

БИСТАБИЛЬНОЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ В ДВУХЧАСТОТНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

С. П. Палто, М. И. Барник*

*Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Российской академии наук
119333, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 7 февраля 2006 г.

Обнаружены и исследованы различные моды бистабильного переключения в нематических жидких кристаллах с частотной инверсией знака диэлектрической анизотропии. С помощью двухчастотных пакетов управляющего напряжения реализовано переключение как между состояниями с различным геликоидальным распределением поля директора жидкого кристалла, так и между однородным и геликоидальным состояниями. Отличительной особенностью двухчастотного переключения является то, что однородное планарное распределение поля директора может соответствовать термодинамически равновесному состоянию, а киральность жидкого кристалла не является необходимым условием для переключения в геликоидальное состояние.

PACS: 42.70.Df, 42.70.Qs, 42.79.Kr

1. ВВЕДЕНИЕ

То, что в жидких кристаллах (ЖК) можно наблюдать многообразие оптически различимых и долгоживущих состояний, соответствующих различному пространственному распределению поля директора, стало известным уже на заре исследований их оптических свойств. Об этом явлении можно говорить как о мультистабильности и, в частности, о бистабильности в ЖК. Мультистабильность в ЖК может быть связана как с особенностями объемных вязко-упругих взаимодействий, приводящих к образованию пространственно-неоднородных текстур со стабильными топологическими дефектами различного типа [1], так и с поверхностными явлениями [2–4]. В последнем случае огромную роль играет взаимодействие жидкого кристалла с ориентирующими покрытиями, определяющими ориентацию и сцепление директора ЖК непосредственно на границах слоя. Так, например, увеличение энергии сцепления с ориентирующими поверхностями приводит к соответствующему увеличению количества метастабильных состояний, характеризуемых геликоидальным распределением поля директора [4]. Исследование характера распределения поля директора ЖК

в стабильных и метастабильных состояниях, а также возможности перехода между этими состояниями при внешних воздействиях представляет интерес как для понимания физических процессов в ЖК, так и для новых приложений. Особый интерес представляет поиск таких систем, в которых различные состояния можно переключать электрическим полем, что важно для создания новых типов электрооптических устройств и, в частности, дисплеев типа «электронной бумаги» [3]. Привлекательность подобных устройств заключается в значительном снижении потребляемой энергии, которая расходуется лишь в процессе переключения между различными состояниями и не используется для их поддержания.

В данной работе мы рассматриваем эффекты бистабильного переключения в нематических ЖК, которые характеризуются частотной инверсией знака диэлектрической анизотропии. Этот тип жидких кристаллов называют «двухчастотными» ЖК. Следует отметить, что первые экспериментальные наблюдения множества метастабильных состояний, индуцированных двухчастотным полем, были сделаны в работе [5]. После последовательного приложения низкочастотного и высокочастотного полей авторы [5] наблюдали образование неоднородных текстур с множеством доменов, которые были отнесены к состояниям с различной степенью закру-

*E-mail: palto@online.ru

ки ($\pm\pi/2$, $\pm 3\pi/2$, $\pm 5\pi/2$) директора ЖК на толщине слоя. Кратко комментируя наблюдения, сделанные в [5], авторы теоретической работы [6] отметили возможность реализации бистабильного переключения из состояния с закруткой $+\pi/2$ в состояние $-3\pi/2$. Однако в работе [6] был также отмечен низкий оптический контраст между наблюдавшимися в [5] доменами в различных геликоидальных состояниях. Там же обращалось внимание и на сильную температурную зависимость диэлектрических свойств двухчастотных материалов. Все это в совокупности являлось существенным недостатком для потенциальных приложений и не способствовало возникновению интереса к двухчастотному бистабильному переключению. Здесь следует заметить, что низкий контраст, наблюдавшийся в работе [5], является лишь следствием конкретной оптической схемы с неоптимальной толщиной исследовавшихся слоев ЖК. Несколько позже Берреман и Хеффнер [7] открыли бистабильное переключение в «обычных» (одночастотных) киральных нематиках. Хотя в работе [7] все еще упоминаются результаты работ [5, 6], вскоре о наблюдениях в двухчастотных ЖК «забыли», направив основные усилия на исследования бистабильного переключения Берремана – Хеффнера.

Ниже мы рассматриваем различные режимы (моды) управляемого двухчастотного бистабильного переключения. Эти моды были нами рассчитаны, а затем исследованы экспериментально. Поэтому ниже мы сначала детально обсуждаем результаты численного моделирования. Экспериментальные результаты исследований приводятся и обсуждаются в завершающей части работы. Мы изучаем не только механизм двухчастотного бистабильного переключения, но и особенности релаксации метастабильных геликоидальных состояний.

2. СВОЙСТВА ДВУХЧАСТОТНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ И ОСОБЕННОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Результаты данной работы относятся к нематическим жидким кристаллам. Локальное ориентационное состояние молекул в ЖК описывается единичным вектором (директором) \mathbf{n} . Директор, заданный в некоторой пространственной точке, определяет преимущественное направление ориентации молекулярных осей в окрестности этой точки, а также задает собственную локальную систему координат, в которой тензор диэлектрической проницаемости

имеет простейший диагональный вид. Отдельную группу нематиков составляют киральные нематики (холестерические ЖК или нематики, допированные киральными добавками). Между некиральными нематиками и холестерическими ЖК нет различий в смысле локального упорядочения молекул. Однако хорошо известно, что в киральных нематиках возможно существование выделенного направления, вдоль которого возникает геликоидальное распределение поля директора с пространственным периодом P_0 , называемым «естественным шагом спирали». В отношении данной работы принципиально то, что даже при граничных условиях, задающих однородное планарное распределение директора по толщине слоя, при достаточно сильном сцеплении существует множество метастабильных состояний с геликоидальным распределением поля директора, при этом сам жидкокристаллический материал не обязан быть киральным.

Исследуемые ЖК характеризуются двумя главными значениями тензора диэлектрической проницаемости, которые соответствуют проницаемости вдоль (ε_{\parallel}) и перпендикулярно (ε_{\perp}) направлению директора. В оптическом спектральном диапазоне для ЖК из стержнеобразных молекул наибольшее значение диэлектрической проницаемости, как правило, обеспечивается электронной поляризуемостью вдоль директора. Однако в низкочастотной области спектра, где существен вклад от других релаксационных мод, диэлектрическая проницаемость вдоль директора может быть меньше, чем в перпендикулярных направлениях. В последнем случае ЖК имеет отрицательную диэлектрическую анизотропию. Существует класс жидкокристаллических материалов, для которых в силу особой частотной дисперсии главных значений диэлектрической проницаемости наблюдается инверсия знака диэлектрической анизотропии в области звуковых частот [8]. Такие ЖК называются двухчастотными, а частота f_i , на которой диэлектрическая анизотропия отсутствует, называется частотой инверсии знака диэлектрической анизотропии. Ниже этой частоты диэлектрическая анизотропия положительна ($\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} > 0$, $f < f_i$), а выше — отрицательна. Именно к этому классу ЖК относятся результаты данной работы. На рис. 1 показаны диэлектрические спектры для двух жидкокристаллических материалов, к которым относятся экспериментальные результаты данной работы. Как видно, частота инверсии для данных ЖК лежит в диапазоне от 4 до 6 кГц. Материал TF140C был создан в лаборатории жидких кристаллов Института кристаллографии РАН. Этот ЖК обладает не только

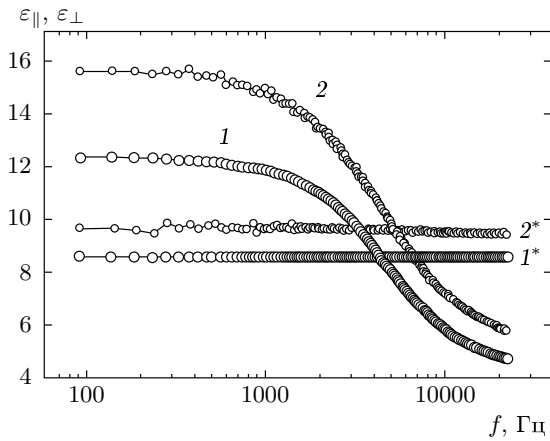


Рис. 1. Частотные зависимости главных значений тензора диэлектрической проницаемости двухчастотных ЖК. Кривые 1 и 1* — $\epsilon_{||}$ и ϵ_{\perp} для ЖК 3333 (Rolic Ltd), 2 и 2* — $\epsilon_{||}$ и ϵ_{\perp} для ЖК TF140C (ИК РАН)

ко высокой диэлектрической анизотропией в области низких частот, но и высокой оптической анизотропией ($\Delta n = 0.22$, $T = 20^\circ\text{C}$). При такой анизотропии максимальный оптический контраст для оптической системы, состоящей из двух поляризаторов и слоя ЖК между ними, реализуется при достаточно малых толщинах слоев $d \sim 3$ мкм. Малые толщины благоприятно сказываются на быстродействии, однако в этом случае заметно уменьшается время жизни метастабильных состояний. Жидкий кристалл 3333 был предоставлен швейцарской компанией Rolic Ltd. Оптическая анизотропия данного материала более чем в два раза меньше в сравнении с TF140C, и это позволяло реализовать оптимальные оптические свойства при более высоких значениях толщин слоев ЖК, приблизительно равных 7–9 мкм.

Нами исследованы тонкие жидкокристаллические слои (пленки) двухчастотных ЖК, в разной степени допированные киральными добавками. Для экспериментальных исследований были приготовлены специальные образцы в виде клина Кано. В этом клине между двумя стеклянными подложками обеспечивалось плавное изменение толщины зазора от 2 мкм до 10 мкм на длине примерно 10 см. Воздушный зазор впоследствии заполнялся жидким кристаллом. В клине Кано мы использовали оптические стекла толщиной 10 мм, шириной 15 мм и длиной 100 мм с системой прозрачных внутренних электродов из SnO_2 , сформированных перпендикулярно длинным граням стекол с помощью химиче-

ского травления в виде полосок шириной примерно 4 мм. Благодаря жесткости и качественной поверхности стекол обеспечивалось плавное изменение толщины слоя ЖК. В качестве «ориентантов» (тонких пленок, задающих ориентацию директора на границах контакта слоя ЖК с подложками) жидких кристаллов использовались натертые полиимидные пленки. Эти пленки формировались в результате следующей последовательности операций. Сначала на сформированную на подложках систему электродов с помощью центрифуги наносили тонкие пленки (~ 0.05 мкм) из разбавленного раствора ($\sim 1\%$) полипирометиламидокислоты в диметилформамиде. Затем эти пленки отжигались в течение одного часа при температуре 180°C . В процессе отжига происходила имидизация пленок. Наконец, полиимидные пленки механически натерлись в фиксированном направлении. Тем самым на поверхностях создавалось выделенное направление — «легкая ось», вдоль которой обеспечивалась ориентация ЖК с сильной энергией сцепления (типично более 0.2 мДж/м²). Угол наклона легкой оси по отношению к плоскости подложек, называемый также углом преднаклона директора, составлял примерно 4° . Сильное сцепление молекул ЖК с ориентирующими поверхностями приводит к тому, что шаг спирали в клиновидном слое не может меняться плавно. Это обеспечивает образование зон Гранжана, в которых количество полувитков холестерической спирали с осью вдоль нормали к подложкам фиксировано в определенных интервалах изменения толщины слоя, определяемых соответствующими отношениями d/P_0 в диапазонах $0-1/4$, $1/4-3/4$, $3/4-5/4$ и т. д. В соседних зонах количество полувитков холестерической спирали отличается на единицу, и эти зоны разделяются линиями дисклинаций. Конструкция образцов позволяла наблюдать и исследовать электрооптику одновременно в нескольких зонах Гранжана. Мы изменяли число наблюдаемых зон в клине Кано степенью допирования ЖК киральной добавкой. В случаях, когда легкие оси на обеих поверхностях, определяемые направлениями натирания ориентантов, лежат в одной плоскости, три первые зоны соответствуют закрутке директора на 0° (раскрученное 0-состояние), 180° (π -состояние) и 360° (2π -состояние). При этом в каждой из зон мы имели множество локальных электрически независимых ячеек разной толщины. Локальная толщина каждой из ячеек измерялась емкостным методом до заполнения клина жидким кристаллом. Нами также исследованы образцы с взаимно перпендикулярной ориентацией легких осей на противоположных под-

ложках. В этом случае в первой зоне распределение поля директора соответствует закрутке директора на 90° .

Идея поиска и изучения предсказываемых мод бистабильного переключения заключалась в том, чтобы пронаблюдать электрооптическое переключение жидкокристаллического слоя в первой зоне Гранжана. Например, одна из мод представляет собой переключение из раскрученного однородного основного состояния в геликоидальное метастабильное 2π -состояние и обратно. При определенной ориентации осей поляроидов однородное и 2π -состояния очень легко различаются оптически благодаря одновременно наблюдаемой структуре зон, различающихся цветом и отделенных линиями дисклинаций. Так, если ось одного из скрещенных поляроидов направлена вдоль натирания ориентирующих слоев, то однородное состояние соответствует оптически темному состоянию независимо от толщины жидкокристаллического слоя. После переключения в закрученное состояние оптические свойства первой зоны изменяются. Зона становится прозрачной, а ее окраска (цвет) зависит от локальной толщины слоя ЖК. Для детального исследования толщинной зависимости изготавливались специальные образцы, где первая зона Гранжана «растягивалась» практически на всю длину клина Кано.

Исследования электрооптики ЖК проводились на установке, которая включает поляризационный микроскоп, оборудованный фотоприемником и видеокамерой, цифровой осциллограф Tektonix, а также авторскую (С. П. П.) систему виртуальных приборов PhysLab 5.0, которая в данной работе используется для формирования управляющих двухчастотных импульсов напряжения в виде пакетов произвольной формы, заполненных синусоидальными колебаниями с частотой 1 кГц и 20 кГц.

3. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Для моделирования использовался программный пакет NLCL, созданный одним из авторов (С. П. П.) для расчета динамики директора ЖК в электрическом поле и оптики слоистых анизотропных систем. Подходы, реализованные в данном программном пакете, частично описаны в работах [9, 10].

Для расчета двухчастотного бистабильного переключения принципиальным является учет гидродинамики. Пусть лабораторная система координат xuz выбрана так, что плоскость xu совпадает с од-

ной из поверхностей жидкокристаллического слоя, а ось z направлена ко второй поверхности слоя. Распределение поля директора ЖК считается однородным в направлениях x и y . Континуальная теории упругости Франка–Озеена [11, 12] и гидродинамическая теория Эриксона–Лесли [13] приводят к следующей системе динамических уравнений для директора $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ в слое жидкого кристалла, вдоль нормали к которому (ось z лабораторной системы координат) приложено электрическое поле:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[\alpha_2 n_z \frac{\partial n_x}{\partial t} + \alpha_3 n_x \frac{\partial n_z}{\partial t} + \frac{1}{2} \alpha_3 n_x n_y V_y' + \frac{1}{2} \times \right. \\ \left. \times (2\alpha_1 n_x^2 n_z^2 - \alpha_2 n_z^2 + \alpha_3 n_x^2 + \alpha_4 + \right. \\ \left. + \alpha_5 n_z^2 + \alpha_6 n_x^2) V_x' \right] = 0, \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[\alpha_2 n_z \frac{\partial n_y}{\partial t} + \alpha_3 n_y \frac{\partial n_z}{\partial t} + \frac{1}{2} \alpha_3 n_x n_y V_x' + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} (2\alpha_1 n_y^2 n_z^2 - \alpha_2 n_z^2 + \alpha_3 n_y^2 + \alpha_4 + \right. \\ \left. + \alpha_5 n_z^2 + \alpha_6 n_y^2) V_y' \right] = 0, \quad (1.2)$$

$$\lambda n_x - \frac{\partial F}{\partial n_x} + \frac{d}{dz} \frac{\partial F}{\partial n_x'} - \gamma \frac{\partial n_x}{\partial t} - \alpha_2 n_z V_x' = 0, \quad (1.3)$$

$$\lambda n_y - \frac{\partial F}{\partial n_y} + \frac{d}{dz} \frac{\partial F}{\partial n_y'} - \gamma \frac{\partial n_y}{\partial t} - \alpha_2 n_z V_y' = 0, \quad (1.4)$$

$$\lambda n_z - \frac{\partial F}{\partial n_z} + \frac{d}{dz} \frac{\partial F}{\partial n_z'} - \gamma \frac{\partial n_z}{\partial t} - \\ - \alpha_3 n_x V_x' - \alpha_3 n_y V_y' = 0. \quad (1.5)$$

Здесь $\mathbf{V} = (V_x, V_y, V_z)$ определяет вектор скорости гидродинамического потока, α_1 – α_6 — гидродинамические коэффициенты Лесли, $\gamma = \alpha_3 - \alpha_2$ — вращательная вязкость, $\alpha_6 = \alpha_5 - \gamma$, λ — множитель Лагранжа, возникающий в силу единичности вектора \mathbf{n} , F — плотность свободной энергии в слое ЖК, которая выражается как

$$F = \frac{1}{2} \{ K_{11} n_z'^2 + K_{22} (n_y n_x' - n_x n_y' + q_0)^2 + \\ + K_{33} [n_z^2 (n_y'^2 + n_x'^2) + (n_x n_x' + n_y n_y')^2] \} + \\ + \frac{1}{2} \frac{D_z^2}{\varepsilon_\perp \left(1 + \frac{\varepsilon_\parallel - \varepsilon_\perp}{\varepsilon_\perp} n_z^2 \right)}, \quad (2)$$

где K_{ii} — модули упругости; D_z — z -компонента вектора электрической индукции. В случае двухчастотных ЖК, как уже отмечалось выше, принципиальные значения тензора диэлектрической проницаемости являются частотно-зависимыми, так что

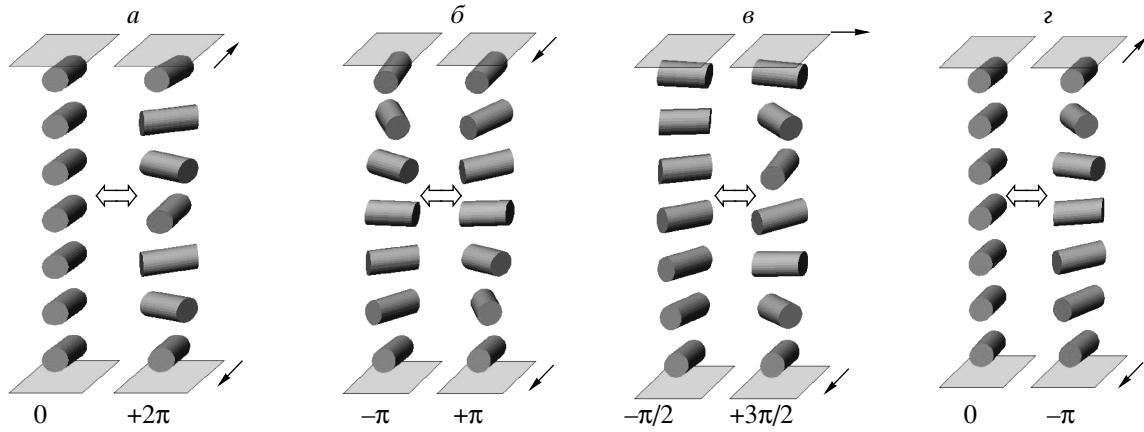


Рис. 2. Различные моды бистабильного переключения: $0 \leftrightarrow +2\pi$ (а), $-\pi \leftrightarrow +\pi$ (б), $-\pi/2 \leftrightarrow +3\pi/2$ (в), $0 \leftrightarrow -\pi$ (г). Стрелками у границ слоя ЖК показаны направления натирания полиимидных слоев для реализации необходимых граничных условий

$\varepsilon_{\parallel}(f) > \varepsilon_{\perp}(f)$ при $f < f_i$ и $\varepsilon_{\parallel}(f) < \varepsilon_{\perp}(f)$ при $f > f_i$. Частотная зависимость диэлектрической анизотропии учитывается в программном пакете NLCL. В этом случае также применяется фурье-анализ формы управляющего напряжения, прикладываемого к слою ЖК. Величина q_0 характеризует киральность жидкокристаллического материала и определяет значение естественного шага спирали $P_0 = 2\pi/q_0$. Отметим, что естественный шаг спирали реализуется лишь в объемных образцах, когда можно пренебречь энергией сцепления ЖК с граничными поверхностями. Принципиально то, что в случае двухчастотных материалов бистабильное переключение между различными геликоидальными состояниями директора возможно даже при нулевом значении q_0 . Здесь также приняты следующие обозначения для производных от компонент директора и скорости потока \mathbf{V} :

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_x}{\partial z} &\equiv n'_x, & \frac{\partial n_y}{\partial z} &\equiv n'_y, & \frac{\partial n_z}{\partial z} &\equiv n'_z, \\ \frac{\partial V_x}{\partial z} &\equiv V'_x, & \frac{\partial V_y}{\partial z} &\equiv V'_y. \end{aligned} \quad (3)$$

В выражении (2) вклад в плотность свободной энергии от электрического поля записан в терминах z -компоненты электрической индукции, которая в условиях одномерно-неоднородного распределения директора и отсутствия свободных зарядов в объеме ЖК не зависит от z . Инерционные вклады пренебрежимо малы, поэтому в уравнениях они не учтены. При решении системы (1) учитываются граничные условия, определяемые энергией сцепления и углом преднаклона директора ЖК на ориентирую-

щих поверхностях. Мы решаем граничную задачу аналогично тому, как это рассмотрено в работе [10], используя экспериментально наблюдаемые величины углов преднаклона директора, равные 4° , на обеих границах ЖК-слоя и величину энергии сцепления $W = 0.2$ мДж/м². Значение энергии сцепления сказывается на величине энергетического барьера между состояниями, что влияет на устойчивость метастабильных состояний. Для двухчастотного переключения между топологически неэквивалентными состояниями (например, между однородным и π -состояниями) конечность сцепления на одной из границ является принципиальным фактором, определяющим само существование переключения.

Оптическая задача для неоднородных анизотропных сред решалась с помощью метода комплексных матриц 4×4 . Для этого в пакете NLCL используется алгоритм, подробно описанный в работе [9]. Следует отметить, что метод комплексных матриц 4×4 , в отличие от широко известного метода матриц Джонса, основан на точной матричной формулировке [14] уравнений Максвелла для одномерно неоднородных анизотропных сред и поэтому является наиболее мощным «инструментом» для решения сложных оптических задач.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Примеры различных мод бистабильного переключения показаны на рис. 2. Для реализации определенной моды требуется не только двухчастотное управление, но и создание соответствующих гранич-

ных условий, которые в эксперименте могут быть заданы направлением натирания полиимидных слоев (на рис. 2 эти направления показаны стрелками у поверхностей). Например, мода $0 \leftrightarrow +2\pi$ реализуется при граничных условиях, когда направление легкой оси в фиксированной системе координат одинаково на обеих поверхностях слоя ЖК и имеет небольшой угол преднаклона. Последняя ситуация экспериментально реализуется при условии, если в собранной ячейке направления натирания двух ориентирующих полиимидных слоев противоположны. Важен также знак киральности и количество киральной добавки. Так, во всех рассматриваемых модах количество киральной добавки таково, что $|d/P_0| \leq 0.25$, что соответствует первой зоне Гранжана в клине Кано. Знак киральности ЖК, соответствующий знаку q_0 , определяет направление закрутки спирали в одном из состояний. Так, при правовращающей киральной добавке ($q_0 > 0$) и упомянутых выше граничных условиях реализуется мода $0 \leftrightarrow +2\pi$. В противном случае, если добавка левовращающая, соответствующая мода будет $0 \leftrightarrow -2\pi$ (геликоидальное 2π -состояние характеризуется левосторонней спиралью). Мода $-\pi \leftrightarrow +\pi$, показанная на рис. 2б, может быть реализована при условии, если соответствующие направления легких осей на ориентирующих поверхностях противоположны. Это возможно, когда направления натирания полиимидных слоев в собранной ячейке совпадают. Если требуется мода переключения $-\pi/2 \leftrightarrow +3\pi/2$, то легкие оси на поверхностях должны быть взаимно повернуты на угол $-\pi/2$ (соответственно направления натирания должны составлять угол $+\pi/2$, рис. 2в), а знак киральности должен соответствовать правой спирали ($q_0 > 0$).

Для мод, показанных на рис. 2а–в, переключение реализуется между топологически эквивалентными состояниями, и поэтому оно возможно даже при бесконечно сильной энергии сцепления. В случае слабой энергии сцепления важным фактором является ее одинаковость на обеих границах. Если имеет место заметная асимметричность энергии сцепления, то возможно двухчастотное переключение между топологически неэквивалентными состояниями, например $0 \leftrightarrow -\pi$, как это показано на рис. 2г. Особенностью такого переключения является то, что при соответствующем количестве добавки, когда $|d/P_0| = 0.25$, оба состояния имеют одинаковую свободную энергию, и, следовательно, каждое из состояний характеризуется бесконечным временем жизни. Отметим, что переключение $0 \leftrightarrow -\pi$ возможно и в одночастотных жидких кристаллах [3],

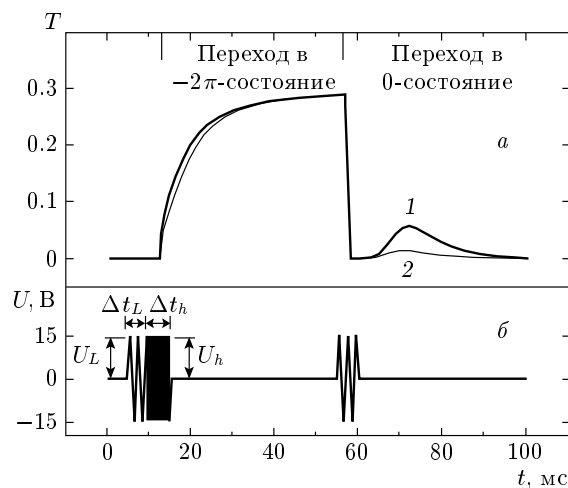


Рис. 3. Рассчитанный электрооптический отклик (а) на длине волны 550 нм при бистабильном переключении между однородным (0-состояние) и геликоидальным 2π -состояниями при использовании двухчастотного напряжения (б). $d/P_0 = 0.24$ (1), $d/P_0 = 0.1$ (2). Ячейка ЖК находится между скрещенными поляроидами и ориентирована так, что ось одного из поляроидов и легкие оси ориентации ЖК на граничных поверхностях параллельны плоскости xz . При моделировании свет распространялся вдоль оси z и использовались следующие параметры ЖК: $d = 5$ мкм, $n_{\perp} = 1.5$, $n_{\parallel} = 1.65$, $\gamma = 0.1$ Па · с, $\alpha_4 = \alpha_5 = 0.07$ Па · с, $K_{11} = 10$ пН, $K_{22} = 5$ пН, $K_{33} = 15$ пН, диэлектрическая анизотропия на низкой частоте $f = 0.5$ кГц и высокой частоте $f = 5$ кГц равна соответственно 5 и -5

однако, как показывает наше моделирование, по сравнению с двухчастотной модой в этом случае накладываются более жесткие ограничения как на граничные условия сцепления, так и на форму управляющего напряжения.

Двухчастотное бистабильное переключение возможно и при отсутствии киральности ЖК ($q_0 = 0$). Однако в этом случае для отдельных мод следует исключить вырождение геликоидальных состояний с разным знаком спирали. Последнее можно сделать с помощью небольшого азимутального углового смещения ($\sim 1^\circ$) легкой оси на одной из ориентирующих поверхностей.

На примере результатов численного моделирования рассмотрим более подробно условия возникновения и механизм переключения в режиме $0 \leftrightarrow -2\pi$, когда легкие оси, определяющие ориентацию ЖК на границах слоя, лежат в плоскости xz лабораторной системы координат. В данном случае выбор левостороннего (-2π) геликоида в качестве одного из пе-

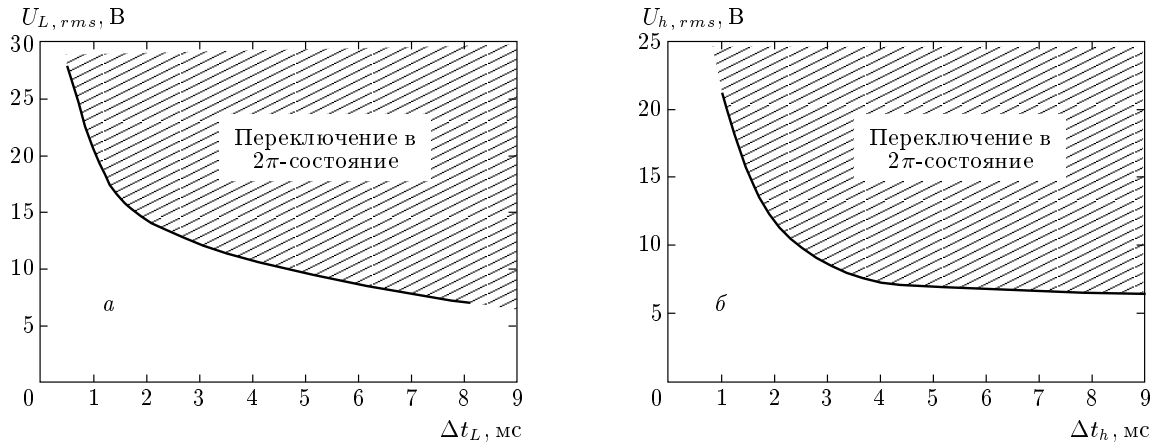


Рис. 4. Зависимости пороговых значений напряжения (эффективное значение, rms) от длительности низкочастотного (а) и высокочастотного (б) пакетов, приводящих к переключению в 2π -состояние. Кривые рассчитаны для $d/P_0 = 0.1$, другие параметры ЖК указаны в подписи к рис. 3. а — $U_{h,rms} = 10.6$ В, $\Delta t_h = 2$ мс; б — $U_{L,rms} = 10.6$ В, $\Delta t_L = 5$ мс

реключаемых состояний не является принципиальным, а связан лишь с тем, что в экспериментах мы использовали левовращающие киральные добавки. На рис. 3а показан рассчитанный электрооптический отклик (коэффициент пропускания T оптической системы, состоящей из скрещенных поляризаторов и жидкокристаллического слоя между ними) на короткие двухчастотные пакеты управляющего напряжения (рис. 3б). Исходное состояние оптической системы является темным, так как оптическая ось жидкокристаллического слоя в однородном 0-состоянии лежит в той же плоскости xz , что и ось пропускания поляризатора. В этом случае жидкокристаллический слой не меняет состояния поляризации света и свет блокируется вторым скрещенным поляризатором (анализатором). Пакет низкочастотного напряжения с амплитудным значением U_L длительностью Δt_L и следующий за ним пакет высокочастотного напряжения с соответствующими характеристиками U_h и Δt_h переключают жидкокристаллический слой из однородного состояния в геликоидальное 2π -состояние. В условиях оптической анизотропии $\Delta n = 0.15$ при толщине слоя ЖК $d = 5$ мкм 2π -геликоидальное распределение поля директора приводит к изменению состояния поляризации света на выходе из слоя ЖК так, что он практически не блокируется вторым поляризатором (анализатором). Таким образом, 2π -состояние соответствует высокому коэффициенту пропускания. Переход обратно, из геликоидального в основное 0-состояние, возникает после приложения одиночного низкочастотного пакета напряжения. Таким образом, результаты

моделирования показывают наличие бистабильного оптического переключения. Характерной особенностью обратного переключения в 0-состояние является появление всплеска пропускания («баунса») после низкочастотного пакета. Наличие баунса может заметно ухудшить контрастные характеристики электрооптических устройств. Из моделирования, однако, следует, что амплитуда баунса сильно зависит от количества киральной добавки. При ее малых количествах, когда $d/P_0 \ll 0.2$, баунс практически исчезает (кривая 2 на рис. 3). С практической точки зрения это — важное свойство, выгодно отличающее двухчастотное бистабильное переключение от других известных режимов бистабильности, где требуется значительное количество киральной добавки, что неизбежно приводит к возникновению баунса в электрооптическом отклике.

На рис. 4 показаны зависимости пороговых величин эффективного напряжения U_L и U_h от длительности управляющих пакетов, при которых возникает переключение. Область значений выше кривой соответствует надежному бистабильному переключению. При параметрах в области ниже соответствующей кривой переключение невозможно. Расчеты выполнены для виртуального жидкого кристалла с достаточно низким значением вращательной вязкости $\gamma = 0.1$ Па·с и соответствующими значениями диэлектрической анизотропии $\Delta\epsilon_l = +5$ и $\Delta\epsilon_h = -5$ на низкой ($f = 1$ кГц) и высокой ($f = 20$ кГц) частотах. Моделирование также показывает, что при фиксированных среднем значении напряженности электрического поля и отношениях коэффициентов Лесли

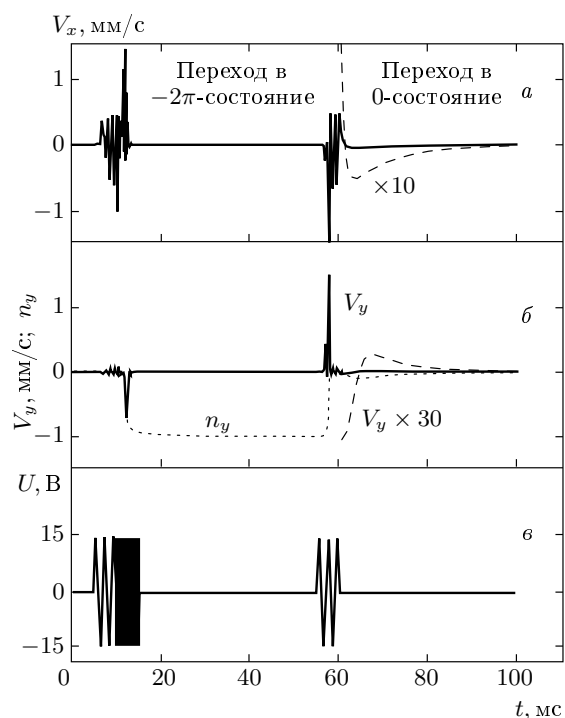


Рис. 5. Временные зависимости x - (*a*) и y -компонент (*б*) скорости гидродинамического потока при двухчастотном бистабильном переключении из однородного в 2π -состояние и обратно. Штриховая кривая (*a*) — V_x -компонента для $t > 60$ мс, увеличенная в 10 раз. Пунктирная кривая (*б*) — n_y , а штриховая — V_y -компонента для $t > 60$ мс, увеличенная в 30 раз. Параметры ЖК указаны в подписи к рис. 3

$\alpha_2/\alpha_{3,4}$ изменение вязко-упругих свойств и толщины слоя ЖК приводит к отличным от показанных на графиках рис. 4 пороговым значениям длительности пакетов, которые, однако, можно оценить из данных на рис. 4, принимая во внимание их примерно пропорциональную зависимость от величины $\gamma d^2/K$, где K — среднее значение коэффициентов упругости ЖК.

Механизм бистабильного переключения невозможно понять без учета взаимодействия директора с обратными гидродинамическими потоками. В случае двухчастотного управления это взаимодействие оказывается особенно сильным и приводит к возникновению крутящих моментов сил. На рис. 5 показаны расчетные зависимости x - и y -компонент скорости потока в условиях двухчастотного управления, приводящего к бистабильному переключению $0 \leftrightarrow -2\pi$. Скорости рассчитаны на расстоянии $z = d/4$ от нижней ориентирующей поверхно-

сти ($z = 0$). Как видно, в момент приложения низкочастотного пакета к слою ЖК в 0-состоянии (интервал от 5 мс до 10 мс) возникает осциллирующий гидродинамический поток, который почти параллелен оси x ($V_y \ll V_x$), т.е. вектор потока практически находится в плоскости начальной ориентации директора ЖК. На данном промежутке времени поле директора деформируется в сторону гомеотропного состояния так, что директор остается в плоскости xz (y -компонента директора близка к нулю, см. пунктирную кривую на рис. 5*б*). Последующее приложение высокочастотного пакета на интервале от $t = 10$ мс до $t = 15$ мс резко меняет гидродинамику. Как видно, на этом интервале возникает резкий положительный всплеск x -компоненты скорости потока и одновременно значительный отрицательный всплеск y -компоненты скорости. Таким образом, результирующее направление вектора скорости потока $\mathbf{V} = (V_x, V_y, 0)$ соответствует левовращающему моменту сил у нижней поверхности. В результате это приводит к левосторонней закрутке директора ($n_y \approx -1$). Соответствующий левосторонней закрутке момент сил возникает и у верхней поверхности. С учетом того, что в центре ячейки ($z = d/2$) директор в момент приложения высокочастотного пакета все еще находится почти в гомеотропном состоянии, создаются условия для перехода директора в левозакрученное 2π -состояние. Обратное переключение на интервале $t > 60$ мс (после низкочастотного пакета, переведшего директор в близкое к гомеотропному состоянию) не приводит к возникновению столь большого значения y -компоненты скорости. Значение V_y , а следовательно, и соответствующий момент сил оказываются в десятки раз меньше (см. увеличенную штриховую кривую на рис. 5*б*) по сравнению с предыдущим случаем высокочастотного управления. В результате директор релаксирует в основное однородное состояние.

5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 6 показаны экспериментальные результаты по бистабильному переключению в трех различных модах, предсказанных моделированием (см. рис. 2). Форма соответствующего управляющего напряжения, обеспечивающего переключение, показана на рис. 6*з*. В случае моды $0 \leftrightarrow 2\pi$ (рис. 6*а*) в основном 0-состоянии оптическая ось жидкокристаллического слоя и ось одного из скрещенных поляроидов лежат в одной плоскости. Таким образом, система

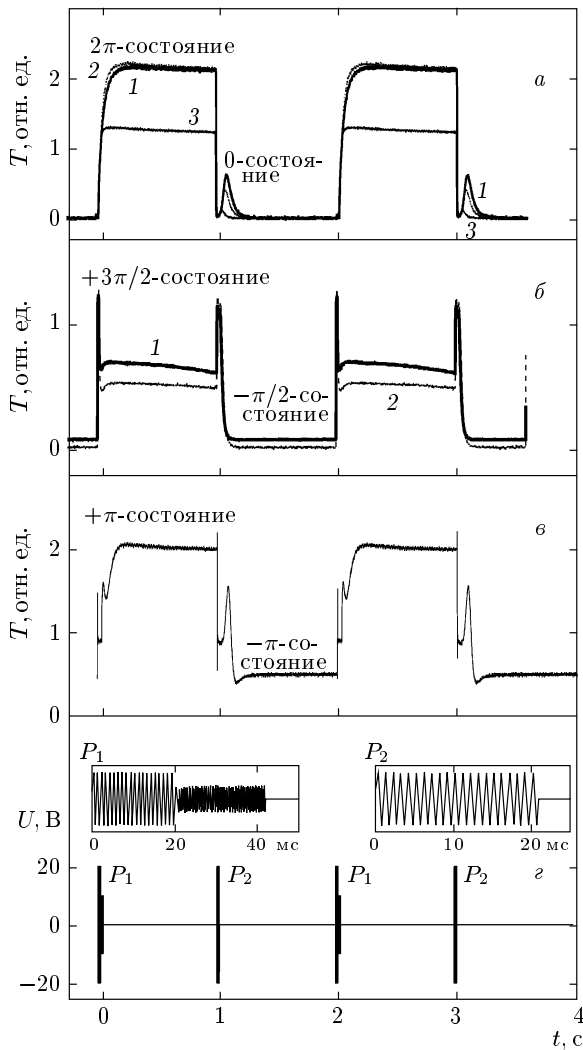


Рис. 6. Экспериментальные зависимости электрооптического отклика для различных мод (см. рис. 2) двухчастотного бистабильного переключения в жидком кристалле 3333: *a* — мода $0 \leftrightarrow 2\pi$, оси поляризаторов скрещены, кривые — для толщин слоя ЖК, равных 9.3 (1), 7.9 (2), 5.6 (3) мкм; киральная добавка обеспечивала величину естественного шага спирали P_0 , равную 90 ± 10 мкм; *б* — мода $-\pi/2 \leftrightarrow 3\pi/2$, оси поляризаторов параллельны; кривые — для толщин слоя ЖК d , равных 3.6 (1), 4.0 (2) мкм, киральная добавка обеспечивала величину естественного шага спирали P_0 равную 35 ± 5 мкм; *в* — мода $-\pi \leftrightarrow +\pi$; основное 0-состояние переводится в метастабильное $+\pi$ -состояние после длительного приложения низкочастотного импульсного пакета напряжения достаточной амплитуды, после этого переключение реализуется между $+\pi$ - и $-\pi$ -состояниями; оси поляризаторов скрещены, а для повышения оптического контраста между поляризаторами введена четвертьволновая пластинка ($\lambda = 633$ нм) с оптической осью под углом 45° к осям поляризаторов; *г* — форма переключающего напряжения для мод $0 \leftrightarrow 2\pi$ и $-\pi/2 \leftrightarrow 3\pi/2$. В случае моды $-\pi \leftrightarrow +\pi$ длительность низкочастотной составляющей в пакетах P_1 и P_2 увеличена до 40 мс. Во всех случаях проекция директора ЖК у одной из границ слоя на плоскость поляризаторов параллельна оси одного из скрещенных поляризаторов

блокирует нормально падающий свет, что соответствует нулевому коэффициенту пропускания. Если слой ЖК находится в 0-состоянии и к нему приложено напряжение специальной формы (см. управляющий пакет P_1 на рис. 6 из импульсов низкой (1 кГц) и высокой (20 кГц) частот), то слой переходит в 2π -состояние. Процесс этого перехода можно разделить на две стадии. Низкочастотная составляющая электрического поля сначала ориентирует молекулы ЖК вдоль поля, т. е. гомеотропно. На высокой частоте диэлектрическая анизотропия ЖК отрицательна. Поэтому высокочастотное поле приводит к резкому изменению направления вращательного момента сил и, в конечном итоге, благодаря рассмотренному выше гидродинамическому взаимодействию слой переходит в 2π -состояние. При соответствующей толщине d слоя ЖК данное 2π -состояние обеспечивает высокий коэффициент пропускания оптической системы. Как эксперимент, так и численное моделирование показывают, что максимальное пропускан-

ие в видимой области спектра (на средней длине волны $\lambda = 550$ нм) обеспечивается при условии $\Delta nd \approx 0.7$ мкм. Например, для жидкокристаллического материала 3333 величина $\Delta n \approx 0.1$, и оптимальный оптический контраст реализуется для толщины слоя ЖК, равной примерно 7 мкм, что подтверждается данными, приведенными на рис. 6а.

Переход в оптически «темное» 0-состояние обеспечивается управляющим пакетом P_2 , который состоит лишь из импульса низкочастотного напряжения. На интервале времени действия пакета P_2 молекулы ЖК ориентируются почти гомеотропно. Оптическая ось ЖК ориентирована близко к оси z (нормаль к поляризаторам), и поэтому возникает оптически темное состояние, хотя переход в 0-состояние еще не произошел. Из экспериментальных кривых (рис. 6) можно видеть, что переход в 0-состояние, как и предсказывается численным моделированием (см. также рис. 3), сопровождается всплеском («баунсом») пропускания. Из моделирования и эксперимента следу-

ет, что амплитуда баунса уменьшается с уменьшением величины d/P_0 . Практически значимым является то, что двухчастотное переключение может быть реализовано при сколь угодно большом значении P_0 и баунс, значительно ухудшающий динамический контраст, может быть полностью подавлен. Физической причиной возникновения оптического баунса является выход директора (оптической оси) из плоскости xz , образованной нормалью и направлением легкой оси у поверхности ориентирующих слоев. Уменьшение киральной добавки приводит к снижению крутящего момента, и переход директора от гомеотропного к планарному состоянию становится более двумерным — директор релаксирует, оставаясь практически параллельным упомянутой плоскости xz . Поэтому в геометрии, когда ось одного из скрещенных поляроидов также лежит в плоскости xz , оптическое состояние сохраняется темным на протяжении всего времени релаксации директора.

Геликоидальное 2π -состояние является метастабильным, о чем свидетельствует некоторое уменьшение (см. рис. 6а) пропускания на протяжении одной секунды. Прямые наблюдения с использованием поляризационного микроскопа показывают, что образование зародышей основного 0-состояния происходит в области дефектов на граничных поверхностях, а скорость релаксации, определяемая скоростью движения границ, разделяющих два состояния, сильно зависит от толщины слоя ЖК (рис. 7). Мы наблюдали значительное ускорение релаксации при уменьшении толщины слоя ЖК от 10 мкм до 3 мкм. Характерное время изменялось от десятков до единиц секунд. С учетом результатов, приведенных в работе [4], наблюдаемым особенностям релаксации можно дать следующее объяснение.

В отсутствие внешнего электрического поля и при строго планарных граничных условиях выражение (2) легко интегрируется по толщине слоя ЖК, и с учетом поверхностной энергии сцепления полная свободная энергия, относящаяся к единице площади слоя, определяется выражением

$$\Phi = \frac{K_2 d}{2} (q_0 - q)^2 + W_{a1} \sin^2 \varphi_1 + W_{a2} \sin^2 \varphi_2. \quad (4)$$

В формуле (4) два последних слагаемых отражают поверхностное взаимодействие в хорошо известном представлении Рапини [15], где W_{a1} и W_{a2} — азимутальные компоненты энергии сцепления для первой и второй поверхностей. Величина q отвечает пространственной частоте геликоидального распределения поля директора

$$n_x = \cos(qz + \varphi_1), \quad n_y = \sin(qz + \varphi_1), \quad n_z = 0 \quad (5)$$

при наличии сцепления, что соответствует граничным условиям

$$\varphi_1 + qd = \varphi_2 + \pi k, \quad -\pi < \varphi_{1,2} \leq \pi, \quad (6)$$

где $\varphi_{1,2}$ — азимутальные углы отклонения директора от легких осей на первой и второй поверхностях, k — целые числа. Как показано в работе [4], варьируя выражение (4) по углам $\varphi_{1,2}$, легко найти условия для экстремальных значений свободной энергии, которые при одинаковом сцеплении на обеих границах ($W_{a1} = W_{a2} \equiv W_a$) имеют следующий вид:

$$\varphi_1 = -\varphi_2 \equiv \varphi, \quad q = q_0 + \frac{W_a}{2K_2} \sin(\pi k - qd). \quad (7)$$

Дополнительное условие

$$K_2 + 2W_a d \cos(\pi k - qd) > 0 \quad (8)$$

обеспечивает минимумы энергии, т. е. равновесные конфигурации распределения директора (в данном случае речь идет не только о состояниях с глобальным минимумом энергии, но и о метастабильных состояниях). При условиях (7) с учетом (6) свободная энергия (4) имеет вид

$$\Phi = \frac{W_a^2 d}{8K_2} \sin^2(2\varphi) + 2W_a \sin^2 \varphi. \quad (9)$$

Наименьшее по модулю значение φ , равное нулю при отсутствии киральной добавки, реализуется в однородном 0-состоянии, обеспечивая выполнение равенства $\Phi = 0$. Однако в 2π -состоянии при $q_0 = 0$, а также при типичных значениях энергии сцепления и толщины слоев значение φ хотя и мало, но отлично от нуля. Релаксация из 2π -состояния в 0-состояние требует изменения угла φ на величину, по модулю близкую к π на каждой из поверхностей. В условиях отсутствия управления внешним полем релаксация из 2π -состояния в 0-состояние возможна через синхронное «проскальзывание» директора на обеих границах с преодолением соответствующего энергетического барьера [16]. Величина барьера $\Delta\Phi$ легко оценивается из формулы (9). Так, при достаточно больших толщинах d , существенно превышающих экстраполяционную длину сцепления ($d \gg K_2/W_a$), величина барьера главным образом определяется первым членом в (9) при $\varphi = \pi/4$, т. е.

$$\Delta\Phi \approx \frac{W_a^2 d}{8K_2}, \quad (10)$$

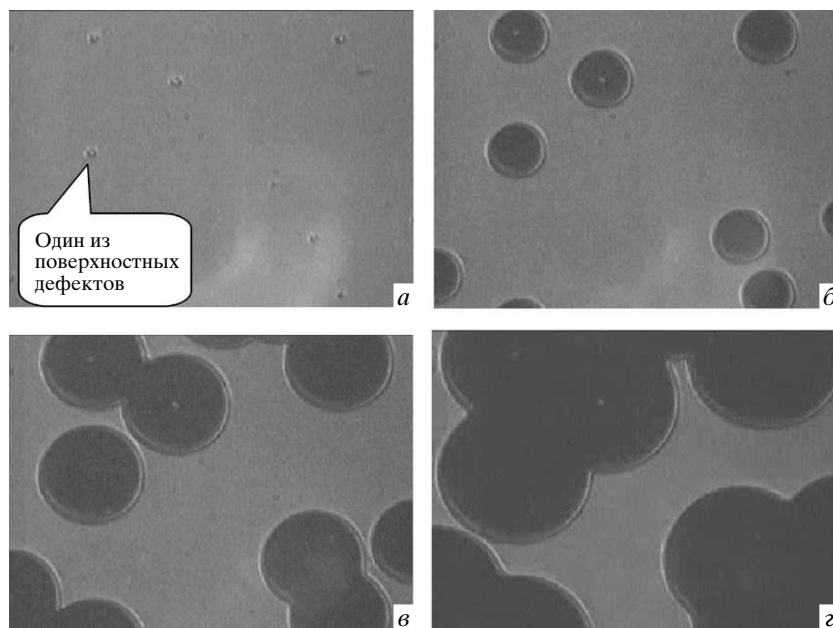


Рис. 7. Релаксация из метастабильного 2π -состояния (светлые области) в основное 0 -состояние (темные области). Показаны кадры видеозаписи через разные интервалы времени t после переключения в 2π -состояние: $t = 1.0$ (а), 3.0 (б), 5.0 (в), 7.0 (г) с. Толщина слоя ЖК — 4 мкм. Ширина кадра изображения соответствует наблюдаемому размеру 0.44 мм

а в пределе малых толщин ($d \ll K_2/W_a$) величина барьера уменьшается и не превышает удвоенного значения энергии азимутального сцепления ($\Delta\Phi < 2W_a$). Таким образом, с уменьшением толщины вероятность преодоления энергетического барьера, например за счет температурных флуктуаций ориентации директора, должна увеличиваться. Представляет интерес сравнить величину (10) с тепловой энергией kT (k — постоянная Больцмана), относящейся к площади A , занимаемой планарно-ориентированной молекулой ЖК на поверхности. Так, для типичных параметров $K_2 = 10^{-11}$ Н, $d = 5 \cdot 10^{-6}$ м и W_a в диапазоне 10^{-4} – 10^{-3} Дж/м² значение потенциального барьера $\Delta\Phi$, вычисленное согласно (10), находится в диапазоне $6 \cdot 10^{-4}$ – 0.06 Дж/м², в то время как типичное значение kT/A при комнатной температуре $T = 300$ К и $A = 10^{-18}$ м² примерно равно 0.04 Дж/м², что находится внутри отмеченного диапазона $\Delta\Phi$. Известно, что ориентирующие покрытия на основе полиимидных пленок обеспечивают очень высокую энергию сцепления (более 10^{-3} Дж/м²). Поэтому энергетический барьер, разделяющий метастабильное 2π - и основное 0 -состояние, в условиях нашего эксперимента оказывается достаточно высоким в бездефектных

областях, и, следовательно, релаксация может более эффективно инициироваться в области дефектов, где сцепление сильно ослаблено, а соответствующий барьер значительно понижен. Последнее предположение подтверждается наблюдениями текстуры в слое ЖК с помощью поляризационного микроскопа после переключения в 2π -состояние, что иллюстрируется photographиями, показанными на рис. 7. Как видно из данных фотографий, темное 0 -состояние действительно зарождается в области поверхностных дефектов (возможно, эти дефекты обусловлены частицами пыли). С течением времени границы, разделяющие однородное 0 - и закрученное 2π -состояния, смещаются так, что пространственные области основного 0 -состояния расширяются. Таким образом, дефекты на ориентирующих поверхностях действительно играют принципиальную роль в обсуждаемых релаксационных процессах. Релаксация происходит в процессе движения доменных стенок, разделяющих области с 2π - и 0 -состояниями. В условиях вязкого движения скорость этих стенок должна быть пропорциональна разности давлений по обе стороны от стенки. В свою очередь эта разность давлений может быть оценена из соответствующей разности плотности свободных энергий по обе стороны от границ.

Бистабильная мода $-\pi/2 \leftrightarrow +3\pi/2$ (см. также рис. 2в) иллюстрируется экспериментальным электрооптическим откликом, показанным на рис. 6б. В данном случае оси пропускания поляроидов (поляризатора и анализатора) параллельны. Поэтому основному состоянию, закрученному на угол $-\pi/2$, соответствует низкий коэффициент пропускания T . Если выполняется условие Гуч–Тари (Gooch–Tarry) $2d\Delta n/\lambda = \sqrt{3}, \sqrt{15}, \sqrt{35}, \dots$ [17], то поляризация света на выходе слоя оказывается строго ортогональна оси пропускания анализатора. Таким образом можно получить чрезвычайно низкое значение коэффициента пропускания в данном состоянии (кривая 2, рис. 6б). В метастабильном $+3\pi/2$ -состоянии пропускание существенно выше. Однако оно все же значительно меньше максимально возможного, о величине которого можно судить по всплескам пропускания в моменты приложения низкочастотного напряжения. Поэтому с точки зрения электрооптических приложений данная мода требует оптимизации всей оптической системы как выбором толщины слоя ЖК, так и ориентацией осей поляроидов с соответствующим применением дополнительных фазовых пластинок.

Примером, где применение дополнительной фазовой пластинки является полезным, является бистабильная мода $-\pi \leftrightarrow +\pi$, рис. 6в. В данной моде состояния различаются лишь знаком закрутки геликоида (см. рис. 2б). Хотя эти состояния оптически можно различить, выбрав специфические направления ориентации осей поляризатора и анализатора, более «элегантным» способом является применение четвертьволновой пластинки. Четвертьволновая пластинка преобразует линейную поляризацию в круговую, а слой ЖК в состояниях с разным знаком закрутки геликоида по-разному меняет эту поляризацию. Отличительной особенностью переключения $-\pi \leftrightarrow +\pi$ является то, что в данном случае имеют место переходы между метастабильными состояниями. Основное состояние (в данном случае — это квазиоднородное распределение поля директора, так как у границ слоя имеет место деформация типа поперечного изгиба (splay)) является третьим состоянием, которое топологически не эквивалентно двум переключаемым. При отсутствии киральной добавки два переключаемых состояния имеют одинаковые значения свободной энергии. Поэтому после включения электрического поля релаксация идет в основное состояние, и из-за топологической неэквивалентности состояний этот процесс является очень медленным (характерное время релаксации может составлять десятки минут).

В завершение отметим, что, несмотря на конечность времени жизни метастабильных состояний, рассмотренные моды двухчастотного переключения могут найти применение в различных электрооптических устройствах. Выявленные физические особенности переключения гарантируют его надежность при соответствующем выборе параметров слоя и сцепления ЖК с ориентирующими поверхностями.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе мы продемонстрировали различные моды двухчастотного бистабильного переключения. Предсказания различных мод переключения, сделанные на основе численного моделирования, основанного на континуальной теории упругости Франка–Озена и гидродинамической теории Лесли, полностью подтвердились экспериментальными наблюдениями.

Мы выражаем благодарность доктору М. Шадту (M. Shadt) за предоставленный для исследования бистабильного переключения двухчастотный жидкокристаллический материал 3333. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-02-16466), а также в рамках программы фундаментальных исследований ОФН РАН «Новые материалы и структуры».

ЛИТЕРАТУРА

1. P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon, Oxford (1993).
2. I. Dozov, M. Nobili, and G. Durand, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1179 (1997).
3. C. Joubert, J. Angele, A. Boissier, P. Davi, I. Dozov, T. Elbhar, B. Pecout, D. Stoenescu, R. Vercelletto, and Ph. Martinot-Lagarde, *SID 02 Digest*, 30 (2002).
4. С. П. Палто, *ЖЭТФ* **121**, 308 (2002).
5. C. J. Geritsma, J. J. M. deKlerk, and P. van Zanten, *Sol. St. Comm.* **17**, 1077 (1975).
6. C. Z. van Doorn, *J. Appl. Phys.* **46**, 3738 (1975).
7. D. W. Berreman and W. R. Heffner, *J. Appl. Phys.* **52**, 3032 (1981).
8. М. И. Барник, Л. М. Блинов, А. В. Иващенко, Н. М. Штыков, *Кристаллография* **24**, 811 (1979).

9. С. П. Палто, ЖЭТФ **119**, 638 (2001).
10. С. П. Палто, Кристаллография **48**, 130 (2003); Crystallography Rep. **48**, 124 (2003).
11. С. W. Oseen, Ark. Mat. Astron. Fys. **19A**, 1 (1925).
12. F. C. Frank, Discuss. Faraday Soc. **25**, 19 (1958).
13. F. M. Leslie, Arch. Ration. Mech. Anal. **28**, 265 (1968).
14. D. W. Berreman, J. Opt. Soc. Amer. **62**, 502 (1972).
15. A. Rapini and M. J. Popoular, J. Phys. Colloq. (Paris) **30**, 54 (1969).
16. В. А. Беляков, Е. И. Кац, ЖЭТФ **118**, 560 (2000).
17. *Handbook of Liquid Crystals*, ed. by D. Demus et al., Wiley-VCH (1998), Vol. 1, p. 742.