

07

О влиянии поверхностной энергии сцепления нематохонлестерика на определение шага спирали

© О.А. Скалдин, Ю.И. Тимиров, Ю.А. Лебедев

Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, Уфа
Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа
E-mail: scala@anrb.ru

Поступило в Редакцию 4 мая 2010 г.

Рассматривается метод измерения шага спирали нематохонлестерической смеси по величине критического напряжения перехода гомеотропной ориентации в трансляционно-инвариантную структуру. Показано, что в случае не жестких гомеотропных граничных условий, когда имеет место азимутальное вырождение на вращение директора относительно нормали к слою, значения шага спирали P , определенные из критического напряжения перехода, могут существенно отличаться от истинного значения P .

Одной из важных и непростых задач прикладной физики является разработка адекватных методов определения физических характеристик конденсированных сред. Ситуация усложняется, если среды, к которым относятся также и жидкие кристаллы (ЖК), обладают многофункциональностью за счет большого количества параметров. В частности, при исследовании смесей холестерических жидких кристаллов с нематиками (НХЖК) становится важным вопрос о количественной оценке шага пространственной надмолекулярной закрученности (шага спирали P). При измерении P могут проявляться различные факторы, например геометрический, когда в клиновидной ячейке может происходить либо растяжение, либо сжатие пространственной закрутки на границах зон Кано–Гранжана [1]. Деформация поверхностей подложек ячеек, их нелинейная конфигурация также дает ощутимые ошибки в определении шага спирали P [2]. Существуют, однако, методы расчета P , основанные на физико-химических представлениях о свойствах смесей [3], но они, так или иначе, требуют экспериментального подтверждения. Имеется и другая сторона, определяющая важность этих знаний: ХЖК и немато-

холестерики демонстрируют разнообразие структурно-ориентационных переходов, динамических эффектов во внешних полях и без поля [4,5], а их пороговые значения зависят от шага спирали. Особенно это становится важным при ориентационных превращениях в слоях ЖК с гомеотропной ориентацией молекул на границе [6,7]. В работе [8] установлено, что пороговое напряжение перехода из состояния НХЖК с гомеотропной ориентации в трансляционно-инвариантную конфигурацию (ТИК) [9] обратно пропорциональны шагу спирали. При этом рассматривается только предельный случай, когда условия на границе предполагались жесткими. В данной работе будет показано, что в случае нежестких гомеотропных граничных условий, когда имеет место азимутальное вырождение на вращение директора относительно нормали к слою, учет величины энергии сцепления для определения шага спирали становится определяющим.

Жидкокристаллические ячейки приготавливались из стеклянных подложек с прозрачным проводящим слоем оксида индия и олова (ITO). Гомеотропная ориентация в нематохолестерических слоях задавалась нанесением [10] на проводящие покрытия подложек водных растворов поверхностно-активного вещества (ПАВ) [3-(триметоксисилил) пропил] октадесил-диметиламмоний хлорид (DMOAP) (Sigma-Aldrich Inc.), который также менял величину энергии сцепления молекул ЖК с границей. Для создания контролируемой толщины ЖК-слоев использовались майларовые прокладки. Величина воздушного зазора d ЖК-ячейки измерялась интерференционным методом [11] на спектрофотометре Shimadzu UV-3600. Смеси НХЖК были получены на основе МББА (Acros Inc.) и холестерической добавки холестерилхлорида (ООО Реахим) в весовых концентрациях 0.22, 0.165, 0.11%. Равновесный шаг спирали НХЖК-смеси вычислен методом, представленным в работе [3], согласно соотношению:

$$P = \frac{1}{C \cdot \beta}, \quad (1)$$

где C — весовая концентрация холестерика, β — молекулярная сила закручивания хиральной добавки. В данном случае значения шага спирали для исследуемых смесей составили: $P_{0.22\%} \approx 54 \mu\text{m}$, $P_{0.165\%} \approx 72 \mu\text{m}$, $P_{0.11\%} \approx 108 \mu\text{m}$. Ориентационные превращения в НХЖК-слоях изучались с помощью поляризационно-оптического микроскопа AxioImager Alm (Karl Zeiss, Germany). Для наблюдения ориентационных переходов в НХЖК-слоях прикладывалось переменное напряжение с частотой

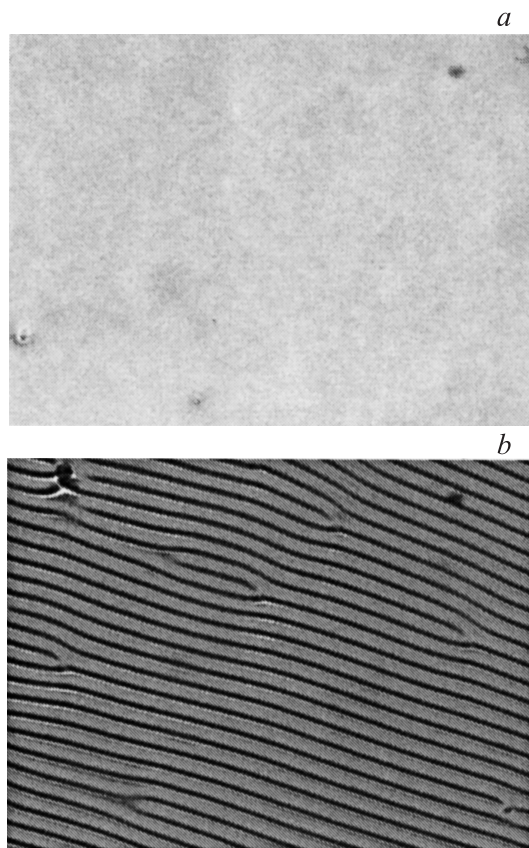


Рис. 1. Последовательность переходных структур, наблюдаемых в скрещенных николях в поляризационно-оптический микроскоп: *a* — трансляционно-инвариантная конфигурация; *b* — пространственно-периодическая структура.

$f \sim 1$ kHz, а значение пороговых напряжений U определяли по электрооптическим кривым пропускания в скрещенных николях аналогично [6].

Рассмотрим ориентационные превращения в нематохолестериках с начальной гомеотропной ориентацией молекул на подложках с ИТО проводящим слоем и обработанных DMOAP с различной концентрацией. На рис. 1 представлена последовательность переходных картин,

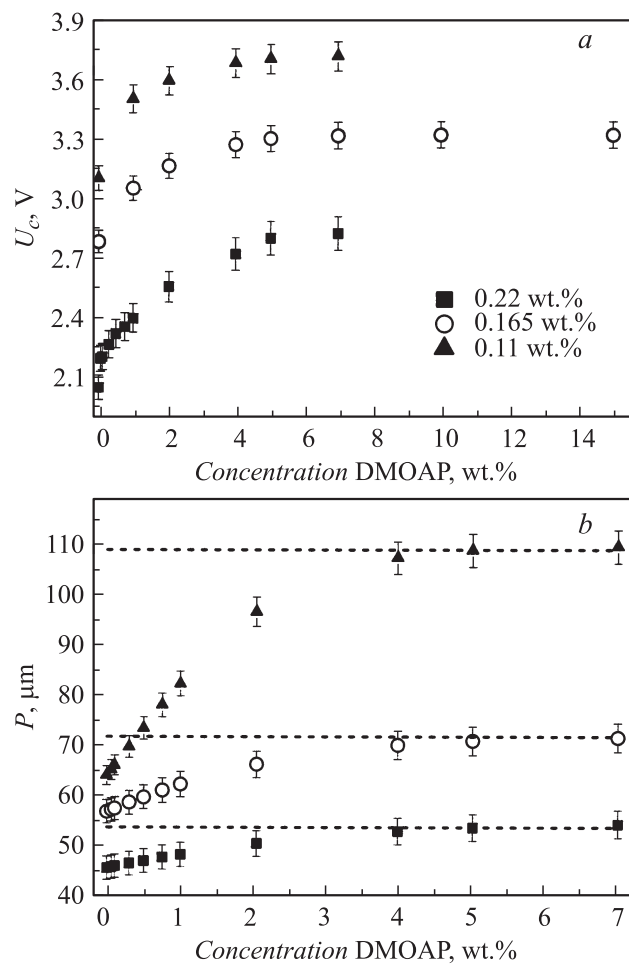


Рис. 2. Зависимости порогового напряжения U_c для НХЖК с различными массовыми долями холестерилхлорида от концентрации DMOAP (a); зависимости расчетного шага спирали P по значению критического напряжения U_c от концентрации DMOAP (b).

наблюдаемых при увеличении управляющего напряжения. Начальную гомеотропную ориентацию при U_c сменяет структура ТИК (рис. 1, *a*), а затем при U_{c1} — пространственно-периодическая структура (рис. 1, *b*). Возможность образования твист-структуры с гомеотропной ориентацией на границе была теоретически рассмотрена в работе [4,9] и там же предсказан бесполовой переход Фредерикса. Нас будет интересовать переход гомеотроп — ТИК, а точнее критические напряжения перехода U_c как функция степени обработки ДМОАР подложки с ИТО. На рис. 2, *a* представлены зависимости критических напряжений для трех различных смесей нематохолестериков со значениями P , отмеченными выше. Их особенностью является резкий рост переходного напряжения U_c с изменением концентрации ПАВ до 5% ДМОАР с последующим прекращением его изменения и, как следствие, насыщением. Поскольку обработка этим ПАВ ведет к увеличению энергии сцепления W_s молекул ЖК с границей, то это может означать, что при концентрациях более 10% ПАВ W_s также должна стремиться к насыщению. По данным работы [6] переход из однородного гомеотропно ориентированного состояния происходит при $U_c \sim 2.2$ В в диапазоне отношения толщины образцов d к расчетному равновесному шагу спирали $0.25 \leq d/P \leq 0.5$, что соответствует нашему случаю обработки ИТО поверхностей малыми концентрациями ДМОАР. Однако, как будет показано ниже, это не соответствует предельному случаю жесткого сцепления ($W_s \rightarrow \infty$), в рамках которого было получено выражение зависимости для P_∞ от критического напряжения U_c перехода в ТИК [6,8]:

$$P_\infty = \frac{2\pi K_{22}d}{\sqrt{U_c^2 \varepsilon_0 \varepsilon_a K_{33} + \pi^2 K_{33}^2}}, \quad (2)$$

где $\varepsilon_a = -0.5$ — анизотропия диэлектрической проницаемости среды, ε_0 — диэлектрическая постоянная, $K_{22} = 5.5 \cdot 10^{-12}$ Н и $K_{33} = 7.1 \cdot 10^{-12}$ Н — константы кручения и продольного изгиба соответственно.

Для этого были проведены расчеты величины шага спирали от порогового напряжения U_c перехода в ТИК по формуле (2), используя экспериментальную зависимость последнего от концентрации ДМОАР. Результаты расчетов представлены на рис. 2, *b* как функция этой концентрации.

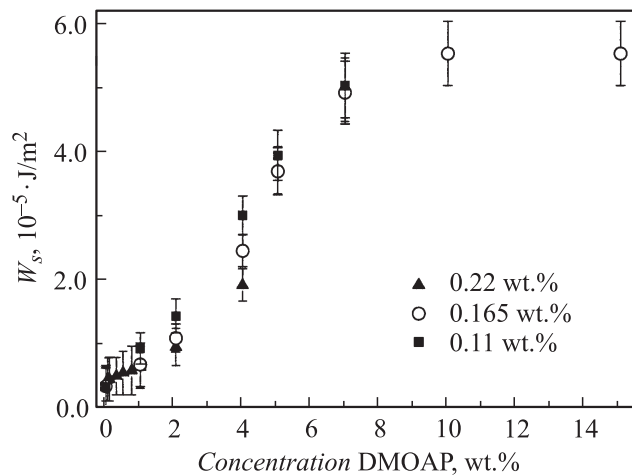


Рис. 3. Зависимость энергии сцепления W_s молекул смеси НХЖК от концентрации DMOAP.

Во-первых, из рис. 2, *b* следует, что своих расчетных или истинных величин во всех трех смесях величина шага спирали P достигает при достаточно больших концентрациях DMOAP. Во-вторых, в данной геометрии эксперимента имеется азимутальное вырождение на вращение молекул при начальной гомеотропной ориентации до перехода в ТИК, и в отличие от работы [1], граничные условия не могут приводить к искажению значений P . Величина шага спирали в этом случае определяется соотношением (1). То есть реальный шаг спирали смеси зависит только от силы β , обусловленной межмолекулярным взаимодействием молекул холестерика друг с другом и его концентрацией в нематической матрице, и никак не может определяться, в данной геометрии, внешними факторами, например энергией сцепления. Отсюда следует, что наблюдаемое при малых концентрациях DMOAP уменьшение значения шага спирали (рис. 2, *b*) является фиктивным и его фактически необходимо отнести на счет изменения энергии сцепления, которая не учитывается соотношением (2). Как следствие этого, используя зависимости пороговых величин U_c перехода в ТИК от концентрации DMOAP, были рассчитаны зависимости W_s от концентрации DMOAP (рис. 3) при заданных материальных параметрах

ЖК и истинных значениях P_∞ , полученные из соотношения (1). Для вычисления зависимостей W_s (ДМОАР, wt. %) использовалось выражение (3), полученное в работах [12,13] для случая магнитного поля. Соотношение (3) есть следствие справедливой замены типа $\frac{1}{2}\mu_0^{-1}\chi_a H^2 \rightarrow \frac{1}{2}\varepsilon_0\varepsilon_a E^2$, а так как мы рассматриваем случай критического поля, где искажения поля директора малы, то соответственно будем иметь

$$W_s = \sqrt{\frac{4\pi^2 K_{22}^2}{P^2} - \frac{\varepsilon_a \varepsilon_0 U^2 K_{33}}{d^2}} \tan\left(\frac{d}{2K_{33}} \sqrt{\frac{4\pi^2 K_{22}^2}{P^2} - \frac{\varepsilon_a \varepsilon_0 U_c^2 K_{33}}{d^2}}\right), \quad (3)$$

где P — истинное значение шага спирали, полученное из выражения (1).

Оценки показывают, что величина W_s меняется от $\sim 10^{-6}$ J/m² на чистых ПТО поверхностях до $\sim 10^{-4}$ J/m² при концентрациях ПАВ 15%. Именно последнее значение поверхностной энергии и должно соответствовать случаю, описанному в вышеупомянутой работе [6].

Таким образом, в данной работе показано, что для адекватного определения шага спирали в нематохонлестериках по критическому напряжению перехода типа гомеотроп–ТИК, необходимо учитывать конечность поверхностной энергии сцепления молекул ЖК с границей раздела.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 08-02-97008.

Список литературы

- [1] Чигринов В.Г., Беляев В.В., Беляев С.В., Гребенкин М.Ф. // ЖЭТФ. 1975. Т. 62. С. 2081.
- [2] Kosa T., Vodnar V.H., Taheri B., Paffy-Muhoray P. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001. V. 369. P. 129.
- [3] Vak C.S., Lubes M.M. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 3066.
- [4] Зельдович Б.Я., Табирян Н.В. // ЖЭТФ. 1982. Т. 83. С. 998.
- [5] Oswald P., Pieranski P. Nematic and Cholesteric Liquid Crystals: Concepts and Physical Properties Illustrated by Experiments. Boca Raton: Taylor and Francis, CRC Press, 2005.
- [6] Smalyukh I.I., Senyuk B.I., Paffy-Muhoray P., Lavrentovich O.D. et al. // Phys. Rev. E. 2005. V. 72. P. 067707.

- [7] *Ribiere P., Pirkl S., Oswald P.* // Phys. Rev. A. 1991. V. 44. P. 8198.
- [8] *Crandall K.A., Fisch M.R., Petchek R.G., Rosenblatt C.* // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. P. 1741.
- [9] *Press M.J., Arrott A.S.* // J. de Phys. 1976. V. 37. P. 387.
- [10] *Kahn R.J.* // Appl. Phys. Lett. 1973. V. 22. P. 386.
- [11] *Mada H., Kobayashi S.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1976. V. 33. P. 47.
- [12] *Захлевных А.Н., Шавкунов В.С.* // Вестник ПГУ. Сер. Физика. 2000. В. 6. С. 50.
- [13] *Шавкунов В.С.* Влияние поверхностного сцепления на фазовые переходы в холестерических жидких кристаллах: Дис. . . . канд. физ.-мат. наук. Пермь, 2000.