

ПОРОГОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

В. П. РОМАНОВ

Санкт-Петербургский государственный университет

THE THRESHOLD PHENOMENA IN LIQUID CRYSTALS

V. P. ROMANOV

The threshold phenomena in nematic liquid crystals produced by external electric and magnetic fields as well as by optical radiation are considered. Their physical origin is discussed. Some results of modern study in this region of nonlinear physics are presented.

Обсуждаются пороговые явления в нематических жидких кристаллах во внешних электрическом и магнитном полях и в поле световой волны. Рассматриваются физические механизмы возникновения этих явлений и современное состояние исследований в данной области нелинейной физики.

www.issep.rssi.ru

ВВЕДЕНИЕ

В физических системах большое внимание уделяют изучению поведения тел во внешних полях. Об изменении той или иной величины x во внешнем поле f говорят как об отклике системы. Чаще всего связь между x и f линейная, хотя значение величины x в данный момент времени может зависеть не только от значения силы f в тот же момент, но и от ее значений в предшествующие моменты.

Однако существуют ситуации, когда реакция системы на внешнее воздействие наступает только при значениях поля, превышающих некоторую предельную величину f_0 . О таких явлениях говорят как о пороговых. Как правило, величина пороговых полей очень велика. Их энергия может быть сравнима с энергией ионизации, теплотой плавления, энергией внутри- или межмолекулярного взаимодействия и т.д. Исследования в этой области, особенно проведение прецизионных измерений, как правило, являются сложной экспериментальной задачей.

Совершенно иная картина наблюдается в жидких кристаллах [1–6]. Здесь наиболее интересные эффекты связаны с изменением ориентации системы, что, как правило, требует небольших затрат энергии. Поэтому изучению пороговых эффектов в жидких кристаллах уделяется большое внимание. Этот интерес обусловлен также тем, что пороговые эффекты здесь широко используются как один из методов исследования вещества [1, 4]. Это стало особенно важным в связи с широким практическим применением жидких кристаллов в измерительных системах и с созданием систем отображения информации, в частности дисплеев для компьютеров.

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА НЕМАТИЧЕСКИЙ ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ

Будем рассматривать нематические жидкие кристаллы [1–3]. Это непроводящие органические жидкости, состоящие из вытянутых молекул, которые в некотором интервале температур имеют направление преимущественной ориентации как у кристалла, а центры тяжести

молекул распределены хаотически как у жидкостей. Направление преимущественной ориентации обычно задается единичным вектором \mathbf{n} , который называют директором. Состояния с \mathbf{n} и $-\mathbf{n}$ являются эквивалентными, в частности имеют одинаковую энергию.

При отсутствии ориентирующего воздействия в нематической фазе образуются небольшие области со случайным направлением директора. Для получения однородно ориентированного образца обычно обрабатывают специальным образом стенки кюветы или прикладывают внешнее поле. Мы в дальнейшем будем предполагать, что жидкий кристалл однородно ориентирован за счет взаимодействия со стенками. Обычно используют два возможных направления преимущественной ориентации в плоской кювете: планарную – параллельно стенкам и гомеотропную – перпендикулярно стенкам.

Нематические жидкие кристаллы диамагнитны [1]. Это означает, что при включении магнитного поля в них возникает магнитный момент, направленный согласно правилу Ленца противоположно полю. Структура нематиков такова, что во внешнем магнитном поле \mathbf{H} энергия минимальна, когда директор \mathbf{n} параллелен полю. Намагниченность \mathbf{M} , вызываемая магнитным полем, имеет вид

$$\mathbf{M} = \chi_{\parallel} \mathbf{H},$$

если \mathbf{H} параллельно \mathbf{n} , и

$$\mathbf{M} = \chi_{\perp} \mathbf{H},$$

если \mathbf{H} перпендикулярно \mathbf{n} . Поскольку жидкие кристаллы диамагнитны, магнитные восприимчивости χ_{\parallel} и χ_{\perp} отрицательны и малы, порядка 10^{-7} ед. СГСЕ. Если \mathbf{H} составляет произвольный угол с директором, то \mathbf{M} принимает вид

$$\mathbf{M} = \chi_{\perp} \mathbf{H} + (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})(\mathbf{nH})\mathbf{n}.$$

Обычно в нематиках разность $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ положительна, хотя есть вещества и с отрицательным χ_a . Вклад в энергию, зависящий от ориентации, имеет вид

$$E_M = -\frac{1}{2} \chi_a (\mathbf{nH})^2,$$

где для определенности считается, что $\chi_a > 0$. Из этой формулы видно, что действительно энергия нематика минимальна по отношению к магнитному полю, когда $\mathbf{n} \parallel \mathbf{H}$.

О существовании двух разных значений χ_{\parallel} и χ_{\perp} говорят как об анизотропии магнитной восприимчивости, то есть о зависимости ее значения от угла между вектором директора и магнитного поля. Как мы видим, именно благодаря анизотропии энергия нематического жидкого кристалла зависит от угла между направлением поля и директора.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

В случае статического электрического поля \mathbf{E} существуют по крайней мере два механизма взаимодействия поля с нематиком [1]. Один в точности такой же, как в случае магнитного поля, и обусловлен анизотропией диэлектрической проницаемости. Вклад в энергию за счет этого механизма имеет вид

$$E_s = -\frac{1}{8\pi} \epsilon_a (\mathbf{nE})^2,$$

где $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$, ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} – значения диэлектрической проницаемости вдоль и поперек вектора директора.

Второй механизм аналогичен пьезоэлектрическому эффекту в твердых телах, который состоит в появлении поляризации при создании упругих напряжений [1, 4]. Физическая картина этого эффекта в нематических жидких кристаллах демонстрируется на рис. 1. Пусть молекулы имеют клиновидную (а) или банановидную (б) форму и обладают постоянным дипольным моментом, изображенным стрелкой. В ориентированных кристаллах с гомеотропной ориентацией для молекул типа (а) и планарной для молекул типа (б) средняя ориентация молекул вверх и вниз или налево и направо, показанная двойными стрелками, равновероятна, и средний дипольный момент равен нулю. Если мы изогнем кювету с жидким кристаллом, то молекулам выгодно переупаковаться таким образом, как показано на рисунке. В результате возникает неравный нулю средний дипольный момент, то есть возникает поляризация \mathbf{P} . С этой поляризацией связан вклад в энергию во

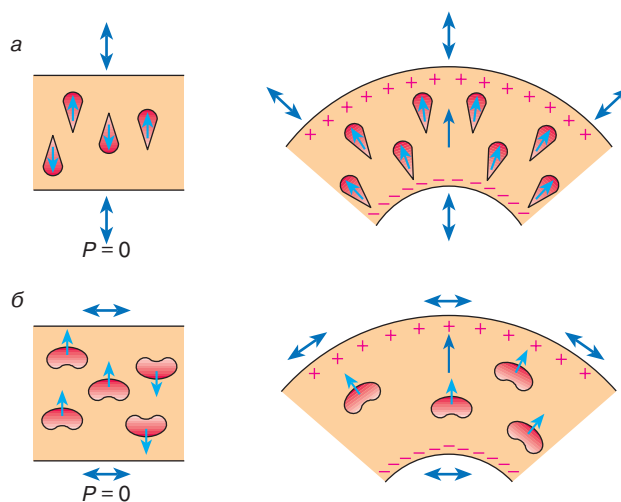


Рис. 1. Иллюстрация природы флексоэлектрического эффекта: а – клиновидные молекулы, б – банановидные молекулы

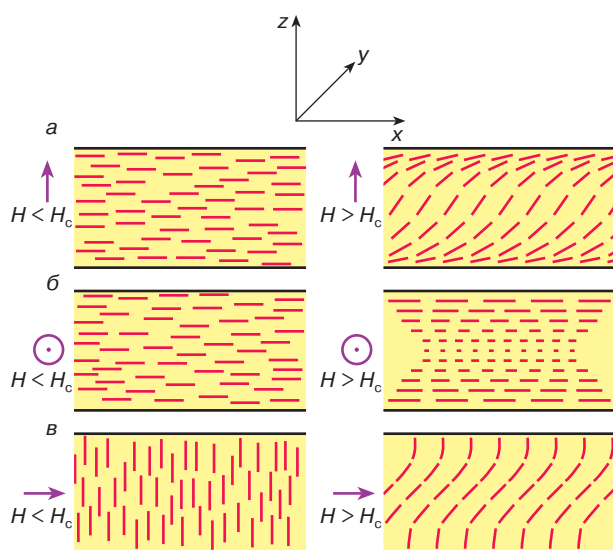


Рис. 2. Три основных типа деформации в эффекте Фредерикса

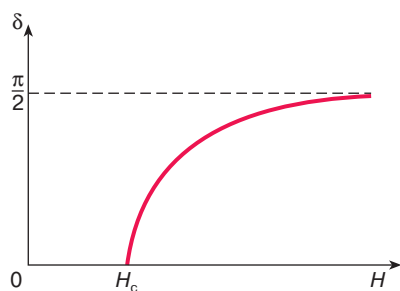


Рис. 3. Качественная зависимость угла поворота директора δ от поля

внешнем электрическом поле, равный $-(\mathbf{PE})$. Данный эффект носит название флексоэлектрического.

Наконец, ориентирующим действием обладает не только статическое электрическое поле, но и электрическое поле световой волны [5]. Это объясняется тем, что энергия нематика во внешнем электрическом поле является квадратичной функцией поля и не меняется при замене E на $-E$. Поэтому в плоскополяризованной волне, когда электрический вектор колеблется вдоль определенного направления, энергия в поле световой волны подобна энергии в статическом поле, но отличается множителем $\frac{1}{2}$ из-за усреднения по периоду колебаний. Таким образом,

$$E_{\text{св}} = -\frac{1}{16\pi} \epsilon_a^{(c)} (\mathbf{nE})^2,$$

где $\epsilon_a^{(c)} = \epsilon_{\parallel}^{(c)} - \epsilon_{\perp}^{(c)}$ — анизотропия диэлектрической проницаемости на оптической частоте.

ЭФФЕКТ ФРЕДЕРИКСА

Рассмотрим нематик, ориентированный между двумя твердыми пластинами, в однородном внешнем магнитном поле. Будем считать, что между молекулами нематика и пластинами существует сильное сцепление, так что ориентацию молекул на поверхности можно считать фиксированной. Пусть внешнее магнитное поле направлено перпендикулярно исходной ориентации нематика. Естественно ожидать, что молекулы нематика будут стремиться ориентироваться по полю. Однако в отличие от обычных жидкостей молекулы жидких кристаллов ориентированы так же, как в твердых телах. Это означает, что при изменении направления директора возникают возвращающие крутящие моменты. Напряжения, связанные с такими моментами, удовлетворяют закону, эквивалентному закону Гука, согласно которому напряжения пропорциональны деформации искривления при условии, что эти деформации достаточно малы. Коэффициенты пропорциональности, входящие в эти законы, будем называть коэффициентами ориентационной упругости или модулями Франка. В нематиках можно выделить три типа деформации изгиба по отношению к направлению директора: поперечный изгиб, кручение и продольный изгиб — и соответственно для каждого вещества существуют три модуля Франка — K_1, K_2, K_3 . Поскольку обычно они не очень сильно различаются между собой, будем в дальнейшем для оценок использовать понятие эффективного модуля K .

Таким образом, в жидком кристалле возникает конкуренция между внешним магнитным полем, которое стремится ориентировать молекулы жидкого кристалла по полю, и силами ориентационной упругости, которые стремятся сохранить ориентацию молекул образца в ячейке. В случае слабых полей силы упругости превосходят действие внешнего поля и нематик остается однородно ориентированным. При некотором значении поля $H = H_c$ обе силы сравниваются, и при чуть больших полях в жидком кристалле начинается происходить переориентация. Этот эффект носит название эффекта Фредерикса.

При количественном описании вводится функция, имеющая размерность длины, которая называется магнитной длиной когерентности:

$$\xi(H) = \left(\frac{K}{\chi_a}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{H}.$$

Величина $\xi(H)$ тем больше, чем меньше значение поля. В нашей задаче она имеет смысл расстояния до стенки, ближе которого магнитное поле практически не влияет

на ориентацию директора. На расстояниях от поверхности больше магнитной длины когерентности можно считать, что директор практически ориентирован вдоль магнитного поля. Таким образом, ориентирующее действие магнитного поля начинается с полей, для которых магнитная длина когерентности порядка толщины образца d , то есть $\xi(H) \sim d$. Это условие определяет критическое значение поля H_c :

$$H_c \sim \frac{1}{d} \left(\frac{K}{\chi_a} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Точные расчеты показывают, что

$$H_c = \frac{\pi}{d} \left(\frac{K}{\chi_a} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Таким образом, величина критического поля зависит от толщины ячейки и материальных констант вещества. На рис. 2 приведены три варианта наблюдения эффекта Фредерикса. Здесь на левых рисунках показаны ячейки однородно ориентированного нематика при полях $H < H_c$. Правые рисунки – те же ячейки, но в полях $H > H_c$, уменьшающиеся штриховые линии на рис. 2, б соответствуют ориентации директора поперек плоскости рисунка. Из рисунков видно, что за счет жесткого закрепления директора на верхней и нижней пластинках ячеек его распределение внутри ячеек имеет весьма сложный характер.

На рис. 3 показана типичная зависимость максимального угла отклонения от исходной однородной ориентации δ от напряженности магнитного поля. Обратим внимание, что при полях $H \sim (2-3)H_c$ директор в областях максимальной ориентации практически ориентирован по полю.

Приведенные рассуждения относятся к случаю жесткого закрепления нематика на стенках ячейки. Однако такая картина является идеализированной. В любом реальном жидком кристалле энергия взаимодействия со стенкой конечна. В этом случае критическое поле начинает зависеть еще от одной длины $\xi_{\text{пов}} = \pi K/W$, где W определяет энергию взаимодействия нематика с подложкой на единицу площади. Величина $\xi_{\text{пов}}$ имеет смысл расстояния, на котором проявляется влияние ограничивающей поверхности на ориентацию жидкого кристалла. Расчеты показывают, что критическое поле H_c в этом случае определяется из соотношения

$$\frac{\xi_{\text{пов}} \tilde{H}_c}{H_c d} = \frac{1 + \cos(\pi \tilde{H}_c / H_c)}{\sin(\pi \tilde{H}_c / H_c)}.$$

При малых энергиях сцепления $W \rightarrow 0$, $\tilde{H}_c \sim \sqrt{W}$ и стремится к нулю. Физически это означает, что при очень малой энергии сцепления сколь угодно слабое

поле может переориентировать жидкий кристалл. При $W \rightarrow \infty$, когда $\xi_{\text{пов}} \rightarrow 0$, величина $\tilde{H}_c \rightarrow H_c$.

Все сказанное в полной мере относится и к внешнему электрическому полю. Для этого достаточно сделать замену

$$\chi_a H^2 \rightarrow \frac{\epsilon_a E^2}{4\pi}.$$

Экспериментально критическое поле может быть найдено с помощью измерения любой физической величины, которая зависит от ориентации директора: диэлектрической проницаемости, электропроводности, теплопроводности, показателя преломления, направления оптической оси и т.д.

Интересно отметить, что если в исходной ориентации директор и поле не перпендикулярны, то переориентация директора происходит даже при очень слабых внешних полях, то есть эффект становится беспороговым.

В настоящее время эффект Фредерикса является одним из наиболее надежных методов определения модулей ориентационной упругости.

ФЛЕКСОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ МОДУЛИРОВАННАЯ СТРУКТУРА

Флексоэлектрический эффект также может приводить к изменению ориентации нематических жидких кристаллов [4, 6]. В случае бесконечного образца, если директор направлен вдоль оси x , то при приложении внешнего электрического поля вдоль оси z в плоскости xz возникают отклонения директора. Из требования, чтобы распределение соответствовало минимальному значению энергии системы, следует, что отклонения директора имеют в пространстве периодический характер. Период такой структуры $L = \pi K/(eE)$, где e – флексоэлектрический коэффициент, связывающий вектор поляризации с деформацией – продольным или поперечным изгибом. Интересно отметить, что такая структура не является пороговой, а период структуры убывает с ростом поля.

В ограниченной ячейке картина совершенно иная. Если диэлектрическая анизотропия удовлетворяет условию $|\epsilon_a| < 4\pi e^2/K$, то внешнее электрическое поле изменяет ориентацию в ячейке только при полях $E > E_\phi$, где E_ϕ – пороговое значение поля,

$$E_\phi = \frac{2\pi K}{|e|(1+\nu)d}, \quad \nu = \frac{\epsilon_a K}{4\pi e^2}.$$

Из этой формулы следует, что пороговое значение поля тем меньше, чем больше $|e|$, то есть чем больше поляризация при одном и том же искажении директора.

Пространственное распределение директора с компонентами n_y и n_z имеет вид

$$n_y = n_y^0 \sin(qy) \cos \frac{\pi z}{d},$$

$$n_z = n_z^0 \cos(qy) \cos \frac{\pi z}{d}.$$

В этой формуле n_y^0 и n_z^0 – амплитуды отклонений, q – волновое число, описывающее структуру. Как и в случае безграничной среды, период структуры зависит от поля, но более сложным образом.

Таким образом, планарно ориентированный жидкий кристалл с жесткими граничными условиями при $z = \pm d/2$ во внешнем поле, превышающем пороговое значение, образует периодическую структуру за счет флексоэлектрического эффекта. Если диэлектрическая анизотропия не мала, то вместо периодической структуры имеет место обычный переход Фредерикса.

ОПТИЧЕСКИЙ ПЕРЕХОД ФРЕДЕРИКСА

Ориентирующее действие оказывают не только постоянные во времени поля, но и переменные, в частности поле световой волны. Этот эффект называют светоиндуцированным переходом Фредерикса [5]. Он обладает всеми основными чертами перехода Фредерикса, но, кроме того, имеет и свои особенности. Для наблюдения этого эффекта используется установка, в которой источником света служит лазер небольшой мощности, сфокусированный на жидкий кристалл. Изучается распределение интенсивности света, проходящего через образец.

Обычно исследуется гомеотропно ориентированные нематики. За счет взаимодействия электрического поля световой волны с молекулами жидкого кристалла происходит изменение направления директора, что, в свою очередь, приводит к изменению диэлектрической проницаемости на оптической частоте и показателя преломления. Это обусловлено тем, что их значения вдоль и поперек директора разные. Таким образом, сама световая волна изменяет оптические свойства среды. В результате происходит самовоздействие светового пучка – ориентационная самофокусировка. Экспериментально эффект проявляется следующим образом. При включении источника света на экране в первый момент наблюдается светлое пятно от лазера. Через время t_0 , величина которого зависит от мощности лазера, пучок очень сильно расширяется и на экране появляется система овалов, расстояние между которыми тем больше, чем дальше они расположены от центра пучка. Овалы вытянуты в направлении, перпендикулярном плоскости поляризации падающего излучения. При

вращении плоскости поляризации овалы поворачиваются следом за изменением плоскости поляризации.

Переориентация жидкого кристалла в поле световой волны имеет пороговый характер, когда направления директора и светового луча совпадают. Пороговое поле, как и в эффекте Фредерикса, тем меньше, чем больше толщина образца. При наклонном падении, когда вектор поляризации лежит в плоскости падения, эффект перестает быть пороговым, то есть эффект самовоздействия луча можно наблюдать и при меньших значениях интенсивности.

При увеличении интенсивности излучения расходимость луча и число колец практически перестают зависеть от интенсивности, что указывает на насыщение ориентационного эффекта.

Возникновение колец можно пояснить следующим образом. Отклонение директора зависит от интенсивности лазерного излучения. Распределение поля в поперечном сечении лазерного луча пропорционально $e^{-\rho^2/w^2}$, где w – характерный поперечный размер, ρ – расстояние до центра луча. Таким образом, отклонение директора максимально в центре луча и убывает с ростом ρ .

Нематический жидкий кристалл при этом можно рассматривать как нелинейную линзу, создаваемую лазерным излучением. Если считать, что линза тонкая, то легко рассчитать для любого значения ρ фазу волны и угол, на который она отклоняется от первоначального направления. Рисунок 4 иллюстрирует качественно набег фазы φ и угол отклонения θ . Видно, что для каждого угла θ имеются два луча при двух разных значениях ρ с разными набегам фаз. Эти лучи интерферируют и в зависимости от разности фаз ослабляют или усиливают друг друга. Полное число колец можно оценить по разности набег фаз центральных ($\rho = 0$) и периферийных ($\rho \rightarrow \infty$) лучей:

$$N_{\max} \sim \frac{\varphi(\rho = 0) - \varphi(\rho \rightarrow \infty)}{2\pi}.$$

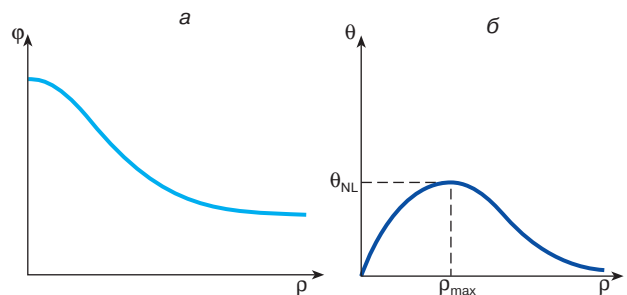


Рис. 4. Зависимость набег фазы φ (а) и угла отклонения θ (б) от поперечной координаты луча ρ

В реальном эксперименте число колец может составлять несколько десятков.

Интересно отметить, что все рассмотренные пороговые эффекты состоят в том, что при достижении полем некоторого критического значения оно изменяет структуру системы. В этом отношении пороговые эффекты можно отнести к фазовым переходам второго рода, когда при достижении некоторой температуры скачком меняется симметрия системы. И они сопровождаются теми же предпереходными явлениями, что и при этих фазовых переходах. Например, в окрестности критического значения поля резко возрастают некоторые флуктуационные моды директора [3, 4]. Вблизи перехода Фредерикса при полях, несколько меньших критических, они проявляются в виде хорошо фиксируемых периодических структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Жидкие кристаллы, обладающие одновременно свойствами жидкости и кристалла, благодаря очень подвижной структуре изменяют свою ориентацию под влиянием сравнительно слабых внешних воздействий. Это делает их веществами с легко управляемыми свойствами. Большая анизотропия и коллективный отклик молекул на внешнее воздействие открывают широкие возможности для наблюдения самых разнообразных нелинейных эффектов при значениях внешних полей на много порядков меньше, чем это необходимо при наблюдении нелинейных эффектов в других веществах.

Рассмотренные нелинейные эффекты открыты достаточно давно, эффект Фредерикса – более пятидеся-

ти лет назад, а флексоэлектрическая неустойчивость и светоиндуцированный переход Фредерикса – в начале 80-х годов. Тем не менее они продолжают привлекать большое внимание, поскольку существует еще много проблем, связанных с кинетическими процессами, спектрами тепловых шумов и т.д., при исследовании которых может быть обнаружено много неожиданных и интересных явлений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *де Жен П.* Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977.
2. *Шибав В.П.* Необычные кристаллы или загадочные жидкости // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 11. С. 37–46.
3. *Романов В.П.* Фазовые переходы и флуктуации в жидких кристаллах // Там же. № 10. С. 76–82.
4. *Пикин С.А.* Структурные превращения в жидких кристаллах. М.: Наука, 1981.
5. *Зельдович Б.Я., Табриян Н.В.* // Успехи физ. наук. 1985. Т. 147. С. 633–674.
6. *Романов В.П., Скляренко Г.К.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1997. Т. 112, вып. 5(11). С. 1675.

Рецензент статьи Б.А. Струков

* * *

Вадим Петрович Романов, доктор физико-математических наук, профессор кафедры статистической физики физического факультета Санкт-Петербургского университета. Область научных интересов – физическая оптика, жидкие кристаллы, акустика, фазовые переходы. Автор более 100 печатных работ, нескольких обзоров и учебника.