

УДК 539.21

АКУСТИЧЕСКИ ИНИЦИИРОВАННЫЕ ТЕКСТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ
В ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

Гурова И. Н., Капустина О. А.

Изучено влияние ультразвуковых волн на структуру и оптические свойства холестерических жидких кристаллов (ХЖК) в слое с гомеотропными граничными условиями. Показано, что при критических толщинах слоя, сравнимых с шагом спирали ХЖК, релаксация ориентационного возмущения, вызванного УЗ, сопровождается формированием устойчивой неоднородной структуры в виде акустических «пузырьковых» доменов, интенсивно рассеивающих свет. Это открывает возможность сохранения «записанной» в слое акустической информации и последующей ее визуализации при освещении ХЖК.

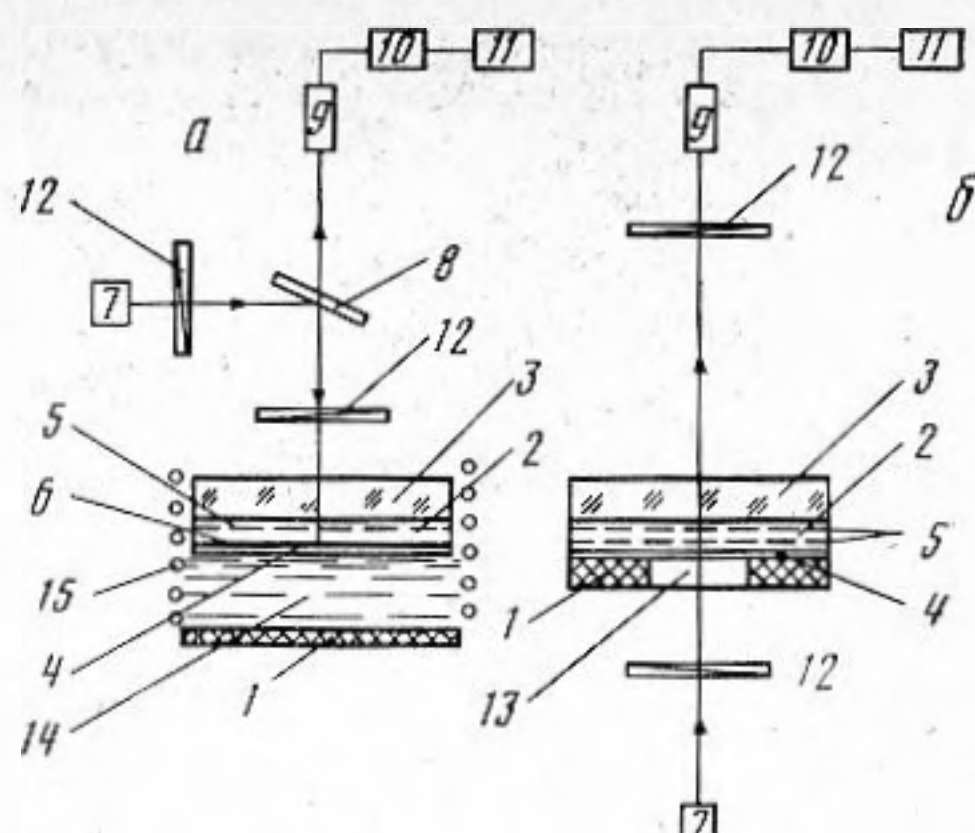
В акусто- и электрооптических устройствах на основе жидких кристаллов (ЖК) часто необходимо сохранять отображаемую или обрабатываемую информацию на более или менее длительное время. Для создания краткой и долговременной памяти соответственно используют релаксацию неравновесных состояний и стабильность некоторых взаимопревращаемых текстур в холестерических и смектических ЖК [1]. В настоящей работе исследована возможность использования холестерического жидкого кристалла (ХЖК) с большим шагом спирали для хранения акустической информации и последующей ее визуализации при освещении слоя ХЖК сторонним источником света. Рассмотрен случай гомеотропных условий на ограничивающих слой ХЖК опорных пластинах.

Исследуемые ХЖК представляют собой растворы холестерилкаприната или холестерилхлорида в нематических кристаллах ЖК-404 и Н-8 соответственно. Соотношение этих компонент выбрано таким образом, что равновесное значение шага спирали изменяется в пределах 3–48 мкм. Толщина слоя в опытах варьировалась в пределах 2–150 мкм. Для создания гомеотропных граничных условий поверхности ограничивающих слой ХЖК опорных пластин обрабатывались лецитином или химически очищались. Акустические условия проведения эксперимента были таковы, что воздействие звука вызывало в ХЖК либо механическую деформацию сжатия (частота 0,55 и 3 МГц), либо механическую деформацию сдвига (частота 0,22 МГц). Схемы экспериментов показаны на рис. 1. Акустический контакт излучателя со слоем ХЖК осуществлялся либо через иммерсионную жидкость (рис. 1, а), либо через тонкий слой связующего материала (рис. 1, б). В схеме, изображенной на рис. 1, а, слой 2 ЖК со стороны жидкости ограничивает пленка из лавсана, натянутая на жесткий каркас. Наблюдения за изменениями макроструктуры слоя ХЖК проводились в поляризованном отраженном и проходящем свете (соответственно схемы рис. 1, а и б).

Известно, что тип макроструктуры, формирующейся в плоском слое ХЖК с гомеотропными граничными условиями, существенным образом зависит от соотношения между его толщиной d и шагом свободной спирали P_0 [2]. При малых толщинах слоя ($d \ll P_0$) возможна полная раскрутка спирали и образование однородной гомеотропной макроструктуры во всем объеме слоя; при этом существует некоторое критическое значение $d_{кр} = (\mathcal{K}_{33}/2\mathcal{K}_{22})P_0$, когда эта гомеотропная ориентация оказывается неустойчивой¹. Если же $d \gg P_0$, раскрутки спирали не происходит и гомеотропное

¹ \mathcal{K}_{22} и \mathcal{K}_{33} – упругие модули кручения и продольного изгиба.

Рис. 1. Схема эксперимента в отраженном (а) и проходящем (б) свете: 1 — акустический излучатель, 2 — слой ХЖК, 3 — верхняя опорная пластина, 4 — нижняя опорная пластина, 5 — токопроводящее покрытие из SnO_2 , 6 — отражающее свет и токопроводящее покрытие из Al; 7 — источник света, 8 — полупрозрачная светоделительная пластина, 9 — микроскоп, 10 — фотоумножитель, 11 — измерительный вольтметр, 12 — поляризаторы, 13 — смотровое окно, 14 — иммерсионная жидкость, 15 — система термостабилизации



расположение молекул имеет место только в тонком слое вблизи опорных пластин.

Серия опытов, выполненных на тонких образцах ($d \ll P_0$) в условиях полной раскрутки спирали, показала, что изменения макроструктуры ХЖК при воздействии различных типов акустических колебаний практически не отличаются от тех, которые свойственны гомеотропному слою нематического жидкого кристалла (НЖК) в адекватных условиях [3]. Существует

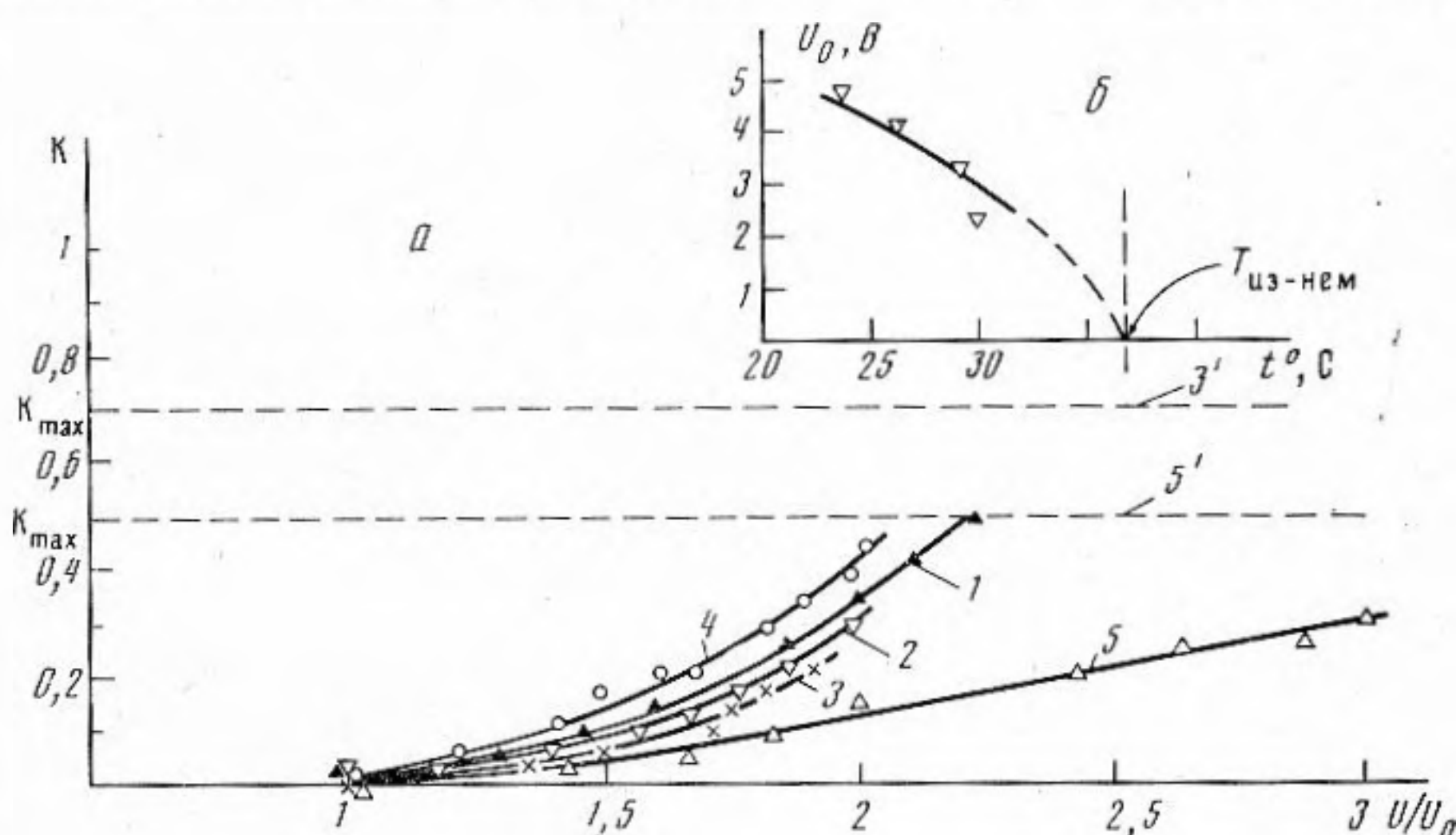


Рис. 2. Динамическое рассеяние света в ХЖК и НЖК: влияние напряжения на акустическом излучателе U на коэффициент ослабления K зеркально отраженного луча света для ХЖК и НЖК в режиме ДРС, U_0 — порог ДРС (а); влияние температуры на порог ДРС (б)

пороговая сила звука, при превышении которой развитие стационарных акустических потоков [4] приводит к полному разрушению дальнего порядка в ориентации молекул и появлению дефектов в виде линий дисклинаций. Оптически это новое неупорядоченное состояние проявляется в интенсивном диффузном рассеянии света. Этот эффект «акустического динамического рассеяния» света (ДРС) [3] приводит к ослаблению зеркально отраженного, т. е. в направлении считывания, пучка света. Графики 1 и 2 на рис. 2, а показывают, как изменяется коэффициент ослабления K при повышении напряжения на акустическом излучателе в опытах, поставленных по схеме рис. 1, а (деформация сжатия; $f=3,2$ МГц) и рис. 1, б (деформация сдвига; $f=0,216$ МГц) соответственно. Толщина слоя 10 мкм, шаг спирали 48 мкм. Здесь коэффициент $K=1-I/I_0$, где I_0 и I — интенсивности светового потока в указанном направлении после прохождения слоя в исходном состоянии и возмущенного слоя. Значения U нормированы к напряжению U_0 , которое соответствует порогу регистрации ДРС. Для срав-

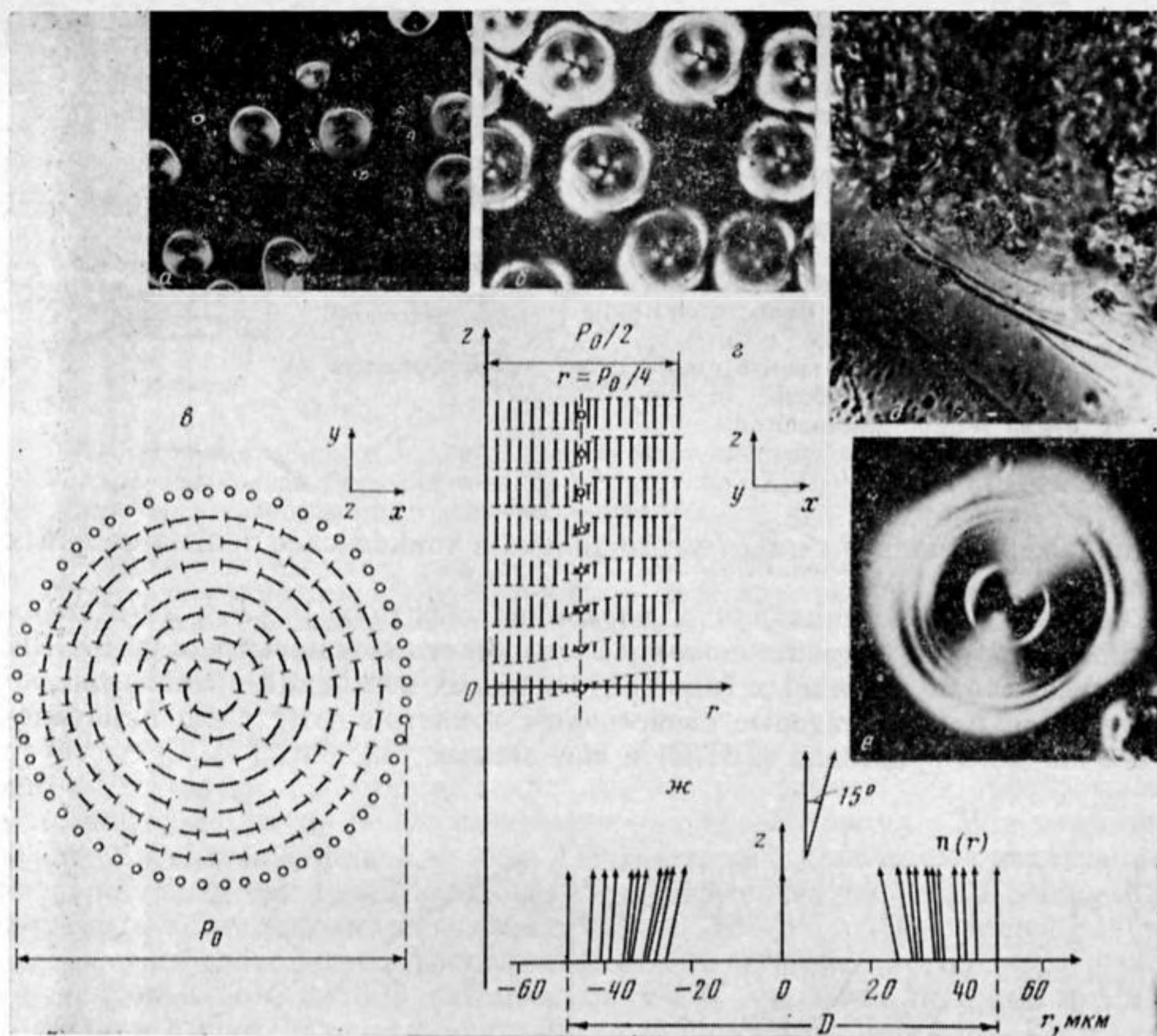


Рис. 3. Акустические пузырьковые домены в ХЖК: система ПД при различных соотношениях шага спирали и толщины слоя: $d/P_0 < 1,5$ (а); $d/P_0 > 1,5$ (б); схема упаковки молекул ЖК в ПД (вид на слой сверху (в), сбоку (г)); движение дисклинаций (д); единственный акустический ПД (е); схема изменения ориентации директора n при переходе через границу ПД; $d=40$ мкм (ж)

нения на этой же фигуре дан график 3, показывающий зависимость $K = f(U/U_0)$ для гомеотропного слоя МББА (НЖК; $P_0 = \infty$) толщиной 10 мкм в условиях эксперимента по схеме рис. 1, а; $f=3,2$ МГц. Существенных различий в ходе этих графиков не обнаружено. Однако раскрученный ХЖК обладает более низкими значениями порога U_0 и имеет несколько большую крутизну нарастания соответствующих кривых. Описанный текстурный переход обратим: при снятии акустического воздействия дисклинации исчезают и в слое восстанавливается исходная гомеотропная ориентация. Для исследуемых образцов время релаксации не превышало единиц секунд.

Такие превращения проявляются в ХЖК с устойчивой однородной гомеотропной макроструктурой. Переход в область критических толщин ($d \sim P_0$), как показали наблюдения, в определенных условиях приводит к новым надпороговым эффектам. В тех образцах, где однородная гомеотропная ориентация сохраняется, оптические эффекты, инициированные воздействием акустических колебаний, в стадии записи информации не отличаются от описанных выше и свойственных чистым НЖК. Это подтверждает график 4 на рис. 2, а, который показывает изменение коэффициента K при силе звука, превышающей порог наблюдения ДРС, в следующих условиях: $d=40$ мкм, $P_0=48$ мкм, $f \approx 0,2$ МГц (деформация сдвига). Существенные различия проявляются в ходе процесса релаксации. На рис. 3, а и б показан вид новой неоднородной текстуры акустических «пузырьковых доменов» (ПД), формирующихся по окончании озвучивания (термин ПД введен по аналогии с определением такого рода доменов, инициированных электрическим, термическим и т. п. воздействием [1, 5, 6]). Система

акустических ПД стабильна во времени, т. е. данный текстурный переход препятствует процессу релаксации ХЖК к исходной макроструктуре и тем самым реализует эффект акустической памяти. Существенно, что для формирования такой стабильной системы акустических ПД необходимо, чтобы на стадии озвучивания сила звука превысила порог наблюдения ДРС. Система дефектов, возникающая в ХЖК при более низких уровнях воздействия, после прекращения озвучивания исчезает и в слое восстанавливается исходная гомеотропная ориентация молекул.

Исследования динамики формирования акустических ПД показали, что увеличение промежутка времени между моментом наблюдения и моментом окончания озвучивания приводит к некоторому росту числа пузырьков, но практически не влияет на их диаметр D . Между диаметром акустических ПД и толщиной слоя существует определенная взаимосвязь, причем изменение частоты воздействия не влияет на вид функции $D=f(d)$.

Данные на рис. 4 демонстрируют влияние шага спирали на диаметр акустических ПД. Обозначения 1–4 соответствуют экспериментальным значениям D/d на частоте 0,22 МГц для образцов со следующими значениями равновесного шага спирали: 3; 4,2; 10,5 и 48 мкм. Обозначения 5 и 6 относятся к образцу с $P_0=48$ мкм и к частотам 0,5 и 3 МГц. Полный интервал изменения d этой серии опытов составлял 10–150 мкм, причем в каждой из серий (где соблюдалось условие $P_0=\text{const}$), наблюдения проводились при неизменных граничных условиях.

Комбинации D/d и d/P_0 здесь использованы для удобства сравнения данных, относящихся к образцам различной толщины. Эти экспериментальные данные хорошо вписываются в рамки теории Акахане и Тако [5], которая объясняет образование и сравнительно высокую стабильность текстуры ПД наличием в образце дефектов (дисклинаций [1]), закрепляющих ПД. График I на рис. 4 показывает теоретическую зависимость $D/d=f(d/P_0)$, рассчитанную в работе [5] при следующих предположениях: молекулы ЖК в пределах ПД упакованы по схеме рис. 3, σ и σ [6]², что означает неоднородное распределение директора \mathbf{n} , близкое к холестерической спирали, на расстояниях порядка P_0 в плоскости слоя; дисклинации локализованы в точках с координатами $z=\pm d/2$, $r=P_0/4$ (в цилиндрической системе координат r, θ, z ; ось z перпендикулярна плоскости слоя); ПД не взаимодействуют между собой, что предполагает невысокую плотность их упаковки. Корреляция этой теории с данными эксперимента вполне удовлетворительная, особенно в области значений $d/P_0 < 1,5$. Более высокие по сравнению с теорией значения D/d , наблюдаемые при $d/P_0 > 1,5$, обусловлены, по-видимому, повышением плотности упаковки акустических ПД, формирующихся в этих условиях, и проявлением в эксперименте факторов, обусловленных их взаимодействием, что теория [5] не учитывает. Макрофотографии на рис. 3, a и b подтверждают отмеченный выше факт повышения плотности упаковки акустических ПД при увеличении отношения d/P_0 .

На рис. 4 график II показывает, как, согласно теории Акахане и Тако, меняется свободная энергия F_{min} стабильного ПД, закрепленного поверхностными дисклинациями, в рассматриваемой области значений d/P_0 . Значение F_{min} здесь нормировано к свободной энергии F_r гомеотропной макроструктуры. Из этих данных следует, что при $d/P_0 < 0,5$ отношение $F_{\text{min}}/F_r >$

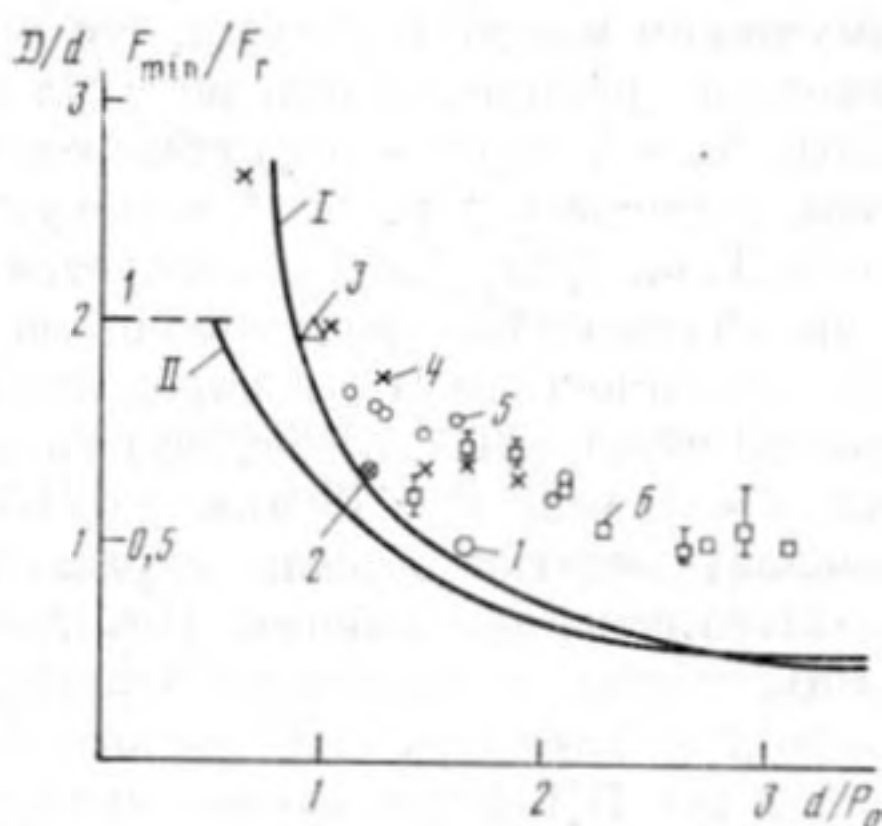


Рис. 4. Влияние шага спирали P_0 на диаметр D акустического ПД и его свободную энергию F_{min}

² На схеме использованы следующие обозначения: кружочки – молекулы перпендикулярны плоскости слоя, штрих – молекулы параллельны плоскости слоя, «гвоздики» – молекулы наклонены.

>1 , т. е. гомеотропная ориентация более стабильна, чем та, которая формирует ПД. Таким образом, теоретическое значение $(d/P_0)_{\min}$, вытекающее из энергетических соотношений, составляет 0,5, что согласуется с данными эксперимента, где $(d/P_0)_{\min} \approx 0,55$.

Представления Акахане и Тако о механизме стабилизации ПД системой дефектов ориентации подтверждают и данные визуальных наблюдений. Во-первых, акустические ПД формируются только на тех участках слоя, где плотность дисклинаций, создаваемых развитыми акустическими потоками, достаточно высока (рис. 3, *б*)³. Во-вторых, плотность упаковки акустических ПД растет по мере того, как с повышением частоты увеличивается неоднородность акустического поля и уменьшается масштаб l ($l \sim \delta_{\text{ак}} \lambda$ [4]) акустических микропотоков, ответственных за ориентационные возмущения макроструктуры, что приводит к росту неоднородности ориентационного распределения молекул в слое ХЖК (здесь λ — длина звуковой волны, $\delta_{\text{ак}}$ — толщина акустического пограничного слоя; $\delta_{\text{ак}} \sim \omega^{-1/2}$). И наконец, в-третьих, упаковка молекул ХЖК в ПД, принятая в модели Акахане и Тако (рис. 3, *в*), согласуется с данными микроскопических наблюдений. Рассмотрим представленную на рис. 3, *е* микрофотографию единичного акустического ПД в параллельном пучке поляризованного света (поляроиды скрещены), относящуюся к следующим экспериментальным условиям: $d=40$ мкм, $P_0=48$ мкм, $f=216$ кГц; деформация сдвига. Граница ПД разделяет участки образца с различной ориентацией молекул и разными показателями преломления. Поворачивание объекта наблюдения на столике микроскопа не вызывает просветления слоя вне ПД, что указывает на однородное гомеотропное расположение молекул в этой части образца. В пределах ПД формируется интерференционная картина в виде системы концентрических светлых и темных колец двойного лучепреломления, центр которых совпадает с осью симметрии ПД. В границах видимости интерференционной картины ширина колец убывает по направлению к их центру; это означает, что разность фаз между интерферирующими лучами, приобретаемая при прохождении слоя в пределах ПД, нарастает по мере удаления от его границы. На рис. 3, *ж* схематично показано, как при переходе через границу ПД изменяется угол φ между директором \mathbf{n} и нормалью к слою от $\varphi=0$ вне ПД (однородная гомеотропная ориентация) до $\varphi=\varphi_m$ в ПД. Эти значения φ_m рассчитаны для порядков m интерференции в пределах видимости картины исходя из известных условий на экстремумы функции светопропускания $I(r)/I_0 = \sin^2 \{ \delta_m(r)/2 \}$ [8]. Эта функция описывает оптические свойства плоскопараллельной пластины одноосного кристалла (срез, перпендикулярный оптической оси). Ее экстремумы соответствуют следующим значениям разности хода $\delta_m(r)$ интерферирующих лучей: $\delta_m(r)/2 = m\lambda_0$ (минимум) и $\delta_m(r)/2 = (m+1/2)\lambda_0$ (максимум); m — любое целое число. Здесь $\delta_m(r)/2 = 1/2 \Delta n k_0 \varphi_m^2(r) d$, $\Delta n = n_e - n_o$ — двулучепреломление ХЖК, k_0 — волновое число света, $I(r)$ и I_0 — интенсивность прошедшего через слой и падающего светового потока. Наблюдения показали, что при изменении состава раствора, сопровождающемся снижением шага спирали, ширина интерференционных колец в ПД также уменьшается. Это согласуется с данными работы [9], где экспериментально показано, что уменьшение шага спирали приводит к понижению величины двулучепреломления ХЖК. По-видимому, именно этот эффект вызывает указанное выше изменение интерференционной картины. Присутствие так называемого «мальтийского креста» [8] на микрофотографиях акустических ПД подтверждает достоверность показанного на рис. 3, *в* и *г* неоднородного распределения \mathbf{n} в ПД. Дело в том, что такое распределение \mathbf{n} создает в ПД для параллельного поляризованного пучка света условия, адекватные тем, которые складываются в слое с однородным распределением директора ($\varphi = \text{const}$) (срез, перпендикулярный оптической оси) для сходящегося пучка поляризованного света. Ветви креста, пересекающиеся в центре ПД и расширяющиеся к его границе, располагаются параллельно направ-

³ Процесс зарождения областей с холестерической структурой на дисклинациях, локализованных вблизи поверхностей опорных пластин, рассмотрен в работе [7].

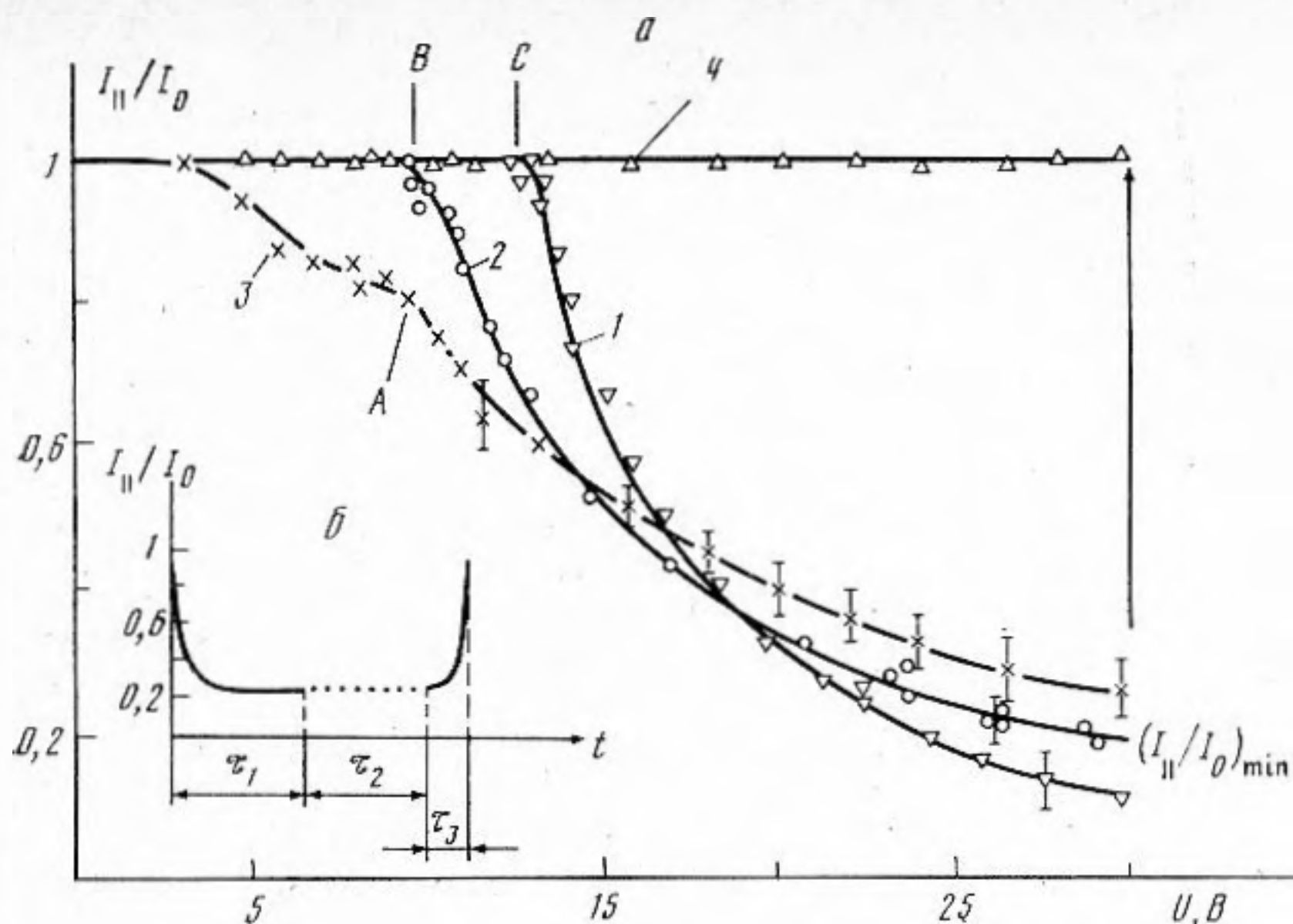


Рис. 5. Изменение светопропускания образцов НЖК и ХЖК в стадии озвучивания и релаксации (поляриды параллельны): влияние шага спирали на светопропускание образцов ХЖК и НЖК (а); диаграмма изменения $I_{||}/I_0$ в стадии записи, хранения и стирания информации (б)

лениям световых колебаний в скрещенных поляроидах, показывая направления оптической оси (параллельно или перпендикулярно диаметру ПД). Из распределения $n(r)$ следует, что эффективный показатель преломления среды в ПД должен расти по направлению от его границы к центру. В этом случае ПД будет вести себя подобно оптической собирающей линзе. На рис. 3, е действительно отчетливо видна фокальная линия в форме кольца (при этих наблюдениях микроскоп фокусируется несколько выше поверхности слоя ХЖК). Этот оптический эффект показывает, что, по-видимому, в центре ПД эффективный показатель преломления несколько снижается, так что ПД адекватен собирающей линзе в форме тора. В свете этих данных акустический ПД — это стабильная структурная неоднородность, которую можно интерпретировать как локальную — холестерическую — область, окруженную нематической средой. Как показывают кривые на рис. 5, а, светопропускание $I_{||}/I_0$ слоя ХЖК для поляризованного света (поляриды параллельны) в стадии релаксации, т. е. при образовании в нем такой неоднородной макроструктуры, зависит как от величины акустического воздействия в стадии озвучивания, что влияет на число формирующихся ПД, так и от шага спирали P_0 , что определяет диаметр ПД (см. рис. 4). Здесь обозначения 1 и 2 соответствуют значениям P_0 , равным 10,5 и 48 мкм; $d=35$ мкм, $f=0,216$ МГц; деформация сдвига. Для сравнения на фиг. 5, а представлен также экспериментальный график зависимости $I_{||}/I_0 = f(U)$ для Н-8 в стадии озвучивания (обозначения 3) и в стадии релаксации, т. е. после снятия акустического воздействия и восстановления гомеотропной ориентации (обозначения 4); стрелка указывает переход к результатам измерений $I_{||}/I_0$ в стадии релаксации НЖК; точка А отмечает начало ДРС в НЖК при озвучивании слоя; точки В и С показывают начало этого эффекта в образцах ХЖК со значениями P_0 , равными 48 и 10,5 мкм соответственно также в стадии озвучивания. Из этих данных следует, что увеличение концентрации холестерической компоненты в растворе, т. е. уменьшение шага спирали, приводит к повышению уровня воздействия, необходимого для образования акустических ПД на стадии релаксации, а также снижению того минимального уровня светопропускания, который достигается благодаря этому эффекту. Отметим, что уровень воздействия, соответствующий началу ДРС для исследованных растворов ХЖК, приблизительно равен или несколько выше, чем у НЖК.

Из этой серии опытов следует, что акустическую информацию можно записать на гомеотропном слое ХЖК путем создания в исходной однородной гомеотропной макроструктуре при ее озвучивании системы дефектов. Варьируя соотношение между шагом спирали и толщиной слоя, удается подобрать такие условия, при которых эти дефекты приобретают определенную конфигурацию и сохраняются в течение длительного времени уже в отсутствие внешнего акустического воздействия. Считывание записанной информации производится оптическим способом. Исследованные растворы ХЖК обладают отрицательной диэлектрической анизотропией, поэтому принудительное восстановление исходной гомеотропной ориентации осуществляется методом, применяемым для стирания ПД, инициируемых постоянным или низкочастотным электрическим полем: к образцу подводится переменное электрическое напряжение V высокой частоты [1].

Последовательность процессов записи, хранения и стирания информации через механизм образования и аннигиляции акустических ПД отражена на рис. 5, б в виде диаграммы изменения во времени интенсивности света, считываемого со слоя в направлении нормали к нему. Здесь τ_1 , τ_2 и τ_3 — времена записи, хранения и стирания информации соответственно. Эта запись проводилась на образце толщиной 35 мкм при $P_0=48$ мкм в режиме акустического ДРС ($f \approx 0,2$ МГц; деформация сдвига) при уровне воздействия, обеспечивающем достаточно быстрое снижение светопропускания $I_{||}/I_0$ слоя до минимального значения $(I_{||}/I_0)_{\min}=0,25$, наблюдавшегося при указанном выше значении P_0 . В цикле хранения информации, когда акустическое воздействие снималось и в образце формировались акустические ПД, это новое состояние образца, рассеивающее свет, сохранялось в течение всего времени наблюдения $\tau_{\text{наб}}=\tau_2 \geq 800$ ч. Принудительное восстановление исходной гомеотропной ориентации в цикле стирания акустической информации (τ_3) проводилось в следующих условиях: $V=60$ В, $f_{\text{эл}} \approx 20$ кГц; при этом $\tau_3 \approx 6$ с.

Серия опытов с образцами, толщина которых превышает шаг спирали, выполнена на частоте 3,2 МГц (деформация сжатия). При таком соотношении d и P_0 гомеотропное расположение молекул достигается только вблизи опорных пластин. Воздействие акустических колебаний приводит к появлению дополнительных дефектов ориентации в виде линий дисклинаций. С повышением силы звука растет как скорость перемещения этих дисклинаций, так и их пространственная плотность. В конце концов, в образце формируется описанная выше поликристаллическая текстура. График 5 на рис. 2, а показывает, как при этом изменяется коэффициент ослабления K зеркально отраженного пучка света: здесь $d=40$ мкм; $P_0=3$ мкм. Максимальное значение коэффициента K , достигаемое в этих условиях (K_{\max}), отмечено пунктиром (график 5')⁴. При увеличении толщины слоя до 80 мкм вид графика 5 не изменяется, но пороговое напряжение U_0 , соответствующее развитию ДРС, спадает $\sim 1/d$ (при $P_0=\text{const}$). Отметим, что при такого рода измерениях необходимо поддерживать температуру образца постоянной, так как $U_0=f(t^0)$. Это подтверждает график, приведенный на рис. 2, б. Он относится к образцу толщиной 40 мкм и $P_0=3$ мкм. Наблюдения показывают, что для этого типа образцов процесс образования дисклинаций при акустическом воздействии обратим. По нашим данным, время жизни поликристаллической текстуры не превышает 1 мин. Из-за неоднородности исходной макроструктуры достигнутые в этих опытах значения коэффициента ослабления K весьма невысоки. В этой связи в образцах с $d \gg P_0$ оптический эффект практического интереса не представляет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пикин С. А. Структурные превращения в жидких кристаллах. М.: Наука, 1981.
2. Беляков В. А., Сошин А. С. Оптика холестерических кристаллов. М.: Наука, 1982.
3. Капустина О. А., Лупанов В. Н. Экспериментальное исследование акустооптического преобразователя на жидком кристалле // Акуст. журн. 1977. Т. 23. № 3. С. 390–396.

⁴ Для сравнения на этом же рисунке дано значение K_{\max} для НЖК (график 3').

4. Физика и техника мощного ультразвука/Колл. монография под ред. Розенберга Л. Д. Т. II. Мощные ультразвуковые поля. Гл. 3. М.: Наука, 1968.
5. *Akahane T., Tako T.* Molecular Alignment of Bubbles Domains in a Large Pitch Cholesteric Liquid Crystals // *Mol. Cryst. and Liquid Cryst.* 1977. V. 38. P. 251-263.
6. *Kowachi M., Koguri O., Kato Y.* Bubble Domains Texture of Liquid Crystals // *Jap. J. Appl. Phys.* 1974. V. 13. № 9. P. 1457-1458.
7. *Kashnow R. A., Bigelow J. E., Cole H. S., Stein C. R.* Transient Observations of Field-induced Nematic-Cholesteric Relaxation // *Appl. Phys. Letters.* 1973. V. 23. № 6. P. 290-292.
8. *Борн М., Вольф Э.* Основы оптики. М.: Наука, 1978.
9. *Акопян Р. С., Алавердян Р. Б., Чилингарян Ю. С.* Оптическая анизотропия холестерического жидкого кристалла с гомеотропной ориентацией на стенках // *Изв. АН Армянской ССР. Физика.* 1986. Т. 21. № 4. С. 228-230.

Акустический институт
им. Н. Н. Андреева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
22.VI.1988.