

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ГИСТЕРЕЗИС ВАРИАЦИИ ШАГА ХОЛЕСТЕРИКА И ПОВЕРХНОСТНОЕ СЦЕПЛЕНИЕ В ТОНКИХ ПЛАНАРНЫХ СЛОЯХ

Г. Цинк^а, В. А. Беляков^б

^а *Laboratorium voor Akoestiek en Thermische Fysica Katholieke Universiteit Leuven
B-301 Leuven, Belgium*

^б *Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау Российской академии наук
117334, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 30 января 1997 г.

Наблюден гистерезис температуры скачков холестерического шага в планарных слоях холестерических жидких кристаллов (ХЖК) по температурным зависимостям оптических спектров пропускания, измеренным в тонком образце толщиной 4.8 мкм 60-процентной хиральной рацемической смеси СЕб. Температурная разница для скачков шага при нагревании и охлаждении составила около 0.1 °С в окрестности температуры 40.3 °С. Для образца толщиной 18 мкм разница в температуре скачков шага при нагревании и охлаждении не наблюдалась. Представлено теоретическое описание обсуждаемого гистерезиса в рамках континуальной теории упругости ХЖК, учитывающей также силы поверхностного сцепления ХЖК. Обсуждены различные возможные механизмы изменения конфигурации директора в слое в процессе скачка шага и их соответствие механизму скачков и гистерезису, имевших место в исследованных образцах.

1. ВВЕДЕНИЕ

В предыдущих публикациях [1–3] мы сообщали об измерениях методами оптической трансмиссионной спектроскопии шага холестерических жидких кристаллов (ХЖК) и его скачков в тонких планарных холестерических слоях в зависимости от температуры, а также об измерениях отклонения ориентации директора на поверхности образца от направления выстраивания при температуре скачка. Результаты измерений достаточно хорошо были описаны количественно континуальной теорией упругости ХЖК, дополненной учетом сил поверхностного сцепления. В последующих измерениях был выявлен температурный гистерезис в процессе перестройки конфигурации директора в слое в ходе скачка шага. В измерениях была обнаружена сильная зависимость явления гистерезиса от толщины образцов. Из общих соображений также ясно, что явления гистерезиса непосредственно связаны с силой взаимодействия сцепления на поверхности слоя.

В настоящей статье сообщается о детальных измерениях холестерического шага в планарных слоях ХЖК различной толщины методами оптической трансмиссионной спектроскопии. Представлено теоретическое обсуждение соответствующих гистерезисных явлений и соответствия различных возможных механизмов перестройки конфигурации поля директора в слое в ходе скачка шага спирали процессам, имевшим место в исследованных образцах. Рассчитаны параметры температурного гистерезиса холестерического шага для механизма «проскальзывания» директора на поверхности слоя через потенциальный барьер в рамках континуальной теории упругости ХЖК с учетом сил поверхностного сцепления для модельного потенциала сцепления Рапини.

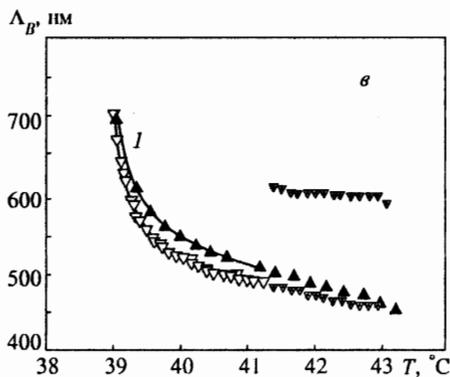
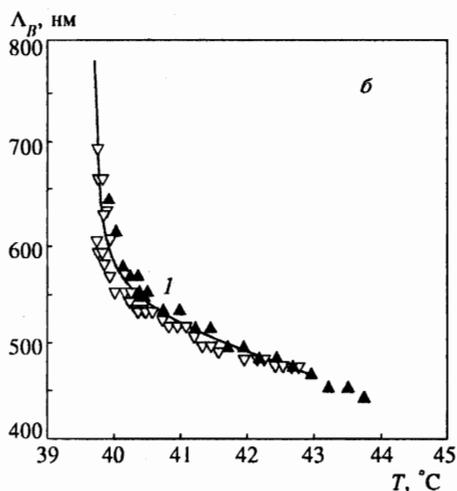
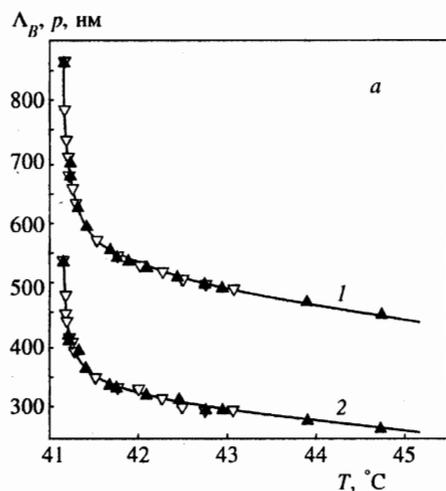


Рис. 1. Температурные зависимости брэгговской длины волны (1) и шага (2) для образцов толщиной 18 мкм (а) и 4.8 мкм (б — $T_{sc} = 39.65^\circ\text{C}$, в — $T_{sc} = 38.98^\circ\text{C}$). Закрашенные символы — для возрастающей температуры, незакрашенные — для понижающейся температуры. На рис. 1в приведены также результаты измерений для голубой фазы (маленькие треугольники)

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИИ

Для определения температурной зависимости холестерического шага мы измеряли с температурным разрешением 0.01°C спектры пропускания толстого (18 мкм) и тонкого (4.8 мкм) планарных образцов, представлявших собой 60-процентную кирально-рацемическую смесь СЕ6 (см. работу [1], где приведено более подробное описание образцов). Спектры измерялись во всем температурном интервале существования холестерической фазы и из сравнения измеренных спектров с расчетами, выполненными в рамках подхода, изложенного в [4, 5], определялись температурные зависимости параметров холестерика в слое, в том числе и температурные изменения шага.

Толстый образец ($d = 18$ мкм)

Для этого образца число полувитков N холестерической спирали на толщине образца d изменяется между 67 и 134 во всем температурном интервале существования холестерика. На рис. 1а приведены измеренные температурные зависимости брэгговской длины волны λ_B и шага p . Величины λ_B и p определялись по измеренным спект-

рам пропускания на основании описания оптики холестерических слоев, приведенного в [4, 5]. Закрашенные символы относятся к измерениям при повышении температуры, незакрашенные — к измерениям при понижении температуры. Считая, что температурная зависимость шага такая же, как зависимость брэгговской длины волны, измеренные значения Λ_B и p , за исключением точек, близких к области изотропной фазы, удастся описать следующими соотношениями [6, 7]:

$$\Lambda_B = \lambda_0 + b(T - T_{sc})^\nu, \quad \lambda_0 = \lambda_{00} [1 + a(T - T_{sc})], \quad (1)$$

где T_{sc} — температура фазового перехода смектик–холестерик, ν — критический индекс и λ_0 — брэгговская длина волны в отсутствие смектического перехода. В эксперименте не обнаружена разница в значениях величин, измеренных при повышении и при понижении температуры. В пределах экспериментальной точности [7] T_{sc} в различных сериях измерений имеет одно и то же значение. Из-за большого числа полувитков N в слое влияние поверхностного сцепления на значения шага и брэгговской длины волны пренебрежимо мало, и поэтому мы считаем температурные зависимости шага и брэгговской длины волны такими же, как в объемном холестерике. Температурная зависимость шага, приведенная на рис. 1, описывается уравнением (1) со значениями подгоночных параметров, приведенными в таблице.

Параметры для образца с $d = 18$ мкм	
$T_{sc}, ^\circ\text{C}$	41.13
ν	-0.6
$\lambda_{00}, \text{нм}$	302
$a, ^\circ\text{C}^{-1}$	0.042
b	30.05

Тонкий образец ($d = 4.8$ мкм)

Для этого образца число полувитков N холестерической спирали на толщине образца d изменяется между 22 и 40 во всем температурном интервале существования холестерика. В этом случае влияние поверхностных эффектов становится заметным.

На рис. 1б приведена зависимость брэгговской длины волны от температуры при ее возрастании и понижении. Прежде всего отличие от толстого образца состоит в значении температуры перехода, $T_{sc} = 39.65$ °С. Оказывается, что T_{sc} изменяется от серии к серии измерений, проведенных на образце, однако она всегда ниже, чем в толстом образце. Приняв $T_{sc} = 39.65$ °С, а значения остальных параметров такими же, как и в толстом образце, мы получили зависимость, приведенную на рис. 1б сплошной кривой. При этом оказывается, что экспериментальные точки хуже ложатся на вычисленную кривую по сравнению со случаем толстого образца. При этом точки, полученные при возрастании температуры, оказываются слегка выше, чем точки соответствующие понижению температуры. Однако это не всегда так: на рис. 1в в качестве примера приведены результаты, в которых проявляется большая разница в измерениях при повышении и понижении температуры, а $T_{sc} = 38.98$ °С.

Как было показано ранее [2, 3], в общем случае измеренные спектры пропускания описываются теорией при нецелом числе полувитков холестерической спирали на толщине образца, причем отличие числа полувитков от целых чисел соответствует отклонению директора от направления выстраивания на поверхности на некоторый угол

Φ . В общем случае измеренные спектры описываются взятой с некоторыми весами суперпозицией двух теоретических спектров для $N + \Delta N$ и $N + 1 - \Delta N$ полувитков, где $\Delta N = 2\Phi/\pi$. Например, данные по температурной эволюции Φ , N , весовых множителей w и брэгговских длин волн Λ_B для четырех температур в сериях измерений при повышении температуры показывают, что скачок шага от $N = 28$ к $N = 29$ происходит между температурами 40.37°C и 40.39°C .

При понижении температуры скачок от $N = 30$ к $N = 29$ наблюдался при 40.32°C , а скачок от $N = 31$ к $N = 30$ — при 40.37°C [2, 3]. Эти результаты демонстрируют наличие температурного гистерезиса в изучаемом образце.

3. ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ГИСТЕРЕЗИС СКАЧКА ШАГА В РАМКАХ КONTИНУАЛЬНОЙ ТЕОРИИ УПРУГОСТИ

В настоящем разделе представлено рассмотрение гистерезисных явлений для температурных изменений холестерического шага в планарных слоях ХЖК в рамках континуальной теории упругости с учетом сил молекулярного сцепления на поверхностях слоя. Найденное в работе [2] условие для скачка шага холестерика, приводящего к перестройке конфигурации директора от холестерической спирали с N полувитками к спирали с $N + 1$ полувитками на толщине слоя, соответствуют температурной точке равенства свободных энергий F для этих конфигураций. Однако, чтобы переход между конфигурациями директора имел место, система должна преодолеть энергетический барьер между начальным и конечным состояниями в ходе структурной трансформации. Таким образом, это является причиной возможности наблюдения гистерезисных явлений в структурных переходах с изменением числа полувитков спирали на толщине холестерического слоя. Гистерезис, в частности, проявляет себя в различии температур скачка шага при нагревании и охлаждении холестерического слоя.

Ясно, что соответствующие гистерезисные явления в первую очередь зависят от силы взаимодействия поверхностного сцепления на границах слоя. Так, в отсутствие сил поверхностного сцепления температурного гистерезиса в изменениях шага для планарного слоя нет вообще, поскольку шаг просто совпадает с его равновесным значением для объемного холестерика.

Для гистерезиса весьма существен механизм, через который реально осуществляется перестройка конфигурации директора в слое. Например, переход от спирали с N полувитками к спирали с $N + 1$ полувитками на толщине слоя может происходить непрерывно путем вращений директора на поверхностях слоя, приводящих к его отклонениям от направления выстраивания на поверхностях. Другая возможность связана с резкими изменениями структуры директора в объеме холестерического слоя, обусловленными флуктуациями, либо какого-то рода неустойчивостями холестерической спирали с последующей релаксацией возникшей структуры директора в слое к равновесной конфигурации.

Первая возможность связана с преодолением системой потенциального барьера между конфигурациями с N и $N + 1$ полувитками директора в слое. Такой переход происходит без сильных локальных возмущений конфигурации директора в любой точке на толщине слоя, когда потенциальный барьер между конфигурациями из-за температурных изменений параметров перегретого (переохлажденного) образца уменьшается до нуля (переход, естественно, может быть облегчен температурными флуктуациями ори-

ентации директора на поверхности образца).

Вторая возможность предполагает сильные локальные искажения холестерической спирали, и поэтому начальная конфигурация не может перейти в конечную путем гладких и слабых ее искажений. Именно поэтому процесс трансформации в этом случае не может быть описан в рамках стандартной континуальной теории упругости холестериков, в которой учитываются не выше чем вторые пространственные производные поля директора и только во второй степени. Наиболее вероятно, что такого рода трансформации связаны с существованием в течение некоторого времени сингулярностей (дефектов) в поле директора слоя. Однако такого рода процессы выходят за рамки данной работы. Поэтому ниже мы ограничим количественное рассмотрение проблемы только первым случаем, т. е. плавным преодолением в ходе трансформации потенциального барьера между конфигурациями с N и $N + 1$ полувитками директора в слое.

Начнем с отыскания температурного поведения Φ — угла отклонения ориентации директора на поверхности холестерического слоя от направления выстраивания. Следуя [2], свободную энергию слоя запишем в виде

$$F(\Phi) = 2W_s(\Phi) + \frac{K_{22}}{2} \left[\frac{2\pi}{p_{N+\Delta N}} - \frac{2\pi}{p(T)} \right]^2 d, \quad (2)$$

где K_{22} — модуль кручения, $W_s(\Phi)$ — потенциал поверхностного сцепления, $p(T)$ — равновесное значение шага объемного ХЖК, $p_{N+\Delta N}$ — значение шага в холестерическом слое, $N + \Delta N$ — число полувитков холестерической спирали на толщине слоя (N считается целым) и d — толщина слоя. Для простоты мы предположили, что направление выстраивания и силы поверхностного сцепления одинаковы для обеих поверхностей слоя, и поэтому $\Delta N = 2\Phi/\pi$.

Из (2) следует, что угол Φ как функция температуры, т. е. $\Phi(p(T))$, определяется уравнением

$$\frac{\partial W_s(\Phi)}{\partial \Phi} + K_{22} \left[\frac{2\pi}{p_{N+\Delta N}} - \frac{2\pi}{p(T)} \right] = 0. \quad (3)$$

Здесь следует подчеркнуть, что для фиксированной температуры T или, что то же самое, для фиксированного шага $p(T)$ существуют несколько решений уравнения (3), соответствующих различным числам полувитков N в слое. Для бесконечно сильного поверхностного сцепления число этих решений бесконечно. Для конечных сил сцепления число возможных решений конечно и ограничено условием $\Phi < \Phi_c$, где критический угол Φ_c определяется формой потенциала сцепления $W_s(\Phi)$. Физический смысл критического угла Φ_c очень прост — это угол отклонения директора от направления выстраивания на поверхности, при котором потенциальный барьер между конфигурациями с N и $N + 1$ полувитками исчезает. Естественно, только одно из упомянутых решений с различными N соответствует минимальному значению свободной энергии (2) и является стабильным (обозначим соответствующее значение N через N_0). Все остальные решения метастабильны, так как соответствующие им свободные энергии больше минимального значения, отвечающего N_0 . Температура перехода между конфигурациями, различающимися на единицу по числу полувитков N в слое, определяется температурой (величиной шага $p(T)$), для которой $\Phi = \Phi_c$. Поэтому изучение гистерезиса в сформулированном подходе сводится к определению для различных N температур T (или, что то же самое, значений шагов $p(T)$), которые соответствуют Φ_c для скачка шага с изменением N на ± 1 .

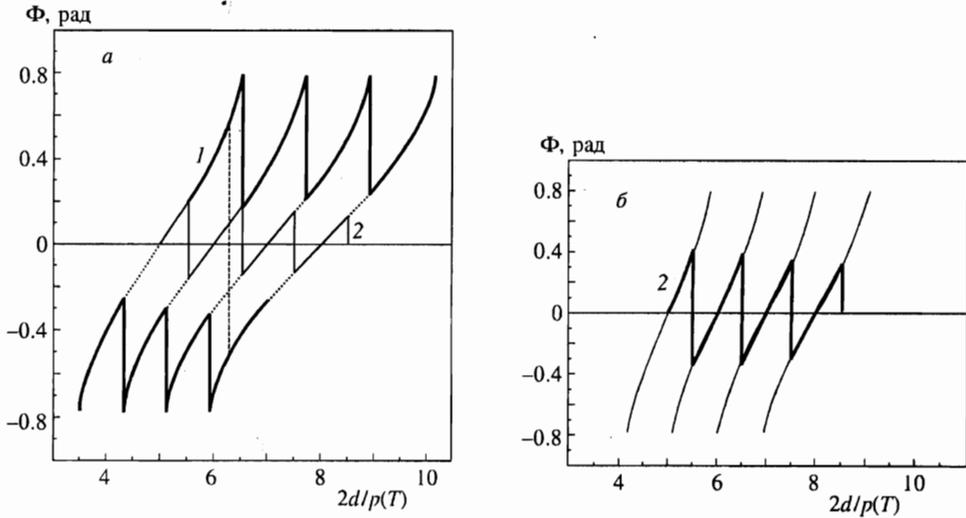


Рис. 2. Рассчитанные температурные зависимости угла отклонения директора на поверхности слоя для сильного (а) и слабого (б) поверхностных сцеплений (соответственно $S = 5$ и $S = 15$) в области равновесных чисел полувитков спирали на толщине слоя $N = 5, 6, 7, 8$ для потенциала поверхностного сцепления в форме Рапини. Кривая выше оси абсцисс — случай возрастающей температуры, ниже — случай понижающейся температуры; 1 — гистерезис присутствует, 2 — гистерезис отсутствует

Вычисленные температурные зависимости угла отклонения Φ для модельного вида потенциала поверхностного сцепления Рапини (см., например, [8]) приведены на рис. 2.

Потенциальный барьер между конфигурациями директора в слое с N и $N + 1$ полувитками определяется выражением

$$B(N_0, T) = F(N_0, \Phi_c) - F(N_0, \Phi(T), T), \tag{4}$$

где равновесное значение для температуры T угла отклонения $\Phi(T)$ определяется решением уравнения (3), свободные энергии $F(\Phi_c, T)$ и $F(\Phi(T), T)$ в (4) определены выражением (2). Рассчитанные для потенциала сцепления Рапини температурные зависимости высоты потенциального барьера представлены на рис. 3.

Представленные выше формулы и результаты расчетов позволяют определить параметры скачка холестерического шага при нагревании и охлаждении, т. е. количественно описать температурный гистерезис в изменениях холестерического шага в слое. Температура перехода для скачка от числа полувитков N к $N + 1$ может быть получена из (3) подстановкой $\Phi = \Phi_c$:

$$\frac{1}{p(T)_{N \rightarrow N+1}} = \frac{1}{2\pi K_{22}} \left. \frac{\partial W_s(\Phi)}{\partial \Phi} \right|_{\Phi=\Phi_c} + \frac{1}{2d} \left(N + \frac{2\Phi_c}{\pi} \right). \tag{5}$$

Температура скачка от полувитка N к $N - 1$, найденная аналогичным образом, равна

$$\frac{1}{p(T)_{N \rightarrow N-1}} = \frac{1}{2\pi K_{22}} \left. \frac{\partial W_s(\Phi)}{\partial \Phi} \right|_{\Phi=\Phi_c} + \frac{1}{2d} \left(N - \frac{2\Phi_c}{\pi} \right). \tag{6}$$

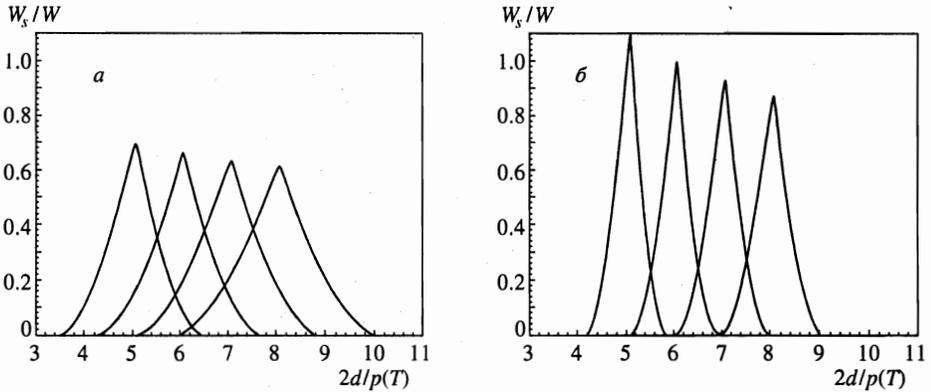


Рис. 3. Рассчитанная для потенциала поверхностного сцепления в форме Рапини температурная зависимость высоты потенциального барьера между конфигурациями директора в слое, отличающимися на один полувиток в области равновесных чисел полувитков спирали на толщине слое $N = 5, 6, 7, 8$ для сильного (а) и слабого (б) поверхностных сцеплений (соответственно $S = 5$ и $S = 15$)

Таким образом, температурный гистерезис для скачка при охлаждении (от $N + 1$ к N полувиткам) по отношению к скачку при нагревании (от N к $N + 1$ полувиткам) определяется соотношением

$$\frac{1}{p(T)_{N \rightarrow N+1}} - \frac{1}{p(T)_{N+1 \rightarrow N}} = \frac{1}{\pi K_{22}} \left. \frac{\partial W_s(\Phi)}{\partial \Phi} \right|_{\Phi=\Phi_c} + \frac{1}{2d} \left(\frac{4\Phi_c}{\pi} - 1 \right). \quad (7)$$

При получении соотношения (7) было сделано естественное предположение, что потенциал сцепления W_s является четной функцией угла Φ . Это же предположение приводит к следующему уравнению для критического угла Φ_c :

$$W_s(\Phi_c) = \frac{1}{2} W_s \left(\frac{\pi}{2} \right) = \frac{1}{2} W_{max}, \quad (8)$$

где W_{max} обозначает максимальное значение потенциала сцепления.

Скачок частично устраняет напряжение в холестерической спирали, предшествующее скачку, и поэтому угол отклонения Φ после скачка уменьшается и удовлетворяет следующему условию в точке скачка: $|\Phi_{N \pm 1}| < |\Phi_c|$. Если гистерезис отсутствует, то $\Phi_{N \pm 1} = -\Phi_j$, где Φ_j — угол отклонения в точке скачка [6]. Полезно отметить, что выражения, приведенные выше, не содержат никаких предположений о форме потенциала сцепления (кроме того, что он является четной функцией угла отклонения). Поэтому в условиях, когда развитый подход применим для описания экспериментальных результатов по явлениям гистерезиса в скачках шага планарного слоя, полученные формулы позволяют получить прямую модельно независимую информацию о потенциале поверхностного сцепления $W_s(\Phi)$.

4. ГИСТЕРЕЗИС В МОДЕЛЬНОМ ПОТЕНЦИАЛЕ РАПИНИ

Чтобы получить количественные предсказания теории, необходимо задаться явным видом потенциала сцепления. Ниже общие соотношения предыдущего разде-

ла использованы для описания гистерезиса в модели Рапини для потенциала сцепления, т. е. в приведенных соотношениях потенциал сцепления задавался соотношением $W_s = -W \cos^2(\Phi/2)$.

Результаты соответствующих вычислений температурной зависимости Φ — угла отклонения директора от направления выстраивания на поверхности слоя — для нескольких значений числа полувитков директора N на толщине слоя представлены на рис. 2. На рис. 3 приведены вычисленные температурные зависимости потенциального барьера между конфигурациями директора в слое, различающимися по числу полувитков спирали в слое на единицу. Рассчитанные кривые позволяют определить параметры гистерезиса, а также температурное поведение холестерического шага в слое в отсутствие гистерезиса. Чтобы сделать результаты расчета более общими и применимыми к различным конкретным экспериментальным ситуациям, угол отклонения Φ представлен в виде функции от $2d/p(T)$, где $p(T)$ — равновесное значение холестерического шага при температуре T для объемного холестерика. Если температурная зависимость $p(T)$ известна (см., например, рис. 1), то кривые легко могут быть представлены в виде зависимости $\Phi(T)$. Допустимые значения Φ на рисунках ограничены условием

$$-\frac{\pi}{4} < \Phi < \frac{\pi}{4}, \quad (9)$$

так как из формулы (8) для потенциала Рапини следует, что $\Phi_c = \pi/4$.

Как видно из рис. 2, температурное поведение Φ и гистерезис оказываются сильно зависящими от значения параметра $S = 4\pi K_{22}/Wp$ и толщины образца. В частности для $\Phi = \Phi_c$, т. е. в точке скачка, разница в числе полувитков на толщине слоя, $2d/p(T)$, для равновесного значения холестерического шага и числе полувитков N в ненапряженной конфигурации директора (при $\Phi = 0$), т. е. $\Delta N_j = N - 2d/p(T)$, найденная из (3), описывается выражением

$$|\Delta N_j| = \frac{Wd}{2\pi K_{22}} + \frac{1}{2} = \frac{N}{S} + \frac{1}{2}. \quad (10)$$

Заметим, что если температурная зависимость шага $p(T)$ известна из эксперимента (см., например, рис. 1), то уравнение (10) может быть использовано для определения температуры скачка шага в рассмотренном механизме преодоления директором потенциального барьера поверхностного сцепления (проскальзывания).

Подставляя в (7) потенциал сцепления в форме Рапини, для гистерезиса в скачке по числу полувитков получаем

$$\Delta N_h = 2d \left[\frac{1}{p(T)_{N \rightarrow N+1}} - \frac{1}{p(T)_{N+1 \rightarrow N}} \right] = \frac{Wd}{\pi K_{22}} = 2 \frac{N}{S}. \quad (11)$$

Для потенциала Рапини выражение (4) для высоты потенциального барьера при положительных значениях угла отклонения директора, определяемого соотношением (3), принимает следующий вид:

$$\frac{B(T)}{W} = \frac{1}{2} \left\{ \cos(2\Phi(T)) + \frac{\pi S}{2N} \left[1 - \frac{4\Phi(T)}{\pi} \right] \left[N + \frac{1}{4} + \frac{\Phi(T)}{\pi} - \frac{2d}{p(T)} \right] \right\}. \quad (12)$$

Для сильного сцепления (в расчетах $S = 5$) кривые температурной зависимости угла отклонения Φ показывают, что если скачок шага осуществляется механизмом проскальзывания директора на поверхности через потенциальный барьер (при достижении

Φ значения $\pi/4$), то конфигурация директора в слое после скачка не отвечает конфигурации с минимальной свободной энергией для температуры скачка. Поэтому эта конфигурация оказывается сильно напряженной, так как $|\Phi_j^a| > |\Phi_j|$, где Φ_j — угол отклонения в точке скачка в отсутствие гистерезиса, а Φ_j^a — фактически реализующийся угол отклонения директора после скачка.

Для промежуточной силы сцепления (в расчетах $S = 10, 15$) проскальзывание директора через барьер может переводить конфигурацию директора в состояние с минимальной свободной энергией ($|\Phi_j^a| < |\Phi_j|$) в случае достаточно малого числа полувитков холестерической спирали на толщине слоя. Однако для больших N конфигурация директора в слое опять становится метастабильной ($|\Phi_j^a| > |\Phi_j|$).

Анализ гистерезисных явлений в рамках рассмотренного механизма проскальзывания директора на поверхности через барьер для параметров задачи, соответствующих проведенному эксперименту ($S \approx 20, N \approx 30$), приводит к следующим результатам. Разница между числом полувитков на толщине слоя при $\Phi = \Phi_c$ для равновесного значения шага и N , т. е. ΔN_j , должна быть порядка трех, а после скачка при $\Phi = \Phi_j^a$ она должна приближаться к двум. Это означает, что в рассмотренном механизме скачка путем проскальзывания директора на поверхности через барьер конфигурация директора в слое оказывается сильно напряженной и метастабильной не только непосредственно перед скачком, но и после скачка шага.

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение экспериментально наблюдавшегося гистерезиса с результатами представленного выше теоретического рассмотрения позволяет сделать определенные заключения, касающиеся механизма перестройки конфигурации директора в слое в ходе скачков шага, наблюдавшихся в проведенных экспериментах. Как показывают расчеты для больших N или даже для малых N при сильном поверхностном сцеплении, континуальная теория предсказывает существование помимо стабильной конфигурации директора в слое также несколько метастабильных конфигураций, различающихся числом полувитков холестерической спирали N (см., например, на рис. 2а сечение рассчитанных кривых прямой, параллельной оси y , в окрестности $2d/p(T) \approx 6$).

Если бы подобные метастабильные конфигурации присутствовали в слое достаточно долгое время, экспериментальные спектры представляли бы собой суперпозицию более чем двух спектров с различными N . Кроме того, должны были бы наблюдаться структурные изменения конфигурации директора в слое с изменениями N более чем на единицу. Однако выполненные экспериментальные измерения не указывают на реализацию названных возможностей.

Дополнительные заключения о механизме наблюдавшихся скачков можно сделать, сравнивая предшествующие скачку температурные зависимости угла Φ отклонения директора на поверхности образца от направления выстраивания с расчетными кривыми. Выполненная подгонка по параметру S теоретических кривых $\Phi(T)$ для температур, предшествующих скачку шага, к измеренным значениям этой величины (рис. 4) демонстрирует разумное совпадение эксперимента с теорией для $S = 25$ как в ходе охлаждения образца, так и при его нагреве. Если найденное таким образом из эксперимента значение S использовать для расчета гистерезиса, например для $N = 30$, то из (11) получим $2d/p(T_j^h) - 2d/p(T_j^a) = 2.4$, где $p(T_j^h)$ и $p(T_j^a)$ — равновесные значения шага

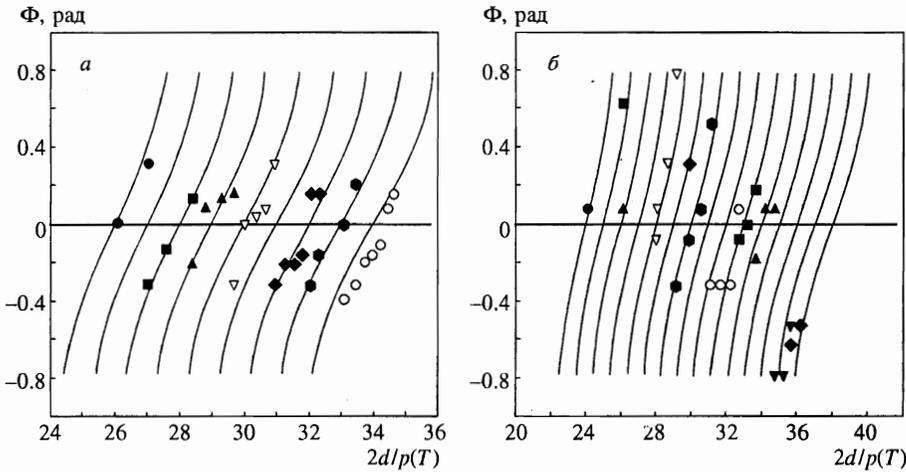


Рис. 4. Измеренные при охлаждении (а) и нагревании (б) образца толщиной 4.8 мкм и рассчитанные для значения параметра $S = 25$ температурные зависимости угла отклонения директора на поверхности слоя от направления выстраивания (различные значения соответствуют разным сериям измерений)

объемного холестерика для температур скачка соответственно при нагревании и охлаждении. Оценка той же величины из измеренных значений температур скачков шага и температурных изменений равновесного шага в объемном холестерике (см. рис. 1б) дает для образца толщиной 4.8 мкм существенно меньшую величину, равную только 0.5. Это означает, что наблюдавшийся гистерезис существенно меньше предсказываемого в рамках континуальной теории для механизма проскальзывания директора на поверхности через потенциальный барьер.

Таким образом, следует прийти к заключению, что в изучавшихся образцах перестройка конфигурации директора в слое при температуре скачка шага идет не путем плавных изменений ориентации директора на поверхности в отсутствие сильных возмущений холестерической спирали в объеме слоя. Это означает, что какие-то флуктуации директора в слое или неустойчивости конфигурации директора препятствуют достижению углом отклонения директора Φ его критического значения Φ_c ($\pi/4$ для потенциала Рапини). Следует ожидать, что названные факторы влияют на явление гистерезиса в скачке шага особенно эффективно, если в слое существует несколько метастабильных конфигураций директора с $|\Phi_j^0| < |\Phi_c|$.

Обсудим кратко некоторые возможные физические механизмы, приводящие к температурному гистерезису в скачке холестерического шага с наблюдавшимися в настоящей работе его параметрами. Сделанный выше вывод согласуется с общими физическими представлениями о механизмах структурных превращений. Из общих соображений следует, что если энергия системы, совершающей структурный переход, не достаточна для преодоления потенциального барьера, разделяющего вовлеченные в переход состояния, то механизмом перехода могут оказаться либо флуктуации, либо какой-то вид неустойчивости.

Начнем с обсуждения влияния флуктуаций на рассмотренный выше механизм скачка шага, т. е. с выяснения того, как флуктуации ориентации директора на поверхности слоя могут изменить представленные выше теоретические результаты. Ясно, что

флуктуации директора могут способствовать преодолению директором потенциально-го барьера, однако они не изменяют общую картину рассмотренной выше перестройки конфигурации директора в слое (исключая, может быть, случай очень слабого поверхностного сцепления). Таким образом, в большинстве случаев флуктуации ориентации директора на поверхности приведут только к некоторому изменению температуры скачка (в сторону уменьшения гистерезиса). Такие флуктуации директора могут быть учтены количественно методом, аналогичным примененному в работах [8, 9] для учета флуктуаций директора в нематических слоях.

Флуктуации директора в объеме слоя могут приводить к результатам, качественно отличным от рассмотренных выше. Такие флуктуации могут инициировать развитие неустойчивости холестерической спирали в слое с очень сильными локальными возмущениями в поле директора (наиболее вероятно с образованием дефектов в поле директора). Подобные неустойчивости в своем развитии могут способствовать тому, что конфигурация директора в слое достигает своей равновесной формы.

Чтобы получить представление о том, какой тип флуктуаций директора в слое может наиболее эффективно приводить к перестройке конфигурации директора в слое в ходе скачка шага, рассмотрим несколько видов бесконечно малых возмущений конфигурации поля директора в слое. Так как известна конфигурация директора конечного устойчивого состояния, достигаемого в результате скачка шага, то вполне естественно рассмотреть такие флуктуации директора, которые наиболее эффективно могут привести к известной конфигурации устойчивого конечного состояния. Из проведенного выше рассмотрения нам известно, что устойчивая конечная конфигурация директора, достигаемая в результате скачка шага, промодулирована с периодом, отличающимся как от равновесного шага $p(T)$ массивного холестерика, так и от периода, определяемого числом полшагов в исходном состоянии, т. е. $2d/N$. Поэтому посмотрим, как изменится свободная энергия метастабильной исходной конфигурации директора в слое при наложении на нее бесконечно слабого возмущения вида $\Delta \cos(qz - \Phi_0)$, где Δ — малая величина, а q — волновой вектор модуляции. Подстановка такого возмущения в выражение для свободной энергии (2) показывает, что изменения свободной энергии в результате такого возмущения в линейном по Δ приближении могут быть как положительными, так и отрицательными в зависимости от соотношения q , Φ_0 и соответствующих параметров, описывающих возмущаемое метастабильное состояние. Естественно, что только отрицательный знак изменения свободной энергии не означает, что метастабильная конфигурация будет разрушена в результате соответствующего возмущения, так как этот вопрос не может быть решен в рамках линейного приближения. Тем не менее отрицательный знак изменения свободной энергии может рассматриваться как указание на то, что соответствующий тип флуктуаций может быть значительно усиленным.

Выполненный анализ показывает, что если промодулированной является некоторая скалярная величина, характеризующая холестерик, например модуль упругости K_{22} , то свободная энергия возмущения не критически зависит от значения волнового вектора модуляции q . Однако если промодулированными оказываются локальные ориентации директора, например путем пространственной модуляции шага, то появляется критическое значение волнового вектора модуляции $q = 4d/N$ (которое соответствует периоду модуляции приблизительно вдвое меньшему, чем холестерический шаг в слое). Для этого значения периода модуляции изменения свободной энергии резко возрастают по сравнению с другими периодами возмущений.

Таким образом, можно предположить, что именно такой тип флуктуаций в объеме

способствует переходу метастабильной конфигурации директора в слое в устойчивое состояние. В этом случае избыточное (или недостающее) число оборотов директора на толщине слоя может быть уничтожено (набрано) в объеме слоя за счет сильных изменений конфигурации поля директора на пространственном масштабе порядка шага холестерика в слое. Если этот механизм скачка шага действительно реализуется в исследованных образцах, то в них должно быть усилено рассеяние света на флуктуациях с указанным волновым вектором при температуре, непосредственно предшествующей скачку холестерического шага в слое.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наблюдавшийся в данной работе гистерезис в температуре скачков холестерического шага и выполненное в связи с этим теоретическое рассмотрение проблемы не отвечают на все вопросы, относящиеся к температурному гистерезису в изменениях шага для тонких планарных холестерических слоев. Однако для исследованных образцов они позволяют исключить из числа возможных механизмов скачка шага механизм проскальзывания директора на поверхности слоя через потенциальный барьер сил сцепления. Выполненный анализ показал, что исследованный в работе механизм скачка шага, связанный с проскальзыванием директора на поверхности через потенциальный барьер, наиболее реален для тонких образцов и слабых сил поверхностного сцепления. Подчеркнем, что в условиях реализации механизма проскальзывания директора через барьер поверхностных сил изучение температурной зависимости шага и его гистерезиса может быть использовано для прямого экспериментального исследования потенциала сил поверхностного сцепления без привлечения каких-либо модельных представлений о виде этого потенциала.

Что касается механизма, ответственного за скачок шага в исследованных образцах, он требует дальнейшего исследования, в частности, изучения предпереходных флуктуаций в образце и выяснения природы наблюдаемой в спектрах пропускания суперпозиции спектров двух конфигураций директора, отличающихся на единицу числом полувитков холестерической спирали на толщине слоя. Например, возникает вопрос, является ли наблюдаемая суперпозиция следствием флуктуаций во времени или следствием пространственной неоднородности конфигурации директора по поверхности слоя. В целом представленные результаты демонстрируют достоинства примененного в работе нового оптического спектроскопического подхода к изучению поверхностного сцепления в холестериках.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 97-02-16505).

Литература

1. H. Zink and V. A. Belyakov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **265**, 445 (1995).
2. Г. Цинк, В. А. Беляков, *Письма в ЖЭТФ* **63**, 37 (1996).
3. H. Zink and V. A. Belyakov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **282**, 17 (1996).

4. V. A. Belyakov and V. E. Dmitrienko, *Sov. Sci. Rev. A Phys.*, ed. by I. M. Khalatnikov, **13**, 1 (1989).
5. В. А. Беляков, *Дифракционная оптика периодических сред сложной структуры*, Наука, Москва (1988), гл. 4; V. A. Belyakov, *Diffraction Optics of Complex-Structured Periodic Media*, Springer Verlag, New York (1992), Ch. 4.
6. R. S. Pindak, C. H. Huang, and J. T. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 43 (1974).
7. H. Zink and W. Van Dael, *Liq. Cryst.* **14**, 603 (1993).
8. L. M. Blinov and V. G. Chigrinov, *Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials*, Springer Verlag, New York (1994), Ch. 3.
9. Б. Я. Зельдович, Н. Табирян, *ЖЭТФ* **81**, 1738 (1981).
10. Т. Я. Марусий, Ю. А. Резников, В. Ю. Решетняк и др., *ЖЭТФ* **91**, 851 (1986).