

Ориентационный температурный переход нематиков на поверхности сегнетоэлектрического кристалла

А. М. Паршин¹⁾, В. А. Гуняков, В. Ф. Шабанов

Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения РАН, 660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 10 июля 2002 г.

Представлен температурный ориентационный переход смеси нематических жидких кристаллов на поверхности скола сегнетоэлектрического кристалла триглицинсульфат. Переход наблюдался по изменению поляризованных компонент оптической плотности красителя, введенного в нематическую матрицу, с ростом температуры. Переориентация молекул в объеме жидкого кристалла, ограниченном твердыми стенками, обусловлена конкуренцией дисперсионных и полярных сил у поверхности и снижением электрического поля подложки вплоть до полного его исчезновения в точке Кюри сегнетоэлектрика.

PACS: 61.30.–v, 64.70.Md, 77.84.Nh

Ориентация молекул жидкого кристалла, ограниченных твердыми стенками, может быть обусловлена конкуренцией двух или более независимых факторов, способствующих гомеотропной или планарной текстуре [1]. При различной температурной зависимости конкурирующих факторов возможен ориентационный переход из одной текстуры в другую. Переход от планарной ориентации к гомеотропной в условиях конкуренции ван-дер-ваальсовых и короткодействующих сил сцепления на поверхности при изменении температуры наблюдался ранее [2]. Конкуренция полярных и дисперсионных ван-дер-ваальсовых сил подложки также способствует ориентационному переходу [3]. В то же время, электрическое поле подложки существенно влияет на ориентацию жидкого кристалла за счет его диэлектрической анизотропии и усиливает полярные эффекты у ограничивающих поверхностей [4]. Конкурирующее влияние диэлектрических, полярных и дисперсионных сил можно эффективно наблюдать на ориентирующих поверхностях сегнетоэлектриков. Поле спонтанной поляризации сегнетоэлектрического монокристалла зависит от температуры и исчезает в точке фазового перехода его в неполярное состояние. Если жидкий кристалл выбран так, что его температура перехода в изотропную жидкость выше точки Кюри сегнетоэлектрика, за ориентацией нематика можно проследить вплоть до полного исчезновения электрического поля подложки. Влияние полярных эффектов и поверхностной поляризации на энергию сцепления нематика с поверхностью сегнетоэлектрика обнаружено недавно [5].

В настоящей работе исследовано поведение смеси нематических жидких кристаллов на поверхности скола сегнетоэлектрического кристалла триглицинсульфат (ТГС). Представлен ориентационный переход в объеме жидкокристаллического слоя за счет температурного изменения конкурирующих сил вблизи поверхности.

В эксперименте использовались полярные и неполярные подложки для ориентации жидких кристаллов. Полярными подложками служили участки сколов ТГС, содержащие “–”-домены. Жидкий кристалл помещался в пространство между двумя соосно ориентированными сколами [6], разделенными проводящими прокладками диаметром 20 мкм. В качестве жидкого кристалла использовалась смесь Б: (2/3) МББА + (1/3) ЭББА с тем, чтобы расширить температурный интервал существования мезофазы [7]. Наблюдением в поляризационный микроскоп установлено, что смесь существует в нематической фазе до 51.5 °С, то есть выше температуры фазового перехода сегнетоэлектрика (49 °С). С целью визуализировать ориентационные эффекты в условиях собственного двулучепреломления подложек в смесь добавлялся антрахиноновый краситель КД-10 [6] в количестве 0.3 вес.%, максимум полосы поглощения которого совпадал с длиной волны гелий-неонового лазера ($\lambda = 632,8$ нм). Поляризационно-микроскопические наблюдения позволили сделать заключение о планарной ориентации нематической смеси вдоль кристаллографической оси с ТГС. На рис.1 представлены спектры поглощения D_{\parallel} , D_{\perp} красителя КД-10 в нематической матрице смеси Б при фиксированной температуре (23 °С). Большая величина дихроического отношения $D_{\parallel}/D_{\perp} = 7$ на длине волны гелий-не-

¹⁾e-mail: parshin@akadem.ru

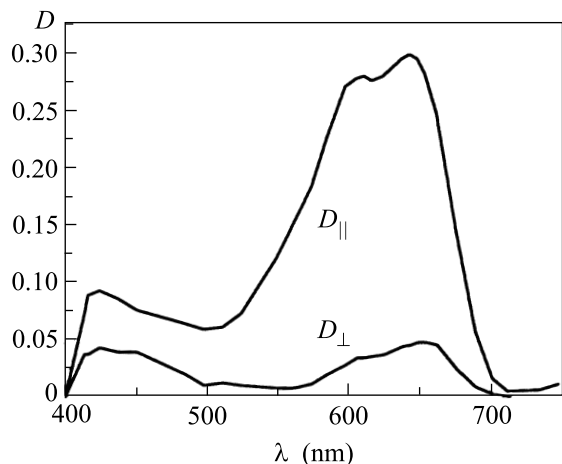


Рис.1. Поляризованные спектры поглощения $D_{||}$, D_{\perp} красителя КД-10 в смеси Б нематиков между сколами ТГС в зазоре 20 мкм при температуре 23 °С

онового лазера дает возможность надежного наблюдения ориентационных эффектов. Небольшой вклад в поляризованные компоненты оптической плотности давали пластинки сколов ТГС. Этот вклад определялся на образцах, не содержащих жидкокристаллическую смесь и краситель, и учитывался в эксперименте. Спектр получен на спектрофотометре СФ-20 с выходом на компьютер. Неполарные подложки представляли собой стеклянные пластинки, обработанные осаждением на них полимерной пленки из поливинилового спирта. Такая обработка, как известно [8], дает неполярный поверхностный слой и обеспечивает однородную ориентацию нематиков. Подложки ориентировались соосно, то есть направления их осей легкого ориентирования совпадали, и разделялись тефлоновыми прокладками толщиной 20 мкм. Смесь Б с красителем КД-10 заливалась в зазор между подложками в изотропной фазе.

Для исследования ориентационной текстуры жидкокристаллической смеси образцы помещались в термостатированную кювету. Температура сканировалась с помощью термостата и регистрировалась посредством медь-константановой термопары. Луч гелий-неонового лазера проходил через образец так, чтобы направление его поляризации совпадало с директором \mathbf{n} нематической смеси и кристаллографическими осями \mathbf{c} пластинок ТГС. Интенсивность $I_{||}$ модулированного сигнала снималась с фотодиода и регистрировалась селективным нановольтметром. Затем образец поворачивался вокруг лазерного луча на 90°, и записывалась зависимость I_{\perp} от температуры. Величина I_0 соответствовала интенсивности лазерного излучения, прошедшего через участок

образца, свободный от жидкокристаллической смеси. Методика эксперимента с использованием лазерного излучения позволяла контролировать состояние образца при сканировании температуры с помощью поляризационного микроскопа с тем, чтобы исключить возможное движение доменных стенок на поверхностях сколов ТГС [9]. Компоненты оптической плотности смеси, соответствующие максимуму полосы поглощения красителя, для направления поляризации света параллельно и перпендикулярно директору рассчитывались из выражений: $\nu_{||} = \lg(I_0/I_{||})$, $\nu_{\perp} = \lg(I_0/I_{\perp})$ [7].

На рис.2 представлены температурные зависимости компонент оптической плотности $\nu_{||}$, ν_{\perp} красите-

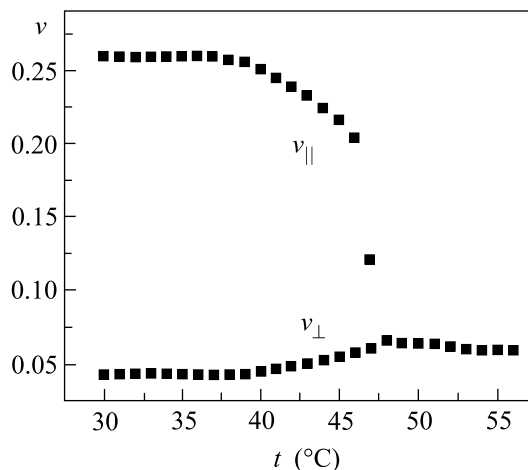


Рис.2. Температурные зависимости компонент оптической плотности $\nu_{||}$, ν_{\perp} красителя КД-10 на длине волны гелий-неонового лазера в смеси Б нематиков между двумя полярными поверхностями сколов ТГС в зазоре 20 мкм

ля на длине волны гелий-неонового лазера нематической смеси Б на полярных поверхностях. Из зависимости видно существенное снижение $\nu_{||}$ в окрестности фазового перехода сегнетоэлектрика и незначительное увеличение ν_{\perp} . Компоненты становятся равными при переходе ТГС в неполярное состояние (49 °С). На рис.3 приведены температурные зависимости $\nu_{||}$, ν_{\perp} для смеси Б на неполярных подложках. Кривые сближаются до точки фазового перехода нематической смеси в изотропную жидкость (51.5 °С). Различный ход поляризованных компонент оптической плотности на полярных и неполярных поверхностях свидетельствует об ориентационном эффекте, сопровождающем снижение параметра порядка жидкого кристалла с ростом температуры. Равенство компонент $\nu_{||}$ и ν_{\perp} на полярных подложках выше точки фазового перехода сегнетоэлектрика в неполярное

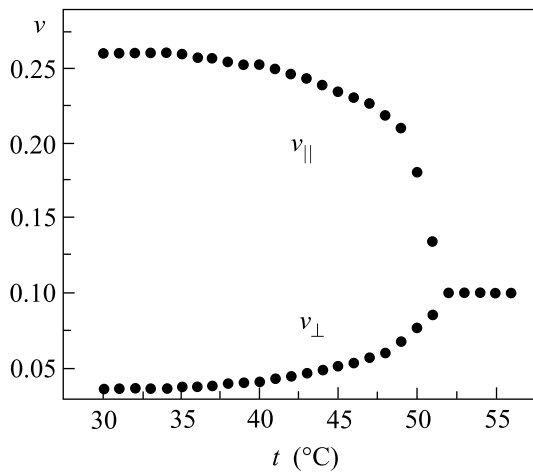


Рис.3. Температурные зависимости компонент оптической плотности $\nu_{||}$, ν_{\perp} красителя КД-10 на длине волны гелий-неонового лазера в смеси Б нематиков между двумя неполярными стеклянными поверхностями в зазоре 20 мкм

состояние, в котором электрическое поле подложки исчезает, но ниже точки фазового перехода нематической смеси в изотропную жидкость, до которой она сохраняет жидкокристаллические свойства, дает основание заключить об ориентационном переходе нематиков из планарной текстур в гомеотропную.

Для анализа экспериментальных зависимостей рассмотрим процессы, происходящие на границе жидкокристаллического слоя. На поверхности скола ТГС электрическое поле спонтанной поляризации сегнетоэлектрика “укладывает” молекулы смеси нематиков, ввиду ее отрицательной диэлектрической анизотропии, в плоскость подложки [9]. Поле может оказаться неоднородным по толщине поляризованного слоя жидкого кристалла λ_D со средней величиной диэлектрической проницаемости ϵ и давать вклад в поверхностную энергию, пропорциональный квадратурной плотности q [9] и плотности σ зарядов, адсорбированных на поверхности [4]. Суммарный вклад электрического поля в поверхностную энергию, зависящий от угла θ отклонения директора жидкого кристалла от нормали к поверхности, составил $f_e = (-\pi \Delta \epsilon \sigma \lambda_D / \epsilon^2 + 4\pi q / \epsilon) \cos^2 \theta = w_e \cos^2 \theta$ [4]. Ван-дер-ваальсовы дисперсионные силы подложки способствуют планарной текстуре, так как они ответственны за различную ориентацию нематиков на ‘+’ и ‘-’-доменах ТГС [9]. Анизотропная часть поверхностной энергии без учета корреляций между молекулярными ориентациями и в предположении равенства параметра порядка в объеме и на поверхности ячейки жидкого кристалла для дисперсионных сил может быть представлена

в виде $f_d = w_d \cos^2 \theta$ [3]. Таким образом, вклады в поверхностную энергию нематиков электрического поля и дисперсионных сил имеют одинаковые угловые зависимости. Кроме того, эти силы вызывают однонаправленные моменты на поверхности. Температурные зависимости вектора спонтанной поляризации сегнетоэлектрика [10] и параметра порядка нематиков на стеклянных поверхностях [11] качественно совпадают и не могут вызвать порога переориентации жидкого кристалла [1]. Эти особенности позволяют не рассматривать конкуренцию данных факторов в нашем эксперименте. В то же время, асимметричное действие границы раздела жидкий кристалл-твердое тело и характер взаимодействия концов молекул с поверхностью скола ТГС [9] могут вызвать полярный момент, способствующий гомеотропной ориентации нематиков. Поверхность индуцирует полярный параметр порядка, который дает вклад в поверхностную энергию $f_p = -w_p \cos \theta$ [3]. Коэффициент w_p учитывает также поверхностную поляризацию, возникающую за счет упорядочения молекулярных диполей и взаимодействующую с электрическим полем подложки [12]. Конкуренция между полярным f_p и дисперсионным f_d факторами приводит к ориентационному температурному переходу в нематиках [13]. Минимизация свободной энергии, проведенная в работе [3], дала: $\cos \theta = 1$, если $w_p > w_d$, и $\cos \theta = w_p / w_d$ при $w_p < w_d$. Так как w_p и w_d имеют разные зависимости от температуры, возможен ориентационный переход из планарной текстур в гомеотропную. Предположим, что в нашем случае $w_p > w_d$. Полярные моменты способствуют гомеотропной ориентации. Однако электрическое поле и поверхностные дисперсионные силы стремятся ориентировать директор нематиков планарно. При снижении электрического поля сегнетоэлектрика с ростом температуры и полном его исчезновении выше точки Кюри конкуренция дисперсионных и полярных сил приводит к гомеотропной текстуре. Следует принять во внимание и другой вклад в поверхностную энергию, обусловленный градиентом скалярного параметра порядка жидкого кристалла у поверхности, который можно представить в виде $f_q = w_q \cos^4 \theta$ [14]. Коэффициенты w_p и w_d имеют различную температурную зависимость, и возможен ориентационный переход нематика. Однако вклад f_q обычно оказывается невелик [4]. Именно это обстоятельство не позволило объяснить с помощью данного механизма существенное различие коэффициентов сцепления МББА на поверхностях сколов ТГС при планарной и гомеотропной ориентациях [5, 15].

Таким образом, наблюдался ориентационный переход нематической смеси Б из планарной текстуры в гомеотропную. Ориентация является следствием конкуренции трех противоборствующих факторов: электрическое поле сегнетоэлектрика стремится “уложить” молекулы жидкого кристалла в плоскость подложки, ван-дер-ваальсовы силы сцепления способствуют планарной ориентации, в то время как полярные эффекты вызывают гомеотропную текстуру. Переход обусловлен различной температурной зависимостью конкурирующих факторов и снижением электрического поля подложки вплоть до его полного исчезновения в точке Кюри сегнетоэлектрика.

1. E. Dubois-Violette, J. Phys. Lett. **36**, L-255 (1975).
2. G. Ryshenkov and M. Kleman, J. Chem. Phys. **64**, 404 (1976).
3. J. D. Parsons, Phys. Rev. Lett. **41**, 877 (1978).
4. G. Barbero and G. Durand, *Liquid Crystals in Complex Geometries*, Eds. G. Ph. Crawford and S. Zumer, Taylor and Francis, 1996.
5. V. A. Gunyakov, A. M. Parshin, and V. F. Shabanov, Sol. St. Commun. **105**, 761 (1998).
6. V. A. Gunyakov, A. M. Parshin, B. P. Khrustalev et al., Sol. St. Commun. Phys. **87**, 751 (1993).
7. Л. М. Блинов, *Электро-и магнитооптика жидких кристаллов*, М.: Наука, 1978.
8. В. Де Же, *Физические свойства жидкокристаллических веществ*, М.: Мир, 1982.
9. Н. А. Тихомирова, Л. И. Донцова, С. А. Пикин и др., Кристаллография **23**, 1239 (1978).
10. S. Hoshino, T. Mitsui, F. Jona et al., Phys. Rev. **107**, 1255 (1957).
11. Л. М. Блинов, В. А. Кизель, В. Г. Румянцев и др., Кристаллография **20**, 1245 (1975).
12. A. G. Petrov and A. Derzhanski, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. **41**, 41 (1977).
13. G. A. Di Lisi and C. Rosenblatt, Liq. Cryst. **7**, 353 (1990).
14. G. Barbero, Z. Gabbasova, and M. A. Osipov, J. Phys. II **1**, 691 (1991).
15. M. Glogarova and G. Durand, J. Phys. **49**, 1575 (1988).