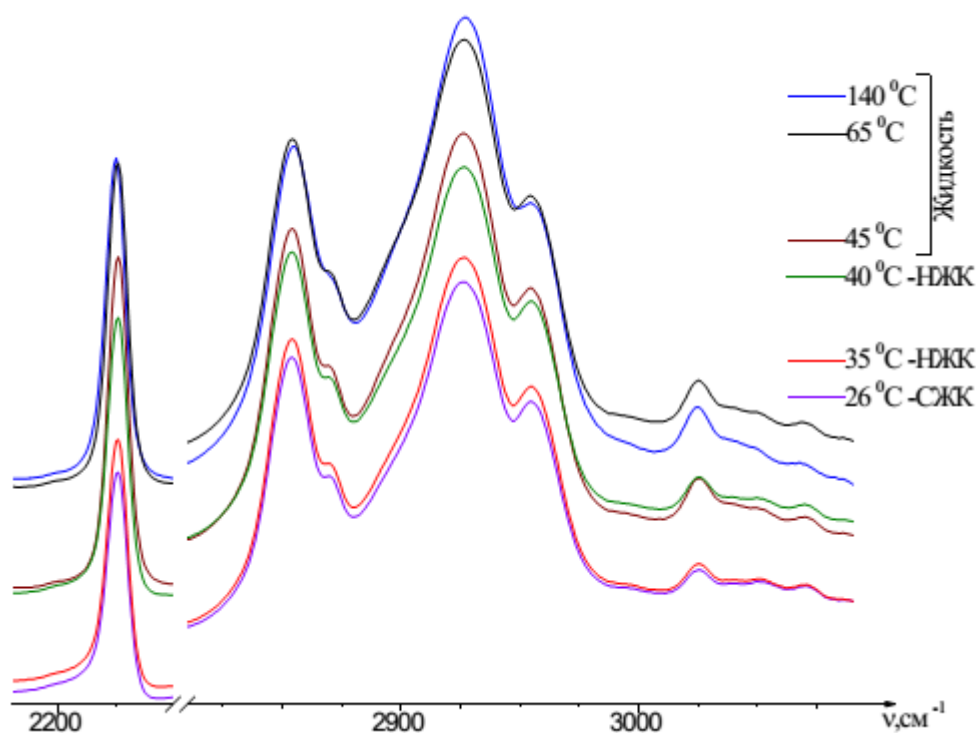


Рис.5.3.5 Спектры ИК поглощения 7СВ, измеренные при температурах  $26^\circ\text{C}$ ,  $35^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$  (НЖК),  $45^\circ\text{C}$ ,  $65^\circ\text{C}$  и  $140^\circ\text{C}$  (ИзЖ) в областях  $2200\text{-}2300$ ;  $2820\text{-}3100 \text{ см}^{-1}$ .

Для установления конформационной подвижности в жидком 7СВ были проведены расчеты ИК спектров конформеров, различающихся тройкой углов

кручения  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$  (рис. 5.3.6). Конформеры 7СВ были созданы с учетом имеющихся экспериментальных данных о молекулярной структуре в твердокристаллическом состоянии (табл. 5.2.2, § 5.2). По данным РСА в кристаллическом 7СВ при  $-33^\circ\text{C}$  реализуется конформер с  $\varphi_1=39,12^\circ$ ;  $\varphi_2=34,92^\circ$ ;  $\varphi_3, \dots, \varphi_9=0^\circ$  [374].

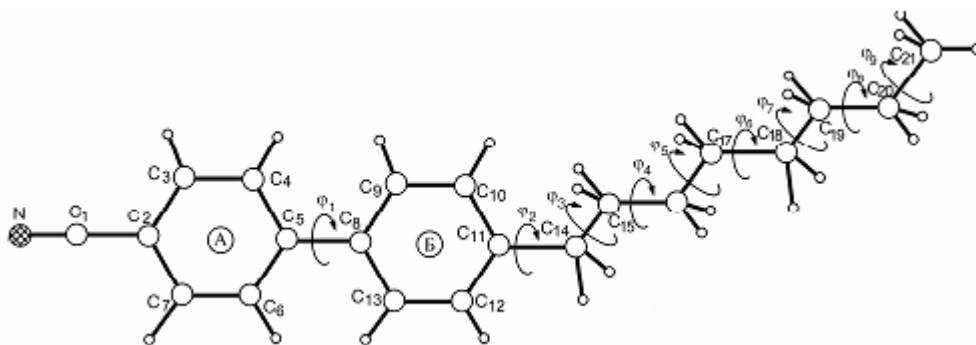


Рис. 5.3.6 Плоский конформер молекулы 7СВ ( $\varphi_1 - \varphi_9 = 0^\circ$ ).

Таблица 5.3.2 Значения двугранных углов кручения, задающих конформацию в молекулах nСВ

n	Метод	Фаза	t, °C	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	$\varphi_5$
5	РСА	Кр	-20	$26^\circ$	$90,3^\circ$	$110^\circ$	$8^\circ$	$-1,5^\circ$
	ЯМР	НЖК	-	32	-	-	-	-
7	РСА	Кр	-33	$35,93^\circ$	$7,20^\circ$	-	-	-
				$30,96^\circ$	$19,16^\circ$	-	-	-

Двугранные углы в алкильной цепи, принятые за 0 градусов соответствуют транс - положению алкильного радикала, которое приведено на рис. 5.3.6. При варьировании одного из трех углов  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ , с шагом  $10^\circ$ , значения остальных углов фиксировали в следующих положениях:  $\varphi_1=0^\circ; 10^\circ; 30^\circ; 39,12^\circ(\text{РСА}); 60^\circ$ ,  $\varphi_2=0^\circ; 34,92^\circ(\text{РСА}); 60^\circ; 90^\circ$ ,  $\varphi_3=0^\circ; 190^\circ$ ,  $\varphi_4 = \varphi_5 = \varphi_6 = \varphi_7 = \varphi_8 = \varphi_9 = 0^\circ$ . Всего было рассчитано 90 различных моделей конформеров 7СВ. Силовые и электрооптические параметры модели 7СВ были перенесены от фрагментов и имели значения, приведенные в параграфе 5.2.

В результате анализа рассчитанных ИК спектров поглощения конформеров 7СВ были установлены линии, спектроскопические параметры которых наиболее чувствительны к изменению конформации молекулы. В таблице 5.3.3 приведены частотные положения максимумов таких полос с указанием их чувствительности (знак "+") к поворотам, определяющим изменение конформации.

Таблица 5.3.3 Частоты нормальных колебаний 7СВ в области 400-3100 см<sup>-1</sup> чувствительные к изменению конформации определяемой торсионными углами  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ,  $\varphi_3$

№	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$
12	407	+	+	+
13	413	+	+	+
14	443	+	+	+
15	471	+	+	+
16	486	+	+	+
17	489	+		+
18	514	+	+	
19	524	+	+	
22	632	+		
23	654			+
24	715	+	+	
25	727	+	+	
27	779			+
28	791	+	+	+
29	796		+	+
30	806	+		
31	820	+		
32	841		+	+

35	848		+	+
37	903		+	+
41	962		+	+
44	1002		+	+
45	1005			+
48	1022		+	+
51	1063			+
54	1073	+	+	+
55	1085	+		
56	1093	+		+
58	1134		+	+
61	1182		+	+
62	1208		+	+
63	1227		+	
64	1240		+	+
65	1227			+
66	1263		+	+
67	1267		+	+
68	1283		+	+
69	1288	+	+	
72	1305	+		
73	1310		+	
74	1311	+		+
75	1318			+
76	1347	+	+	
77	1358	+		+
78	1378	+		+
80	1394	+	+	
81	1398		+	+

86	1455			+
88	1461			+
90	1466			+
91	1469	+	+	+
95	1566	+		
96	1612	+		
100	2844			+
103	2849			+
104	2851			+
106	2854			+
108	2878			+
109	2888			+
111	2899			+
112	2911			+
113	2921			+

Интерпретация форм колебаний (табл. 5.3.1) показывает, что большая часть чувствительных к конформации спектральных линий принадлежит деформационным колебаниям структурных элементов молекулы, находящихся вблизи зоны конформации. Деформационные колебания по сравнению с валентными более чувствительны к конформации. При варьировании углов, задающих конформацию 7СВ, максимальное изменение частот деформационных колебаний достигает  $\sim 30 \text{ см}^{-1}$ . Валентные колебания СС ( $1005 \text{ см}^{-1}$ ,  $1022 \text{ см}^{-1}$ ,  $1063 \text{ см}^{-1}$ ) алкильного радикала взаимодействуют с деформационными, и их чувствительность к конформации трудно оценить. Валентные колебания связей СН, находящиеся в области  $2800\text{-}3000 \text{ см}^{-1}$  ИК спектра, согласно расчету, незначительно чувствительны к конформации алкильного радикала молекулы. При варьировании торсионного угла  $\varphi_3$  от  $0^\circ$  до  $180^\circ$  максимальное смещение рассчитанных частот валентных колебаний 7СВ не более  $4 \text{ см}^{-1}$ . Интенсивность колебаний также изменяется.

Как показано выше, анализ экспериментальных ИК спектров 7СВ, измеренных при различных температурах вблизи точек фазовых переходов СЖК→НЖК, и НЖК→ИЗЖ, не выявил признаков изменения конформационного состава вследствие конформационной подвижности или конформационных переходов. Изменения ИК спектров, измеренных при нагревании жидкого 7СВ, свидетельствуют о возможном наличии конформационной подвижности.

Исследуем их. На рис. 5.3.7 в областях  $500\text{--}600\text{ см}^{-1}$ ,  $1330\text{--}1420\text{ см}^{-1}$  представлено сравнение теоретических и экспериментальных ИК спектров 7СВ, рассчитанных для конформеров с различными торсионными углами  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ,  $\varphi_3$  и измеренных при температурах  $55^\circ\text{C}$  и  $140^\circ\text{C}$  в жидкой фазе.

В области  $500\text{--}600\text{ см}^{-1}$  экспериментального спектра 7СВ имеется широкая полоса сложной формы с четырьмя пиками малой ( $521\text{ см}^{-1}$ ) и средней интенсивности ( $544\text{ см}^{-1}$ ,  $553\text{ см}^{-1}$ ,  $565\text{ см}^{-1}$ ) (рис. 5.3.7). Согласно расчету, в данной области проявляются два нормальных колебания  $\nu_{18}$ ,  $\nu_{19}$ . Колебание  $\nu_{18}$  относится к плоским деформационным колебаниям  $\gamma$ ,  $\gamma_{\text{B}}(\text{C}_{14}\text{C}_{11}\text{C})$ ,  $\gamma_{\text{B}}(\text{C}_5\text{C}_8\text{C})$ ,  $\gamma'_{\text{A}}$ ,  $\gamma(\text{C}_1\text{C}_2\text{C})$ ,  $\gamma(\text{CCN})$  всей молекулы, а колебание  $\nu_{19}$  образовано неплоскими деформационными колебаниями цианобифенильного фрагмента  $\rho_{\text{A}}(\text{CC})$ ,  $\rho_{\text{B}}(\text{CC})$ ,  $\alpha'_{\text{A}}$ ,  $\gamma_{\perp}(\text{CCN})$ ,  $\alpha'_{\text{B}}$  (табл. 5.3.1). Из рис. 5.3.7 видно, что значения частот в данной области значительно чувствительны к изменению угла  $\varphi_1$ , слабее чувствительны к углу  $\varphi_2$ , и слабо чувствительны к изменению угла  $\varphi_3$ .

Сравним теоретические ИК спектры конформеров, отличающихся углом  $\varphi_1$ . При увеличении угла  $\varphi_1$  наблюдается смещение частот колебаний  $\nu_{18}$  и  $\nu_{19}$  в теоретическом ИК спектре в коротковолновую область, которое достигает  $30\text{ см}^{-1}$  и  $10\text{ см}^{-1}$  соответственно. Можно предположить, что центральные пики  $544\text{ см}^{-1}$ ,  $553\text{ см}^{-1}$  экспериментальной полосы образованы колебаниями  $\nu_{18}$  и  $\nu_{19}$ , принадлежащими как минимум двум различным конформерам, отличающимся в первую очередь разворотом фенильных колец, то есть углом  $\varphi_1$ . Сложение ИК спектров двух конформеров с  $\varphi_1=30^\circ$  и  $\varphi_1=70^\circ$  объясняет наличие экспериментальных пиков  $521\text{ см}^{-1}$ ,  $544\text{ см}^{-1}$ ,  $553\text{ см}^{-1}$ .

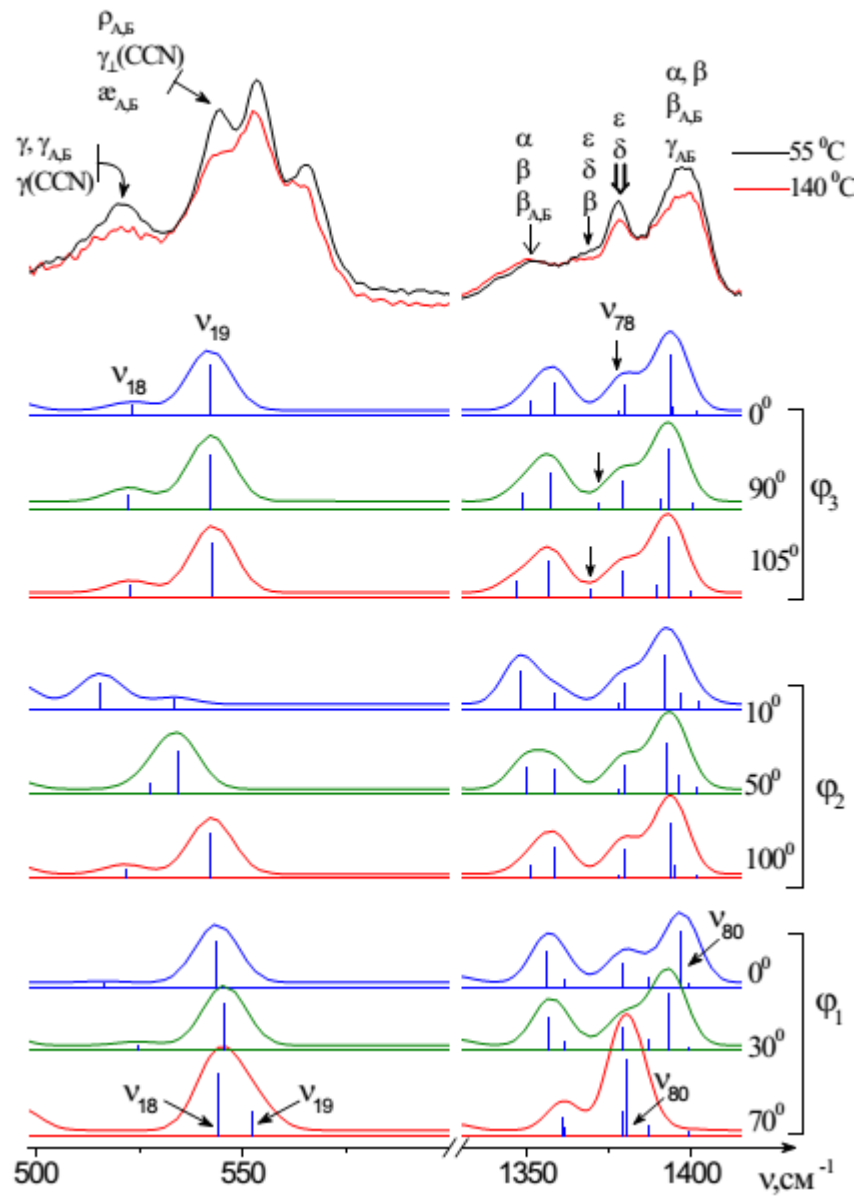


Рис. 5.3.7 Спектры ИК поглощения 7СВ, рассчитанные для конформеров различающихся углом  $\varphi_1$ , при  $\varphi_2=90^\circ$ ,  $\varphi_3=190^\circ$ , углом  $\varphi_2$ , при  $\varphi_1=30^\circ$ ,  $\varphi_3=0^\circ$ , углом  $\varphi_3$ , при  $\varphi_1=30^\circ$ ,  $\varphi_2=90^\circ$  и измеренные в жидком состоянии.

Таким образом исследуемый образец 7СВ может представлять собой смесь двух конформеров с  $\varphi_1=30^\circ$  и  $\varphi_1=70^\circ$ . При нагревании от  $55^\circ\text{C}$  до  $140^\circ\text{C}$  на фоне общего падения интенсивности полосы видно, что интенсивность пика  $544\text{ см}^{-1}$  уменьшается больше, чем интенсивность пика  $553\text{ см}^{-1}$ . В предположении, что образец 7СВ может представлять собой смесь двух

конформеров, данное уменьшение интенсивности можно объяснить уменьшением численности конформеров с  $\varphi_1=30^\circ$ .

Сопоставление, в области  $500\text{--}600\text{ см}^{-1}$  ИК спектра, частот пиков экспериментальной полосы и спектральных линий конформеров, отличающихся ориентацией алкильного радикала (угол  $\varphi_2$ ), позволило оценить значение угла ориентации  $\varphi_2$ . Представленные на рис. 5.3.8 рассчитанные частоты колебаний  $\nu_{18}$  и  $\nu_{19}$  конформера с  $\varphi_2=100^\circ$  почти совпадают с частотами двух крайних длинноволновых пиков экспериментальной полосы жидкого 7СВ.

С учетом того факта, что частоты пиков экспериментальной полосы одинаковы как в жидком, так и в жидкокристаллическом состояниях, можно полагать, что в данных фазовых состояниях образец 7СВ состоит из конформеров с  $\varphi_2=100^\circ$ . Полученное значение угла  $\varphi_2$  при исследовании жидкого и жидкокристаллического 7СВ существенно отличается от значения ( $34,92^\circ$ ), полученного в [374] для кристаллического 7СВ методом РСА.

Рассмотрим ИК спектры в области  $1330\text{--}1420\text{ см}^{-1}$  (рис. 5.3.7). В экспериментальном спектре наблюдается широкая полоса  $1330\text{--}1420\text{ см}^{-1}$  с двумя максимумами средней интенсивности ( $1377\text{ см}^{-1}$ ,  $1398\text{ см}^{-1}$ ) и размытым длинноволновым плечом. В теоретическом спектре в этой области 7 нормальных колебаний ( $\nu_{76}\text{--}\nu_{82}$ ), образованные различными плоскими деформационными колебаниями (см. табл. 5.3.1).

Коротковолновый максимум  $1397\text{ см}^{-1}$  состоит из трех составляющих  $\nu_{80}$ ,  $\nu_{81}$ ,  $\nu_{82}$ . Составляющие  $\nu_{81}$ ,  $\nu_{82}$  незначительно чувствительны к закручиванию и повороту алкильного радикала и отнесены к деформационным колебаниям типа  $\beta'_B$ ,  $\beta$ ,  $\beta'_A$ ,  $\beta_B$ ,  $\beta_A$ ,  $\beta(C_{11}C_{14}H)$ ,  $\gamma_{AB}(C_8C_5C)$ ,  $\beta'$  и  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\beta'$ ,  $\beta(C_{11}C_{14}H)$  соответственно обозначения колебаний приведены в пояснении к табл. 5.3.1. Колебание  $\nu_{80}$  является самым интенсивным и образовано колебаниями  $\beta'_B$ ,  $\beta'_A$ ,  $\beta_B$ ,  $\beta_A$ ,  $\beta'$ ,  $\beta$ . Изменение ориентации фенильных колец значительно сказывается на частотном положении  $\nu_{80}$ . Так при  $\varphi_1=30^\circ$  колебание  $\nu_{80}=1394\text{ см}^{-1}$  относится к коротковолновому

экспериментальному пику  $1398\text{ см}^{-1}$ , а при  $\varphi_1 = 70^\circ$  колебание  $\nu_{80}=1380\text{ см}^{-1}$  может быть отнесено к длинноволновому максимуму  $1377\text{ см}^{-1}$ . Это совпадение находится в согласии со сделанным ранее предположением о наличии в образце смеси конформеров с разворотами фенильных колец, равными  $30^\circ$  и  $70^\circ$ .

Длинноволновый максимум  $1377\text{ см}^{-1}$  также образован колебанием  $\nu_{79}$  теоретического спектра и образован деформационными колебаниями  $\varepsilon(\text{НСН})$ ,  $\delta(\text{ССН})$  группы  $\text{СН}_3$  алкильного радикала. Анализ теоретических спектров конформеров, представленных на рис. 5.3.7, показывает, что колебание  $\nu_{79}$  не чувствительно к изменению углов  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ,  $\varphi_3$ .

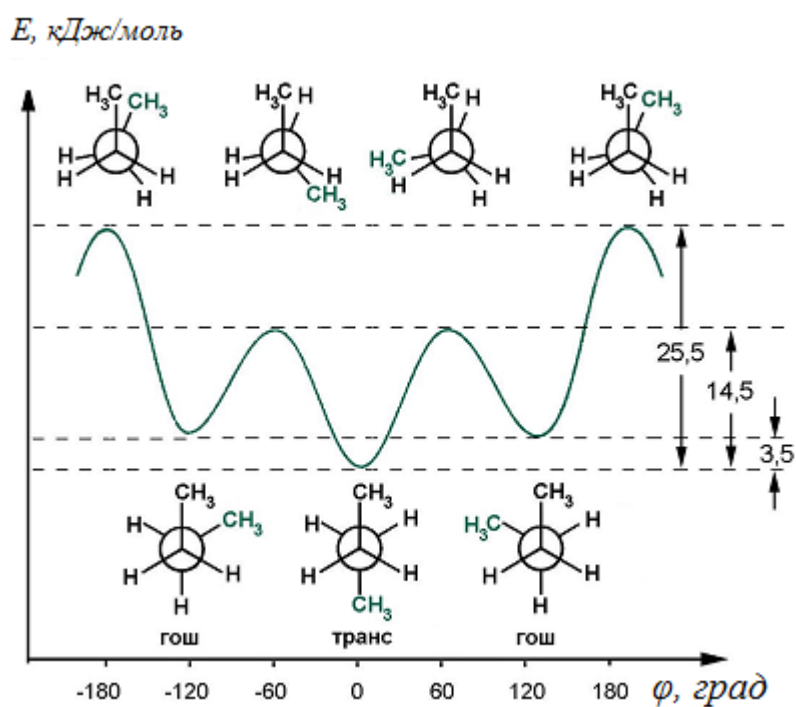


Рис. 5.3.8 Изменение потенциальной энергии в процессе конформационных превращений молекул.

Ближайшее к пику  $1377\text{ см}^{-1}$  плечо  $1368\text{ см}^{-1}$  отнесено колебанию  $\nu_{78}$ , которое принадлежит деформационным колебаниям  $\varepsilon, \delta, \beta, \beta'$  алкильного радикала. Данное колебание чувствительно к закручиванию алкильного радикала, а точнее углом  $\varphi_3$ . При увеличении угла  $\varphi_3$ , расчет показывает уменьшение частоты колебания  $\nu_{78}$ . Был проведен поиск конформера 7СВ,

имеющего лучшее согласие по частоте колебания  $\nu_{78}$  и экспериментального плеча  $1368 \text{ см}^{-1}$  полосы  $1330 - 1420 \text{ см}^{-1}$  ИК спектра, в результате которого был выбран конформер с  $\varphi_3=105^\circ$  (рис. 5.3.7). При данном угле закручивания форма алкильного радикала близка к скошенной гош - форме (рис. 5.3.8), которая, как известно, является относительно устойчивой конформацией неразветвленных алканов.

В отличие от большинства полос ИК спектра при нагревании от  $26^\circ\text{C}$  до  $65^\circ\text{C}$  интенсивность плеча  $1368 \text{ см}^{-1}$  не изменяется. Незначительное уменьшение интенсивности присутствует при нагревании от  $65^\circ\text{C}$  до  $140^\circ\text{C}$  (рис. 5.3.4). Конформационные переходы из конформации с  $\varphi_3=105^\circ$  в конформационную форму с  $\varphi_3=0^\circ$  (транс-) могут быть причиной слабого уменьшения интенсивности плеча  $1368 \text{ см}^{-1}$  при нагревании от  $65^\circ\text{C}$  до  $140^\circ\text{C}$  (рис. 5.3.7).

На основании проведенного анализа ИК спектров жидкого и жидкокристаллического 4 - гептил - 4' - цианобифенила (7СВ) на предмет конформационной подвижности молекул можно сделать следующие выводы:

1. В исследованном интервале температур  $26-140^\circ\text{C}$  в жидкокристаллическом и жидком состоянии конформационный состав 7СВ неоднородный; в жидкокристаллическом состоянии и при фазовых переходах СЖК - НЖК и НЖК - ИзЖ в ИК спектре не выявлено признаков конформационной мобильности, конформационный состав образца не изменяется и одинаков;

2. Наиболее вероятно существование конформеров с  $\varphi_1=30^\circ$  и  $70^\circ$ ;  $\varphi_2=100^\circ$ ;  $\varphi_3=0^\circ$  и  $105^\circ$ ;

3. В жидком состоянии при нагревании от  $55$  до  $140^\circ\text{C}$  установлено незначительное изменение конформационного состава, определяемое уменьшением концентрации конформеров с  $\varphi_1=30^\circ$  и  $\varphi_3=105^\circ$  и ростом численности конформеров с  $\varphi_1=70^\circ$  и  $\varphi_3=0^\circ$ .

#### **5.4. Конформационные переходы в капсулированных полимером жидкокристаллических пленках**

Цианобифенилы представляют собой особый класс термотропных жидких кристаллов (ЖК), которые успешно применяются в средствах отображения информации. Исследования инфракрасных (ИК)-спектров разных модификаций *n*-алкил-*n*'-цианобифенилов (СВ) при действии различных внешних факторов свидетельствует о наличии двух видов конформаций молекулы в кристаллической фазе [191, 376]. Обнаруженные экспериментальным путем смещения частот колебаний и изменение интенсивности полос поглощений в максимуме в ИК-спектрах 7СВ под действием внешних воздействий характерно для многих аналогичных соединений, в которых существует поворотная изомерия. Вполне логично, что молекулы СВ могут существовать в различных поворотно-изомерных формах, именуемые конформерами, которые отличаются друг от друга только значением угла между плоскостями двух соседних бензольных колец [377]. Согласно [361], у кристаллического бифенила бензольные кольца лежат в одной плоскости с симметрией  $D_{2h}$ , в то время как в жидком или газообразном состоянии вещества эти молекулы имеют симметрию  $C_2$ , и тогда, угол между плоскостями бензольных колец составляет около  $45^\circ$ .

Свободные конформационные переходы молекул СВ и его производных позволяют опытным путем исследовать их внутримолекулярного взаимодействия хромофорных групп. Для этой цели наиболее подходящим считается полимерно-жидкокристаллических систем при изменении состава одного из компонентов.

Для изготовления композитных пленок нами были использованы нематический жидкий кристалл (НЖК) 4-*n*-гептил-4'-цианобифенил (7СВ), находящийся в нематической фазе в диапазоне температур 25-42°C. Показатели преломления исследуемого 7СВ:  $n_{||} = n_{e,max} = 1,725$  и  $n_{\perp} = n_o = 1,534$  при температуре  $T = 25^\circ\text{C}$  и длин волн  $\lambda = 0,633$  мкм. Полимерным связующим материалом был поливинилбутираль (ПВБ) с  $n_p = 1,492$  [187]. ПВБ-растворимый полимер, отличающийся стойкостью к органическим растворителям и термостойкостью, низкой газопроницаемостью, хорошими

адгезионными свойствами, он обеспечивает тангенциальное сцепление с молекулами производных алкилцианобифенилов. НЖК 7СВ диспергировали в полимерной матрице по растворной технологии [7] при испарении общего растворителя – этилового спирта. Была изготовлена серия образцов пленок ПВБ (исходный и ПВБ+7СВ) по весу концентрациями компонентов (15, 20, 25 и 30%), соответственно. Подготовленную смесь наносили на поверхности стеклянной подложки и в режиме термостатирования испарили растворитель. Толщина образцов после сушки составляла 25-30 мкм и размер капли 7СВ 10-15 мкм.

Для исследования спектральной характеристики использовали ИК-спектрофотометр с Фурье преобразованием марки IRAffinity-1 SHIMADZU в диапазоне 4000-400  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 0,5  $\text{см}^{-1}$ . Идентификация состава пленок (веществ) методом инфракрасной спектроскопии проводилась согласно [375, 378, 379], а расшифровку полученных спектров проводили на основании данных, приведенных в [375].

Характеристические частоты поглощения химических групп исследуемых полимеров (ПВБ) и интенсивность пиков зарегистрированных полос на ИК-спектрах приведены в таблице 5.4.1. Полученные ИК-спектры приведены на рис. 5.4.1. Сопоставительный анализ данных показали, что с увеличением концентрации НЖК 7СВ в составе матрицы от 15% до 30% частота колебаний группы  $\text{C}\equiv\text{N}$  увеличиваются от 2328 до 2333  $\text{см}^{-1}$ , а интенсивность полосы поглощения в максимуме, наоборот, уменьшаются.

Таблица 5.4.1. Характеристические частоты поглощения химических групп поливинилбутираля, полученные методом ИК–Фурье спектроскопии

Тип колебаний	Исх.		7СВ 15%		7СВ 20%		7СВ 25%		7СВ 30%	
	$\nu, \text{см}^{-1}$	A	$\nu, \text{см}^{-1}$	A	$\nu, \text{см}^{-1}$	A	$\nu, \text{см}^{-1}$	A	$\nu, \text{см}^{-1}$	A
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2328	110	2328	107	2330	89.4	2331	77.2	2333	66.4
$\nu_s(\text{C-O})$	1068	63.1	1068	60.3	1068	55.0	1069	50.5	1069	48.0
$\nu_{as}(\text{C-O})$	1295	274. 8	1292	296. 3	1289	300. 6	1287	299. 2	1286	296. 7
$\nu(\angle \text{COC})$	529.4	17.8	529.1	16.6	528.2	14.1	527.8	11.4	528.0	8.8

$\nu(\angle \text{CC-H})_{\text{Ph}}$	1445	6.7	1442.5	3.35	1445	6.5	1438	5.8	1436	5.7
$\nu(\text{CC}, \angle \text{CC-H})$	1591	1.8	1588	1.8	1589	1.76	1588	1.7	1588	1.0
$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$	3200	19.8	3198	18.2	3192	11.0	3188	5.9	3188	7.0
$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	3202	2.3	3199	3.1	3193	8.3	3189	12.0	3188	9.1
$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$	3021	71.2	3021	70.7	320	69.5	3019	67.6	3018	65.1
$\nu(\angle \text{OCH})_{\text{CH}_3}$	1209	14.5	127	30.6	1206	48.9	1205	27.3	1204	3.6
$\nu_{\text{as}}(\delta_{\text{CH}_3})$	1480	15.2	1480	15.4	1480	14.2	1480	12.6	1480	11.9

Соответственно, частоты валентных колебаний связей типа С-Н бензольных колец и группы  $\text{CH}_3$  с ростом концентрации 7СВ уменьшаются. Исходная пленка из ПВБ без содержания НЖК 7СВ при комнатной температуре содержит сравнительно незначительное количество водородных связей. Однако, интенсивность полос плоских и неплоских С-Н-колебаний бензольных колец слишком мала. Аналогичные картины наблюдаются и к интенсивности полосы валентных С-С колебаний бензольных колец, частота которых найдена минимальной при концентрации 15% для НЖК 7СВ.

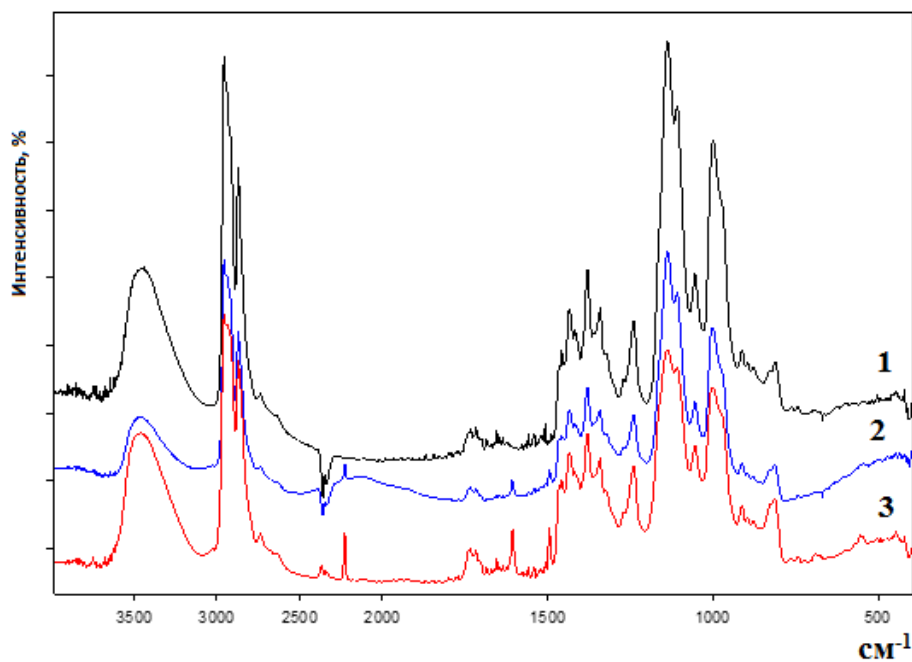


Рис. 5.4.1. ИК-спектры поглощения исходного ПВБ (1), ПВБ+7СВ (20%)–(2), 30% (3) в диапазоне частот от 400 до 4000  $\text{cm}^{-1}$

Из рис.5.4.1 также видно, что частоты валентных и угловых колебаний фрагмента СОС с изменением состава композита меняется незначительно, повышаясь всего на  $2 \text{ см}^{-1}$  в случае симметричного валентного колебания  $\nu_s(\text{C-O})$ , и одновременно, уменьшаясь на  $10 \text{ см}^{-1}$  в случае симметричного валентного колебания несимметричного  $\nu_{as}(\text{C-O})$ . Тем не менее, интенсивность полос в максимуме обеих колебаний при этом, существенно меняется, возрастая в случае колебаний несимметричного  $\nu_{as}(\text{C-O})$  и уменьшаясь в случае колебаний симметричного  $\nu_s(\text{C-O})$  групп.

Для углового  $\nu(\angle \text{СОС})$  колебания и внутренних деформационных колебаний метильной группы, соответствующей полосе  $1480 \text{ см}^{-1}$ , интенсивности полос поглощения с ростом концентрации компонент НЖК за счет угла между плоскостями бензольных колец уменьшаются, хотя частоты колебаний при этом, почти не меняются. Изменение интенсивности полосы внешних деформационных колебаний метильной группы  $1209 \text{ см}^{-1}$ , при этом носит немонотонный характер. Оказалось, что максимум интенсивности наблюдается при концентрации 25%-ного содержания 7СВ в составе полимера. Дальнейшее увеличение концентрации НЖК 7СВ приводит к быстрому снижению интенсивности этой полосы практически до нуля при 30% концентрации данной компоненты.

С целью детального анализа отдельных полос поглощений исследуемого объекта, на рис. 5.4.2 приведен фрагмент ИК-спектров для диапазона частот  $900\text{-}1300 \text{ см}^{-1}$ . Как видно, при переходе от плоской к перпендикулярной конформации молекулы НЖК 7СВ, после увеличения доли компоненты ЖК, можно наблюдать уменьшение частот валентных колебаний С-Н связей бензольных колец и метильной группы ( $\text{CH}_3$ ), а также внешних деформационных колебаний этих групп на  $4\text{-}5 \text{ см}^{-1}$ . Для наиболее стабильной твист-конформации имеет место наименьшая частота валентных колебаний С-С фенильных колец и максимум интенсивности полос валентных  $\nu_{as}(\text{C-O})$ -колебаний, к которым присоединяются С-С и С-Н-колебания и внешних деформационных колебаний метильной группы.

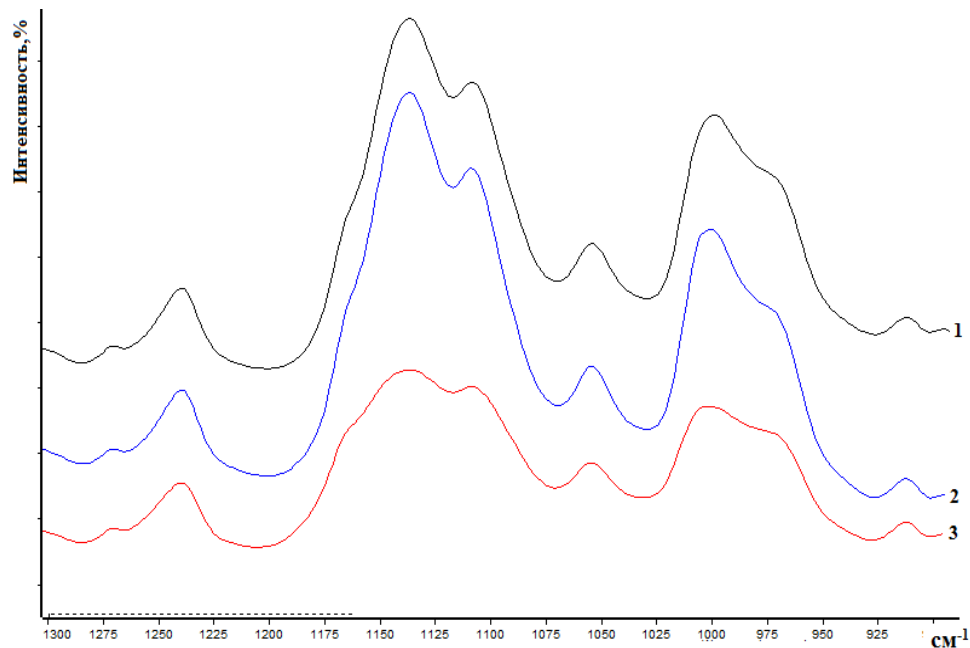


Рис. 5.4.2. Фрагменты ИК-спектры поглощения ПВБ (1), ПВБ+7СВ (20%) – (2), 30% (3) в диапазоне частот от 900 до 1300 см<sup>-1</sup>

Сравнительный анализ колебательных частот и интенсивностей полос для композитов с содержанием 20% и 30% компоненты НЖК 7СВ показали, что удлинение алифатической цепи очень слабо влияет на колебательные частоты ядра молекулы, а также на характер их изменения при вращении колец. Аналогичная картина наблюдается и для интенсивностей полос поглощений. Здесь необходимо отметить уменьшение на 5 см<sup>-1</sup> частоты симметричного валентного колебания  $\nu_s(\text{C-O})$  и увеличение на такие же значение частоты углового колебания  $\nu(\angle \text{COC})$ . Частота валентных колебаний С-Н метильной группы в плоской конформации молекулы увеличивается на 15 см<sup>-1</sup> по сравнению с молекулой 20%-ным содержанием НЖК 7СВ и практически не меняется при увеличении угла вращения бензольного кольца. Такие значительные изменения также претерпевают внутренние и внешние деформационные колебания метильной группы и, как следствия этого, появления частот колебаний с участием групп СН<sub>2</sub>, нормальные моды которых в образцах с 30%-ным содержанием 7СВ включают движения всех атомов водорода алифатической цепи. При этом они будут

делоказизованы относительно фрагменту  $C_3H_7$ . Для подобных колебаний наблюдается существенный частотный сдвиг относительно  $\nu(CH_3)$ , а также уменьшения интенсивность полос в максимуме, однако, частота и интенсивность этих полос в данном случае не зависят от угла между бензольными кольцами.

Таким образом, в данном разделе показали, что наиболее стабильной конформацией молекулы 7СВ ( $X \equiv OCH_3$ ,  $OC_3H_7$ ) в исходном состоянии считается твист-конформация с углом поворота мономерной изомерии. Установили, что поворот бензольных колец друг относительно друга сопровождается изменением относительной ориентации взаимодействующих орбиталей мостиковых атомов углерода колец. Предположено, что с ростом угла между плоскостями бензольных колец дипольный момент молекулы НЖК 7СВ уменьшается, и при переходе к перпендикулярной конформации молекулы наблюдается увеличение частоты колебаний валентной связи  $C \equiv N$  на  $5 \text{ см}^{-1}$  и уменьшение интенсивности ИК-полосы почти на 2 раза. Выявлено, что удлинение алифатической цепи в фрагменте  $C_3H_7$  не приводит к заметным изменениям особенностей геометрической структуры молекулы.

## Выводы к главе 5

1. Расшифрован и интерпретирован характеристические ИК-полос поглощений НЖК 5СВ и 7СВ в диапазоне  $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$  как при комнатной, так и при температурах до  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Установлено, что максимальное уменьшение интенсивности при фазовом переходе НЖК 5СВ обнаруживается для полосы  $500-580 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой уменьшается приблизительно на 10%. Данные уменьшения интенсивности полос ИК спектра при нагревании жидкого 5СВ предположительно могут быть следствием конформационных процессов, так как в большинстве случаев полосы являются чувствительными к конформационной подвижности.

2. В интервале  $26 - 150^\circ\text{C}$  в жидкокристаллической фазе и в жидкости образец представляет собой смесь конформеров. Наиболее вероятными из них

являются конформеры с углами ( $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ , град): (30, 90, 70); (30, 50, 220); (30, 40, 70); (30, 90, 140);

3. Изменения ИК спектра поглощения 5СВ при нагревании образца от 26 до 150°C отчасти обусловлены изменением концентрации конформеров в смеси, отчасти связаны с небольшими изменениями углов  $\varphi_1, \varphi_2$  и  $\varphi_3$ ;

4. Углы  $\varphi_2$  и  $\varphi_3$  уменьшаются у всех конформеров смеси, угол между плоскостями фенильных колец ( $\varphi_1$ ) может уменьшаться у конформеров с  $\varphi_2 = 45^\circ$  и увеличиваться у конформеров с  $\varphi_2 = 90^\circ$ .

5. В исследованном интервале температур 26–140°C в жидкокристаллическом и жидком состоянии конформационный состав 7СВ неоднородный; в жидкокристаллическом состоянии и при фазовых переходах СЖК - НЖК и НЖК - ИзЖ в ИК спектре не выявлено признаков конформационной мобильности, конформационный состав образца не изменяется и одинаков. Наиболее вероятно существование конформеров с  $\varphi_1 = 30^\circ$  и  $70^\circ$ ;  $\varphi_2 = 100^\circ$ ;  $\varphi_3 = 0^\circ$  и  $105^\circ$ ;

6. В жидком состоянии при нагревании от 55 до 140°C установлено незначительное изменение конформационного состава, определяемое уменьшением концентрации конформеров с  $\varphi_1 = 30^\circ$  и  $\varphi_3 = 105^\circ$  и ростом численности конформеров с  $\varphi_1 = 70^\circ$  и  $\varphi_3 = 0^\circ$ .

7. Установили, что поворот бензольных колец друг относительно друга сопровождается изменением относительной ориентации взаимодействующих орбиталей мостиковых атомов углерода колец.

8. Предположено, что с ростом угла между плоскостями бензольных колец дипольный момент молекулы НЖК 7СВ уменьшается, и при переходе к перпендикулярной конформации молекулы наблюдается увеличение частоты колебаний валентной связи  $C \equiv N$  на  $5 \text{ см}^{-1}$  и уменьшение интенсивности ИК-полосы почти на 2 раза.

9. Выявлено, что удлинение алифатической цепи в фрагменте  $C_3H_7$  не приводит к заметным изменениям особенностей геометрической структуры молекулы.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлен нелинейной зависимости минимальной ( $T_{min}$ ) и максимальной ( $T_{max}$ ) коэффициентов светопропускания от толщины спейсеров для НЖК 5СВ. Отклонение от данной зависимости для более массивного образца объясняется существенным вкладом многократного рассеяния на каплях жидкого кристалла, что способствует замедлению уменьшения коэффициента пропускания с увеличением толщины рассеивающего слоя.

2. Установлено, что наличие точечных и линейных дефектов внутри капель нематика способствуют дополнительному рассеянию света. Последнее слабо проявляется в исходном состоянии, когда преобладает рассеяние света вследствие значительного градиента показателя преломления между полимерной матрицы и НЖК. В режиме насыщения данный градиент показателя преломления становится незначительным, а дополнительный вклад рассеяния на дефектах ориентационной структуры внутри капель НЖК 5 СВ способен оказывать значительное влияние на общую картину рассеяния, и, как следствие, на коэффициент пропускания образца  $T_{max}$ .

3. Констатировали, что нематическая капля имеет ориентационную структуру с двумя буджумами, кольцевым дефектом и биполярной осью, наклоненной к плоскости пленки. Отсутствие полос затухания указывает на наличие деформации кручения, а угол между биполярной осью и плоскостью пленки в ансамбле капель может варьироваться от  $0^\circ$  до приблизительно  $90^\circ$ . Если биполярная ось ортогональна плоскости пленки, оптическая текстура не зависит от поворота подставки (платформы) микроскопа.

4. Доказано, что совокупные данные измерений ПОМ и ДСК указывают на то, что в процессе термической обработки (TIPS) расплавленная эмульсия жидких кристаллов в полимерной матрице заменила более неравномерное распределение ЖК, полученное методом SIPS. Благодаря релаксации ПВБ происходит межфазное взаимодействие, которое определяет гомеотропное сцепление капель ЖК в полимерной матрице. Это межфазное взаимодействие также приводит к упорядочению ПВБ вокруг капель ЖК.

5. Показано, что общее значение свободной поверхностной энергии для ПВБ определяется вкладом дисперсионных сил Лифшица–ван дер Ваальса, небольшими вкладом донорных электронов и еще меньшим вкладом акцепторов электронов. Это означает, что в ПВБ преобладают дисперсионные силы Лондона, в то время как электростатические силы, водородные связи или диполь–дипольные взаимодействия менее активны.

6. Установлено, что капли нематика в ДПЖК композитах, полученные методами SIPS и TIPS, имеют радиальную конфигурацию с гомеотропным расположением молекул, стабилизированную за счет самосборки из алифатических элементов и дипольные взаимодействия на границе раздела фаз. Они имеют субмикронный размер, меньший при низком содержании ЖК (около 250 нм) и больший при среднем (около 650 нм).

7. Разработана оптико-механическая модель, позволяющая описать коэффициент когерентного пропускания ДПЖК пленки и степень поляризации света, прошедшего напрямую для изучения ансамбля полидисперсных жидкокристаллических капель, имеющих форму сфероидов, с хаотической ориентацией оптических осей до растяжения пленки, а также ансамбль ориентированных вытянутых эллипсоидальных капель при одноосном механическом растяжении.

8. Предложенная модель описывает оптический отклик ДПЖК пленки при ее растяжении в зависимости от размеров, параметров анизотропии ЖК капель, их концентрации, внутренней структуры, полидисперсности и ориентации оптических осей. Она позволяет определять параметры пленки для достижения предельных значений степени поляризации прямошедшего света и коэффициента когерентного пропускания пленки в зависимости от длины волны падающего света.

9. На основе поляризационных микроскопических измерений установлено, что значению коэффициента удлинения соответствуют вытянутые вдоль направления растяжения капли в форме эллипсоидов вращения относительно оси растяжения с бездефектной однородно

ориентированной структурой локального директора. Физическим механизмом образования бездефектных монокристаллических структур капель при растяжении и наличии сурфактанта является формирование неоднородного поверхностного сцепления молекул жидкого кристалла на границе капля–полимер, изменяющееся в меридианном направлении от тангенциального на экваторе к гомеотропному на полюсах.

10. Показано, что модификация поверхностного сцепления на межфазной границе полимер-жидкий кристалл при растяжении приводит к значительному увеличению коэффициента когерентного пропускания и поляризующей способности пленки. Полученные результаты могут быть использованы для создания поляроидных пленок, на основе ДПЖК с ионно-сурфактантной модификацией межфазного поверхностного сцепления. Такие пленки работают в светорассеивающей моде без поглощения падающего света. Они обладают высокой светостойкостью, механической прочностью, высокими коэффициентами пропускания и поляризующей способностью.

11. Выявлено, что скачкообразный рост светопропускания ортогонально поляризованной компоненты при  $\Delta l/l_0 = 0,8$ , обусловлен трансформацией исходной радиальной конфигурации директора в бездефектную, практически однородную ориентационную структуру.

12. Показано, что существует разница в энергии сцепления на поверхности капель с более низкой и более высокой концентрацией ПАВ. Биполярная жидкокристаллическая капля может иметь видимую поперечную текстуру, когда ее оптическая ось симметрично ориентирована параллельно распространению света, т.е. перпендикулярно скрещенным поляризаторам.

13. Доказано, что степень полимеризации, при которой образуются капли нематика, является важным фактором, определяющим рост капель и конечную морфологию пленки. Кроме того, с увеличением концентрации сурфактанта смесь ДПЖК перемещается ближе к границе раздела фаз, что приводит к менее развитой полимерной матрице, когда происходит разделение фаз, и к увеличению времени выдержки для образования крупных капель.

14. Показано, что увеличение приложенного напряжения с ростом концентрации СТАВ связано с частичным увеличением вязкости композита, изменением морфологии, увеличением проводимости жидкокристаллической капли и жестким сцеплением со стенками полимера. Спонтанный рост величины  $U_{th}$  с повышением температуры объясняется экспериментальным фактом на основе среднего распределения ЖК-капель по размерам в матрице и уменьшения эффективного напряжения на ЖК-каплях в диэлектрической пленке при воздействии переменного электрического поля.

15. Установлено, что электрическое поле сильно влияет на ориентацию ЖК-капель, и формирование структуры мальтийского креста наблюдаются при гораздо более высоком поле. Показано, что образцы ДПЖК с эффектом «гость-хозяин» при концентрациях ПАВ СТАВ до  $\sim 0,1\%$  демонстрируют более высокую коэффициента светопропускаемости ( $\sim 50\%$ ) и более быструю реакцию переключения. Величины оптического пропускания ( $T$ , %) и порогового поля ( $U_{th}$ ) увеличиваются с повышением температуры из-за увеличения проводимости композитных пленок и, следовательно, уменьшения эффективного электрического поля на каплях жидких кристаллов, легированных сурфактантом.

16. Показано, что изменения концентрации СТАВ способствует не перестраивать толщины ЖК ячеек и не прибегать к применению дополнительных механизмов и устройств типа вращателей плоскости поляризации для согласования НЖК элементов с внешними оптическими схемами. Данный факт имеет ценный практический интерес для дисплейных технологий, так как можно интегрировать композит НЖК с добавкой ПАВ СТАВ, с улучшенными спектральными и динамическими характеристиками.

17. Установлено, что максимальное уменьшение интенсивности при фазовом переходе НЖК 5СВ обнаруживается для полосы  $500-580 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой уменьшается приблизительно на 10%. Данные уменьшения интенсивности полос ИК спектра при нагревании жидкого 5СВ предположительно могут быть следствием конформационных процессов, так

как в большинстве случаев полосы являются чувствительными к конформационной подвижности.

18. В жидком состоянии при нагревании от 55 до 140°C установлено незначительное изменение конформационного состава, определяемое уменьшением концентрации конформеров с  $\varphi_1=30^\circ$  и  $\varphi_3=105^\circ$  и ростом численности конформеров с  $\varphi_1=70^\circ$  и  $\varphi_3=0^\circ$ .

19. Установили, что поворот бензольных колец друг относительно друга сопровождается изменением относительной ориентации взаимодействующих орбиталей мостиковых атомов углерода колец.

20. Предположено, что с ростом угла между плоскостями бензольных колец дипольный момент молекулы НЖК 7СВ уменьшается, и при переходе к перпендикулярной конформации молекулы наблюдается увеличение частоты колебаний валентной связи  $C\equiv N$  на  $5\text{ см}^{-1}$  и уменьшение интенсивности ИК-полосы почти на 2 раза.

21. Выявлено, что удлинение алифатической цепи в фрагменте  $C_3H_7$  не приводит к заметным изменениям особенностей геометрической структуры молекулы.

### **Публикации по теме диссертации**

#### ***Статьи:***

[A1]. Каримов С.Н., Эгамов М.Х. Оптические свойства одноосно растянутых полимерно-жидкокристаллических композитов // Известия АН РТ. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. 2011, №4 (145) - С. 69-75

[A2]. Эгамов М.Х. Анизотропия светорассеяния полимерно-жидкокристаллических композиционных систем при одноосном растяжении //Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2012, №4-2 – С. 675-680

[A3]. Эгамов М.Х., Герасимов В.П., Крахалев М.Н., Прищепа О.О. Лойко В.А., Зырянов В.Я. Поляризующее свойства вытянутой пленки капсулированного

полимером жидкий кристалл с примесью сурфактанта // Оптический журнал 2014. Т. 81, №7. – С. 67-71

[A4]. Эгамов М.Х., Прищепа О.О., Герасимов В.П., Крахалев М.Н., Лойко В.А. Поляризаторы света на основе композитных «полимер-ЖК-сурфактант» пленок в качестве анизотропно-рассеивающих сред // Известия ВУЗов. Серия Физики. 2013. Том 56, № 2-2. – С. 258-263

[A5]. Egamov M.Kh., Gerasimov V.P., Krakhalev M.N., Prishchepa O.O., Zyryanov V.Ya., Loiko V.A. Polarizing properties of a stretched film of a polymer-dispersed liquid crystal with a surfactant dopant // Journal of Optical Technology. 2014, Vol. 81, No 7. – P. 414-417

[A6]. Эгамов М.Х., Мамаджонов П.Т., Каримов С.К. Исследования электрофизических свойств полимерно-жидкокристаллических пленок // Ученые записки ХГУ им. академика Б. Гафурова. Серия естественные и эконом. науки. 2017 №1. - С.111-114.

[A7]. Egamov M.Kh. The structural transformations of polymer dispersed liquid crystalline films in an external deformation field // Journal of Physics: IOP Conference Series, 2018. - P. 012013-012017 DOI: 10.1088/1742-6596

[A8]. Эгамов М.Х., Максудов Б.И., Файзуллоев И.Х. Влияние мощности излучения инжекционного лазера на оптические свойства композитов на основе «полимер-жидкий кристалл» // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. 2019. №3. – С. 83-89

[A9]. Эгамов М.Х. Рахимова У.Дж, Гаюров Х.Ш. Формирование оптической анизотропии капсулированных полимером жидкокристаллических пленок при одноосном растяжении // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2020, №4 – С. 73-78

[A10]. Максудов Б.И. Файзуллоев И.Х., Эгамов М.Х. Температурная зависимость оптических свойств в композитах на основе полимер-нематического жидкого кристалла при одноосной деформации // Доклады НАНТ, 2021. Том 64. № 9-10 - С. 536-541

- [A11]. Рахимова У.Дж, Эгамов М.Х. Видоизменения структуры полимерно-жидкокристаллических пленок для получения поляризаторов // Доклады НАН Таджикистана, 2021. Том 64, № 11-12. - С. 682-686
- [A12]. С.К. Каримов, М.Х. Эгамов, А. Абдуманов Конформационные переходы в капсулированных полимером жидкокристаллических пленках // Доклады НАНТ, 2022. Т.65. №1-2.- С. 75-80
- [A13]. Махсудов Б.И., Файзуллоев И.Х., Эгамов М.Х. Оптический гистерезис в композитах на основе полимер-нематический жидкий кристалл при одноосной деформации // Известия ВУЗ-ов. Серия Физика. 2022, Т.65, №3 (772). – С. 88-91. DOI: 10.17223/00213411/65/3/88
- [A14]. Maksudov B.I., Faizulloev I.Kh., Egamov M.Kh. Hysteresis phenomena and the effect reorientation in a polymer-liquid crystal system under the influence of laser radiation and uniaxial deformation // Journal of Physics: Conference Series. 2022. V. 2270 – 012011. DOI: 10.1088/1742-6596/2270/1/012011
- [A15]. Рахимова У.Дж, Эгамов М.Х. Эффект светорассеяния полимерно-жидкокристаллических композитов со спонтанной самоорганизацией структуры // Известия НАН Таджикистана. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. 2022, № 3 (188), - С.78-84
- [A16]. Махсудов Б.И., Файзуллоев И.Х., Эгамов М.Х. Нелинейные оптические явления при взаимодействии лазерного излучения с композитами на основе полимер-нематического жидкого кристалла при одноосной деформации // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. 2022. №1. – С. 104-115
- [A17]. Каримов С.К., Эгамов М.Х. Влияние температуры на механические свойства композитных пленок на основе полимера и жидкого кристалла // Ученые записки ХГУ им. академика Б. Гафурова, Серия естественных наук. 2022. №2. – С. 61-64

- [A18]. Maksudov B.I., Faizulloev I.Kh., Egamov M.Kh. Optical hysteresis in composites based on polymer-nematic liquid crystal under uniaxial deformation // Russian Physics Journal, 2022, Vol. 65, №3. –P.488-492
- [A19]. Эгамов М.Х., Рахимова У.Дж., Гаюров Х.Ш. Изменения плоскости поляризации света в нематических жидких кристаллах на основе 4-пентил-4'-цианобифенила // Известия НАНТ. Отд. Физико-математических, геологических и технических наук. 2023, № 4 (193)-С. 73-79
- [A20]. Эгамов М.Х. Вращения плоскости поляризации светового излучения в нематических жидких кристаллах // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, №2. – С. 199-204
- [A20]. Эгамов М.Х., Махсудов Б.И., Рахимова У.Дж. Анизотропия светорассеяния полимерно-жидкокристаллических композиционных систем при одноосном растяжении // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. 2024, №2. – С. 63-69
- [A21]. Эгамов М.Х., Махсудов Б.И., Рахимова У.Дж. Влияние концентрации ПАВ на изменения плоскости поляризации света при прохождении через ЖК-среду // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. SCOPUS. 2024, №2. – С. 63-69
- [A22]. Egamov M.Kh, Maksudov B.I., Rakhimova U.J. Influence of surfactant concentration on changes in the plane of polarization of light when passing through the LC medium // Bulletin of the Tajik national university. Series of natural sciences. 2024, No. 2 – P. 56-61 doi.org/10.62965/tnu.sns.2024.2.7
- [A23]. Egamov M.Kh. Studies of the structure and properties of polymer dispersed liquid crystal films to create a polarizer // Journal of Polymer Science and Engineering //USA, 2024 – P. 142-154
- [A24]. Эгамов М.Х., Сидиков А.Т. Роль катионного сурфактанта в жидкокристаллическом управляющем устройстве // Промышленные АСУ и контроллеры. 2024, № 12. – С. 33-38
- [A25]. Egamov M.Kh, Makhsudov B.I., Yorov, M.N., Rakhimova, U.J. Evolution of the phase transition in the nematic phase of a liquid crystal doped with metallic

nanoparticles // Engineering and Technology Journal. 2025. Vol. 10, Issue 04. – P. 4359-4364

[A26]. Эгамов М.Х., Сидиков А.Т. Юмагулов Н.И. Оптические и калориметрические исследования нематика, допированного металлическими наночастицами // Промышленные АСУ и контроллеры. 2025, №11. – С. 41-47

[A27]. Juraev Kh.Sh., Egamov M.Kh, Yorov M.N. Nonlinear Optical Properties of Liquid Crystals Studied in the Light Transmission Mode // Inorganic Materials: Applied Research, 2025, Vol. 16, No. 6, P. 1673–1677 DOI: 10.1134/S2075113325701850

[A28]. Эгамов М.Х. Модификация электрооптических свойств жидкокристаллических устройств в инверсном режиме // Известия НАНТ. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. 2026 г. № 1 (202) – С. 90-97

[A29]. Каримов С.К., Эгамов М.Х. Конформационные переходы в композите на основе полимера и жидкого кристалла // Известия НАНТ. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. 2026 г. № 1 (202) – С. 98-106

[A30]. Egamov M.Kh, Makhsudov B.I. Rakhimova U.J., Yorov M.N. Correlation analysis and morphological characteristics of a PDLC composite for optoelectronic applications // Journal of Advanced Materials Science and Engineering 2026. Vol. 1, Issue 1. – P. 1-6

[A31]. Egamov M.Kh., Yorov M.N., Juraev Kh., Rakhimova U.J. Modification of the electro-optical properties of liquid crystal devices in the inverse mode // Engineering and Technology Journal. 2026. Vol. 11, Issue 04. – P. 9434-9439 DOI: 10.47191/etj/v11i04.12, I.F. – 8.595

#### Патент

1. Эгамов М.Х., Махсудов Б.И., Файзуллоев И.Х. Лазерный датчик смещения на основе полимерно-жидкокристаллических композитов // Патент № TJ 1224 от 20 декабря 2021 г.

### *Тезисы докладов на конференциях*

- [Т1]. М.Х. Эгамов, В.П. Герасимов, М.Н. Крахалев, В.Я. Зырянов. Анизотропия светорассеяния в полимерно-жидкокристаллических композитах с варьируемыми граничными условиями //II Международная научно-техническая конференция «Поляризационная оптика-2010», посвященная 80-летию МЭИ. Москва, 2-4 ноября 2010 г. – М., МЭИ, 2010 г. – Материалы конференции. - С. 60-61
- [Т2]. М.Х. Эгамов, В.П. Герасимов, В.П. Ермаков. Полимерно-жидкокристаллические композиционные материалы для оптоэлектроники и дисплейной техники //51-я Международная конференция «Актуальные проблемы прочности», Украина, Харьков, 16-20 мая 2011 г. Харьков, 2011- Материалы конференции. - С.313
- [Т3]. М.Н. Крахалев, М.Х. Эгамов Особенности трансформации ориентационной структуры деформируемых капель нематика, допированного сурфактантом //V Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела». 18-21 октября 2011 г. Минск, Белоруссия. 2011. – Материалы конференции. - С. 103-105
- [Т4]. Эгамов М.Х. Каримов С.Н. Роль одноосного растяжения для светопропускания полимерно-жидкокристаллических композиционных систем // Юбилейные XX Петербургские чтения по проблемам прочности, посвященные памяти профессора В.А. Лихачева, 10-12 апреля 2012 г. Санкт-Петербург. Часть 1. 2012. – Сборник материалов конференции – С. 306
- [Т5]. О.О. Прищепа, М.Х. Эгамов, В.П. Герасимов, В.А. Лойко. Поляризаторы света на основе композитных «полимер-ЖК-сурфактант» пленок в качестве анизотропно рассеивающих сред // Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике, посвященной 110-летию со дня рождения заслуженного деятеля науки РФ профессора И.А.Парфиановича. Иркутск, 16-22 июля 2012 г. – Материалы конференции. - С.131-132
- [Т6]. Эгамов М.Х. Анизотропия светопропускания полимерно-жидкокристаллических композиционных систем при одноосном растяжении //

XII Международная школа-семинара «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах» (ЭДС-2012). 2 - 8 августа 2012 г. Барнаул, Россия. 2012.- С.7

[Т7]. Эгамов М.Х., Герасимов В.П., Зырянов В.Я., Лойко В.А. Влияние поверхностно-активного вещества на анизотропию светопропускания вытянутых пленок капсулированного полимером жидкого кристалла // Первая Всероссийская конференция по жидким кристаллам РКЖК-2012. Иваново, 17-21 сентября 2012 г. Иваново. 2012. – Сборник тезисов докладов. - С. 219

[Т8]. M.Kh. Egamov, V.A. Loiko, M.N. Krakhalev, V.P. Gerasimov, O.O. Prishchepa, V.Ya. Zyryanov Light Scattering in the Stretched Film of Polymer Dispersed Liquid Crystal Doped with Surfactant //15<sup>th</sup> Electromagnetic and Light Scattering Conference, 21 – 26 June 2015. Leipzig, Germany. Leipzig, 2015. – P.139-141

[Т9]. Эгамов М.Х. Оптическая анизотропия в композиционном материале на основе полимера и жидкого кристалла при деформации // Республиканская научная конференция «Современные проблемы физики конденсированного состояния», посвященное 60-летию научно-педагогической деятельности профессора Туйчиева Ш.Т. и 60-летию со дня образования кафедры физики твердого тела ТНУ Душанбе, 24 октября 2015 г. Душанбе, 2015. – Материалы конференции – С. 113-116

[Т10]. Эгамов М.Х. Применение жидкокристаллического слоя в качестве спектрального селектора в спектрофотометрах видимого диапазона // Республиканская научно-практическая конференция «Разработка комплексной технологии полезных ископаемых Таджикистана», посвящ. 10-летию ГМИТ, 25 февраля 2016 г. Материалы конференции. - С. 99-100.

[Т11]. Эгамов М.Х. Применение жидких кристаллов для реалии-зации управляемого фазового модулятора // Республиканская научно-практическая конференция «Геология и разведка месторождений полезных ископаемых: прогнозирование развития отрасли», посвящ. 25-летию независимости РТ и 10-летию ГМИТ.15 апреля 2016 г. Материалы конференции - С. 35-39.

- [T12]. Эгамов М.Х. Жидкокристаллические элементы на основе границы раздела двух мезофаз // V Международная конференция «Актуальные проблемы молекулярной спектроскопии конденсированных сред». – Самарканд, 22-24 сентября 2016 г. –Труды конференции – С. 96
- [T13]. Эгамов М.Х. Электрооптические явления в пористых полимерных пленках, заполненных жидким кристаллом // International Symposium KSCMBS'16 - «Khujand Symposium on Computational Materials and Biological Sciences» - Khujand, 2016-P. 110
- [T14]. Эгамов М.Х. Модификация углеродными нанотрубками проводящегося слоя для ориентирования жидких кристаллов в оптоэлектронных устройствах // IX Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (ФППК-2016) памяти академика Г.В. Курдюмова. Черноголовка, 7-11 ноября 2016 г.-Труды конференции, 2016- С. 49
- [T15]. Эгамов М.Х., Хасанов Т.Х. Микрополяризатор на основе жидкокристаллической пленки //XII Международная конференция «Прикладная оптика-2016» (ПО-16), Санкт-Петербург, 15-18 ноября 2016 г.– Труды конференции - С. 107-111
- [T16]. Эгамов М.Х. Поляризационные свойства полимерных пленок с ориентированными каплями нематического жидкого кристалла // Международная научно-практическая конференция «Интеграция науки и производства как механизм развития горно-металлургической отрасли Республики Таджикистан», посвящ. 25 летию Независимости РТ и 10 летию ГМИТ. Бустон, 24 сентября 2016 г. – Материалы конференции - С.57-60
- [T17]. Эгамов М.Х. Перспективные применения жидкокристаллических устройств отображения информации // Международная конференция «Перспективы развития физической науки», посвящ. памяти профессора Ф.Х. Хакимова, 20 апреля 2017 г., Душанбе, ТНУ. Материалы конференции - С. 110-112
- [T18]. Egamov M.Kh., Karimov S.K. Abdumanonov A. Deformation behavior of polymerous liquid-crystalline films in a creep mode //14<sup>th</sup> International Conference

on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures (Creep 2017), June 19-21, 2017; Saint Petersburg, Russia.- Труды конференции. – Р. 170

[T19]. Эгамов М.Х. Структурные преобразования в каплях нематика во внешнем электрическом поле //Международная конференция «Современные проблемы физики конденсированных сред», посвящённая 90-летию заслуженного деятеля науки и техники Республики Таджикистан, д.ф.-м. н., профессора Нарзуллаева Б. Н. 25 ноября 2017 г. Душанбе, «Эр-граф», 2019. Материалы конференции – С. 22-26

[T20]. Эгамов М.Х. Исследования структуры полимерно-жидкокристаллические пленки во внешнем электрическом поле // VII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Москва, 7-10 ноября 2017 г. – М.: ИМЕТ РАН, 2017. Труды конференции – С. 651

[T21]. Эгамов М.Х. Конформационные превращения в жидкокристаллических мезогенах // Международная конференция «Перспективы развития физической науки», посвящ. памяти профессора Б.Н. Нарзиева, 20 апреля 2017 г., Душанбе, ТНУ. Материалы конференции- С. 110-112

[T22]. Эгамов М.Х. Модификация полимерно-жидкокристаллических композитов углеродными нанотрубками // XXX Международная научная конференция «Актуальные проблемы прочности», 14-18 мая 2018 г., Витебск, Беларусь. Материалы конференции. – С. 457-459

[T23]. Egamov M.Kh. The structural transformations of polymer dispersed liquid crystalline films in an external deformation field // VI Международная конференция «Современные проблемы физики», посвящ. 110 летию академика АН РТ С.У. Умарова и 90 летию академика АН РТ А.А. Адхамова, 28-30 июня 2018 г. Душанбе, ФТИ им. С.У. Умарова. Материалы конференции- С. 107-108

[T24]. Egamov M.Kh. Mechanisms of orientational ordering of bipolar nematic droplets in a stretched polymer matrix // Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы преподавания математики и

естественных наук в кредитной системы обучения», Курган-тюбе, КТГУ им. Н.Хусрава, 29-30 июня 2018 г. Труды конференции – С.71-73

[T25]. Egamov M.Kh. The investigation nano-structure of polymer dispersed liquid crystalline films in an external deformation field // VII Муждународная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» ФНМ-2018, 1–5 октября 2018, М.: ИМЕТ РАН. Материалы конференции - С. 91-92

[T26]. Egamov M.Kh. The structural transformations of polymer encapsulated liquid crystalline films in an external deformation field //Открытая школа-конференция стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы-2018» (УМЗНМ-2018). Уфа, 1-4 октября 2018 г. Сборник тезисов – С. 283-283

[T27]. Эгамов М.Х. Поляризационные свойства жидкокристаллической ячейки со скрученной ориентацией молекул //Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии». Витебск, Брест, 27-31 мая 2019 г. Материалы симпозиума – С. 134-136

[T28]. Эгамов М.Х. Строения приповерхностных нанослоев полимерно-жидкокристаллических систем с ориентационной вытяжкой //LXI Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (АПП-2019), посвященная 90-летию профессора М.А. Криштала. 09-13 сентября 2019 г. Россия, Тольятти. - Сборник материалов – С. 157-158

[T29]. Эгамов М.Х. Формирования топологических дефектов в нанослоях жидкого кристалла, диспергированной в полимерной матрице // IX Международная школа с элементами научной школы для молодежи. Тольятти, Россия, 09-13 сентября 2019 г. Сборник материалов. – С. 140

[T30]. Эгамов М.Х. Исследование формирования смектических участков в пленках антисегнетоэлектрического жидкого кристалла //VIII Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов, посвященная 150-летию открытия Д.И. Менделеевым Периодического закона химических элементов и III Международной Школы

Молодых ученых «Актуальные проблемы современного материаловедения», Москва, МИСиС, 5-8 ноября 2019 г.- Сборник тезисов - С. 228.

[Т31]. Эгамов М.Х. Формирования пространственно-периодической деформации жидкого кристалла вокруг микроконтакта // VIII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Москва, (ДФМН-2019), 19–22 ноября 2019, ИМЕТ РАН - Материалы конференции – С. 225-226

[Т32]. Файзуллоев И.Х., Махсудов Б.И., Эгамов М.Х. Оптический датчик смещения на основе полимерно-жидкокристаллических композитов //Республиканская научно-практическая конференция «Математические и компьютерное моделирование физических процессов». Душанбе. ТНУ, 25 октября 2019 г.-Материалы конференции –С. 105-108

[Т33]. Файзуллоев И.Х., Махсудов Б.И., Эгамов М.Х. Экспериментальная установка для исследования поляризационных свойств полимерно-жидкокристаллических композитов //Республиканская научно-теоретическая конференция профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвящ. «Годам развития села, туризма и народных ремесел (2019-2021 гг.) и 400-летию Миробида Сайидо Насафи, Душанбе. ТНУ, 25 октября 2019 г.- Душанбе. Том 1. Материалы конференции – С. 44-45

[Т34]. Махсудов Б.И., Файзуллоев И.Х., Эгамов М.Х. Оптическая бистабильность в композитах на основе полимер-нематический жидкий кристалл при одноосной деформации //Республиканская научно-практическая конференция, посвященная «Двадцатилетию изучения и развитию естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования» на тему «Современные проблемы физики конденсированного состояния и ядерной физики». ТНУ, Душанбе, 19 февраля 2020 г. Материалы конференции - С. 86-90

[Т35]. Эгамов М.Х. Рахимова У.Дж, Гаюров Х.Ш. Структурные переходы в каплях нематика при действии электрического поля // Международная научная

конференция «Актуальные проблемы прочности» АПП-2020. Витебск, Беларусь, 25-29 мая 2020 г. Материалы конференции – С. 95-96

[Т36]. Egamov M.Kh., Rachimova U.J., Gayrov Ch.Sh. Mechanisms of orientational ordering of liquid crystals droplets in a uniaxial stretched polyvinyl alcohol // Открытая школа–конференция стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы-2020» (УМЗНМ-2020) Уфа, Башкортостан, 05-09 октября 2020 г. Труды конференции. - С. 415.417

[Т37]. Эгамов М.Х. Рахимова У.Дж, Гаюров Х.Ш. К вопросу об электроуправляемости прозрачности дисперсных систем // VII Международная конференция «Современные проблемы физики». 9-10 октября 2020 г., Душанбе, ФТИ им. С.Умарова. Материалы конференции - С. 34-37

[Т38]. Эгамов М.Х., Рахимова У.Дж. Исследование кинетики роста капель нематика в связующем полимере при охлаждении // XI Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» 20-24 сентября 2021 г. Иваново, Россия. Тезисы докладов – С. 245

[Т39]. Эгамов М.Х., Рахимова У.Дж. Кинетика формирования микроскопических капель нематического жидкого кристалла в полимерной матрице // Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии», Минск, 23-27 августа 2021 г. Материалы симпозиума – с.51-52

[Т40]. Эгамов М.Х., Рахимова У.Дж. Эффективные размеры рассеивающих областей нематического жидкого кристалла в электрическом поле // X Международная школа Физическое материаловедение и LXIII Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (АПП-2021), посвященная 70-летию Тольяттинского гос. унив-та Тольятти, 13-17 сентября 2021 г. Материалы конференции – С. 172-174

[Т41]. С.К. Каримов, М.Х. Эгамов, А. Абдуманонов Особенности механических свойств композитных пленок на основе полимера и жидкого кристалла // Симпозиум физиков Таджикистана, посвященного 85-летию

академика Р. Марупова, Душанбе, 25-26 ноября 2021 г. Материалы симпозиума - С. 59-62

[Т42]. Эгамов М.Х., Рахимова У.Дж. Исследование морфологии жидкокристаллических систем при внедрении низкомолекулярных органических соединений //IX Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», посвященная к 100 летию со дня рождения академика Б.К. Вайнштейна. Москва, МИСиС, 22-26 ноября 2021 г. Материалы конференции - С. 144

[Т43]. Файзуллоев И.Х., Махсудов Б.И., Эгамов М.Х. Взаимодействия лазерного излучения с субмикронными композитами на основе полимер-нематический жидкий кристалл при одноосной деформации // II Международная конференция «Газоразрядная плазма и синтез наноструктур». г. Казань, 1-4 декабря 2021 г. Сборник трудов конференции. – С. 125-128

[Т44]. Эгамов М.Х., Рахимова У.Дж. Влияния молекулярной массы и степени гидратации капсулированных полимером жидкокристаллические пленки на его физико-химические характеристики // LXIV Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» 4-8 апреля 2022 г., Екатеринбург, Россия, 4-8 апреля 2022 г. Сборник тезисов – С. 348-349

[Т45]. Эгамов М.Х., Рахимова У.Дж., Каримов С.К. Получение микрополяризаторов на основе капсулированных полимером жидкокристаллических пленок // IV Международная научно-практическая конференция «Наука и технологии» 15-16 мая 2022 Алматы, Казахстан Материалы конференции – С. 130-135 DOI 10.24412/2709-1201-2022-130-135

[Т46]. Эгамов М.Х. Малоугловое светорассеяние в композиционных полимерных пленках // Республиканская научно-практическая конференция «Современные проблемы естествознания в науке и образовательном процессе», посвящ. 20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук, РСТУ, Душанбе, 27 мая 2022 г. Материалы конференции – С. 110-112

- [Т47]. Эгамов М.Х., Рахимова У.Дж. Электрооптические исследования полимерно-жидкокристаллических пленок // VIII Международная конференция «Современные проблемы физики», ФТИ им.С.У. Умарова НАНТ, Душанбе, 21-22 октября 2022 г. – Материалы конференции - С. 231-234
- [Т48]. Эгамов М.Х., Рахимова У.Дж. Взаимодействия градиентов температуры и электрического поля при формировании однородно ориентированной жидкокристаллической структуры // Международная конференция «Роль физики в развитии науки, просвещения и инновации», посвящ. «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 годы) ТНУ, Душанбе, 27 октября 2022 г. – Материалы конференции - С. 154-156
- [Т49]. Эгамов М.Х. Эффект ориентирования эритроцитов в нелинейной жидкокристаллической среде //70-ая научно-практическая конференция ГОУ «ТГМУ им. Абуали ибни Сино» «Современная медицина: традиции и инновации» с международным участием, 25 ноября 2022 г., ГОУ ТГМУ, Том 3, Душанбе, 2022. Материалы конференции – С. 640-642
- [Т50]. Эгамов М.Х., Махсудов Б.И. Структурные особенности нематика с добавками многослойных углеродных нанотрубок // III Международная конференция «Газоразрядная плазма и синтез наноструктур». г. Казань, 1-4 декабря 2022 г. Материалы конференции. – С. 480-483
- [Т51]. Эгамов М.Х., Махсудов Б.И. Ориентационные эффекты в полимерно-жидкокристаллических дисперсных системах // XII Международная конференция по фотонике и информационной оптике, МИФИ, 1-3 февраля 2023 года. Материалы конференции. – С. 46-48
- [Т52]. Эгамов М.Х. Механизмы пороговой переориентации молекул в планарно ориентированных нематических жидких кристаллах //Международная научная конференция «Современные проблемы физики конденсированного состояния», посвящ. 75 годовщине основания ТНУ и 80-летию со дня рождения профессора Туйчиева Ш.Т., НИИ ТНУ 24-25 октября 2023 г. Материалы конференции. – С. 59-62

- [T53]. Эгамов М.Х. Ориентационные и азимутальные неустойчивости жидкокристаллической ячейки в электрическом поле //Международная научно-практическая конференция «Современные проблемы физики и химии полимеров», посвящ. «75-летию образования ТНУ», ТНУ, 10 октября 2023 г. Материалы конференции – С. 42-46
- [T54]. Эгамов М.Х., Махсудов Б.И. Лазерно-индуцированная эволюция энергии сцепления в нематической фазе жидкого кристалла, легированного металлическими наночастицами // Международная конференция «Газоразрядная плазма и синтез наноструктур». г. Казань, 21-23 ноября 2024 г. Под ред. Б.А. Тимеркаева.
- [T55]. Эгамов М.Х., Махсудов Б.И. Эффект самофокусировки, индуцируемый маломощным лазером в жидких кристаллах с гибридной переориентацией // XIII Международная конференция по Фотоники и информационной оптики. М.: НИЯУ МИФИ. 2024. Материалы конференции – С. 471-472
- [T56]. Эгамов М.Х. Формирования бездефектных структур наноматериалов для сенсорных устройств // IX Международная научная конференция «Современные проблемы физики», посвящ. 60-летию образования ФТИ им. С.У. Умарова НАНТ, 10-11 октября 2024 г. Материалы конференции - С. 192-195
- [T57]. Эгамов М.Х., Сидиков А.Т. Роль катионного сурфак-танта в жидкокристаллическом управляющем устройстве // VI Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы науки и образования в современном вузе». Республика Башкортостан, г. Стерлитамак, 26-28 сентября 2024 г. Труды конференции –С. 58-165
- [T58]. Эгамов М.Х., Махсудов Б.И., Рахимова У.Дж. О роле поверхностно-активных веществ в жидкокристаллическом управляющем элементе // Международная конференция «Физические и технические науки в пространстве СНГ: проблемы и перспективы развития». Душанбе, ФТИ им. С. Умарова, 29-30 ноября 2024 г. Материалы конференции – С. 105-112

[Т59]. Эгамов М.Х., Махсудов Б.И., Рахимова У.Дж Спектроскопические исследования электрооптических параметров ПДЖК пленок разных концентраций // XIV Международная конференция по фотонике и информационной оптике. М.: НИЯУ МИФИ. 29-31 января 2025 г.-Труды конференции – С. 495-496

[Т60]. Эгамов М.Х., Ёров М.Н, Рахимова У.Дж. Эволюция фазового перехода в нематической фазе жидкого кристалла, легированного металлическими наночастицами //XIII Международная научная конференция Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения, 15–19 сентября 2025, г. Иваново. Россия. – Материалы конференции – С. 117-118

[Т61]. Эгамов М.Х., Ёров М.Н. Спонтанная ориентационная упорядоченность в нематической фазе жидкого кристалла, допированной наночастицами // II Международная конференция «Фундаментальные и прикладные исследования в области физики» 16 – 17 мая 2025 г., НУУз. им. Мирзо Улугбека. Ташкент. – Материалы конференции - С. 185-186

[Т62]. Хабибуллоев Х., Эгамов М.Х. Влияние режима растяжения на надмолекулярную структуру полиизопрена // II Международная конференция «Фундаментальные и прикладные исследования в области физики» 16 – 17 мая 2025 г., НУУз. им. Мирзо Улугбека. Ташкент. – Материалы конференции - С. 254-255

[Т63]. Каримов С.К., Эгамов М.Х. Влияние механической деформации на оптические свойства полимерно-диспергированных жидких кристаллов // II Международная конференция «Фундаментальные и прикладные исследования в области физики» 16 – 17 мая 2025 г., НУУз. им. Мирзо Улугбека. Ташкент. – Материалы конференции - С. 263-264

[Т64]. Эгамов М.Х., Ёров М.Н., Рахимова У.Дж. Динамика переориентации в плоской ячейке с нематиком, допированным наночастицами CdS //Международная научно-практическая конференция «Современные

проблемы физики полупроводников и диэлектриков», 30 апреля 2025 г. ТНУ, Душанбе. – Материалы конференции – С. 207-212

[T65]. Egamov M.Kh., Yorov M.N. Improvements of Electro-Optical Properties of Liquid Crystal Devices in Inverse Mode // XVII International Russian-Chinese Symposium “Advanced Materials and Processes” 18 - 22 August 2025, Yekaterinburg, Russia –Материалы конференции– P. 134-137

[T66]. Egamov M.Kh, Makhsudov B.I. Self-focusing effect induced by a low-power laser in liquid crystals with hybrid reorientation //11-th International Conference “Fundamental and Applied Problems of Modern Physics”, dedicated to the memory of Academician S.A. Azimov, Tashkent, October 16-18, 2025 – P. 120-121

[T67]. Эгамов М.Х. Конформационная подвижность 4-алкил - 4' - цианобифенилов при фазовом переходе N-I // Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы физики и техники», 10-11 октября 2025 года ФТИ им. С. Умарова. Душанбе – Материалы конференции – С. 121-125

[T68]. Эгамов М.Х., Махсудов Б.И., Рахимова У., Ёров М.Н. Сравнительный анализ методики получения полимерно-жидкокристаллических систем // VI Международная конференция "Газоразрядная плазма и синтез наноструктур", GDP-NANO 2025, Казань, 25-27 ноября 2025 г.

[T69]. Эгамов М.Х., Ёров М.Н. Рахимова У.Дж. Кинетика фазового разделения и электрооптические характеристики ПДЖК пленок // Международная научная конференция "ОМССР–III 2025: Оптика, материаловедение и вычислительная техника в физике конденсированных сред" 16-18 декабря 2025 года, Узбекистан, Бухара – Материалы конференции – С. 42-45

[T70]. Эгамов М.Х., Рахимова У.Дж., Ёров М.Р., Махсудов Б.И. Концентрационная зависимость ПАВ в жидкокристаллических пленках с полимерной дисперсией // XV Международная конференция по фотонике и информационной оптике М.: НИЯУ МИФИ. 28-30 января 2026 г. – Материалы конференции – С. 470-471

## **Патенты**

[1]. Эгамов М.Х., Махсудов Б.И., Файзуллоев И.Х. Лазерный датчик смещения на основе полимерно-жидкокристаллических композитов // Патент № ТЖ 1224 от 20 декабря 2021 г.

## **СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Gray G. W., Harrison K. J., Nash J. A. New family of nematic liquid crystals for displays // *Electron. Lett.* 1973. V. 9, N 6, P. 130 -131
2. Gray G.V., Mosley A. Trends in the nematic-isotropic liquid transition temperatures for the homologous series of 4 - n-alkoxy - and 4-n-alky-4'-cyanobiphenyls.// *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1976. -№1. -P.97-102
3. Hoke C.D., Li J.-F, Lin Y.-H., Chien L.-C., Bos P.J., Hudson S., Koenig J.L. Polarized infrared study of a polymer network deformation in a nematic liquid crystal host // *Liquid Crystals* 2000. Vol. 27, No. 3. – P. 359 - 363
4. Ogorodnik K.Z. Crystalline and Melting of Metastable Solid Crystalline Phases of EBVA // *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* 1977. V. 42. № 1-3. - P.53-56.
5. Зуев В.В., Костромин С.В., Бронников С.В. Природа жидкокристаллической фазы в супрамолекулярных линейных полимерах // *Высокомолекул. соед. Серия Б.* 2008. Том 50, №7. – С. 1284-1289
6. Огородник К.З. Обоснование дискретно-статистического представления о микроструктуре нематической фазы // *Физ. тв. тела*, 1975, №17, с. 2781-1785.
7. Жаркова Г.М. Жидкокристаллические композиты /Г.М. Жаркова // - Новосибирск: Наука. – 1994. – 216 с.
8. Drzaic P.S. Liquid crystal dispersions / P.S. Drzaic // Singapore: World Scientific. – 1995. – 428 p.

9. Lehmann O. Uber fliessende Kristalle / O. Lehmann // Ztschr. phys. – Chem. – 1889. – Bd. 4. – P. 462–472.
10. Lehmann O. Die Structure kristallinischer Flussigkeiten / O. Lehmann // Ztschr. phys. Chem. – 1890.– Bd.5. – P.427–435.
11. Friedel G. Les etats mesomorphes de la matiere / G.Friedel //Ann. Phys. – 1922. – V. 18. –P. 273–474.
12. Де Жен П. Физика жидких кристаллов / П.Де Жен // Под ред. А.С.Сонина. – М.: Мир. 1977. –400 с. (De Gennes P.G. The Physics of Liquid Crystals. – Oxford, Clarendon Press, 1974).
13. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы / С. Чандрасекар // М.: Мир. 1980. – 344 с. (Chandrasekhar S. Liquid Crystals /Raman Research Institute. –Cambridge University Press. – 1977).
14. Блинов Л.М. Электро - и магнитооптика жидких кристаллов / Л.М. Блинов // – М.: Наука. – 1978. – 384 с.
15. Пикин С.А. Структурные превращения в жидких кристаллах / С.А. Пикин //М.: Наука. – 1981. – 336 с.
16. Томилин М.Г. Фотоника жидких кристаллов. Монография /М.Г. Томилин, Г. Е. Невская – С-Пб.: Изд-во Политехн, ун-та. - 2011. – 741 с.
17. Mohsin Hassan Saeed, Shuaifeng Zhangy, Yaping Cao, Le Zhou, Junmei Hu, Imran Muhammad, Jumei Xiao, Lanying Zhang, and Huai Yang. Recent Advances in The Polymer Dispersed Liquid Crystal Composite and Its Applications. // Molecules 2020, 25(23). –P. 5510.
18. Nastishin Yu A. Prctransitional Fluctuations in the Isotropic Phase of a Lyotropic Chromonic Liquid Crystal /Yu A. Nastishin, H. Liu, S.V. Shiyanovskii, O.D. Lavrentovich and A. Kostko, M. Anisimov // Phys. Rev. 2004. E 70. P.051706.
19. Сонин А.С. Дорога длиною в век /А.С. Сонин. М.: Наука. - 1988. - 223 с.
20. Friedel G. les états mésomorphes de la matière / Friedel G. //Ann. Phys. - 1922. -V. 9, №18. - p. 273-474.
21. Готра З.Ю. Структура жидких кристаллов / З.Ю. Готра, М.В. Курик, З.М. Микитюк. Киев: Наукова думка. - 1989. - 109 с.

- 22.** Dierking I. Textures of Liquid Crystals. Book / I. Dierking // ISBN: 978-3-527-60527-9 March 2006. - 230 p.
- 23.** De Vries A. Evidence for the existence of more than one type of nematic phase /Vries A. De // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1970. V. 10. P. 31-37.
- 24.** Stewart G.W. Alterations in the nature of a fluid from a gaseous to liquid crystalline conditions as shown by X-rays / G.W. Stewart // Trans. Faraday Soc, -1933. S. 29. - P 982-990.
- 25.** Кац Е.И. Новые типы упорядочения в жидких кристаллах / Е.И. Кац //УФН. -1984. -Т. 142. № 1. – С. 99-129
- 26.** Gray G.W. Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals / Gray G. W. // London, Academic Press.- 1962. - P. 314
- 27.** Gray G.W. Liquid crystals and molecular structure: smectics, in «The molecular physics of Liquid Crystals» / G.W. Gray and G.R. Luckhurst // Eds. Academic Press, London, 1979, Chapter 12. – P - 263-284.
- 28.** Gray G. W. Liquid crystals and molecular structure: nematics and cholesterics; in «The molecular physics of Liquid Crystals» / Gray G. W, Luckhurst G. R. // Academic Press, London. - 1979, Chapter 1. - p. 1-29.
- 29.** Kuball H.G. From chiral molecules to chiral phases: comment on the chirality of liquid crystal phases /H.G. Kuball //Liquid Crystals Today. – 1999. V. 9(1). - p. 1-7.
- 30.** Томили́н, М.Г. Взаимодействие жидких кристаллов с поверхностью. Монография / М.Г. Томили́н // – С-Пб.: Политехника, 2001. – 325 с.
- 31.** Yang, D.K. Fundamentals in Liquid Crystal Devices / Yang D.-K. and Wu S.-T. //Chichester: John Wiley & Sons, Ltd. - 2006. - p. 396.
- 32.** Malik, P., Raina K.K. Droplet orientation and optical properties of polymer dispersed liquid crystal composite films / P. Malik, K.K Raina // Opt. Mater. 2004. V. 27. - p. 613-617.
- 33.** Jakli, A. One- and Two-Dimensional Fluids: Properties of Smectic, Lamellar, and Columnar Liquid Crystals. / A. Jakli and A. Saupe // Boca Raton: Taylor & Francis, -2006. - p. 352.

- 34.** Kurihara, S. Optical shutter driven photochemically from anisotropic polymer network containing liquid crystalline and azobenzene molecules /S. Kurihara, K. Masumoto, T. Nonaka //Appl. Phys. Lett. - 1998. - V. 73 - p.160-162.
- 35.** Collings, P.J. Liquid Crystals: Nature's Delicate Phase of Matter. Princeton: Princeton University Press: handbook / P.J. Collings: Bristol. -1990. - 222 p.
- 36.** Chandrasekhar, S., Liquid Crystals. Monog. /Chandrasekhar S. //Cambridge: Cambridge University Press. - 1977. - 476 p.
- 37.** Tsvetkov, V. "On molecular order in the anisotropic liquid phase" /V. Tsvetkov //Acta Physicochim. - 1942. - V. 16, - p. 132-147
- 38.** Борен, К. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. Монография. / К. Борен, Д. Хафмен. - Пер. с. англ. – М.: Мир. – 1986. -664 с.
- 39.** Vaz, N.A. Polymer-dispersed liquid crystal films: materials and application / N.A. Vaz // Proc. SPIE. - 1989. -V. 1080. -P. 2-10.
- 40.** Зырянов, В.Я. Измерение показателей преломления жидкого кристалла с использованием перестраиваемого источника когерентного инфракрасного излучения / В.З. Зырянов, В.Ш. Эпштейн //ПТЭ. – 1987. - № 2. – С. 164-166
- 41.** Захаров, А.В. Динамические и диэлектрические свойства жидких кристаллов / А.В. Захаров, Л.В. Миранцев //Физика твердого тела. – 2003. - Т. 45. - вып. 1. С. 174-179
- 42.** Барник, М.И. Диэлектрические свойства многокомпонентных смесей НЖК / М.И. Барник, Л.М. Блинов, А.В. Иващенко, И.М. Штыков //Кристаллография. – 1979. – Т. 24, - Вып. 4. – С. 811-816.
- 43.** Рюмцев, Е.И. Молекулярные механизмы диэлектрической поляризации и ее релаксации в НЖК / Е.И. Рюмцев, С.Е. Полушин, А.Л. Ковшик, И.В. Адоменас // Кристаллография. – 1979. - Т. 24. Вып. 3. – С. 547-552.
- 44.** Зырянов, В.Я. Эффект Фредерикса в капсулированных полимером каплях нематика /В.Я. Зырянов, В.В. Пресняков, В.Ф. Шабанов // Письма в ЖТФ. – 1996. - Т. 22, вып. 14. – С. 22-26.
- 45.** Рюмцев, Е.И. «Изотропный» механизм дисперсии нормальной составляющей диэлектрической проницаемости ЖК / Е.И. Рюмцев, С.Е.

Полушин, А.Л. Ковшик и др. // Докл. АН СССР. - 1979. - Т. 244. Вып. 6. - С. 1344.

**46.** Рюмцев, Е.Л. Механизм дипольной поляризации НЖК с отрицательной диэлектрической анизотропией / Е.Л. Рюмцев, С.Е. Полушин, А.Л. Ковшик, П.В. Адоменас // Кристаллография. - 1980. - Т. 25. Вып. 2. - С. 343-348.

**47.** Rjuntsev, E.I. Dielectric relaxation in LC with  $(\text{CH}_2)$  in molecules / E.I. Rjuntsev, A.P. Kovshik, D.A. Ragimov // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1999. – V. 331. - P. 21-26.

**48.** Томилин, М.Е. Оптико-физические свойства ЖК. Температурно-частотная зависимость диэлектрической анизотропии новых ЖК композиций / М.Е. Томилин, В.А. Шешкаускас, А.Л. Ковшик // Опт. и спектр. – 1981. - Т. 51. - Вып. 6. – С. 1043-1046.

**49.** Захаров, А.В. Упругие свойства жидких кристаллов / А.В. Захаров, М.Н. Цветкова, В.Г. Корсаков // Физика твердого тела. – 2002. – Т. 44. - Вып. 9. - С. 1715-1720.

**50.** Гребенкин, М.Ф. Жидкокристаллические материалы. Монография / М.Ф. Гребенкин, А.В. Иващенко // М.: Химия, 1989. 288 с.

**51.** Bradshaw, M.J. The Frank constants of some NLCs / Bradshaw M.J., Raynes E.P., J.D. Banning, T.E. Faber // J. Phys. (Paris). - 1985. - V. 46. - № 9. - P. 1513-1520.

**52.** Meyerhofer, D. Elastic and dielectric constants in mixtures of NLCs / D. Meyerhofer // J. Appl. Phys. – 1975. - V. 46. - № 12. - P. 5084-5087.

**53.** Чигринов, В.Е. Определение констант упругости  $K_{jj}$  и  $K_{33}$  и коэффициента вязкости НЖК из ориентационных электрооптических эффектов / В.Е. Чигринов, М.Ф. Гребенкин // Кристаллография. -1975. -Т. 20. - Вып. 6. - С. 1240-1244.

**54.** Береснев, Г.А. Электрооптические параметры ориентационных эффектов в слоях нематических жидких кристаллов малой толщины / Г.А. Береснев, В.А. Цветков // Микроэлектроника. – 1982. - Т. 11. - №2. - С. 181-183.

**55.** Ohtsuka, T. Electro-optical properties of nematic liquid crystal films / T.

- Ohtsuka, M. Tsukamoto // *Jap. J. Appl. Phys.* – 1971. - V. 10. - №8. - P. 1045-1050.
- 56.** Блинов, Л.М. Электрооптические эффекты в жидких кристаллах / Л.М. Блинов // *УФН.* – 1974. -Т. 163. -Вып.1. - С. 68-96.
- 57.** Каманина, Н.В. Электрооптические системы на основе жидких кристаллов и фуллеренов - перспективные материалы наноэлектроники. Свойства и области применения. Учебное пособие. / Н.В. Каманина - СПб: СПбГУИТМО. - 2008.- 137с.
- 58.** Пикин, С.А. Стационарное течение нематической жидкости во внешнем электрическом поле / С.А. Пикин // *ЖЭТФ.* – 1971. - Т. 60. - №3. - С. 1185-1190.
- 59.** Пикин, С.А. Турбулентное течение жидких кристаллов в электрическом поле / С.А. Пикин // *ЖЭТФ.* – 1972. - Т. 63. - №3. - С. 1115-1119.
- 60.** Zyryanov V.Ya. Electro-optics of polymer dispersed ferroelectric liquid crystals /V.Ya. Zyryanov, S.L. Smorgon, V.F. Shabanov //IV International Conference on Optics of Liquid Crystals. Abstracts. Florida, USA. – 1991. - P. 70-71.
- 61.** Шабанов, В.Ф. Оптика реальных фотонных кристаллов. Жидкокристаллические дефекты, неоднородности. Монография / В.Ф. Шабанов, С.Я. Ветров, А.В. Шабанов. Новосибирск: Издательство СО РАН, - 2005. - 209 с.
- 62.** Blinov, L.M. Electrooptic effects in liquid crystal materials. Monog. /Blinov L.M., Chigrinov V.G. - New York: Springer-Verlang. – 1994. - 464 p.
- 63.** Zhuikov, V.A. Electrooptical bistability and thermoad dressed information recording in polymer dispersed cholesterics /V.A. Zhuikov, S.L. Smorgon, V.Ya Zyryanov and V.F. Shabanov //Proceedings SPIE. – 1995. -V. 2731. - P. 159-167.
- 64.** De Gennes, P.G. The Physics of Liquid Crystals, Science. Monog. / P.G. De Gennes and J. Prost. Publication, Oxford. – 1974. – 597 p
- 65.** Лойко, В.А. Фокусировка излучения полимерными пленками с наноразмерными каплями жидкого кристалла / В.А. Лойко, А.В. Конколович //ЖЭТФ. – 2006. - Т. 130. - Вып. 6 (12), - С. 1082-1091
- 66.** Томилин, М.Г. Дисплеи на жидких кристаллах. Учебное пособие / М.Г. Томилин, Г.Е. Невская // - СПб: СПбГУ ИТМО, 2010. – 108 с.

- 67.** Yang, D.K. Fundamentals of Liquid Crystal Devices /D.K. Yang, S.T. Wu // John Wiley & Sons. 2006. - 387 p.
- 68.** Ковальчук, А.В. Ориентация осесимметричных капель нематика электрическим полем / А.В. Ковальчук, О.В. Лаврентович, В.В. Серган // Письма в ЖТФ. – 1988. - Т. 14. - Вып. 3. - С. 197-202
- 69.** Паршин, А. М. Формирования полимерного ориентирующего покрытия в жидкокристаллических ячейках с использованием магнитного поля А.М. Паршин, В.А. Гуняков, В.Ф. Шабанов // Письма в ЖТФ. – 2008. -Т. 34. - №13. - С. 62-68.
- 70.** Кирсанов, Е.А. Нематические капли на ориентирующих подложках /Е.А. Кирсанов, В.Н. Матвеев, Ю.Н. Талюшин //Жидкие кристаллы и их практ. использ. – 2009. - №1. – С. 41-49.
- 71.** Лукьянченко, Е.С. Ориентация нематических жидких кристаллов / Е.С. Лукьянченко, В.А. Козунов, В.И. Григос // Успехи хим. наук. – 1985. - Вып. 2, - С. 214-238
- 72.** Фредерикс, В.К. Применении магнитного поля к измерению сил, ориентирующих анизотропные жидкости в тонких однородных слоях /В.К. Фредерикс, В.О. Золина // Ж.Р.Ф.- Х.О., ч. физич. - 1930. - Т. 62, №5. - С. 457-464
- 73.** Зырянов, В.Я. Ориентационно структурные превращения в каплях нематиков, обусловленные ионной модификацией межфазной границы под действием электрического поля /В.Я. Зырянов, М.Н. Крахалев, О.О. Прищепа, В.А. Шабанов //Письма в ЖЭТФ. – 2007. -Т. 86, Вып. 6. - С. 440-445.
- 74.** Рудяк, В.Ю. Ориентационные структуры в каплях нематика с коническими граничными условиями /Рудяк В.Ю., Крахалев М.Н., Прищепа О.О., Сутормин В.С., Емельяненко А.В., Зырянов В.Я. //Письма в ЖЭТФ. – 2017. - Т. 106. - Вып. 6. – С. 358 -364.
- 75.** Urbanski, M. Liquid Crystals in micro-scale Droplets, Shells and Fibers / Urbanski M., Reyes C. G., Noh J. H., Sharma A., Geng Y., Jampani V. S. R., and Lagerwall J. P. F.// J. Phys.: - 2017. Matter. - 29. P. 1-54.

- 76.** Lopez-Leon, T. Drops and shells of liquid crystal / T. Lopez-Leon and A. Fernandez-Nieves // *Colloid Polym.* – 2011. - P. 289 -345.
- 77.** Kitzerow, H.S. Electric field effects on the droplet structure in polymer dispersed cholesteric liquid crystals / H.S. Kitzerow, P.P. Crooker // *Liq. Cryst.* – 1993. -V. 13-No. 1. – P. 31-43.
- 78.** Darmon, A. Topological defects in cholesteric liquid crystal shells /A. Darmon, M. Benzaquen, S. Copar, O. Dauchot and T. Lopez-Leon // *Soft Matter.* – 2016. - V.12. - P. 9280-9288.
- 79.** Tran, L. Lassoing saddle Splay and the Geometrical of topological defects / L. Tran, M.O. Lavrentovich, D.A. Beller, Stebe N. // *PNAS.* – 2016. - V. 113. - p. 7106-7111.
- 80.** Pairam, E. Stable nematic Droplets With Handles /E. Pairam, J. Vallamkondu, V. Koning, van B.C. Zuiden, P.W. Ellis, M.A. Bates, V. Vitelli and A. // Fernandez-Nieves *PNAS.* – 2013. - V. 110. - P. 9295-9300.
- 81.** Doane, J.W. Field controlled light scattering from nematic microdroplets / J.W. Doane, N.A. Vaz, B.G. Wu, and S. Zumer // *Appl. Phys. Lett.* – 1986. - V. 48. -P. 269-271.
- 82.** Bouteiller, L. Polymer-dispersed liquid crystals / L. Bouteiller and P.Le. Barny // *Preparation, operation and application. Liquid Crystals.* – 1996. - V. 21. - p. 157-174.
- 83.** Zyryanov, V.Ya. Polymer dispersed ferroelectric liquid crystals as display materials /V.Ya. Zyryanov, S.L. Smorgon, V.F. Shabanov // *Digest SID.* – 1992. – V. 23. - P. 776-777.
- 84.** Зырянов, В.Я. Модуляция света планарно-ориентированной пленкой капсулированных полимером сегнетоэлектрических жидких кристаллов / В.Я. Зырянов, С.Л. Сморгон, В.Ф. Шабанов // *Письма в ЖЭТФ.* – 1993. -Т. 57. - Вып. 1. – С. 17-20.
- 85.** Shvetsov, S.A. Communication: Orientational structure manipulation in nematic liquid crystal droplets induced by light excitation of azodendrimer dopant / S.A.

Shvetsov, A.V. Emelyanenko, N.I. Boiko, J.H. Liu, A.R. Khokhlov // Journal of Chemical Physics. – 2017. – V. 146. - P. 1-5.

**86.** Chen, J. Textures of cholesteric droplets controlled by photo-switching chirality at the molecular level /J. Chen, E. Lacaze, E. Brasselet, S.R. Harutyunyan, N. Katsonis, B.L. Feringa //J. Mater. Chem. C. – 2014. - V. 2. - P. 8137-8141

**87.** Воловик, Г.Е. Топологическая динамика дефектов: буджумы в каплях нематика /Г.Е. Воловик, О.Д. Лаврентович //ЖЭТФ. – 1983. - Т. 85. - №6 (12). - С. 1997-2010.

**88.** Orlova, T. Creation and manipulation of topological states in chiral nematic microspheres /T. Orlova, S.J. Ashoff, T. Yamaguchi, N. Katsonis, E. Brasselet // Nature Communications. – 2015. - V. 6. - P. 7603-7609.

**89.** Fernandez-Nieves, A. Topological Changes in Bipolar Nematic Droplets under Flow / Fernandez-Nieves A., D.R. Link, M. Marquez, and D.A. Weitz // Phys. Rev. Lett. – 2007. -V. 98, Issue 2. - P. 087801-1-4 (2007).

**90.** Lee, H. G. Cholessteric Liquid crystal Droplets for Biosensors / H.G. Lee, S. Munir, and S.Y. Park // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2016. -V. 8. - P. 26407-26417.

**91.** Gupta, J. K. Characterization of Adsorbate-Induced Ordering Transitions of Liquid Crystals Within Monodisperse Droplets / Gupta J. K., Zimmerman J. S., de Pablo J. J., Caruso F., and Abbott N. L. // Langmuir. – 2009. - V. 25. - P. 9016-9024.

**92.** Hikmet R.A.M., Howard R. Structure and properties of anisotropic gels and plasticized networks containing molecules with a smectic–A phase // Phys. Rev. E. 1993. V. 48. P. 2752.

**93.** Candau, S. Magnetic field effects in nematic and cholesteric droplets suspended in an isotropic liquid / S. Candau, P. Le Roy, and F. Debeauvais // Mol. Cryst. Liq. Cryst. -1973. - V. 23. - P. 283-297.

**94.** Drzaic, P.S. A case of mistaken identity: spontaneous formation of twisted bipolar droplets from achiral nematic materials / P.S. Drzaic // Liq. Cryst. – 1999. - V. 26. - P. 623-627.

- 95.** Jiang, J. Bipolar to toroidal configuration transition in liquid crystal droplets /J. Jiang, D.K. Yang // *Liquid Crystals*. – 2018. -V. 45. - P. 102-111.
- 96.** Erdmann, J. H Configuration Transition in a Nematic Liquid Crystal Confined to a Small Spherical Cavity / J.H. Erdmann, S. Zumer and J.W. Doane // *Phys. Rev. Lett.* – 1990. - V. 64. - P. 1907-1910.
- 97.** Miller, D.S. Design of Functional Materials Based on Liquid Crystalline Droplets / D.S. Miller, X. Wang and N.L. Abbott // *Chem. Mater.* – 2014. - V. 26. - P. 496-506.
- 98.** Dubtsov, A.V. Light and phospholipid driven structural transitions in nematic microdroplets / A.V. Dubtsov, S.V. Pasechnik, D.V. Shmeliova and S. Kralj, // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. - V. 105. - P. 151606 (1 - 4).
- 99.** Dubtsov, A.V. Influence of polar dopant on internal configuration of azoxybenzene nematic-in-water droplets /A.V. Dubtsov, S.V. Pasechnik, D.V. Shmeliova, D.A. Semerenko, A. Iglic, and S. Kralj // *Liquid crystals*. - 2018. - V. 45, -№ 3. - P. 388-400.
- 100.** Khan, M. Specific detection of avidin-biotin binding using liquid crystal droplets / M. Khan and S.Y. Park, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2015. - V. 127. P. 241-246.
- 101.** Manna, U. Liquid Crystal Chemical Sensors That Cells Can Wear *Angew* / U. Manna, Y.M. Zayas-Gonzalez, R.J. Carlton, F. Caruso, N.L. Abbott and D.M. Lynn // *Chem. Int.* – 2013. Ed. 52. - p. 14011.
- 102.** Rudyak, V.Yu. Structure transitions in oblate nematic droplets /V.Yu. Rudyak, A.V. Emelyanenko and V.A. Loiko // *Phys. Rev.* – 2013. - E. 88, 052501.
- 103.** Krakhalev, M.N. Director configurations in nematic droplets with tilted surface anchoring / M.N. Krakhalev, O.O. Prishchepa, V.S. Sutormin, V.Y. Zyryanov // *Liquid Crystals*. – 2017. - V. 44. № 62. - P. 355-363
- 104.** Прищепа, О.О. Пороговое поле Фредерикса в биполярных каплях нематика с сильным поверхностным сцеплением /О.О. Прищепа, А.В. Шабанов, В.Я. Зырянов, А.М. Паршин, В.Г Назаров // *Письма в ЖЭТФ*. – 2006. -Т. 84, - Вып. 11, - С. 723 -728.

- 105.** Kralj, S. Fréedericksz transitions in supra- $\mu\text{m}$  nematic droplets / S. Kralj, S. Zumer // *Phys. Rev.* – 1992. - A. 45. - P. 2461-2469
- 106.** Kim, Y.K. Morphogenesis of defects and tactoids during isotropic–nematic phase transition in self-assembled lyotropic chromonic liquid crystals / Y.K. Kim, S.V. Shiyakovskii and O.D. Lavrentovich // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2013. - V. 25. - P. 404202 (1-19).
- 107.** Томили́н, М.Г. Свойства жидкокристаллических материалов. Монография / М.Г. Томили́н, С.М. Пестов С-Пб.: Политехника, 2005. - 295 с.
- 108.** Жаркова, Г.М. Формирование высокоструктурированного полимерно-жидкокристаллического композита методом отражательной голографии / Г.М. Жаркова, А.П. Петров, В.М. Хачатурян // *Жидкие кристаллы и их практическое использование.* – 2010. - Вып. 3. - С. 74-82.
- 109.** Shriyan, S.K. Analysis of effects of oxidized multiwalled carbon nanotubes on electro-optic polymer/liquid crystal thin film gratings / S.K. Shriyan, A.K. Fontecchio // *Opt. Express.* – 2010. - V. 18. - Is. 24. - P. 24842-24852.
- 110.** Сонин, А.С. Жидкие кристаллы, стабилизированные полимерной сетью / А.С. Сонин, Н.А. Чурочкина // *Высокомо́л. соединения.* – 2010. - Т. 52. - № 5. - С. 739-760.
- 111.** Fergason, J.L. Polymer encapsulated NLCs for display and light control applications' / J.L. Fergason // *SID Digest.* – 1985. - V. 16. -P. 68-70.
- 112.** Doane, J. W. Polymer dispersed liquid crystals: boojums at work /J.W. Doane // *NMR Bull.* – 1991. - V. 16. - P. 22-28.
- 113.** Lin, H. The mechanism of switching a PDLC film / H. Lin, H. Ding, J.R. Kelly // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1995. - V. 262. - P. 99
- 114.** Ghosh, A. Evaluation of thermal performance for a smart switchable adaptive polymer dispersed liquid crystal (PDLC) glazing / Ghosh, A.; Sundaram, S.; Mallick, T.K.; Mallick, T.K. // *Sol. Energy.* – 2020. -V. 195. -P. 185-193.
- 115.** Doane, J.W. Polymer dispersed liquid crystals for display application / J.W. Doane, A. Golemme, J.L. West, J.B. Whitehead, B.-G. Wu // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1988. - V. 165. № 1. - P. 511-532.

- 116.** Amelia C.S. Polymer dispersed liquid crystals and related electro-optical devices -An overview / C.S. Amelia //Zenodo 6 August 2019, DOI 10.5281/zenodo.3361600 (1-18).
- 117.** Nolan, P., High on-state clarity polymer dispersed liquid crystals films / P. Nolan, M. Fillin, D. Coates //Liq. Cryst. – 1993. - V. 14. - № 2. P. 339-344.
- 118.** Drzaic, P.S. Nematic droplet polymer films for high-contrast colored reflective displays / P.S. Drzaic // Display. – 1991. - P. 2-13.
- 119.** Klosowich, S.J. New PDLC systems for sensing applications /S.J. Klosowich, M. Aleksander, K.L. Czuprynski //Abstracts of XI Intern. Symp. Adv. Display Techn. – 2002. Crimea. Ukraine. - P. 47.
- 120.** Zyryanov, V.Ya. Light modulation characteristics of single-polarizer PDFLC cell /V.Ya. Zyryanov, E.P. Pozhidaev, S.L. Smorgon //Ferroelectrics. – 2000. - Issue 1. - V. 243. - P. 179-188.
- 121.** Zyryanov, V.Ya., Light modulation characteristics of single-polarizer electrooptical cell based on polymer dispersed FLCs / V.Ya. Zyryanov, E.P. Pozhidaev, S.L. Smorgon // Liq. Cryst. – 2001. - V. 28. - № 5. - P. 741-748.
- 122.** Жаркова, Г.М. Поляризационные голографические решетки в жидкокристаллических композитах /Г.М. Жаркова, А.П. Петров, С.А. Стрельцов, В.М. Хачатурян // Вестник НГУ, Сер. Физика. – 2012. - Т. 7.- вып. 2, - С. 5-14
- 123.** Zhou, L. Effect of functionality of thiol on the optical properties of liquid crystals/polymer composite films /L. Zhou, G. Chen, W. Shen, C. Zhang, Z. Lanying //Liq. Cryst. - 2020.- V. 5. - P. 1-9.
- 124.** Данилов, В.В. Эффект оптического ограничения в системе ХЖК-фуллерен / В.В. Данилов, Л.Е. Калинин, Н.В. Каманина, С.Л. Тульский // Письма в ЖТФ. – 1998. - Т. 24. - №9. – С. 66-68.
- 125.** Gryaznova, M.V. Borrmann cells as optical switches / M.V. Gryaznova, V.V. Danilov, N.V. Kamanina, V.A. Smirnova, S.V. Fedorov // Opt. and Spectr. – 1998. -V. 86. - № 6. - P. 938-941.

- 126.** Deschenaux, R. Liquid-crystalline fullerenes: design, synthesis, and properties /R. Deschenaux //Book of Abstr. 19-th ILCC 2002. Edinburgh. – 2002. - P. 1-16.
- 127.** Georgey, V. New developments in LCs / Ed.: V. Georgey //Tkachenko. Olajnica 19/2, 32000 Vankovar. Croatia. – 2009. - P. 234.
- 128.** Vill, V. Conception and realization of a liquid crystal database / V. Vill //LC Today. – 1995. - Vol. 5. - № 3. – P. 6-7.
- 129.** Kelly, S. Materials science of liquid crystals /S. Kelly //Taylor & Francis. - 2003. 387 p.
- 130.** Афонин, О.А. О характеристике капсулированных нематических жидких кристаллов /О.А. Афонин, В.Ф. Названов //ЖТФ. – 1990. - Т. 60. - Вып. 10. - С. 93-99.
- 131.** Лойко, В.А. Поляризация изучения, прошедшего полимерную пленку с наноразмерными каплями жидкого кристалла /В.А. Лойко, А.В. Конколович //ЖЭТФ. – 2004. - Т. 126. - Вып. 2(8). - С. 385-394.
- 132.** West, J.L. Pat. 4.685.771 US, МКИ G02F 1/13. Liquid crystal display material comprising a liquid crystal dispersion in a thermoplastic resin /J.L. West, J.W. Doane, S. Zumer // Publ. 11.08.87.
- 133.** Зырянов, В.Я. Структурные, оптические и электрооптические свойства одноосно ориентированных пленок, капсулированных полимером жидких кристаллов /В.Я. Зырянов //Автореферат дисс. д-ра физ.-мат. наук. - Красноярск, 2002. 39 с.
- 134.** Dubois-Violette, E. Local Frederiks transitions near a solid nematic interface /Dubois-Violette E. and De Gennes P. G. // J. de Phys. – 1975. - V. 36. - P. 255-258.
- 135.** Лойко, В.А. Нарушение симметрии малоуглового рассеяния света в пленках капсулированных полимером жидких кристаллов с неоднородным электроуправляемым межфазным поверхностным сцеплением /В.А. Лойко, А.В. Конколович, В.Я. Зырянов, А.А. Мискевич //ЖЭТФ. – 2017. - Т. 151, - Вып. 3. - С. 457-475.
- 136.** Сутормин, В.С. Температурно индуцированные изменения конфигурации директора в каплях нематика, диспергированного в поливинилпирролидоне

/В.С. Сутормин, М.Н. Крахалев, О.О. Прищепа //Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics. – 2009. 2(3). - С. 352-359.

**137.** Presnyakov, V.V. Friedericksz threshold in bipolar nematic droplets with rigidly fixed poles / V.V. Presnyakov, V.Ya. Zyryanov, A.V. Shabanov, S.Ya. Vetrov //Ibid - 1999. - V. 329. - P. 27-34.

**138.** Эгамов, М.Х. Анизотропия светорассеяния полимерно-жидкокристаллических композиционных систем при одноосном растяжении /М.Х. Эгамов //Фундаментальные проблемы современного материаловедения. Барнаул. – 2012. -Т. 9. Вып. 4-2. - С. 675-680

**139.** Egamov M.Kh., Gerasimov V.P., Krakhalev M.N., Prishchepa O.O., Zyryanov V. Ya., Loiko V.A. Polarising properties of a stretched film of a polymer-dispersed liquid crystal with a surfactant dopant //Journal of Optical Technology. 2014. Vol. 81, No. 7. – P. 414-417.

**140.** Боровой, А.Г. Рассеяние волн на системе коррелированных центров /А.Г. Боровой, А.В. Ивонин //Изв. вузов. Физика. – 1981. - Вып. 5. - С. 31-36.

**141.** Иванов, А.П. Распространение света в плотноупакованных дисперсных средах. Монография /А.П. Иванов, В.А. Лойко и др. //Минск: Наука и техника, 1988. 191 с.

**142.** Presnyakov, V.V. Interference effect in electrooptical cells based on PDNLC monolayer /V.V. Presnyakov, A.V. Shabanov, V.Ya. Zyryanov, et al. //Proceedings SPIE. – 2001. - V. 4511. - P. 117-118.

**143.** Zyryanov, V.Ya. High contrast light modulator based on PDNLC monolayer /V.Ya. Zyryanov, V.V. Presnyakov, A.N. Serebrennikov, et al. //Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2001. - V. 368. - P. 3983-3990.

**144.** Egamov M.Kh. Studies of the structure and properties of polymer dispersed liquid crystal films to create a polarizer //Journal of Polymer Science and Engineering 2024, V. 7. No. 2. – P. 8606-8614

**145.** Lisinetskaya, P.G. Polarization properties of polymer-dispersed liquid-crystal film with small nematic droplets /P.G. Lisinetskaya, A.V. Konkolovich and A.V. Loiko //Appl. Opt. – 2009. - V. 48. - P. 3144.

- 146.** Hecht, E. Optics. /E. Hecht. //– 2<sup>nd</sup> ed. – MA: Addison Wesley. – 1990. – Chapter 8.
- 147.** Жевандров, Н.Д. Анизотропия и оптика /Н.Д. Жевандров // – М.: Наука. – 1974. – 165 с.
- 148.** Gunning, W.J., Improvement in the transmission of iodine-polyvinyl alcohol polarizers / W.J. Gunning, J. Foschaar // Applied Optics. – 1983. –V.22. – № 20. – P. 3229-3231.
- 149.** Zwick, M.M. The blue complexes of iodine in polyvinyl alcohol / M.M. Zwick // J. Polymer Science. – Pt. A-1. 1966. – Vol4. – P.1642-1644.
- 150.** Atwood, J.L. Clathrates of metal complexes /J.L. Atwood, J.W. Steed //In the book “Encyclopedia of Supramolecular Chemistry”. – 2004 - Vol. 1 – P. 256.
- 151.** Шахаб, С.Н. Влияние хинальдинового красного на оптические и термические свойства одноосно растянутых поливинилспиртовых пленок / С.Н. Шахаб и др. // Вес. Нац. Акад. навук Беларусі. Сер. Хім. навук. – 2002. - № 2. – с. 62-65.
- 152.** Арико Н.Г. Дихроизм окрашенных поливинилспиртовых пленок. / Н.Г. Арико и др. // Вес. Нац. Акад. навук Беларусі. – 2002. – № 3. – с. 70-75.
- 153.** Шахаб, С.Н. Оптические свойства одноосно растянутых поливинилспиртовых пленок, окрашенных индигокармином. / С.Н. Шахаб и др. // Вес. Нац. Акад. навук Беларусі. Сер. Хім. навук. – 2002. – № 2. – с. 50-54.
- 154.** Ярив, А. Оптические волны в кристаллах /А. Ярив, П. Юх. // – М.: Мир. – 1987. – 616 с.
- 155.** Reflecting thermoplastically deformable semi-finished product and a process for producing it: pat. GB 1572123 (A), IPC 1-7: B32B7/02, B44C1/14, B44F1/04 /Applicant Metzeler Schaum GMBH. – Appl. Number GB 19770009180; appl.19770304; publ.19800723.
- 156.** Nagy, A.W. Polarizer lamination / pat. US 40256889 (A), IPC1-7; B32B15/08, Go2B5/30, Go2BF1/1335 /A.W. Nagy, G.B. Trapani // applicant Polaroid Corporation. – Appl. Number US 19750634635; appl. 19751124; publ.19770524.

- 157.** Oshima, N. Light transmitting and reflecting polarizer / pat. US 4268127 (A), IPC 1-7: GO2B5/30, GO2F1/1335, GO2F1/13/ N.Oshima, S. Maeda // applicant Nitto Electric Industrial Co. – Appl. Number US 19790031798; appl. 19790420; publ. 19810519.
- 158.** Маслеха, И.Г. Состав для получения отражающего покрытия для поляризаторов / пат. RU 1819280(C), МПК1-7: C09D131/04, C09D133/08, C09D5/33 / И.Г. Маслеха, Ю.В. Лебедев, В.И. Бекичев //Заявитель НИИ электронных материалов (СССР). Заявка № SU 19894744301; заявл.09.08.1989; опубл. 30.05.1993.
- 159.** Долгополов, В.И. Светотехнические материалы. /В.И. Долгополов. – М.: Энергия – 1972. – 162 с.
- 160.** Агабеков, В.Е. Композиционные поляризующие материалы для ЖК-индикаторов /В.Е. Агабеков, Н.А. Иванова, Н.Г. Арико и др. //Сб. тр. Междунар. науч.-техн. конф. POLYCOM 2000 (Полимерные композиты 2000), Гомель, Беларусь, 12-13 сент. 2000. – Нац. акад. Беларусь, Ин-т механики металлополимер. систем. – Гомель – 2000. – с.76-81.
- 161.** Агабеков, В.Е. Влияние эфиров канифоли на адгезионные свойства невысыхающего клея /В.Е. Агабеков и др. // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2000. - № 4.- с. 115-117.
- 162.** Гуревич, М.М. Оптические свойства лакокрасочных покрытий / М.М. Гуревич, Э.Ф. Ишко, М.М. Середенко // – Л.: Химия – 1984. – 120 с.
- 163.** Дашевский В.Г. Конформационный анализ органических молекул. М.: Химия, 1982. -272 с.
- 164.** Илиел Э, Аллинжер Н., Энжигал С., Моррисон Г. Конформационный анализ. М.: Мир. 1969. 409 с.
- 165.** Уитли П. Определение молекулярной структуры. М.: Мир. 1970. 296 с.
- 166.** Сивин С. Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды. М.: Мир. 1971. 488 с.

- 167.** Нарзиев Б.Н. Строение молекул и межмолекулярное взаимодействие: Учеб. пособие по спецкурсу. В 2-х ч. Ч. 2. Межмолекулярные взаимодействия и методы их изучения. Душанбе. ТГУ. 1982.- 157 с.
- 168.** Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука. 1970. 560 с.
- 169.** Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров /Под ред. Б. Пюльмана. -М.: Мир, 1981. 592 с.
- 170.** Хобза П., Заградник Р. Межмолекулярные комплексы: Роль вандерваальсовых систем в физической химии и биодисциплинах: Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 376 с.
- 171.** Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 312 с.
- 172.** Маянц Л.С. Теория и расчет колебаний молекул. М.: АН СССР. 1960. 526 с.
- 173.** Вильсон Е. Дешиус Д. Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. М.: ИЛ. 1960. 360 с.
- 174.** Еляшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Физматгиз. 1962. 892 с.
- 175.** Dannenberg J.J., Haskamp L., Masunov A. Are Hydrogen Bond Covalent or Electrostatic? A Molecular Orbital Comparison of Molecules in Electric Fields and H bonding Environments //J. Phys. Chem. A -1999. -Vol. 103, No. 35. -p. 7083 - 7086.
- 176.** Keune H., Demus D., Augustin M. Chimica ein wissensspeicher: Leipzig. 1972. 576 с. (Кейн Н., Августин М., Демус В., Тагер Е. Химия. Справочное руководство. Пер. с нем. Под ред. Гаврюченкова Ф.Г. Изд-во Химия, 1975 – 576 с.
- 177.** Яворский Б.М., Детлаф А.А., Лебедев А.К. Справочник по физике. М.: Оникс, 2006. 1054 с.
- 178.** Бушуев Ю. Г. Структурные свойства жидкостей с различными типами межмолекулярных взаимодействий по данным компьютерного

моделирования, Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук, Иваново 2001, 354 с.

**179.** Jedlovszky P., Turi L. Role of C-HO Hydrogen Bonds in Liquids: a Monte Carlo Simulation Study of Liquid Formic Acid Using a Newly Developed PairPotential // J. Phys. Chem. B. -1997. -Vol. 101, N 27. -p. 5429 -5436.

**180.** Rozas I., Alkorta I., Elguero J. Bifurcated Hydrogen Bonds: Three Centered Interactions // J. Phys. Chem. A. 1998. -Vol. 102, N 48. -p. 9925 -9932.

**181.** Sciortino F., Geiger A., Stanley H.E. Network Defects and Molecular Mobility in Liquid Water // J. Chem. Phys. -1992. -Vol. 96, N 5. -p. 3857-3865.

**182.** Jakly A., Kim D.R., Chien L.-C., Saupe A. Effect of a polymer network on the alignment and the rotational viscosity a nematic liquid crystal // J. Appl. Phys. 1992. V. 72. № 7. P. 3161.

**183.** Либов В.С. Успехи и перспективы использования метода локального поля при изучении спектральных проявлений резонансных взаимодействий в конденсированной среде //Журн. физ. химии. 1980. Т. 54, вып. 4. – С.817-828.

**184.** Роговина, Л.З. Влияние растворителя на процесс студнеобразования поливинилового спирта / Л.З. Роговина, Г.Л. Слонимский, Л.С. Гембицкий, Е.А. Серова, В.А. Григорьева, Е.Н. Губенкова //Высокомолекулярные соединения, серия А. – 1973. - Т. 15 - № 6. -С. 1256-1261.

**185.** Kataev, V.M. Polymer Handbook Eds. / V.M. Kataev, V.A. Popov, V.I. Sazhin // Moskow: Khimiya, 1975 (in Russian). (Катаев В.М., Попов В.А., Сажин Б.И. Справочник по пластическим массам. М.: Химия, 1975. – 448 с.)

**186.** Yamamura, K. Preparation of high modulus poly (vinyl alcohol) by drawing / K.Yamamura, T. Namigami, N. Hayashi // J. Appl. Polym. Sci. –1990. -V. 40. -P. 905.

**187.** Розенберг, М.Э. Полимеры на основе поливинилацетата / М.Э. Розенберг // Ленинград, Химия -1983. -174 с.

**188.** Зырянов, В.Я. Поляризация света ориентированными пленками капсулированных полимером жидких кристаллов / В.Я. Зырянов, С.Л.

Сморгон, В.Ф. Шабанов // . – Красноярск: ИФ. – 1990. – 18 с. – (Препринт ИФ СО АН СССР №639Ф).

**189.** Morsy, M.A. Nonmesomorphic Solute Mesomorphic Solvent Interactions Studies. 2. ESR Studies on the Different Phases of 5CB, 6CB, 7CB, and 8CB Liquid Crystals Using PD -Tempone and Tempo-Palmitate as Probes. Structural and Conformational Effects. / M.A. Morsy, G.A. Oweimreen, J.S. Hwang // J. Phys.Chem. – 1996. V. 100. – P. 8331-8337.

**190.** Kuribayashi, M. Crystal structures of 4-cyano-4'-hexylbiphenyl (6CB) and 4-cyano-4'-heptylbiphenyl (7CB) in relation to odd-even effects /M. Kuribayashi, K. Hori // Liq. Crystals, 1999. V. 26, N6, P. 809-815.

**191.** Luciano De Sio, Elena Quskova, Pamela Lloyd. Rafael Vergara, Nelson Tabiryan, Timothy J.Bunning. Light-addressable liquid crystal polymer dispersed liquid crystal //Optical Materials Express. 2017. V.7, No. 5 – P. 1581-1588

**192.** Diederik, S. Temperature-controlled random laser action in liquid crystal infiltrated systems / S. Diederik // Physical Review. E66, - 2002. – P. 056612-1-5.

**193.** Crawford, G.P. Liquid Crystals in Complex Geometries / G.P. Crawford, S. Zumer // London, Taylor & Francis Publ. Ltd. – 1996. – P. 584.

**194.** Pat.3.697.297 US, МКИВ01j 13/02. Gelatine-Gumarabic capsules containing cholesteric liquid crystal material /D. Churchill, I.V. Carmell, R.E. Miller. Publ.10.72.

**195.** Doane, J.W. Polymer dispersed liquid crystal displays / J.W. Doane // Liquid Crystals, Applications and Uses / Ed. by V.Bahadur. -Word Scientific. – 1990. - Chap. 14. - P. 361-395.

**196.** Зырянов, В.Я. Поляризация света ориентированными пленками капсулированных полимером жидких кристаллов / В.Я. Зырянов, С.Л. Сморгон, В.Ф. Шабанов // . – Красноярск: ИФ. – 1990. – 18 с. – (Препринт ИФ СО АН СССР №639Ф).

**197.** Proust J.E., Ter-Minassian Saraga L., Gayon E. Orientation of a nematic liquid crystal by suitable boundary surfaces //Solid State Communications. 1972. Vol. 11.- p. 1227-1230

- 198.** Walker, C.B. Durable antireflective film: pat. US 2007286994(A1), IPC: B32B27/20, B32B27/30, B32B5/16 / C.B. Walker, M.D. Radcliffe, T.P. Klun [et al.] // – Appl. number US 20060427055. – appl. 20060628. – publ. 2007.12.13.
- 199.** Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Еляшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972. 699 с.
- 200.** Дехант Й., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия. 1976. – 470 с.
- 201.** Грибов Л.А. Введение в молекулярную спектроскопию. М.: Наука. 1976. 400 с.
- 202.** Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: ИЛ. 1949. 648 с.
- 203.** Лоусон К. Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ. Пер. с англ.: Под ред. Н.А. Ирисовой. М.: 1964. – 298 с.
- 204.** Годоровский А.Т., Дементьев В.А. Фрагментарный расчет колебательных спектров алкилбензолов //Журн. прикл. спектроскопии 1978. Т. 28. № 5. С. 864-869.
- 205.** Сафин Ф.М., Маслов В.Г. Об интерпретации спектров фотохимически индуцированного кругового дихроизма полупроводниковых нанокристаллов //Оптика и спектроскопия. 2020. Т. 128, № 6. – С. 722-725
- 206.** Nyang H.L., Wel Y.L. Speciation of chromium compounds from ZCM-5 into an ionic liquid. // Журн. прикл. спектроскопии. 2021. Т. 88, № 2 – С. 270-274
- 207.** Михайлов Г.П. Расчет колебательного спектра, координированного тиоцианат иона в среде ацетонитрила // Журн. прикл. спектроскопии. 2016. Т. 83, №3 – С. 341-346
- 208.** Rain K.V.S.N., Begum Sk.S., Madhav B.T.P., Rao M.C. Optical and dielectric properties of ZnO nematic liquid crystals prepared by the chemical precipitation method //Журн. Прикл. Спектроскопии. 2022. Т. 89, №3 – С. 437-438
- 209.** Пентин, Ю.А. Основы молекулярной спектроскопии / Ю.А. Пентин, Г. М. Курамшина. – М.: Мир. 2008. – 398 с.

- 210.** Polymer spectroscopy /Ed. by Allan H. Fawcett – Chichester: John Wiley & Sons, 1996. – 400 p.
- 211.** Bower, D.I. The vibration spectroscopy of polymers /D.I. Bower, W.F. Maddams. – Cambridge: Cambridge university press, 2006. – 340 p.
- 212.** Svanberg, S. Atomic and molecular spectroscopy: basic aspects and practical applications /S. Svanberg. – Berlin: Heidelberg; New York: SpringerVerlag, 2004. – 602 p.
- 213.** Смит, А. Прикладная ИК-спектроскопия /А. Смит: пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
- 214.** Schrödinger E. Quantisierung als Eigenwertproblem //Ann. der Physik 1926. V. 79, P. 361-376.
- 215.** Cross, A. D. Practical infrared spectroscopy / A.D. Cross, R.A. Jones. – New York: Springer Sciencet-Business Media; Plenum Press, 1969. – 110 p.
- 216.** Беллами, А. Инфракрасные спектры сложных молекул /А. Беллами: пер. с англ. – М.: Мир, 1963. – 575 с
- 217.** Smith, B.C. Infrared spectral interpretation: a systematic approach /B.C. Smith. – Boca Raton. – London; New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 1999. – 282 p
- 218.** Klöffler, W. Introduction to polymer spectroscopy /W. Klöffler. – Berlin: Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1984. – 200 p.
- 219.** Mistry, B.D. A handbook of spectroscopic data chemistry (UV, IR, PMR, <sup>13</sup>CNMR and mass spectroscopy /B.D. Mistry. – Jaipur, India: Oxford Book Company, 2009. – 247 p.
- 220.** Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: 1972. – 265 с..
- 221.** Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: 1967. – 616 с.
- 222.** Брандмюллер И., Мозер Г. Введение в теорию спектроскопию комбинационного рассеяния света. /Пер. с нем. Под ред. М.М. Сушинского. М.: 1964. – 628 с.

- 223.** Пейнтер П., Коулмен М., Кенинг Дж. Теория колебательной спектроскопии: Приложение к полимерным материалам. М.: Мир. 1986. 580 с.
- 224.** Маянц Л.С., Авербух Б.С. Теория и расчет интенсивностей в колебательных спектрах молекул. М.: Наука. 1971. 142 с.
- 225.** Грибов Л.А. Теория инфракрасных спектров полимеров. М.: Наука. 1977. 240 с.
- 226.** Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс. 1997. 560 с.
- 227.** Губанов В.А., Жуков В.П., Литинский А.О. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии. М.: Наука. 1976. 219 с.
- 228.** Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир. 1972. 590 с.
- 229.** Жидомиров Г.М., Багатурьянц А.А., Абронин И.А. Прикладная квантовая химия. М.: Химия. 1979. 295 с.
- 230.** Грибов Л.А., Муштакова С.П. Квантовая химия. М.: Гардарики. 1999. 390 с.
- 231.** Грибов Л.А., Баранов В.И., Новосадов Б.К. Методы расчета электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. М.: Наука. 1984. 325 с.
- 232.** Грибов Л.А., Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. Теория и методы расчета. М.: Наука. 1997. 475 с.
- 233.** Грибов Л.А., Павлючко А.И. Вариационные методы решения ангармонических задач в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука. 1988. 334 с.
- 234.** Грибов Л.А., Дементьев В.А. Таблицы для расчета колебательных спектров многоатомных молекул. М.: Наука. 1979. 196 с.
- 235.** Минкин В.И., Осипов О.А., Жданов Ю.А. Дипольные моменты в органической химии. Л. 1968. 246 с.
- 236.** Осипов О.А., Минкин В.И., Грановский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Химия, 1971. 414 с.

- 237.** Спектрохимия внутри- и межмолекулярных взаимодействий /Под ред. Н.Г. Бахшиева. Л.:вып.1 1975. – 199 с.; вып.2. 1978. – 212 с.; вып.3. 1983. – 248 с.; вып.4. 1986. – 268 с.
- 238.** Грибов Л.А., Дементьев В.А. Моделирование колебательных спектров сложных соединений на ЭВМ. М.: Наука. 1981. 356 с.
- 239.** Эляшберг М.Е., Грибов Л.А., Серов В.В. Молекулярный спектральный анализ и ЭВМ. М.: Наука. 1980. 307 с.
- 240.** Jau, Hung-Chang. Photo-rewritable flexible liquid crystal display using indium zinc oxide/polycarbonate substrates /Hung-Chang Jau, Ko-Ting Cheng, Psung-Hsien Lin, Yuan-Si Lo, Jia-Youb Chen, Chain-Wen Hsu, Andy Ying-Guey Fuh // Applied Optics. 2011, Vol.50, No. 2. – P. 213-218.
- 241.** Farzana, Ahmad. Current Trends in Studies on Reverse-Mode Polymer Dispersed Liquid Crystal Films – A Review /Ahmad Farsana, M. Jamil, Y.J. Jeon //Electron. 2014. Vol. 10, No. 4. – p. 679-692
- 242.** Mohammad Reza Sharifimehr, Kazem Ayoubi, Ezeddin Mohajerani. Fabrication, morphological investigation and spectral characterization of nano-encapsulated azo dye-doped nematic liquid crystals //Journal of Molecular Liquids. 2020. No. 2. – p. 160-162
- 243.** Guo S et. al. An electrically light-transmittance-controllable film with a low-driving voltage from a coexistent system of polymer-disperced and polymer-stabilised cholesteric liquid crystals //Liquid Crystals. 2018. Vol. 45, No. 12. – p. 1854-1860
- 244.** Lui F., et al. Effects of monomer structure on the morphology of polymer networks and the electro-optical properties of polymer-dispersed liquid crystal films //Liquid Crystals. 2012. Vol. 39, No. 4. – p. 419-424
- 245.** Zyryanov V.Ya., et al. Uniaxially Oriented Films of Polymer Dispersed Liquid Crystals: Textures, Optical Properties and Applications //Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2005. Vol. 438, No. 1. – P. 163 [1727] - 173 [1737]

- 246.** Aphonin O. Optical properties of stretched polymer dispersed liquid crystal films: Angle-dependent polarized light scattering //Liquid Crystals. 1995. Vol. 19, No. 4. – p. 469-480
- 247.** Zyryanov V.Ya., Smorgon S.L., Shabanov V.F. Elongated films of polymer-dispersed liquid crystals as scattering polarizers //Molecular Engineering. 1992. Vol. 1, No. 4. – 305-310
- 248.** Mormule P., et al. Temperature switch and thermally induced optical bistability in a PDLC //Optical Communications. 1998. Vol. 147, No. 4. – p. 269-273
- 249.** Sharma V., et al. Preparation and electro optic study of reverse mode polymer-dispersed liquid crystal: Performance augmentation with the doping of nanoparticles and dichroic dye //Journal of Applied Polymer Science. 2020. Vol. 137, No. 22. – p. 48725
- 250.** Wu B.-G., Erdmann J.H., Doane J.W. Response times and voltages for PDLC light shutters //Liquid Crystals. Taylor and Francis. 1989. Vol. 5, No. 5 – p. 1453-1465
- 251.** Rudyak V.Yu et al. Electrically induced structure transition in nematic liquid crystal droplets with conical boundary conditions //Physical Review E. 2017. Vol. 96, No. 5. – p. 052701-1 – 052701-5
- 252.** Blinov, L.M. A Nematic Liquid Crystal as an Amplifying Replica of a Holographic Polarization Grating /L.M. Blinov, G. Cipparrone, A. mazzilla, C. Provenzano, S.P. Palto, M.I. Barnik, A.V. Arbuzov, B.A. Umanskii //Molec. Cryst. Liq. Cryst.2012. Vol. 449, No. 1. – P. 147-160
- 253.** Titus, C.M. Efficient, polarization-independent, reflective liquid crystal phase grating /C.M. Titus, P.J. Bos //Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 71, No. 16 – P. 2239-2241
- 254.** Yaroshchuk O.V., Dolgov L.O. Electro-optics and structure of polymer dispersed liquid crystals doped with nanoparticles of inorganic materials //Optical materials. 2007. V. 29. – P.1097-1102.

- 255.** Wang M., Li W., Zou Y., Pan C. A study on the effects of the UV curing process on phase separation and electro-optical properties of a polymer-network-dispersed liquid crystal // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1997. V.30. - P.1815-1819
- 256.** Mucha, M. Polymer as an important component of blends and composites with liquid crystals. *Prog. Polym. Sci.* 2003. Vol. 28. – P. 837–873.
- 257.** Геворкян Э.В., Ефремов А.И., Ларионова Н.Н. Акустические исследования динамики ориентационных процессов в нематических жидких кристаллах в конических магнитных полях // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2018. Т. 18. № 1. – С. 6-14.
- 258.** Volovik, G.E. The topological dynamics of defects: boojums in nematic drops. /G.E. Volovik, O.D. Lavrentovich // *JETP.* 1983. Vol. 58. – P. 1159–1166.
- 259.** Ondris-Crawford, R., Boyko E.P., Wagner B.G. Microscope textures of nematic droplets in polymer dispersed liquid crystals /R. Ondris-Crawford, E.P. Boyko, B.G. Wagner // *J. Appl. Phys.* 1991. Vol. 69. – P. 6380–6386.
- 260.** Байрамов Г.М. Физико-химическое исследование композитов на основе нематических жидких кристаллов // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2017. Т. 17. № 1. – С. 5-19.
- 261.** Goyal, R.K., Orientational multiplicity and transitions in liquid crystalline droplets /R.K. Goyal, M.M. Denn. // *Phys. Rev. E.* 2007. Vol. 75. – P. 021704.
- 262.** Bondar, V.G. The threshold for the hedgehog-ring structural transition in nematic drops in an alternating electric field /V.G. Bondar, O.D. Lavrentovich, V.M. Pergamenshchik. // *JETP.* 1992. Vol. 74. – P. 60–67.
- 263.** Amundson, K. Surface anchoring and electro-optics in polymer-dispersed liquid-crystal films /K. Amundson, M. Srinivasarao. // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1996. Vol. 425 – P. 269–274.
- 264.** Madhusudana, N.V. Sumathy K.R. Nematic droplets with a new structure /N.V. Madhusudana, K.R. Sumathy. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1983. Vol. 92 (Letters). – P. 179–185.
- 265.** Yu-Hsuan Hsu, Yu-Yun Lo, Yi-Hsin Lin, Hsiao-Wen Zan, Ray-Hua Homg. Effects of ITO Contact Sizes on Performance of Blue Light MicroLEDs // *Nanoscale*

- 266.** Allender, D.W. Phase transitions on liquid crystal droplets /D .W. Allender, S. Zumer. //Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. 1989. Vol. 1080. – P. 18–23.
- 267.** Buchnev O., Wallauer J., Walther M., Kaczmarek M., Zheludev N.I., Fedotov V.A. Controlling intensity and phase of terahertz radiation with an optically thin liquid crystal-loaded metamaterial. //Appl. Phys. Lett. 2013. Vol. 103, No. 14. - P. 141904.
- 268.** Amundson, K. Electro-optic properties of a polymer-dispersed liquid-crystal film: Temperature dependence and phase behaviour //Phys Rev E. 1996. Vol. 53. – P. 2412–2422.
- 269.** Amundson K., van Blaaderen A., Wiltzius P. Morphology and electro-optic properties polymer-dispersed liquid crystal films // Phys. Rev. E. 1997. V. 55. P. 1646-1655.
- 270.** Yan, B. Control of liquid crystal droplet configuration in polymer dispersed liquid crystal with macro-iniferter polystyrene /B. Yn, J. He, X. Du //Liq. Cryst. 2009. Vol. 36. – P. 933–938.
- 271.** Prishchepa, O.O., Shabanov A.V., Zyryanov V.Ya. Director configurations in nematic droplets with inhomogeneous boundary conditions /O.O. Prishchepa, A.V. Shabanov, V.Ya. Zyryanov //Phys. Rev. E. 2005. Vol. 72. – P. 031712.
- 272.** Prishchepa, O.O., Shabanov A.V., Zyryanov V.Ya. Transformation of director configuration upon changing boundary conditions in droplets of nematic liquid crystal /O.O. Prishchepa, A.V. Shabanov, V.Ya. Zyryanov //JETP Lett. 2004. Vol. 79. – P. 257–261.
- 273.** Drzaic, P.S. Polymer dispersed nematic liquid crystal for large area displays and light valves //J. Appl. Phys. 1986. Vol. 60. – P. 2142–2148.
- 274.** Xie, A. Electric-field-induced dynamics in radial liquid crystal droplets studied by multiphoton-excited fluorescence microscopy /A. Xie, D.A. Higgings //Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84 – P. 4014–4016.
- 275.** Осипова В.В., Курилов А.Д., Галяметдинов Ю.Г., Муравский А.А., Кумар С., Чаусов Д.Н. Оптические свойства композитов нематического жидкого

кристалла с полупроводниковыми квантовыми точками //Жидк. крист. и их практич. использ. 2020. Том 20, № 4. – С.84-92

**276.** Petrov V.I.; Spivak G.V.; Pavlyuchenko O.P. Electron microscopy of the magnetic structure of thin films //UFN; 1972; Volume 106; Issue 2. – p. 229-278.

**277.** Bloch F. Zur theorie des austausch problems und remanenzerscheinung der ferromagnetika //Ztschr. Phys. 1932. Bd. 74; No. 5/6. – p. 295-335

**278.** Demus, D. Goodby J., Gray G.W., Spiess H.-W., Vill V., editors. //Fundamentals. Vol. 1, Handbook of liquid crystals. Weinheim: Wiley-VCH; 1998.

**279.** Shabanov, A.V. Characteristics of the process of reorientation of bipolar drops of a nematic with rigidly fixed poles /A.V. Shabanov, V.V. Presnyakov, V.Ya. Zyryanov //JETP Lett. 1998. Vol. 67. – P. 733–737.

**280.** Shabanov A.V., Presnyakov V.V., Zyryanov V.Ya, et al. Bipolar nematic droplets with rigidly fixed poles in the electric field /A.V. Shabanov, V.V. Presnyakov, V.Ya. Zyryanov //Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1998. Vol. 321. – P. 245/[689]–258/[702].

**281.** Egamov M.Kh., Maksudov B.I., Faizulloev I.Kh. Optical hysteresis in composites based on polymer-nematic liquid crystal under uniaxial deformation //Russian Physics Journal, 2022, Vol. 65, No. 3. – P. 488-492

**282.** Эгамов М.Х. Вращения плоскости поляризации светового излучения в нематических жидких кристаллах //Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 2. – С. 42-46

**283.** Egamov M.Kh., Maksudov B.I., Rakhimova U.J. Influence of surfactant concentration on changes in the plane of polarization of light when passing through the LC medium //Bulletin of the Tajik national sciences. 2024, No. 2 – P. 56-61

**284.** Egamov M.Kh. Studies of the structure and properties of polymer dispersed liquid crystal films to create a polarizer //Journal of Polymer Science and Engineering. 2024. Vol.7, No. 2. – P.132-144

**285.** Лойко В.А., Зырянов В.Я., Конколович А.В., Мискевич А.А. Пропускание света слоем капсулированного полимером жидкого кристалла при

неоднородном сцеплении на поверхности капель //Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 120, № 1. – С. 158-168

**286.** Belyaev V.V., Gerasimov A.A., Grebenkin M.F., Lisetskii L.N. Effect of noncentrosymmetry of mesogenic molecules on the macroscopic properties of nematic liquid crystals //JETP. 1984. V. 59. No. 3 – P. 557-561

**287.** Turik A.B., Radchenko G.S., Cherobabov A.I., Khasabov A.G. Disordered ferroelectric systems: giant dielectric enhancement, Maxwell-Wagner relaxations and conductor-insulator transition //Ferroelectrics. 2004. V. 307. – P. 171-176

**288.** Делев В.А., Скалдин О.А., Батыршин Э.С., Назаров В.Н., Екомасов Е.Г. Кинк-антикинк взаимодействие в линейном дефекте электроконвективной структуры нематика //Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 109. Вып. 2. – С. 84-88.

**289.** Бабков Л.М., Безродная Т.В., Пучковская Г.А., Успенский К.Е., Шимановская В.В. Водородная связь и структура приповерхностных слоев в двухкомпонентных гетеросистемах на основе наночастиц диоксида титана. //Изв. Саратовского университета. Новая серия. Физика, 2007. Т.7. №2 – С. 188-194

**290.** Liu Y.J., Ding X., Lin S.C.S., Shi J., Chiang I-K., Huang T.J.. Surface acoustic wave driven light shutters using polymer-dispersed liquid crystals. //Adv Mater. 2011. V. 23. – P. 1656–1659.

**291.** Lee J.W., Kim J.K., Ahmad F., Jamil M., Jeon Y.J. Properties of thiol–vinyl PDLC films without additional photoinitiator. //Liq. Cryst. 2014. V. 41. – P. 1109–1115.

**292.** Lai Y-T., Kuo J-C., Yang Y-J. A novel gas sensor using polymer-dispersed liquid crystal doped with carbon nanotubes. //Sensor. Actuat. A Phys. 2014. V. 215. – P. 83–88.

**293.** Xiong G-R., Han G-Z., Sun C., Xu H., Wei H-M., Gu-Z-Z. Phototunable microlens array based on polymer dispersed liquid crystals. //Adv Funct Mater. 2009. V. 19. – P. 1082–1086.

**294.** Marin L., Ailincăi D., Paslaru E. Monodisperse PDLC composites generated by use of polyvinyl alcohol boric acid as matrix. //RSC Adv. 2014. Vol. 4. – P.

- 295.** Marin L., Popescu M-C., Zabulica A., Uji-I.H., Fron E. Chitosan as matrix for biopolymer dispersed liquid crystal systems. //Carbohyd. Polym. 2013. V. 95. – P. 16–24.
- 296.** Bronnikov S., Kostromin S., Zuev V. Polymer-dispersed liquid crystals: progress in preparation, investigation, and application. //J Macromol. Sci. B. 2013. V. 52. – P. 1718–1735.
- 297.** Li S., Fu M., Sun H., Zhao Y., Liu Y., He D., Wang Y. Enhanced photorefractive and third-order nonlinear optical properties of 5cb-based polymer-dispersed liquid crystals by graphene doping. //J. Phys. Chem. C. 2014.V. 118. – P. 18015–18020.
- 298.** Mansare T., Decressain R., Gors C., Dolganov V.K. Phase transformations and dynamics of 4-cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) by nuclear magnetic resonance, analysis differential scanning calorimetry, and wideangle x-ray diffraction analysis. //Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2002. V. 382. – P. 97–111.
- 299.** Marin L., Destri S., Porzio W., Bertini F. Synthesis and characterization of new azomethine derivatives exhibiting liquid crystalline properties. //Liq. Cryst. 2009. V. 36. – P. 21–32.
- 300.** Ikada Y. Surface modification of polymers for medical applications. //Biomaterials. 1994. V. 15. – P. 725–736.
- 301.** Hallab N., Bundy K., O'Connor K., Moses R.L., Jacobs J.J. Evaluation of metallic and polymeric biomaterial surface energy and surface roughness characteristics for directed cell adhesion. //Tissue Eng. 2001. V.7. – P. 55–71.
- 302.** Van Oss C.J., Chaudhury M.K., Good R.J. Interfacial Lifshitz–van der Waals and polar interactions in macroscopic systems. //Chem Rev. 1988. V.88. – P. 927–941.
- 303.** Lin Y.-H., Chu T.-Y., Tsou Y.-S., Chang K.-H., Chiu Y.-P. An electrically switchable surface free energy on a liquid crystal and polymer composite film. //Appl. Phys. Lett. 2012. V.101. – P. 233502.
- 304.** Каманина Н.В., Студенов В.И., Ткачев А.Г. Тонкопленочные

поляризаторы света: структурирование объема среды и модификация поверхности //Жидк. крист. и их практич. использ. 2020. Том 20, № 4. – С. 78-83

**305.** Безродная Т.В., Клишевич Г.В., Курмей Н.Д., Мельник В.И. Влияние неорганических наночастиц на люминесцентные свойства жидкого кристалла 5 СВ //Журнал прикладной спектроскопии 2017. Том 84, Вып. 4. – С. 532-538

**306.** Шерклифф У. Поляризованный свет. Получение и использование. М.: Мир. 1965. 264 с.

**307.** Агабеков В.Е., Потапов А.Л., Шахаб С.Н., Иванова Н.А. Поляризаторы на основе поливинилового спирта и пленки с наночастицами серебра: получение и применение (обзор) // Полимерные материалы и технологии. 2015. Т. 1. № 2. С. 6-37.

**308.** Aphonin O.A., Panina Yu.V., Pravdin A.V., Yakovlev D.A. Optical properties of stretched polymer dispersed liquid crystal films //Liquid Crystals. 1993. V. 15. № 3. P. 395.

**309.** Aphonin O.A. Orientational ordering of bipolar nematic droplets in a stretched PVA matrix // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1996. V. 281. P. 105-122.

**310.** Zyryanov V.Ya., Krakhalev M.N., Prishchepa O.O., Shabanov A.V. Inverse regime of ionic modification of surface anchoring in nematic droplets //JETP Lett. 2008. V. 88. No. 9. - P. 597-601.

**311.** Крахалев М.Н., Лойко В.А., Зырянов В.Я. Электрооптические характеристики полимер-диспергированной жидкокристаллической пленки, управляемой ионно-сурфактантным методом // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. № 1. - С. 72-77.

**312.** Прищепка О.О., Эгамов М.Х., Герасимов В.П., Крахалев М.Н., Лойко В.А. Поляризаторы света на основе композитных «полимер-ЖК-сурфактант»-пленок в качестве анизотропно-рассеивающих сред // Изв. вузов. Физика. 2013. Т. 56. № 2/2. С. 257-263.

- 313.** Эгамов М.Х., Герасимов В.П., Крахалев М.Н., Прищепа О.О., Лойко В.А., Зырянов В.Я. Поляризующие свойства вытянутой пленки капсулированного полимером жидкого кристалла с примесью сурфактанта // Оптический журнал. 2014. Т. 81. №7 - С. 67-71.
- 314.** Лойко В.А., Конколович А.В. Поляризация излучения, прошедшего полимерную пленку с наноразмерными каплями жидкого кристалла //ЖЭТФ. 2004. Т. 126. Вып. 2 (8). - С. 385-394.
- 315.** Лойко В.А., Зырянов В.Я., Конколович А.В., Мискевич А.А. Пропускание света слоем капсулированного полимером жидкого кристалла при неоднородном сцеплении на поверхности капель //Опт. и спектр. 2016. Т. 120. № 1. - С. 158-168.
- 316.** Лойко В.А., Машке У., Зырянов В.Я., Конколович А.В., Мискевич А.А. Угловая структура излучения, рассеянного монослоем полидисперсных капель нематического жидкого кристалла //Опт. и спектр. 2011. Т. 110. № 1. - С. 116-124.
- 317.** Loiko V.A., Krakhalev M.N., Konkolovich A.V., Prishchepa O.O., Miskevich A.A., Zyryanov V.Ya. Experimental results and theoretical model to describe angular dependence of light scattering by monolayer of nematic droplets //J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2016. V. 178. - P. 152-157.
- 318.** Prishchepa O.O., Shabanov A.V., Zyryanov V.Ya., Parshin A.M., Nazarov V.G. Friedericksz threshold field in bipolar nematic droplets with strong surface anchoring // JETP Lett. 2006. V. 84. № 11. - P. 607-612.
- 319.** Simoni F. Nonlinear Properties of Liquid Crystals and Polymer Dispersed Liquid Crystals. Singapore: World Sci., 1997. 259 p.
- 320.** Исимару А. Распространение и рассеяние волн в случайно-неоднородных средах. Т. 2. Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 317 с.
- 321.** Хюлст Г. Рассеяние света малыми частицами. Пер. с англ. М.: Изд. Иностран. лит. 1961. 536 с.
- 322.** Борен Д., Хафмен К. Поглощение и рассеяния света малыми частицами. Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 660 с.

- 323.** Zumer S., Doane J.W. Light scattering from a small nematic droplet //Phys. Rev. A. 1986. V. 34. P. 3373.
- 324.** Лойко В.А., Максименко П.Г., Конколович А.В. Метод расчета показателей ослабления света полимерным слоем с мелкими каплями нематического жидкого кристалла //Опт. и спектр. 2008. Т. 105. № 5. С. 866-872.
- 325.** Zumer S. Light scattering from nematic droplets: Anomalous-diffraction approach // Phys. Rev. A. 1988. V. 37. Issue 10. - P.4006-.
- 326.** Лойко В.А., Конколович А.В., Мискевич А.А. Рассеяние света каплей нематического жидкого кристалла: приближение Вентцеля-Крамерса-Бриллюэна //ЖЭТФ. 2016. Т. 149. Вып. 1. - С. 200-217.
- 327.** Li J., Wen C.-H., Gauza S., Lu Ruido, Wu S-T. Refractive Indices of Liquid Crystals for Display Applications // IEEE. 2005. V. 1. № 1. P. 51.
- 328.** Ищенко Е.Ф., Соколов А.Л. Поляризационная оптика. М.: МЭИ, 2005. 336 с.
- 329.** Сонин А.С., Шибяев И.Н. Структурная упорядоченность и свойства холестерических псевдокапсулированных пленок // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 5. С. 1263–1268.
- 330.** Назаров В.Г., Паршин А.М., Гуняков А.В., Зырянов В.Я., Шабанов В.Ф. Оптическая анизотропия одноосно ориентированных пленок, капсулированных полимером жидких кристаллов, чистых и допированных дихроичным красителем // Оптический журнал. 2005. Т. 72. № 9. С. 28–31.
- 331.** Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. Л.: Химия, 1966. 768 с.
- 332.** Коньяр Ж. Ориентация нематических жидких кристаллов и их смесей. Минск: Университетское изд-во, 1986. 104 с. (Cognard J. Alignment of nematic Liquid Crystals and Their Mixtures. – London, New York, Paris. Gordon and Breach Science Publishers, 1982).
- 333.** Зырянов В.Я., Пресняков В.В., Сморгон С.Л., Шабанов В.Ф. Электрооптические свойства и ориентационно-структурные превращения в

ансамбле эллипсоидальных капель холестериков // Доклады АН. 1997. Т. 354. № 2. С. 178–181.

**334.** Presnyakov V.V., Smorgon S.L., Zyryanov V.Ya., Shabanov V.F. Volt-contrast curve anisotropy in planar-oriented PDChLC films // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1998. V. 321. P. 259–270.

**335.** Симоненко Г.В. Влияние конструктивных параметров жидкокристаллической ячейки на напряжение оптического порога электрооптического эффекта // Жидк. крист. и их практ. использ. 2023. Т. 23, № 4. - С. 58–66.

**336.** Prishchepa O.O., Parshin A.M., Shabanov A.V., Zyryanov V.Ya. Magneto-optical study of Friedericksz threshold in polymer dispersed nematic liquid crystals // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2008. V. 488. P. 309–316.

**337.** Graighead H.G., Cheng J., Hackwood S. New display based on electrically induced index-matching in an inhomogeneous medium // Appl. Phys. Lett. 1982. V. 40. № 1. P. 22–24.

**338.** Pat. 4671618 A US. Liquid Crystalline-plastic Material Having Submillisecond Switch Times and Extended Memory / Wu B.-G., Doane J.W. Publ. 9.06.87.

**339.** Pat. 4673255 A US. Method of Controlling Microdroplet Growth in Polymer Dispersed Liquid Crystal / West J.L., Golemme A., Doane J.W. Publ. 16.06.87.

**340.** Ковальчук А.В., Курик М.В., Лаврентович О.Д. Капсулированные нематические жидкие кристаллы: новый класс устройств отображения информации // Зарубежная радиоэлектроника. 1989. № 5. С. 44–58.

**341.** Lavrentovich O.D. Topological defects in dispersed words and worlds around liquid crystals, or liquid crystals drops // Liq. Cryst. 1998. Vol. 24. - P. 117–125.

**342.** Margerum J.D., Lackner A.M., Ramos E, Lim K.-C., Smith W.H. Effects of off-state alignment in polymer dispersed liquid crystals // Liq. Cryst. 1989. V. 5. № 5. P. 1477–1487.

**343.** Hikmet R.A.M. Anisotropic gels and plasticized networks formed by liquid crystal molecules // Liq. Cryst. 1991. V. 9. № 3. P. 405-416

- 344.** Hikmet R.A.M., Zwerver B.H. Structure of cholesteric gels and their electrically induced light scattering and colour changes // *Liq. Cryst.* 1992. V. 12. № 2. P. 319-336.
- 345.** Fan Y.H., Lin Y.H., Ren H., Gauza S., Wu S.T. Fast-response and scattering-free polymer network liquid crystal for infrared light modulators // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84. P. 1233-1235.
- 346.** Amimori I., Eakin J.N., Crawford G.P., Priezjev N.V., Pelcovits R.A. Optical and mechanical properties of stretched PDLC films for scattering polarizers // *Soc. Information Display. Tech. Digest.* 2002. V. 33. P. 834–837.
- 347.** Hyung Guen Yoon, Shin-Woong Kang, Matthias Lehmann, Jung Ok Park, Mohan Srinivasarao, Satyendra Kumar. Homogeneous and homeotropic alignment of bent-core uniaxial and biaxial nematic liquid crystals // *Soft Matter*, 2011. Vol. 7. – P. 8770-8778.
- 348.** Коншина Е.А., Амосова Л.П. Особенности ослабления пропускания жидкокристаллическими твист-ячейками в постоянном и переменном электрическом поле // *Письма в ЖТФ.* 2012. Т. 38. В. 14. С. 1–7.
- 349.** Hongwen Ren, Shin-Tson Wu. Reflective reversed-mode polymer stabilized cholesteric texture light switches // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 92. № 2. P. 797–800.
- 350.** Quskova E., Sio L.D., Vergara R., et al. Ultra-fast solid state electro-optical modulator based on liquid crystal polymer and liquid crystal composites. // *J. Appl. Phys. Lett.* 2014. Vol. 105. –p. 231122-1-4.
- 351.** Barbero G., I. Lelidis I. Modulated structure of flexoelectric origin nematic liquid crystals // *Physical Review E.* 2013. Vol. 67. Id 061708
- 352.** Egamov M.Kh. The structural transformation of polymer dispersed liquid crystalline films in external deformation field // *Journal of Physics: Conference Series*, 2018, p.012013
- 353.** Попов В.А., Гилев В.Г., Захлевных А.Н. Влияние слабого сцепления на магнитный переход Фредерикса в ферронематическом жидком кристалле // *Физика твердого тела*, 2018, том 60, вып. 7. – с.1445-1450

- 354.** Krizhanovskii D.N., Sanvitto D., Shelykh I.A., Glazov M.M., Malpucch G., Solnyshkov D.D., Kavokin A., Ceccarelli S., Skolnick M.S., Roberts J.S. Rotation of the plane of polarization of light in a semiconductor microcavity //Phys. Rev. B. 2006, V. 93, No 7. – p.073303
- 355.** Hadjichristov G.B. Control of Coherent Light through Microperiodic Director Modulation in Nematic Films under Low-Voltage DC Electric Field //J. Materials 2023. V. 16. – P. 6014-6042
- 356.** Chausov D.N., Kurilov A.D., Kucherov R.N., Simakin A.V., Gudkov S.V. Electro-optical performance of nematic liquid crystal doped with gold nanoparticles //J. Phys.: Condens. Matter. 2020, Vol. 32, NO. 39. – p. 395102
- 357.** Reflecting thermoplastically deformable semi-finished product and a process for producing it: pat. GB 1572123 (A), IPC 1-7: B32B7/02, B44C1/14, B44F1/04 /Applicant Metzeler Schaum GMBH. – Appl. Number GB 19770009180; appl.19770304; publ.19800723.
- 358.** Polarizer lamination: pat. US 40256889 (A), IPC1-7; B32B15/08, Go2B5/30, Go2BF1/1335 /A.W. Nagy, G.B. Trapani: applicant Polaroid Corporation. – Appl. Number US 19750634635; appl. 19751124; publ.19770524.
- 359.** Эгамов М.Х., Рахимова У.Дж. Эффект светорассеяния полимерно-жидкокристаллических композитов со спонтанной самоорганизацией структуры //Известия НАН Таджикистана. 2022, № 3 (188), - с.78-84
- 360.** Махсудов Б.И., Эгамов М.Х., Файзуллоев И.Х. Влияние мощности излучения инжекционного лазера на оптические свойства композитов на основе «полимер-жидкий кристалл» //Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. 2019. №3. – с. 83-89
- 361.** Эгамов М.Х., Каримов С.К., Абдуманонов А. Конформационные переходы в капсулированных полимером жидкокристаллических пленках //Доклады НАНТ, 2022, Т.65, №1-2.-с.75-80
- 362.** Махсудов Б.И., Файзуллоев И.Х., Эгамов М.Х. Температурная зависимость оптических свойств в композитах на основе полимер-

нематического жидкого кристалла при одноосной деформации //Доклады НАНТ, 2021, Том 64, № 9-10 - с. 536-541

**363.** Калитаевский Н.И. Волновая оптика. Учеб. пособие для университетов. Изд. 2-е, испр. и доп. М.: Высшая школа, 1978. – 383 с.

**364.** Эгамов М.Х., Рахимова У.Дж. Видоизменения структуры полимерно-жидкокристаллических пленок для получения поляризаторов //Доклады НАН Таджикистана, 2021, Том 64, № 11-12. - с. 682-686

**365.** Махсудов Б.И., Эгамов М.Х., Файзуллоев И.Х. Нелинейные оптические явления при взаимодействии лазерного излучения с композитами на основе полимер-нематического жидкого кристалла при одноосной деформации //Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. 2022. №1. – с. 104-115

**366.** Махсудов Б.И., Файзуллоев И.Х., Эгамов М.Х. Оптический гистерезис в композитах на основе полимер-нематический жидкий кристалл при одноосной деформации //Известия ВУЗов. Серия физики, 2022, Т. 65, № 3 (772). – с. 88-91. DOI: 10.17223/00213411/65/3/88

**367.** Hanemann N., Haase W., Svoboda I., Fuess H. Crystal Structure of 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl (5CB). //Liq. Crystals, 1995. V. 19, N5, P. 699 -702

**368.** Sinton S., Pines A. Study of Liquid Crystal Conformation by Multiple Quantum NMR: n-Pentyl Cyanobiphenyl //Chem. Phys. Let. 1980. V. 76. – P. 263

**369.** Тодоровский А. Т., Плоткин С. Я. Расчет спектрального распределения коэффициента поглощения фенилацетонитрилов //Журн. Структурной химии. 1991. Т. 32, № 1, С. 68 -72.

**370.** Demus D., Inukai T. Calculation of molecular, dielectric and optical properties of 4'-n-pentyl-cyano-biphenyl (5CB) //Liq. Cryst. 1999. V. 26. No. 9. – P 1257-1266

**371.** Зотов С.Н. Исследование спектральных характеристик замещенных цианобифенила методом функционала плотности. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, науч. рук. Березин К.В., Саратов 2004, 166 с.

**372.** Аверьянов Е. М., Жуйков В. А., Адоменас П. В. Изменение конформации

мезогенной молекулы, индуцированное фазовыми переходами в одноосных жидких кристаллах // ЖЭТФ. 1981, № 1 (7). С. 210 -216

**373.** Sied M.B., Lorez D.O., Tamarit J.L., Barrio M. Liquid crystal binari mixtures 8CB+8OCBB: critical behaviour at the smectic A - nematic transition. //Liq. Cryst., 2002. -V. 29. -№ 1. -P. 57-66

**374.** Kuribayashi M., Hori K. 4-Cyano-4'-octylbiphenyl. // Acta. Crystallogr, 1998. V. 54, P. 1475-1477.

**375.** Купцов, А.Х. Фурье-КР- и Фурье-ИК-спектры полимеров: Справочник / А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин. Физматлит. - М. – 2001. - 656 с.

**376.** Огородник К.З. Обоснование дискретно-статистического представления о микроструктуре нематической фазы //Физ. тв. тела. 1975. № 17. – С.2781-2785

**377.** Зотов, С.К. Инфракрасный спектр и структура молекулы 4-гептил-4'-цианобифенила / С.К. Зотов, К.В. Березин, В.В. Нечаев // Журнал физической химии. 2004. Т. 78. № 11. - С. 2040-2047

**378.** Белл, Р.Дж. «Введение в Фурье-спектроскопию», перевод с английского под редакцией. Монография / Р.Дж. Белл Г.Н. Жижина // - М.: Мир, 1975. – 382 с.

**379.** Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Учебное пособие / К. Наканиси. - М.: Мир, 1965. – 216 с.