Письма в ЖЭТФ, том 81, вып. 8, с. 481 – 485

О природе акустического механизма образования доменов в холестерическом жидком кристалле

О. А. Капустина

Акустический институт им. Н. Н. Андреева, 117036 Москва, Россия

Поступила в редакцию 17 августа 2004 г.
После переработки 17 марта 2005 г.

Экспериментально подтверждена концепция о бинарной природе акустического механизма дестабилизации планарной текстуры холестерического жидкого кристалла, проявляющейся в образовании системы двумерных доменов, для области частот, где длина волны больше шага холестерической спирали. Предложен и экспериментально обоснован критерий идентификации действия двух независимых акустических механизмов ("вихревого" и "релаксационного") по результатам измерений зависимости критической амплитуды сжатия от шага холестерической спирали в слоях мезофазы толщиной 40, 120 и 240 мкм на частотах, меньшей (2.95 МГц) и большей (14.5 МГц) частоты, равной обратному времени релаксации параметра ориентационного порядка в холестерическом жидком кристалле.

PACS: 61.30.–v

Более четверти века тому назад был открыт эффект образования под воздействием акустических колебаний в планарном слое холестерического жидкого кристалла (ХЖК) системы двумерных доменов в виде "квадратной сетки" [1], но до сих пор механизм этого явления однозначно не определен. В последнее время предпринято несколько попыток построения моделей для его объяснения [2, 3]. Наиболее достоверными и интересными сегодня представляются модели, основанные на принципиально различных подходах и постулирующие существование двух независимых акустических механизмов образования доменов в ХЖК: "вихревого" (линейного [4]) и "релаксационного" (нелинейного [5]). Ключевой момент классической теории [4] (модель I), базирующейся на уравнениях линейной гидродинамики ХЖК [6], состоит в том, что в тензор вязкоупругих напряжений введено анизотропное слагаемое, обусловленное релаксацией параметра ориентационного порядка и дисперсионным скачком ΔE анизотропии упругого модуля среды при ее сжатии вдоль и перпендикулярно оси кристалла. Подход, использованный в работе [5] (модель II), кардинально отличается от традиционного: в нем учтены нелинейные поправки в уравнениях гидродинамики, связанные с процессом структурной релаксации, а при определении нелинейных по деформации среды напряжений и моментов, имеющих релаксационную природу, использована введенная при статистическом описании жидких кристаллов в работах [7 – 9] микромодель.

Вопрос о том, можно ли и как, с помощью какого критерия, идентифицировать в экспериментах существование различных механизмов, инициирующих образование доменов, подтвердив тем самым новую концепцию о бинарной природе этого явления, – один из главных в проблеме структурных превращений ХЖК в акустических полях. В настоящей работе для получения ответа на этот вопрос экспериментально исследованы изменения структуры планарных слоев ХЖК для величин акустического воздействия, близких к критическому, и выявлена зависимость критических значений этого воздействия (критических амплитуд сжатия ε_c) от шага P холестерической спирали и толщины слоя d в двух очень разных областях частот, соответственно ниже и выше граничной частоты, равной обратному времени релаксации параметра ориентационного порядка.

Для исследования были выбраны ХЖК с равновесными значениями шага спирали, равными 2, 4, 10 и 30 мкм. Это разбавленные растворы холестерилхлорида в нематическом жидком кристалле (НЖК) марки ЖК-404. Типичная конфигурация распределения ориентации директора в тонком слое ХЖК с тангенциальными ориентационными граничными условиями на обеих его сторонах показана на рис.1а. В невозмущенном состоянии ось спирали h направлена по нормали к слою (ось z), а холестерические слои параллельны границам слоя с координатами $z = 0$; d. Акустические условия на этих границах таковы, что если продольная волна сжатия частотой ω с амплитудой сжатия ε_0 падает на слой в направлении нормали, в нем установится стоячая волна вида $\varepsilon = 2\varepsilon_0 \cos[\omega(d - z)/c] \sin \omega t$, где c – скорость звука в ХЖК. Рассматривается область частот, при кото-

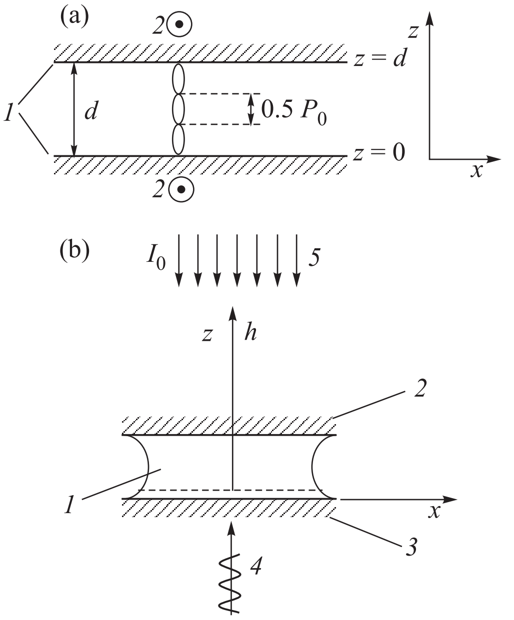

Рис.1. К анализу акустического воздействия на планарную текстуру ХЖК. (a) Геометрия задачи: *1* – поверхности ячейки с тангенциальными ориентационными граничными условиями; *2* – направления "натирания" этих поверхностей; холестерическая спираль располагается вдоль оси z; (b) упрощенная схема эксперимента: *1* – ХЖК, *2* – оптически прозрачная пластина (стекло), *3* – звукопрозрачная пленка с отражающим свет покрытием, *4* – продольная акустическая волна, *5* – световой поток, падающий на слой ХЖК в направлении нормали (ось z)

рых длины волн в ХЖК больше шага холестерической спирали. Предполагается также, что шаг холестерической спирали значительно меньше толщины слоя ХЖК.

Упрощенная схема экспериментальной установки дана на рис.1b. Раствор ХЖК заполняет плоскую ячейку, составленную пластиной *2* из стекла (акустически жесткая, полностью отражающая звук граница) и звукопрозрачной полимерной пленкой *3* с отражающим свет покрытием. Для создания планарных граничных условий в ячейке на ее внутренние поверхности предварительно наносилось тонкое полимерное покрытие (поливиниловый спирт), а затем эти поверхности натирались в одном направлении, чтобы создать ось легкого ориентирования для молекул ХЖК (метод Шателена [2]). Конструкция ячейки позволяла варьировать толщину слоя ХЖК в процессе наблюдений путем микроперемещений пластины *2* и изменения зазора между пластиной *2* и пленкой *3* в пределах 10–240 мкм, при этом граничные условия в ячейке не нарушались, и энергия сцепления молекул ХЖК с ее стенками оставалась постоянной. Это устраняло флуктуации пороговых уровней воздействия, связанные с влиянием указанных факторов. Величина зазора в ячейке между пластиной *2* и пленкой *3* измерялась по интерференционному спектру ее пропускания. Контроль за однородностью исходной планарной текстуры в ячейке и наблюдения за ее изменениями при акустическом воздействии проводились поляризационно-оптическим методом по схемам, подробно описанным в [2]. Полоса пропускания оптической системы, определяемая интерференционным фильтром, составляла 0.63 ± 0.6 мкм. Температура ХЖК в ячейке поддерживалась постоянной (20 °C) с точностью 0.5 °C при помощи системы термостабилизации. Продольные волны *4* создавал излучатель ультразвука (кварц среза Штраубеля [10] с квазиоднородным распределением амплитуд колебаний по поверхности пластины). Акустический контакт излучателя с ячейкой, заполненной раствором ХЖК, осуществлялся через тонкий переходной слой салола. Уровень воздействия контролировался с помощью вольтметра по подводимому к излучателю электрическому напряжению. Это напряжение пересчитывалось в амплитуду сжатия на границе слоя ХЖК с координатой $z = 0$ по известной методике расчета амплитуд колебаний многослойной системы (излучатель – переходной слой – рабочая среда) с учетом ее резонансных свойств [10]. Частоты колебаний составляли 2.95 и 14.5 МГц.

Эксперименты проводились следующим образом: ячейка заполнялась раствором ХЖК с определенным значением шага спирали и перемещением пластины *2* создавалось при заданной величине зазора такое состояние холестерической структуры, при котором на расстоянии d укладывалось целое число полувитков холестерической спирали. В этой ситуации спираль, вписываясь в зазор, остается недеформированной, и ее шаг в ячейке соответствует свободному шагу P_0 неограниченного ХЖК [6] (рис.1a). Затем к излучателю ультразвука подводили электрическое напряжение и повышали его до тех пор, пока не достигали значения, при котором в слое возникала система двумерных доменов в виде квадратной сетки, составленной равноудаленными светлыми линиями, параллельными и перпендикулярными линиям натирания.

Были проведены две серии опытов на частотах 2.95 и 14.5 МГц по определению критических для образования доменов уровней воздействия на планарные слои ХЖК толщиной 40, 120 и 240 мкм в четырех растворах с концентрациями оптически активной компоненты (холестерилхлорид), отвечающими образованию холестерической фазы с указанными выше значениями шага спирали.

На рис.2 приведена совокупность экспериментальных данных о значениях критической амплитуды сжатия, которые относятся к растворам ХЖК со

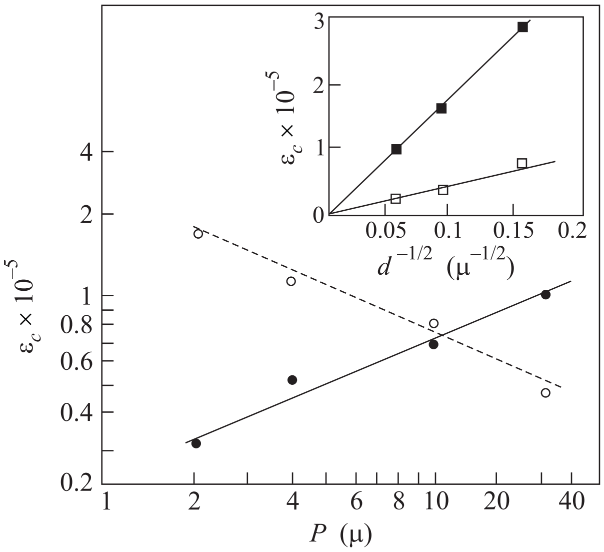

Рис.2. Связь критической амплитуды сжатия с шагом холестерической спирали для слоя ХЖК толщиной 120 мкм на частотах 2.95 и 14.5 МГц (обозначения • и ○, соответственно). На вставке: влияние толщины слоя ХЖК на критическую амплитуду сжатия при постоянном значении шага спирали, равном 2 мкм, на частотах 2.95 и 14.5 МГц (обозначения ■ и □)

значениями шага холестерической спирали, варьируемыми в интервале от 2 до 30 мкм, и слою толщиной 120 мкм на частотах 2.95 и 14.5 МГц. Можно видеть, что с увеличением шага спирали критические амплитуды сжатия либо растут (на частоте 2.95 МГц), либо уменьшаются (на частоте 14.5 МГц). Проведенные через экспериментальные точки прямые линии аппроксимируют функции вида $\varepsilon_c \sim P^{1/2}$ (частота 2.95 МГц) или $\varepsilon_c \sim 1/P^{1/2}$ (частота 14.5 МГц), то есть при переходе с частот $f < f_2$ на частоты $f > f_2$ вид функции $\varepsilon_c(P)$ кардинально меняется. Аналогичное поведение на этих частотах обнаруживают критические амплитуды сжатия для тех же растворов ХЖК в слоях толщиной 40 и 120 мкм, что позволяет сделать вывод об универсальном характере приведенных выше взаимосвязей величин ε_c и P в разных частотных диапазонах.

На вставке рис.2 приведены экспериментальные данные о влиянии изменения толщины слоя на критические амплитуды сжатия для раствора ХЖК с шагом спирали 2 мкм на частотах 2.95 и 14.5 МГц. Как видно, увеличение толщины слоя d при постоянном значении шага спирали приводит на этих частотах к уменьшению критических амплитуд сжатия, и эту зависимость аппроксимирует функция следующего вида: $\varepsilon_c \sim d^{-1/2}$.

Рассмотрим проблему образования двумерных доменов в идеальном плоском слое ХЖК с планарной ориентацией молекул для области частот, где длина звуковой волны больше шага холестерической спирали, с позиций, предложенных в [4, 5] моделей.

Модель I [4], постулирующая вихревой механизм дестабилизации планарной текстуры слоя, предсказывает существенное изменение порога эффекта с переменой частоты колебаний и тот факт, что его действие наиболее эффективно в области частот $\omega_1 < \omega < \omega_2$, где критическая амплитуда сжатия слабо зависит от частоты и описывается соотношением вида

$$\varepsilon_c = (k/q)\{\rho K_{33}(3+b)(1-\delta)/4\gamma\tau\Delta E \times \times[1+\sin(2k_s d)/2k_s d]\}^{1/2}. \qquad (1)$$

За пределами этого диапазона порог эффекта демонстрирует сильную частотную зависимость, а изменения критической амплитуды сжатия определяют следующие закономерности: $\varepsilon_c \sim \omega^{-1/2}$ (при $\omega > \omega_1$) и $\varepsilon_c \sim \omega$ (при $\omega > \omega_2$). Здесь $q = 2\pi/P$, $k = \pi 2^{1/2}/\Lambda$ – волновое число доменов, $b = K_{33}/K_{22}$, K_{22} и K_{33} – упругие постоянные Франка, ρ и γ – плотность и вращательная вязкость, τ – время релаксации параметра ориентационного порядка, δ – параметр, учитывающий относительное растяжение холестерических слоев вдоль оси спирали, которое может быть вызвано непараллельностью границ слоя ХЖК (вблизи линий Гранжана, например) или наличием в нем парных дисклинаций [6], $k_s = \omega/c$, $\omega_1 = 1/A\tau$, $\omega_2 = 1/\tau$, A – комбинация следующих параметров: P, d, ρ, τ, α_i; α_i – коэффициент вязкости Лесли.

Модель II [5], предлагающая иное объяснение обсуждаемому явлению, связывает его с действием нелинейного релаксационного механизма, который наиболее эффективно проявляется в области частот $\omega > \omega_2$, где критическая амплитуда сжатия от частоты не зависит и равна

$$\varepsilon_c = k\{K_{33}(3+b)(1-\delta)/\gamma(2\Omega_1 B+\Omega_2)F(\omega,\tau)\}^{1/2}. \quad (2)$$

Здесь Ω_1 и Ω_2 – параметры, имеющие размерность частоты, B – комбинация коэффициентов вязкости, функция $F(\omega,\tau) = \omega^2\tau^2/(1+\omega^2\tau^2)$. С переходом на частоты $\omega < \omega_2$ критическая амплитуда ε_c быстро растет при понижении частоты колебаний, следуя закономерности вида $\varepsilon_c \sim 1/\omega$.

Обобщая эти данные, можно утверждать, что в ХЖК совместное действие вихревого и релаксационного механизмов приводит к сложной и неоднозначной зависимости критической амплитуды сжатия от частоты колебаний, при этом существуют области частот, где эта амплитуда сохраняет постоянное значение, если не изменяются толщина слоя и шаг холестерической спирали. В условиях описанных выше экспериментов для растворов ХЖК с шагом спирали, варьируемым от 2 до 30 мкм, и слоев толщиной 40–240 мкм границы таких областей определяют частоты, равные $f_1 = \omega_1/2\pi \geq 0.5$ МГц и $f_2 = 1/2\pi\tau = 5.3$ МГц. (При оценке частоты f_2 принято значение $\tau = 3 \cdot 10^{-8}$ с, типичное для НЖК [2, 6.]) Это означает, что частоты 2.95 и 14.5 МГц, выбранные для постановки описанных выше экспериментов, действительно относятся к тем диапазонам, где доминируют разные акустические механизмы.

Следует отметить, что трудности в выборе критерия для определения приоритета моделей I и II в различных частотных диапазонах и оценки вкладов связанных с ними механизмов в известной степени обусловлены тем, что визуально различить домены разного происхождения невозможно, поскольку и вихревой, и релаксационный механизмы рождают домены одного и того же размера, равного [4, 5]

$$\Lambda = (Pd)^{1/2}[(3+b)/8b]^{1/4}, \tag{3}$$

что подтверждают результаты наблюдений эффекта в широком диапазоне частот (от 0.3 до 16 МГц)[11, 12]. В этой связи единственно возможный путь идентификации действия двух независимых механизмов сводится к сопоставлению изменения критических амплитуд сжатия в условиях варьирования параметров P и d в областях частот, удовлетворяющих неравенствам $\omega_1 < \omega < \omega_2$ и $\omega > \omega_2$. Из теории (см. формулы (1) и (2)) следует важный вывод о кардинальном изменении характера взаимосвязи критической амплитуды сжатия и шага спирали при переходе через граничную частоту f_2, которая разделяет области наиболее эффективного действия различных по своей природе механизмов: в условиях, где вихревой механизм дестабилизации (модель I) доминирует, значения критической амплитуды сжатия $\varepsilon_c \sim P^{1/2}$, тогда как в сфере влияния релаксационного механизма (модель II) имеет место зависимость вида $\varepsilon_c \sim P^{-1/2}$. Вместе с тем при постоянном значении шага спирали увеличение толщины слоя вызывает снижение критической амплитуды сжатия, при этом обе модели приводят к зависимости вида $\varepsilon_c \sim d^{-1/2}$. Нетрудно убедиться в корреляции этих предсказаний теории с приведенными на рис.2 экспериментальными данными о зависимостях критической амплитуды сжатия от шага спирали и толщины слоя. Обращает на себя внимание тот факт, что при некоторых сочетаниях параметров P и d критические амплитуды сжатия в разных частотных диапазонах, разделенных частотой f_2, где работают различные акустические механизмы дестабилизации, близки по величине. Именно такая ситуация имеет место на рис.2 в отношении критических амплитуд сжатия на частотах 2.95 и 14.5 МГц для раствора ХЖК с шагом спирали 10 мкм и слоя толщиной 120 мкм.

В свете представленных выше экспериментальных данных и их интерпретации в рамках моделей I и II можно утверждать, что по виду функций $\varepsilon_c(\omega)$, $\varepsilon_c(d)$ действие вихревого или релаксационного механизмов дестабилизации планарного слоя ХЖК идентифицировать нельзя. Экспериментально установленный нами факт кардинального различия вида функции $\varepsilon_c(P)$ в очень разных областях частот, соответственно, ниже и выше частоты, равной обратному времени релаксации параметра ориентационного порядка, находит объяснение в рамках гипотезы об определяющей роли процессов структурной релаксации на частотах, удовлетворяющих условию $\omega\tau > 1$, где критическая амплитуда сжатия, соответствующая альтернативному вихревому механизму дестабилизации, растет пропорционально частоте колебаний ($\varepsilon_c \sim \omega$). Предпринятые в данной работе попытки выделить вклады этих механизмов показали, что существует только один критерий идентификации: инверсия вида функции $\varepsilon_c(P)$, сопутствующая замене одного механизма дестабилизации другим. Тем самым удалось подтвердить новую концепцию о бинарной природе акустического механизма дестабилизации планарного слоя ХЖК в области частот, где длина волны превышает шаг спирали.

Итак, подчеркнем наш основной результат: наиболее яркий с физической точки зрения эффект, который позволяет идентифицировать в эксперименте действие вихревого или релаксационного механизма и установить их взаимную корреляцию, – это “инверсия” вида зависимости критической амплитуды сжатия от шага спирали, которая имеет место при переходе через частоту, равную обратному времени релаксации параметра ориентационного порядка в ХЖК.

В заключение следует отметить значимость развития новых подходов, учитывающих роль релаксационных процессов в макроскопических явлениях, и обоснованность применения представлений статистической механики при анализе структурных переходов в ХЖК. Поскольку ХЖК представляет собой разновидность НЖК (в обеих мезофазах имеется ориентационный порядок и отсутствует трансляционный порядок), существенного влияния релаксационных процессов на изменения макроструктуры в акустических полях можно ожидать и в НЖК. Однако введенное в работе [5] при выводе формулы (2) ограничение на соотношение волновых чисел $k_z \ll k \ll q$ ($k_z = \pi/d$) в НЖК нарушается, поэтому оценка действия нелинейных релаксационных моментов и напряжений для этого типа мезофазы требует дополнительных исследований.

Автор признателен С. А. Пикину за полезные дискуссии при постановке работы и ее проведении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты # 00-02-17732 и # 04-02-17454.

1. O. Kapoustina, V. Loupanov, and I. Gourova, in: Abstracts *7-eme Congres International sur les cristeaux liguids*, Bordeaux, 1978, p. 51.
2. *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley, Germany, Weinheim, 1998.
3. O. Kapustina, *Ultrasonic Properties*, in: *Physical Properties of Liquid Crystals*, Wiley, Germany, Weinheim, 1999.
4. Е. Н. Кожевников, ЖЭТФ **92**, 1306 (1978).
5. Е. Н. Кожевников, Акустич. журн. **48**, 777 (2002).
6. С. А. Пикин, *Структурные превращения в жидких кристаллах*, М.: Наука, 1981.
7. M. Doi and S. Edwards, J. Chem. Soc. Faraday II **74**, 560 (1978).
8. А. Н. Семенов, ЖЭТФ **85**, 549 (1983).
9. M. Osipov and E. Terentjev, Phys. Lett. **A134**, 301 (1989).
10. Л. Бергман, *Ультразвук*, М.: Иностр. литература, 1956 (L. Bergmann, *Ultrashall and seine Anwendung in Wissenschaft and Technik*, Zurich, 1954).
11. И. Гурова, О. Капустина, Письма в ЖЭТФ **63**, 866 (1996).
12. О. Капустина, О. Романова, Акустич. ж. **50**, 77 (2004).