Письма в ЖЭТФ, том 76, вып. 2, с. 99 – 104

Раскрутка спиральной структуры киральных жидких кристаллов в планарных слоях

В. А. Беляков

Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау РАН, 117334 Москва, Россия

Поступила в редакцию 3 июня 2002 г.

Теоретически исследована раскрутка спиральной структуры киральных жидких кристаллов (КЖК) в тонких планарных слоях под влиянием внешних воздействий (изменений температуры или приложенного внешнего поля) и ее зависимость от сил поверхностного сцепления молекул КЖК на границах слоя. Показано, что критическое поле полной раскрутки спирали в тонком слое под действием электрического (магнитного) поля может быть существенно меньше, чем в соответствующем массивном образце КЖК, а сам процесс раскрутки, в отличие от неограниченного образца, носит скачкообразный характер. Приведены выражения, связывающие температуру (поле) скачка, то есть значение величины воздействия, приводящего к раскрутке спирали, с материальными параметрами ЖК, толщиной слоя и потенциалом сил поверхностного сцепления. Исследован гистерезис температуры (поля) скачка при противоположных направлениях изменения воздействия. Показано, в частности, что существует область параметров задачи, для которой, будучи раскрученной под влиянием внешнего воздействия, спираль остается раскрученной и после снятия этого воздействия. Выявленные качественные закономерности раскрутки проиллюстрированы численными расчетами для конкретных значений параметров слоя КЖК.

PACS: 61.30.Gd, 73.61.Ph

1. Известно, что во внешнем электрическом (или магнитном) поле, приложенном перпендикулярно оси спиральной структуры кирального жидкого кристалла (КЖК), происходит деформация и раскрутка спирали (увеличение шага спирали), а по достижении некоторого критического значения поля спираль полностью раскручивается (ее шаг обращается в бесконечность) [1,2]. Достаточно хорошо явление деформации и раскрутки спирали изучено для неограниченных образцов КЖК: в работах [1, 2] рассмотрен случай холестериков, а в работе [3] – случай сегнетоэлектрических смектиков. Как для холестериков, так и для смектиков в массивных образцах увеличение шага спирали происходит непрерывным образом по мере возрастания приложенного поля, достигая бесконечного значения для критической величины поля. Аналогичное явление раскрутки спирали наблюдается при температурных изменениях шага КЖК [4, 5].

Вопрос о температурной и полевой раскрутке спирали в слоях КЖК конечной толщины изучен существенно слабее. Между тем как именно слои КЖК конечной толщины, вплоть до молекулярных слоев [6], подвергаются интенсивным экспериментальным исследованиям и в них проявляются интересные физические явления, связанные, в частности, с поверхностным сцеплением молекул КЖК на границах слоя. Реализующиеся в слоях КЖК эффекты и их влияние на оптические свойства слоя представляют значительный прикладной интерес, так как именно электрооптика ЖК-слоев лежит в основе многочисленных эффективных приложений ЖК в системах отображения и обработки информации.

Как было выявлено достаточно давно, в слоях КЖК при наличии поверхностного сцепления его структура в изменяющемся поле [7, 8] или при изменении температуры [4, 5] может наряду с непрерывными изменениями претерпевать также и скачкообразные изменения, причем в соответствующих изменениях структуры КЖК в слое может проявляться гистерезис при противоположных направлениях изменения воздействия [5, 9, 10]. Для полей, достаточно далеких от критических значений, соответствующих полной раскрутке спирали, вопрос об изменении структуры КЖК-слоев и гистерезиса этих изменений во внешнем поле был исследован в теоретической работе [11], а соответствующая задача для температурных изменений – в [12].

В настоящей работе теоретически исследуются изменения структуры КЖК-слоев и их гистерезис для величин внешних воздействий, близких к критическим, а также выявляется зависимость критических значений этих воздействий (температуры или поля раскрутки спирали) от потенциала поверхностного сцепления, толщины слоя и материальных параметров КЖК. Аналитическое исследование проблемы иллюстрируется численными расчетами обсуждаемых явлений.

2. Конфигурация распределения ориентации директора в планарном слое КЖК характеризуется, в частности, числом полувитков спирали директора N, реализующемся на толщине слоя (ниже для определенности будет предполагаться, что направления выстраивания на обеих поверхностях слоя одинаковы). При раскрутке спирали под действием внешних воздействий непосредственно перед полной раскруткой спирали реализуется конфигурация с $N = 1$, а заключительной фазе раскрутки соответствует конфигурация с $N = 0$. Для конечных сил поверхностного сцепления числа N могут несколько отличаться от целых значений в связи с возможностями отклонения ориентации директора на поверхности от направления выстраивания. Однако здесь и ниже для обозначения конфигурации директора в слое будут использованы целые числа N (ближайшие к фактическому числу полувитков спирали на толщине слоя и точно достигаемые этим числом непрерывным образом при изменении внешнего воздействия). Существенную роль в процессе раскрутки спирали играют силы поверхностного сцепления молекул ЖК [11, 12], приводящие к тому, что наряду с плавными изменениями шага имеют место также его скачки и гистерезис этих скачков. Процессом полевой или температурной раскрутки спирали в слое конечной толщины будем называть вызванный увеличением поля или изменением температуры скачкообразный переход конфигурации директора в слое в состояние с нулевым числом полувитков из состояния с одним полувитком. Как будет видно из дальнейшего, раскрутка спирали в слое конечной толщины может происходить в полях как меньших, чем критическое поле раскрутки спирали для массивного образца, так и больших этого поля в зависимости от величины сил поверхностного сцепления.

Возможный механизм раскрутки спирали, связанный с образованием дефектов в конфигурации директора в слое, в настоящей работе рассматриваться не будет. Механизмом раскрутки спирали и сопутствующего ей скачка шага в слое будет считаться переход между конфигурациями спирали с отличным на единицу числом полувитков путем преодоления директором на поверхности барьера в поверхностном потенциале сцепления.

Здесь, однако, надо иметь в виду, что фактическое значение поля скачка (поля раскрутки спирали) существенно зависит от конфигурации спирали в отсутствие поля. Действительно, необходимая для раскрутки спирали величина поля зависит от значения угла φ (угла отклонения директора на поверхности от направления выстраивания) в отсутствии поля. Если этот угол близок к критическому углу φ_c [12], углу отклонения директора на поверхности от направления выстраивания, по достижению которого происходит скачок шага, то скачок спирали в конфигурацию с нулевым числом полувитков произойдет уже при наложении малого поля или при малых температурных вариациях. Если же угол φ далек от φ_c, то требуемая для скачка величина соответствующего воздействия может быть весьма значительной. Ниже будут приведены результаты расчета критического поля (температуры скачка) для слоя КЖК с конечными силами поверхностного сцепления.

3. Прежде, чем обсуждать в деталях раскрутку спирали в поле, рассмотрим раскрутку спирали при температурных изменениях шага. Этот случай оказывается более простым и наглядным, так как в этом случае происходит только изменение с температурой шага спирали и числа полувитков спирали N на толщине слоя, а сама спираль остается гармонической (недеформированной). Рассмотрим идеальный планарный слой КЖК, считая для определенности жидкий кристалл холестериком. Будем считать также, что поверхностные силы сцепления одинаковы на обеих поверхностях слоя, исходное состояние слоя холестерика соответствует строго одному полувитку спирали, то есть $N = 1$, а направление директора на обеих поверхностях совпадает с направлениями выстраивания, которые в свою очередь одинаковы на обеих поверхностях. В этой ситуации шаг спирали в слое совпадает с шагом неограниченного холестерика, а изменение шага при изменениях температуры определяется минимумом свободной энергии слоя, которую, следуя [4], представим в виде:

$$F(T) = 2W_s(\varphi) + (K_{22}d/2)(2\pi/p_d(T) - 2\pi/p(T))^2, \quad (1)$$

где K_{22} – упругий модуль кручения Франка, $W_s(\varphi)$ – поверхностный потенциал сцепления, d – толщина слоя, $p(T)$ – равновесное для температуры T значение шага холестерической спирали в массивном холестерике, $p_d(T)$ – значение шага при той же температуре в слое и φ – угол отклонения директора на поверхности слоя от направления выстраивания. Поскольку шаг в слое $p_d(T)$ однозначно связан с углом φ, а равновесный шаг $p(T)$ с углом $\varphi_0(T)$, смысл которого – свободное отклонение директора на поверхности слоя от направления выстраивания в отсутствие поверхностного сцепления, то выражение для свободной энергии может быть переписано в виде функции этих углов, а изменение угла φ при изменениях шага может быть описано следующим уравнением [12]:

$$\partial W_s(\varphi)/\partial\varphi + (2K_{22}/d)[\varphi - \varphi_0(T)] = 0. \quad (2)$$

Решение уравнения (2) показывает [12], что при конечных силах поверхностного сцепления при изменениях температуры наряду с плавными изменениями шага в слое происходят также его скачкообразные изменения. Как уже отмечалось, скачок шага происходит при достижении углом φ некоторого критического значения φ_c, определяемого формой поверхностного потенциала $W_s(\varphi)$. Как следует из (2), значение свободного угла отклонения директора в точке скачка $\varphi_0(T)$ (другими словами, соответствующее значение шага для неограниченного КЖК) связано следующим соотношением с потенциалом поверхностного сцепления:

$$\varphi_0(T_j) = \varphi_c + (\partial W_s(\varphi)/\partial\varphi)_\varphi = \varphi_c/(2WS_d), \quad (3)$$

где T_j – температура скачка, а $S_d = K_{22}/dW$ – безразмерный параметр (в котором W – глубина поверхностного потенциала). Поскольку максимально возможное изменение угла φ_0, соответствующее полной раскрутке спирали из исходной конфигурации директора в слое холестерика с $N = 1$, равно $\pi/2$, то из этого условия и уравнения (3) следует, что полная раскрутка спирали в слое (скачок в состояние с $N = 0$) может произойти не при любом значении параметра S_d, а только, если его величина удовлетворяет неравенству

$$S_d \geq [(\partial W_s(\varphi)/\partial\varphi)_\varphi = \varphi_c/2W]/(\pi/2 - \varphi_c). \quad (4)$$

Например, для модельного потенциала Рапини [4, 13, 14], определяемого формулой $W_s(\varphi) = -(W/2)\cos^2\varphi$, $\varphi_c = \pi/4$ и неравенство (4) дает $S_d \geq 1/\pi$, то есть критическое значение параметра $S_{dc} = 1/\pi$. Это означает, что при значениях параметра S_d, меньших приведенного критического значения, температурная раскрутка спирали произойти не может. Для количественной иллюстрации выполненного рассмотрения температурных вариаций конфигурации директора в слое приведем результаты анализа раскрутки спирали в модели потенциала сцепления Рапини. На рис.1 приведены результаты расчета температурных изменений угла отклонения директора на поверхности слоя от направления выстраивания (связанных с температурными вариациями шага) для нескольких значений параметра S_d. Обычно температурное возрастание шага соответствует понижению температуры. В этом случае понижению температуры на рис.1

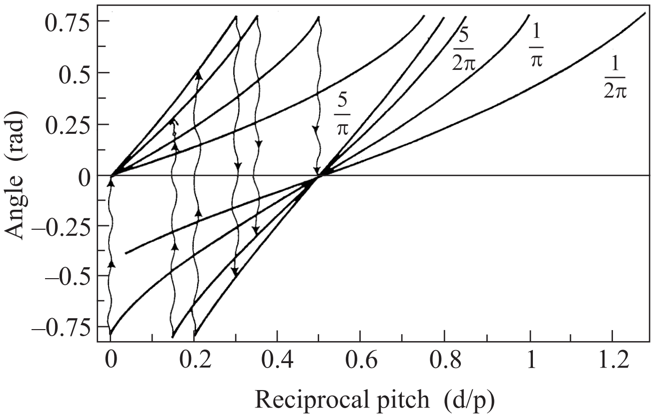

Рис.1. Температурная зависимость угла отклонения директора от направления выстраивания в области раскрутки спирали ($N = 0, 1$), для ряда значений параметра S_d, указанных на рисунке

отвечает изменение φ на правом пучке кривых от нуля к отрицательным значениям. По достижении углом φ критического значения $-\varphi_c$ происходит скачкообразная раскрутка спирали (отмеченная на рисунке волнообразными линиями со стрелками и соответствующая скачку с нижних ветвей правого пучка кривых ($N = 1$) на ветви левого пучка кривых ($N = 0$)) и значение φ начинает определяться левым пучком кривых, относящихся к конфигурации спирали с $N = 0$. Как видно из рисунка, в соответствие с условием (4) переход слоя из состояния с одним полувитком в состояние с нулевым числом полувитков возможен не для всех значений S_d. Так при $S_d = 1/2\pi$ раскрутки спирали в слое не происходит, несмотря на то, что в неограниченном холестерике при некоторой температуре, которой соответствует $\varphi_0 = -\pi/2$ и $d/p = 0$, спираль оказывается полностью раскрученной. При противоположном изменении шага после скачка, то есть при его температурном уменьшении (возрастании φ на верхних кривых левой части рисунка), проявляется температурный гистерезис скачка, то есть скачкообразное возвращение конфигурации спирали в состояние с одним полувитком происходит при другом значении шага. Причем, чем меньше значение S_d, тем больше величина температурного гистерезиса, который, как следует из (2), (3), определяется соотношением

$$d(1/p(T_+) - 1/p(T_-)) = (\partial Ws(\varphi)/\partial\varphi)_\varphi =$$
$$= \varphi_c/\pi WS_d + 1/2(4\varphi_c/\pi - 1),$$
$$d(1/p(T_+) - 1/p(T_-)) = 1/2\pi S_d, \quad (5)$$

где второе соотношение соответствует потенциалу Рапини, а T_+, T_- – температуры скачка при повышении и при понижении температуры, соответственно. Обратим внимание, что после скачка в состояние с $N = 0$, который мы называли раскруткой спирали, на самом деле ориентация директора в слое не однородна, а несколько меняется от поверхности к поверхности, хотя соответствующий угол закрутки спирали гораздо меньше, чем до скачка. Поэтому скачок правильней было бы называть не раскруткой, а предраскруткой спирали. Здесь же отметим, что путем небольшого изменения ориентации направлений выстраивания на поверхностях слоя можно добиться, чтобы после скачка распределение директора было однородным во всем слое. Поэтому ниже попрежнему к скачку в состояние с $N = 0$ будет применяться термин "раскрутка спирали". Для получения же однородной ориентации директора после скачка следует использовать слои с измененными направлениями выстраивания, а именно, направления выстраивания на каждой из поверхностей должны быть развернуты на угол φ_j (где φ_j – угол после скачка в задаче с одинаковыми направлениями выстраивания на обеих поверхностях) в направлении, противоположном вращению спирали.

4. Переходя к рассмотрению раскрутки спирали во внешнем поле (электрическом или магнитном), приложенном к слою, сразу отметим, что соответствующая задача оказывается более сложной для описания, поскольку в ней появляется новое направление анизотропии, задаваемое приложенным полем, а также спираль оказывается деформированной (негармонической) из-за воздействия на нее приложенного поля [1 – 3]. Кроме того, в общем случае проявляются деформации КЖК, выводящие директор из плоскости, перпендикулярной спиральной оси и изменяющие угол между директором и этой осью [15]. Поэтому естественно рассмотреть проблему для некоторых конкретных направлений внешнего поля, упрощающих задачу. А именно, рассмотрим идеальные планарные слои КЖК в приложенном к нему электрическом (или магнитном) поле, перпендикулярном оси его спиральной структуры. Для простоты рассмотрим ниже простейшую ситуацию, в которой единственной допустимой деформацией при наложении поля будем считать деформацию кручения, в процессе которой не изменяется угол между директором и осью спирали, что приводит к следующему выражению для плотности объемной свободной энергии [3, 15] (где в случае холестерика следует считать $\mathbf{P}_s = 0$):

$$F_v(\mathbf{E}) = (K_{22}/2)(d\varphi/dz - 2\pi/p_0)^2 + EP_s\cos\varphi + \\ + (\varepsilon_a E^2/16\pi)\cos 2\varphi, \qquad (6)$$

где p_0 – равновесное в отсутствие поля значение шага спирали в массивном КЖК, φ – азимутальный угол ориентации молекул, отсчитываемый от направления приложенного поля, ε_a – диэлектрическая анизотропия КЖК и $\mathbf{P}_s$ – его спонтанная поляризация. Таким образом, свободная энергия в приложенном к слою поле выражается формулой (1), если в ней второе слагаемое в правой части заменить на $\int F_v(\mathbf{E})dv$, где интегрирование ведется по объему слоя.

Разумно также рассмотреть задачу для некоторых конкретных направлений приложенного поля в плоскости, перпендикулярной спиральной оси, наиболее естественных с точки зрения эксперимента. Такими направлениями, обсуждением которых мы ниже и ограничимся, являются направления приложения поля вдоль направления выстраивания и перпендикулярно ему. Но прежде чем по отдельности обсуждать два этих случая, выявим некоторые закономерности раскрутки, общие для обоих случаев. Будем пока что пренебрегать зависимостью раскрутки от ориентации поля относительно направлений выстраивания. Это можно сделать, пренебрегая деформацией спирали в поле и учитывая только рост шага холестерической спирали с увеличением приложенного поля. В этом приближении раскрутка спирали полем описывается уравнением, аналогичным уравнению для случая температурной раскрутки (2), в котором следует теперь считать шаг спирали неограниченного КЖК, то есть φ_0, не функцией температуры, а функцией приложенного поля.

Принимая для определенности потенциал поверхностного сцепления в виде потенциала Рапини, рассчитаем поведение спирали КЖК в слое в зависимости от величины поля. На рис.2 представлены расчеты

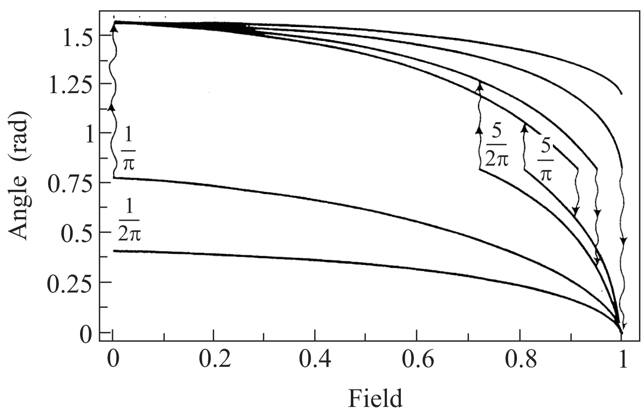

Рис.2. Рассчитанная полевая зависимость угла закрутки спирали в области скачка шага ($N = 0, 1$), для ряда значений параметра S_d, указанных на рисунке

угла закрутки спирали в слое, то есть полного угла поворота директора вокруг спиральной оси при перемещении вдоль нее от одной до другой поверхности слоя как функции приложенного поля (до его значения, определяемого величиной поля раскрутки в неограниченном образце) для нескольких значений параметра S_d. По оси абсцисс на рисунке отложено приложенное поле E, отнесенное к полю раскрутки E_c для неограниченного образца, а по оси ординат – половина угла закрутки спирали в слое. В расчетах в качестве простого примера зависимость шага спирали от приложенного поля для неограниченного образца полагалась определяемой аналитической формулой (5) работы [3]. Верхние кривые описывают поведение угла закрутки в поле для исходного состояния с $N = 1$, нижние – поведение после скачка шага в конфигурацию директора с $N = 0$. В принятом приближении для значений параметра S_d, меньших, чем $1/\pi$, значение поля, соответствующее раскрутке спирали в неограниченном КЖК, не приводит к раскрутке в слое и поэтому для раскрутки спирали в слое требуется величина поля, большая, чем поле раскрутки неограниченного образца.

Для значений больших, чем $1/\pi$, раскрутка (скачок шага) происходит при полях, меньших критического поля для неограниченного образца. В соответствие со сказанным на рис.2 кривая, отвечающая $S_d = 1/2\pi$ не обнаруживает скачка при $E \leq E_c$, а при значениях $S_d > 1/\pi$ кривые демонстрируют скачки для $E \leq E_c$. Гистерезис поля скачка в слое при противоположных направлениях изменения поля так же, как для температурной раскрутки, убывает с возрастанием S_d. Для значений S_d, меньших, чем $1/\pi$, после скачка в возрастающем поле (который произойдет при $E > E_c$ при снятии поля конфигурация спирали в слое не возвращается в исходную с $N = 1$ (на рисунке этому случаю соответствуют кривые для $S_d = 1/2\pi$), то есть после снятия поля спираль остается раскрученной, проявляя таким образом бистабильность в приложенном поле.

Обсудим качественно, к каким изменениям полученной картины раскрутки спирали в поле приводит учет зависимости характера деформации спирали от направления поля. При этом для простоты будем иметь в виду холестерик, то есть КЖК, не обладающий спонтанной поляризацией. По физике дела ясно, что для положительной диэлектрической анизотропии холестерика при направлении приложенного поля, совпадающем с направлениями выстраивания, ориентирующее директор влияние поля эффективно будет проявляться как усиление сил поверхностного сцепления и значения полей раскрутки спирали (точки скачков) сместятся в сторону их увеличения по сравнению со значениями, соответствующими рис.2. При направлении поля, перпендикулярном направлениям выстраивания, то же ориентирующее влияние поля на директор будет эффективно проявляться как ослабление сил поверхностного сцепления и поля раскрутки спирали (точки скачков) сместятся в сторону их уменьшения по сравнению со значениями, приведенными на рис.2.

После же скачка поле, параллельное направлению выстраивания, содействует силам поверхностного сцепления в создании однородной ориентации директора во всем слое, поэтому, как легко убедиться, полная раскрутка спирали может произойти в поле, меньшем критического поля для неограниченного образца. В поле же, перпендикулярном направлениям выстраивания, после скачка поле противодействует силам поверхностного сцепления в создании однородной ориентации директора во всем слое и поэтому однородная ориентация директора во всем слое не может быть достигнута в поле, совпадающем с критическим для объемного холестерика. Из сказанного видно, что для создания однородной ориентации директора в слое благоприятным является приложение поля, параллельного направлению выстраивания. В этом случае аналогично тому , как говорилось для случая температурной раскрутки спирали, однородная ориентация директора в слое может быть достигнута сразу после скачка в поле, меньшем критического, если использовать слой с некоторым разворотом направлений выстраивания на поверхностях.

5. Выполненное выше рассмотрение раскрутки спирали в слоях КЖК конечной толщины хотя и является модельным, однако правильно описывает качественную сторону явления. Прежде всего – это скачкообразный характер раскрутки спирали в слое и наличие гистерезиса раскрутки, обусловленного силами поверхностного сцепления и зависящего от значения параметра S_d. Далее, тот результат, что в слое величина внешнего воздействия, приводящего к полной раскрутке спирали, оказывается иной, чем для неограниченного КЖК, в частности, может быть меньше, чем величина соответствующего воздействия для неограниченного КЖК. С точки зрения приложений представляется интересным результат о бистабильности конфигурации директора в слое в приложенном поле и о найденном количественном критерии условия реализации бистабильности (ограничения на значения параметра S_d), а также результат о возможности полной раскрутки спирали в слое во внешнем поле, меньшем критического для неограниченного КЖК. Что же касается количественной стороны дела, которая важна для описания конкретных результатов измерений, то здесь разумно прибегнуть к численным решениям уравнений, например, пользуясь подходом работ [3, 12], для значений параметров задачи, соответствующих исследуемым ЖК материалам и силам поверхностного сцепления с учетом зависимости соответствующих параметров от внешних воздействий. Следует также отметить, что к некоторым количественным изменениям результатов, в основном к небольшому сдвигу найденных выше точек скачков шага и уменьшению гистерезиса этих скачков, приводят температурные флуктуации ориентации директора, которые выше не принимались во внимание. Роль флуктуаций в рассматриваемой проблеме заслуживает отдельного рассмотрения, однако, как показывают результаты предварительного изучения этого вопроса [11, 12] и результаты измерений [5], в тонких слоях, которые являются предметом рассмотрения в настоящей работе, роль флуктуаций для изучаемых явлений падает по сравнению с толстыми слоями и они не приводят к существенным количественным изменениям выводов настоящей работы.

1. P. G. de Gennes, Solid State Commun. **6**, 123 (1968).
2. R. Dreher, Appl. Phys. Lett. **12**, 281 (1968).
3. В. А. Беляков, В. Е. Дмитриенко, ЖЭТФ **78**, 1568 (1980).
4. P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1993.
5. H. Zink and V. A. Belyakov, MCLC **265**, 445 (1995); Г. Цинк, В. А. Беляков, Письма в ЖЭТФ **63**, 37 (1996).
6. P. O. Andreeva, V. K. Dolganov, R. Fouret et al., Phys. Rev. **E59**, 4143 (1999).
7. R. Dreher, Solid State Comm. **13**, 1571 (1973).
8. W. J. A. Goossens, J. Physique **43**, 1469 (1982).
9. W. Greubel, Appl. Phys. Lett. **25**, 5 (1974).
10. W. Kuczynski (частное сообщение).
11. В. А. Беляков, Е. И. Кац, ЖЭТФ **120**, 430 (2001).
12. В. А. Беляков, Е. И. Кац, ЖЭТФ **118**, 560 (2000).
13. Л. М. Блинов, Е. И. Кац, А. А. Сонин, УФН **30**, 604 (1987).
14. L. M. Blinov and V. G. Chigrinov, *Electrooptics Effects in Liquid Crystal Materials*, Springer Verlag, New York, 1994, Chpt. 3.
15. С. А. Пикин, *Структурные превращения в жидких кристаллах*, М.: Наука, 1981.