

## ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ВАРИАЦИИ ОРИЕНТАЦИИ ДИРЕКТОРА И ЭНЕРГИЯ СЦЕПЛЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ СЛОЕВ

Г.Цинк<sup>\*1)</sup>, В.А.Беляков<sup>+</sup>

*\*Laboratorium voor Akoestiek en Thermische Fysica Celestijnlaan  
200D, B-301 Leuven, Belgium*

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

Поступила в редакцию 27 ноября 1995 г.

Небольшие температурные изменения ориентации директора на поверхности совершенного планарного холестерического жидкокристаллического (ХЖК) слоя, предшествующие скачку величины шага ХЖК, наблюдены путем измерения температурной зависимости оптических спектров пропускания слоя. Наблюденные изменения ориентации директора описаны в рамках континуальной теории ХЖК, дополненной учетом сил поверхностного сцепления. В частности, угол отклонения директора на поверхности от направления выстраивания непосредственно при температуре скачка шага выражен через величину потенциала сцепления. На основе этого соотношения найдено значение потенциала сцепления для исследованных образцов.

PACS 61.30.Gd, 73.61.Ph

Известно, что в тонких планарных совершенных слоях холестерических жидкких кристаллов (ХЖК) количество полувитков холестерической спиралли на толщине слоя зависит от температуры. Только при некоторых дискретных значениях температуры толщина слоя ХЖК оказывается соизмеримой с полу шагом спиралли в неограниченном ХЖК, поэтому при наличии сил поверхностного сцепления происходит скачкообразное изменение с температурой количества полувитков спиралли, укладывающихся на толщине слоя. Нами было показано [1], что такое температурное поведение холестерической спиралли в слое может быть наблюдено по измерениям его оптических спектров пропускания и отражения. Спектры хорошо описываются известными точными решениями соответствующей оптической задачи [2,3] для температур, которые соответствуют соизмеримости величины полу шага неограниченного ХЖК с толщиной слоя. Для промежуточных температур спектры оказываются деформированными и их не удается описать упомянутыми решениями.

Ниже показывается, что названные деформации спектров объясняются небольшими отклонениями с температурой ориентации директора на поверхности слоя от направления выстраивания, которые могут быть описаны континуальной теорией ХЖК, учитывающей поверхностные силы сцепления. Количественное согласие эксперимента с теорией достигается при описании измеренного спектра расчетом, в котором спектр представляется в виде суперпозиции с некоторыми весами двух расчетных спектров, с числом полувитков спиралли на толщине слоя, отличающимся на единицу. Найденные же таким образом из измерений величины углов отклонения директора на поверхности от направления выстраивания позволяют определить энергию поверхностного сцепления.

<sup>1)</sup>H.Zink

1. Эксперимент. В геометрии нормального падения светового пучка измерялись спектры пропускания образца, представляющего собой 60%-ную хирально-рацемическую смесь СЕб [BDH] [1]. Ориентация молекул в слое планарная, а его толщина составляла 4,8 мкм. Падающий свет был поляризован по кругу с помощью поляризатора Глана – Томсона (Glan – Thomson) и четвертьволновой пластиинки.

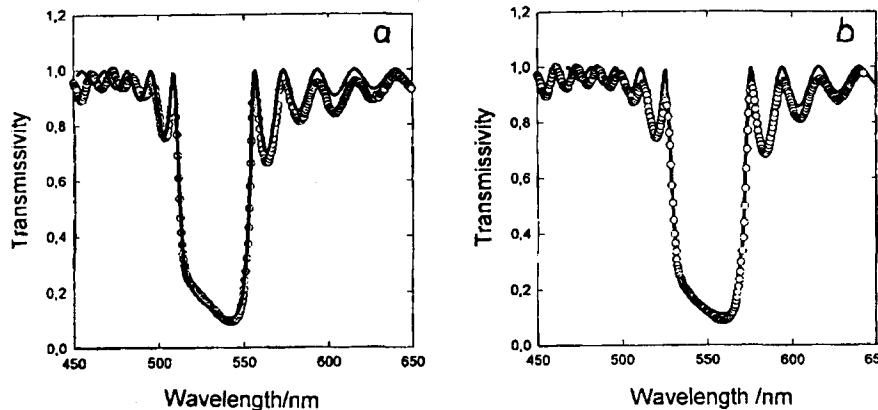


Рис.1. Спектры пропускания: a)  $T = 40.41^\circ\text{C}$ ; b)  $T = 40.27^\circ\text{C}$ ; точки – эксперимент; сплошные кривые – расчет

a) Целое число полушагов. При определенных температурах на толщине образца укладывается целое число полушагов холестерической спирали. При этих температурах спектры, рассчитанные согласно книге [2], хорошо согласуются с измеренными спектрами. В качестве шести расчетных параметров использовались следующие величины: 1) толщина образца  $N$  (измеренная в числе полушагов на толщине образца  $d$ ,  $N = 2d/p$ ,  $p$  – шаг ХЖК); 2) поляризация падающего света  $\vec{e} = \cos \alpha \vec{x}_1 + i \sin \alpha \vec{x}_2$ , где  $\vec{x}_1$ ,  $\vec{x}_2$  – орты линейных поляризаций, причем  $\vec{x}_1$  образует угол  $\xi$  с направлением директора на входной поверхности слоя, а  $\alpha$  определяет эллиптичность падающего света; 3) диэлектрическая анизотропия ХЖК  $\delta = (\epsilon_1 - \epsilon_2)/(\epsilon_1 + \epsilon_2)$ ,  $\epsilon = (\epsilon_1 + \epsilon_2)/2$ , где  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2 = \epsilon_3$  – главные значения тензора диэлектрической проницаемости ХЖК; 4) отношение показателей преломления внешней среды и ХЖК  $r = (\epsilon_e/\epsilon)^{1/2}$ , где  $\epsilon_e$  – диэлектрическая проницаемость внешней среды.

Таблица 1

Параметры спектров рис.1 и 2

$T, \text{C}$	$\alpha$	$\xi$	$\Delta\varphi$	$r$	$\delta$	$N$	$W$	$p/\text{nm}$
40.41	$\pi/8$	$9\pi/16$	0	1.19	0.061	30	1	532.5
40.39	$\pi/8$	$9\pi/16$	0	1.19	0.061	30	1	532.5
40.37	$\pi/8$	$9\pi/16$	0	1.19	0.061	30	1	532.5
40.34	$\pi/8$	$9\pi/16$	0	1.19	0.061	30	1	532.5
40.32	$\pi/8$	$9\pi/16$	$-\pi/24$ $+\pi/24$	1.19	0.061	30	$5/9$ $4/9$	532.5 550.5
40.30	$\pi/8$	$9\pi/16$	$-\pi/24$ $+\pi/24$	1.19	0.061	30	$1/10$ $9/10$	532.5 550.5
40.27	$\pi/8$	$9\pi/16$	0	1.19	0.061	29	1	550.5

Вначале путем подгонки рассчитанных и измеренных спектров мы определили эти шесть параметров ( $\alpha$ ,  $\xi$ ,  $r$ ,  $\delta$ ,  $N$ ,  $p$ ) для температур  $T$ , равных 40.41 и  $40.27^{\circ}\text{C}$ . Различными при этих температурах оказались только  $p$  и число полушагов  $N$ , которое отличалось на единицу. На рис.1 представлены измеренные и рассчитанные спектры для этих двух температур. Измеренные при температурах  $40.39$ ,  $40.37$  и  $40.34^{\circ}\text{C}$  спектры не отличались сколько-нибудь заметно от спектра при  $T = 40.41^{\circ}\text{C}$ . Значения найденных параметров приведены в табл.1.

б) *Нечелое число полушагов.* Для согласования расчетных спектров с измеренными при температурах  $40.32$  и  $40.30^{\circ}\text{C}$  пришлось использовать суперпозицию с некоторыми весами двух теоретических спектров, отличающихся на 1 по числу полувитков  $N$  и допускающих отклонение директора на поверхности от направления выстраивания на угол  $\Delta\varphi$ . На рис.2 представлены спектры для температур  $40.32$  и  $40.30^{\circ}\text{C}$ , а соответствующие этим спектрам параметры приведены на табл.1. Аналогичная процедура подгонки спектров была выполнена в другой серии измерений при более низкой температуре. Соответствующие спектры приведены на рис.3, а найденные параметры – в табл.2.

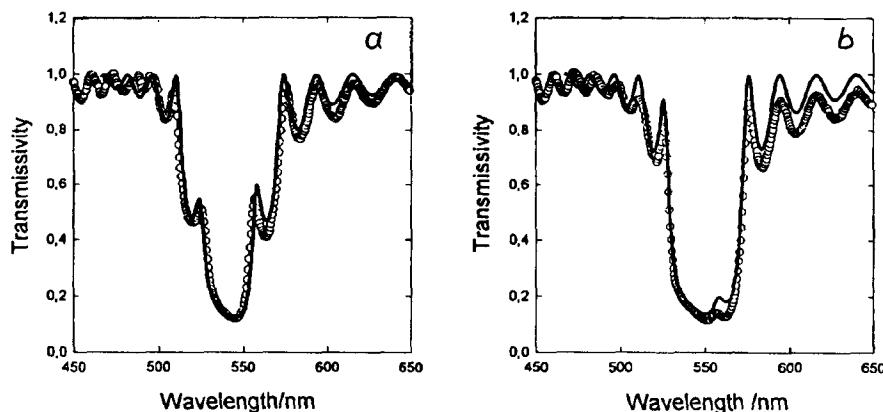


Рис.2. Спектры пропускания: а)  $T = 40.32^{\circ}\text{C}$ ; б)  $T = 40.30^{\circ}\text{C}$ ; точки – эксперимент; кривые – расчет

Таблица 2

Параметры спектров рис.3

$T, \text{C}$	$\alpha$	$\xi$	$\Delta\varphi$	$r$	$\delta$	$N$	$W$	$p/\text{nm}$
39.88	$11\pi/32$	$11\pi/16$	0	1.25	0.061	24	1	630.5
39.86	$11\pi/32$	$11\pi/16$	$-\pi/10$	1.25	0.061	24	0.8	625.2
			$+\pi/10$			23	0.2	663.7
39.84	$11\pi/32$	$11\pi/16$	$-\pi/10$	1.25	0.061	24	0.52	625.2
			$+\pi/10$			23	0.48	663.7
39.83	$11\pi/32$	$11\pi/16$	$-\pi/10$	1.25	0.061	24	0.4	625.2
			$+\pi/10$			23	0.6	663.7
39.81	$11\pi/32$	$11\pi/16$	$-\pi/10$	1.25	0.061	24	0.35	625.2
			$+\pi/10$			23	0.65	663.7

**2. Описание результатов в рамках континуальной теории.** Анализ результатов измерений зависимости оптических характеристик слоя от температуры показывает, что непосредственно перед скачком числа полувитков спирали  $N$  направление директора на поверхности слоя отличается от направления выстраивания. Величина соответствующего угла отклонения директора зависит от сил молекулярного сцепления на поверхности и поэтому его измерение может быть использовано для получения информации о силах поверхностного сцепления. Рассмотрим этот вопрос подробнее, предполагая для упрощения, что направления выстраивания и характеристики сил сцепления на обеих поверхностях слоя тождественны. При этом температурные изменения ориентации директора на поверхности слоя с числом полувитков  $N$  до скачка этого числа определяются минимумом свободной энергии слоя [4]  $F$  по углу отклонения директора  $\varphi$ , которая с учетом энергии поверхностного сцепления  $W_s(\varphi)$  может быть записана в виде

$$F = 2W_s(\varphi) + K_{22}[2\pi/p_{N+\Delta N} - 2\pi/p(T)]^2 p_{N+\Delta N}(N + \Delta N)/4, \quad (1)$$

где  $K_{22}$  – упругий модуль кручения,  $p_{N+\Delta N}$  – текущее, зависящее от температуры, значение шага в слое,  $p(T)$  – равновесное для температуры  $T$  значение шага для объемного холестерика и  $\Delta N$  – нецелая составляющая числа полувитков на толщине слоя, связанная с отклонениями директора от направления выстраивания, то есть  $\Delta N = 2\varphi/\pi$ . Отсюда условие минимума принимает вид

$$2\partial W_s(\varphi)/\partial\varphi + K_{22}[2\pi/p_{N+\Delta N} - 2\pi/p(T)] = 0. \quad (2)$$

Уравнение (1) из условия равенства свободной энергии для  $N$  и  $N + 1$  полувитков определяет равновесное значение шага объемного холестерика  $p_{T_j}$ , то есть температуру  $T_j$ , при которой происходит скачок числа полувитков от  $N$  к  $N + 1$ :

$$p_{T_j} = 2d/(N + 1/2). \quad (3)$$

Для значения угла отклонения директора  $\varphi_j$  в точке скачка шага из (2) и (3), находим:

$$\varphi_j = \pi/4 - d(\partial W_s/\partial\varphi)/(2K_{22}) = \pi/4 - (d/p)(\partial W_s/\partial\varphi)/(2K_{22}/p). \quad (4)$$

Выражения (2), (4) позволяют путем измерения температурной зависимости угла отклонения директора  $\varphi$  исследовать потенциал сцепления  $W_s(\varphi)$ , не делая никаких априорных предположений о его форме. Если, например, предположить, что это потенциал Рапини [4], то есть  $W_s(\varphi) = -(W/2)\cos^2\varphi$ , то выражение (4) принимает вид

$$\sin 2\varphi_j + (4K_{22}/pW)(\varphi_j - \pi/2)(p/d) = 0. \quad (5)$$

В этом выражении явно выделен безразмерный параметр  $4K_{22}/pW$ , смысл которого – отношение объемной энергии кручения, приходящейся на один виток спирали, к энергии поверхностного сцепления.

В общем случае уравнение (5) не может быть решено аналитически, однако в предельных случаях сильного и слабого сцепления, а также больших  $N$  легко могут быть найдены его приближенные аналитические решения.

*Случай слабого сцепления* ( $4K_{22}/pW \gg 1$ ). В этом случае  $\varphi_j = \pi/4 + \Delta\varphi_j$ , где  $\Delta\varphi_j \ll 1$  и решение для угла отклонения директора в точке скачка имеет вид

$$\Delta\varphi_j = -(N + 1/2)(Wp_j/K_{22})/8. \quad (6)$$

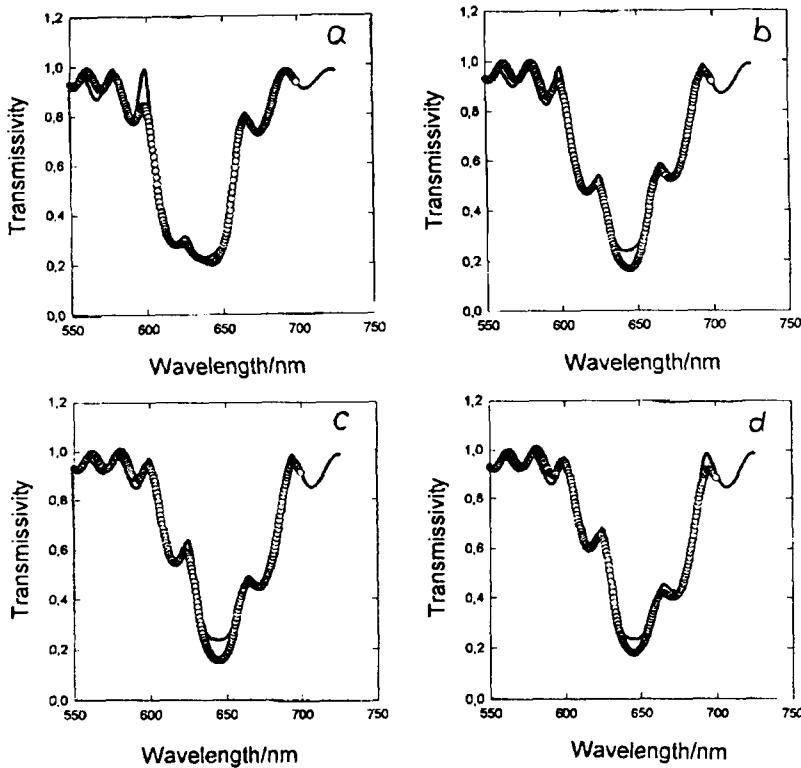


Рис.3. Спектры пропускания: a)  $T = 39.86^\circ\text{C}$ ; b)  $T = 39.84^\circ\text{C}$ ; c)  $t = 39.83^\circ\text{C}$ ; d)  $T = 39.81^\circ\text{C}$ . Точки – эксперимент; кривые – расчет

Случай сильного сцепления ( $4K_{22}/pW \ll 1$ ) или больших  $N$ . Теперь  $\varphi_j \ll 1$  и окончательно получим

$$\varphi_j = \pi(K_{22}/W p_j)/(N + 1/2). \quad (7)$$

Выражения (6), (7) описывают зависимости от температуры шага в холестерическом слое для слабого и сильного сцепления и их качественный вид изображен на рис.4 кривыми 3 и 4.

Из выражения (7), используя измеренное значение  $\varphi_j$ , можно получить оценку энергии сцепления для ячейки, использованной в эксперименте. Нами получено значение энергии сцеплений  $W = 10^{-2}$  эрг/см<sup>2</sup> (было принято  $K_{22} = 5 \cdot 10^{-7}$  дин), что разумно согласуется с другими измерениями этой величины. Отметим, что континуальный подход, аналогичный изложенному выше, был применен в работе [5], где температурные изменения положений дисклиниаций текстуры Кано–Гранжана в клиновидной ячейке использовались для исследования сил поверхностного сцепления для холестерика.

Полученные результаты показывают, что наблюдавшиеся в работе сложные спектры пропускания холестерического слоя являются суперпозицией двух спектров, отличающихся на единицу числом полушагов на толщине слоя и небольшим отклонением ориентации директора на поверхностях слоя от направления выстраивания. Это означает, что измерение вариаций с температурой спектров пропускания (и отражения) совершенных холестерических слоев по-

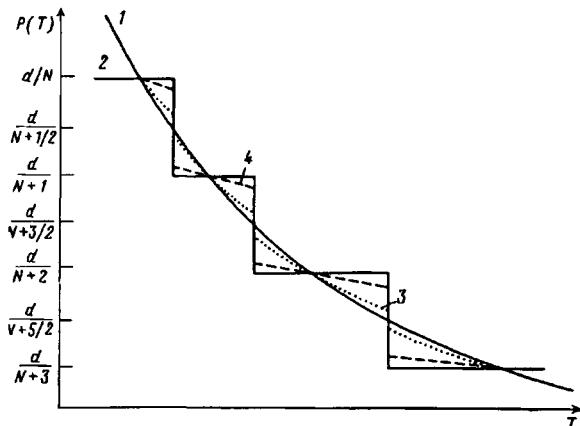


Рис.4. Качественный вид температурной зависимости шага в тонком холестерическом слое для различных энергий поверхностного сцепления: 1 – отсутствие сцепления; 2 – неограниченно сильное сцепление; 3 – слабое сцепление ( $4K_{22}/pW \gg 1$ ); 4 – сильное сцепление ( $4K_{22}/pW \ll 1$ ) или большое число полувитков  $N$  в слое при слабом сцеплении

зволяет детектировать тонкие изменения в структуре конфигурации директора в слое и получать информацию о силах поверхностного сцепления. В частности, измерение угла отклонения директора от направления выстраивания непосредственно в точке скачка шага позволяет определить энергию поверхностного сцепления. Таким образом, развитый в работе подход к оптике совершенных холестерических слоев представляется перспективным новым методом исследования сил поверхностного сцепления в киральных жидкких кристаллах. Отметим, что приведенные выше формулы позволяют определить из измерений не только отношение энергии закручивания к поверхностной энергии по измерениям отклонения директора  $\varphi_j$  от направления выстраивания в точке скачка, но также предсказать температуры скачков шага в холестерическом слое, если известно температурное поведение шага в объемном холестерике. Однако, по-видимому, наиболее важно то, что развитый подход может быть полезным для изучения температурной зависимости потенциала сцепления и прямого экспериментального определения вида потенциала сцепления без каких-либо предварительных предположений о его форме по измерениям угла отклонения директора (в частности, в точке скачка шага) для различных толщин слоя и различных чисел полувитков холестерической спирали на толщине слоя. Подробное изложение работы будет опубликовано в материалах конференции OLC'95 [6].

- 
1. H.Zink and V.A.Belyakov, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **265**, 445 (1995).
  2. V.A.Belyakov and V.E.Dmitrienko, Sov. Sci. Rev. A Phys. (Ed. I.M.Khalatnikov) **13**, 1 (1989).
  3. V.A.Belyakov, *Diffraction Optics of Complex-Structured Periodic Media*, Springer Verlag, New York, 1992, Chpt.4.
  4. L.M.Blinov and V.G.Chigrinov, *Electrooptics Effects in Liquid Crystal Materials*, Springer Verlag, New York, 1994, Chpt.3.
  5. T.Uchida, M.Hirano and H.Sakai, Liq. Cryst. **5**, 1127 (1989).
  6. H.Zink and V.A.Belyakov, Mol. Cryst. Liq. Cryst. (1996) в печати.