Жидкокристаллические фотонные кристаллы: оптические свойства и их зависимость от поляризации света и температуры*

© П.В. Долганов¹, Г.С. Ксёнз^{1,2}, В.К. Долганов¹

Москва, Россия

E-mail: pauldol@issp.ac.ru

Приведены результаты исследований оптических свойств холестерических фотонных кристаллов, их зависимости от поляризации света и температуры. Спектры пропускания, связанные с дифракцией, зависят от направления линейной поляризации световой волны. Определена температурная зависимость ширины фотонной зоны. Экспериментальные результаты сопоставлены с теоретическими предсказаниями.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 11-02-01424) и программы Президиума РАН "Квантовые мезоскопические и неупорядоченные системы".

1. Введение

Среди многообразия фотонных кристаллов можно выделить два типа структур, наиболее известных и интенсивно исследуемых экспериментально и теоретически. Это опалы, а также имеющие аналогичную структуру опалоподобные фотонные кристаллы [1,2] и жидкокристаллические фотонные кристаллы [3–5]. Холестерические и полярные смектические жидкие кристаллы [3,5] представляют собой примеры одномерных хиральных фотонных кристаллов. Эти структуры образованы сильно анизотропными молекулами вытянутой формы. Хиральность молекул приводит к повороту ориентации их длинных осей, в результате чего образуется спиральная структура [5]. В жидкокристаллических фотонных кристаллах пространственная модуляция диэлектрической проницаемости связана с изменением ориентации анизотропных молекул жидкого кристалла. В холестерических жидких кристаллах, или холестериках, длинные оси молекул перпендикулярны оси спирали. Период структуры р может быть сопоставим с длиной волны видимого света, что приводит к существенной трансформации оптических характеристик жидкого кристалла. Мерой оптической анизотропии в холестерике является разность необыкновенного n_e и обыкновенного n_o показателей преломления Δn (анизотропия в плоскости, перпендикулярной оси спирали). Оптический период холестерика составляет половину шага спирали p/2, поэтому середина фотонной зоны расположена при $\lambda_0 = np$, где $n = (n_e + n_o)/2$ — средний показатель преломления. Ширина фотонной зоны $\Delta\lambda$ равна $\Delta n\lambda_0/n$.

Характерной особенностью хиральных жидких кристаллов является сильная зависимость их оптических свойств от поляризации света. Для случая нормального падения (распространения света вдоль оси спирали) имеется точное решение уравнений Максвелла [3,6].

Хорошо известно, что для света с круговой поляризацией, знак которой совпадает со знаком холестерической спирали, существует фотонная запрещенная зона. Свет с частотой внутри зоны распространяться не может и отражается уже при сравнительно небольшой толщине образца $L > \lambda_0/\Delta n$. Свет с противоположной круговой поляризацией распространяется в образце. Менее известно, что, согласно теории [7,8], спектры дифракции и пропускания зависят от направления поляризации линейно поляризованного света, причем данный эффект может иметь и поверхностную, и объемную природу [9].

В связи с общим интересом к фотонным кристаллам в последние годы достигнут существенный прогресс в описании оптических свойств жидкокристаллических фотонных кристаллов [7,8,10,11]. В то же время ряд вопросов остается не до конца выясненным экспериментально. Это относится, в частности, к взаимодействию линейно поляризованного света с жидкокристаллическими фотонными кристаллами, а также к температурным зависимостям ширин фотонных зон и параметра порядка.

2. Эксперимент

Измерения проведены в жидкокристаллической смеси на основе эфиров алкилпроизводных бензойной кислоты с хиральной добавкой ВИХ-16 (Вильносский университет, Литва). При комнатной температуре вещество обладает холестерической жидкокристаллической фазой. Для получения образцов вещество в изотропной фазе вводилось в ячейку, образованную двумя параллельными стеклянными пластинами. На внутренние поверхности ячейки был нанесен ориентант (поливинилхлорид) для задания планарной ориентации молекул (длинные оси молекул параллельны поверхностям). Направления ориентации на двух поверхностях параллельны друг другу. Медленное охлаждение образца приводило к формированию холестерической структуры с осью спи-

¹ Институт физики твердого тела РАН,

Черноголовка, Московская обл., Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

^{*} Доклад на Всероссийской молодежной конференции "Опалоподобные структуры" (Санкт-Петербург, 23–25 мая 2012 г.).

рали, перпендикулярной поверхностям ячейки. Измерения спектров пропускания проведены с использованием оптоволоконного спектрометра. Спектры измерялись на участках образца диаметром $200\,\mu\text{m}$.

3. Результаты и обсуждение

Спектральные свойства холестерических фотонных кристаллов (интенсивность и форма полосы) существенно зависят от поляризации света. Спектры пропускания образца для света собственной круговой поляризации при различных температурах приведены на рис. 1. Спектры пропускания состоят из интенсивной полосы и боковых минимумов, или так называемых маятниковых биений [12,13]. Наличие биений связано с конечной толщиной образца и его периодической структурой [3]. Интенсивность осцилляций уменьшается при удалении от дифракционной полосы, что связано с близостью среднего показателя преломления холестерического фотонного кристалла и оптической ячейки [3]. На рис. 2 приведены спектры пропускания образца в линейно поляризованном свете. Форма полос зависит от ориентации плоскости поляризации света относительно ориентации молекул жидкого кристалла на входе в образец. Интенсивность пропускания в полосах близка к 0.5. Для обеих линейных поляризаций света вершины полос не симметричны, а скошены в высокочастотную (рис. 2, a) и низкочастотную (рис. 2, b) область. Асимметрия полос связана с тем, что в спектральной области селективного отражения свет в образце становится эллиптически поляризованным с различным вкладом левой и правой круговых поляризаций. Наблюдаемая форма полосы и

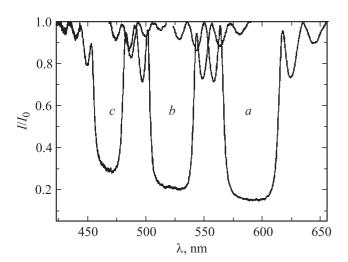


Рис. 1. Спектры пропускания холестерического фотонного кристалла с круговой поляризацией света при нормальном падении. Спектр состоит из полосы селективного отражения и боковых осцилляций, интенсивность которых уменьшается при удалении от полосы. Интенсивность нормирована на интенсивность света I_0 вдали от полосы селективного отражения. T, °C: a-22.0, b-25.9, c-31.7. Толщина образца $\sim 6\mu$ m.

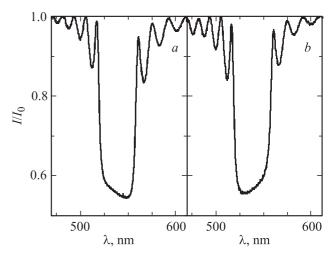


Рис. 2. Спектры пропускания холестерического фотонного кристалла в линейно поляризованном свете. Плоскость поляризации перпендикулярна ориентации молекул на входе в образец (a) и параллельна ей (b). Форма полосы зависит от направления поляризации. $T=25.9^{\circ}\mathrm{C}$.

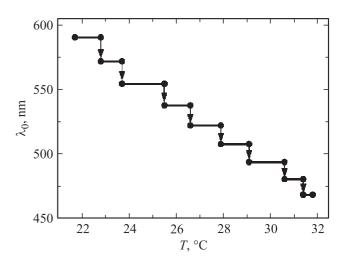


Рис. 3. Положение центра фотонной зоны λ_0 при различных температурах (нагрев образца). Скачкообразное изменение λ_0 при изменении температуры связано с сильным сцеплением молекул с поверхностью ячейки.

ее зависимость от поляризации света согласуются с теоретическими расчетами [7,11] и измерениями в полимерном фотонном кристалле [14]. Согласие оптических свойств фотонных кристаллов с теоретическими предсказаниями свидетельствует о высоком качестве образцов.

Возможность перестраивать положение запрещенной фотонной зоны является одним из важнейших требований при практических приложениях фотонных кристаллов. В холестериках период спирали может сильно зависеть от температуры, что приводит к сдвигу положения фотонной зоны. На рис. 3 приведена зависимость положения середины полосы λ_0 от температуры при нагреве. С увеличением температуры положение фотон-

ной зоны скачкообразно смещается в коротковолновую сторону. В образце реализуются только состояния с целым числом полувитков спирали холестерика. Каждый переход на рис. 3 соответствует изменению числа полувитков холестерической спирали в образце на единицу. При охлаждении также наблюдаются скачкообразные переходы с тем же спектральным положением центра полосы. Однако переходы при охлаждении происходят при более низкой температуре. Скачкообразное изменение положения полосы и гистерезис при нагреве и охлаждении связаны с жестким сцеплением молекул на поверхности ячейки. При нагреве выше $T_0 = 31.8^{\circ}\mathrm{C}$ происходит плавление с образованием в узком температурном интервале ($\Delta T < 1^{\circ}$ С) "голубых фаз" [4,15–17]. Непрерывное изменение положения полосы, как и в других фотонных кристаллах, может быть осуществлено поворотом образца относительно направления падающего света. Сочетание скачкообразного изменения положения полосы с плавным ее сдвигом при повороте образца дает возможность перестраивать спектральное положение полосы в широких пределах. Плавное изменение периода фотонной структуры с температурой наблюдается в свободно подвешенных пленках полярных жидких кристаллов [18]. В пленках нет преимущественной ориентации молекул на поверхности образца, две свободные поверхности, граничащие с воздухом, не препятствуют свободному повороту молекул.

Зависимость ширины полосы селективного отражения $\Delta\lambda$ от температуры показана на рис. 4, a (кружки). $\Delta\lambda$ характеризует ширину запрещенной зоны фотонного кристалла. Относительная ширина полосы $\Delta\lambda/\lambda_0$ приведена на рис. 4, b (квадраты). Поскольку $\Delta\lambda/\lambda_0 = \Delta n/n$ и отношение $\Delta n/n$ характеризует параметр порядка жидкого кристалла [4,5], такой же характеристикой параметра порядка может служить отношение $\Delta\lambda/\lambda_0$. В жидкокристаллических фотонных кристаллах ширина фотонной зоны и величина параметра порядка могут существенно изменяться с температурой (рис. 4). Следует отметить, что ширина фотонной зоны холестерика изменяется с температурой сильнее, чем параметр порядка.

В нематических жидких кристаллах температурная зависимость параметра порядка может быть определена с помощью измерений двулучепреломления, дихроизма поглощения света или люминесценции [5]. В холестериках измерение параметра порядка этими методами затруднено, поэтому возможность аналитического описания характеристик фотонной зоны весьма важна. В трехмерных фотонных кристаллах макроскопической характеристикой структуры могут служить величины Фурье-гармоник тензора диэлектрической проницаемости ε_{τ} [4,19–21], где τ — векторы обратной решетки. В фотонных кристаллах разных типов эта величина может заметно различаться. В трехмерном жидкокристаллическом фотонном кристалле ВРИ у основной Фурье-гармоники (направление [100]) величина $arepsilon_{ au}pprox 0.02$ [19]. Структура одномерного холестерического

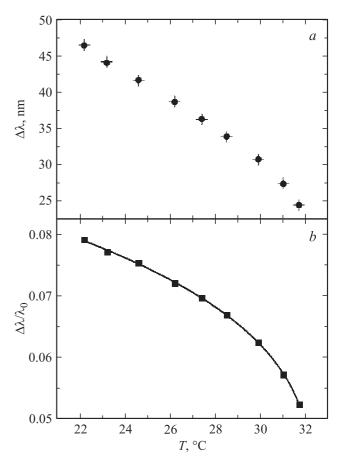


Рис. 4. Температурная зависимость ширины полосы $\Delta\lambda$ (кружки) (a) и относительной ширины полосы $\Delta\lambda/\lambda_0$ (квадраты), характеризующей оптическую анизотропию $\Delta n/n$ (b). Сплошная кривая — результат подгонки экспериментальных данных теоретической зависимостью (2). Крестики — значения $\Delta\lambda=s(T)\lambda_0$, полученные с использованием расчетной кривой, показанной на части b.

фотонного кристалла описывается эффективной анизотропией показателя преломления $\Delta n/n$, которая характеризует локальную анизотропию жидкокристаллической структуры.

Свободная энергия слабых фазовых переходов первого рода в теории Ландау может быть записана в виде [22]

$$G = \alpha (T - T^*)s^2 - Bs^4 + \frac{1}{3}Ds^6, \tag{1}$$

где s — параметр порядка, α , B, D — коэффициенты, не зависящие от температуры, T^* — критическая температура в теории Ландау. Минимизация (1) по параметру порядка дает для температурной зависимости s выражение

$$s = B^{1/2} \left[1 + \sqrt{1 - (T - T^*)\alpha D/B^2} \right]^{1/2}$$
 (2)

с температурой перехода в "голубую фазу" T_0 , отличающейся от T^* . Параметр порядка s характеризует отношение $\Delta n/n$ или $\Delta \lambda/\lambda_0$. Результат подгонки экспериментальных данных зависимостью (2) показан

на рис. 4, в сплошной кривой. Значение критической температуры перехода, полученное в результате подгонки, $T^* = 30.77$ °C. Значения коэффициентов в (2) характеризуют температурную зависимость $\Delta n/n$. Малая величина T_0-T^* коррелирует с характеристикой перехода как слабого перехода первого рода. В нашем случае переход в изотропную фазу происходит с образованием в узком температурном интервале "голубых фаз". В этом случае T^* характеризует эффективную температуру перехода холестерика в неупорядоченную фазу. Близость T^* к температуре перехода в "голубые фазы" может свидетельствовать о том, что наличие этих фаз практически не влияет на термодинамические характеристики холестерического фотонного кристалла. Результаты подгонки (рис. 4) указывают на возможность описания температурной зависимости $\Delta \lambda/\lambda_0$ формулой (2). На рис. 4, а крестиками показаны значения $\Delta \lambda = s(T)\lambda_0$, полученные с использованием расчетной кривой, приведенной на рис. 4, b. Хорошее согласие с экспериментальными величинами свидетельствует о том, что температурные зависимости ширин зон могут быть получены из независимых измерений анизотропии показателя преломления.

4. Заключение

В работе приводятся результаты экспериментальных исследований оптических свойств жидкокристаллического фотонного кристалла. Изучена зависимость спектральных характеристик от поляризации излучения и температуры. Положение фотонной зоны и ее ширина могут быть перестроены в широких пределах при изменении температуры. Определена температурная зависимость ширин фотонных зон. Используемая теория позволяет описать температурную зависимость ширины фотонной запрещенной зоны.

Список литературы

- V.N. Bogomolov, S.V. Gaponenko, I.N. Germanenko, A.M. Kapitonov, E.P. Petrov, N.V. Gaponenko, A.V. Prokofiev, A.N. Ponyavina, N.I. Silvanovich, S.M. Samoilovich. Phys. Rev. E 55, 7619 (1997).
- [2] S.G. Romanov, A.V. Fokin, R.M. De La Rue. J. Phys.: Cond. Matter 11, 3593 (1999).
- [3] В.А. Беляков, В.Е. Дмитриенко, В.П. Орлов. УФН 127, 221 (1979).
- [4] В.А. Беляков, В.Е. Дмитриенко. УФН 146, 369 (1985).
- [5] P.G. de Gennes, J. Prost. The physics of liquid crystals. Clarendon Press, Oxford (1994). 616 p.
- [6] Е.И. Кац. ЖЭТФ 59, 1854 (1970).
- [7] Deng-Ke Yang, Xiang-Dong Mi. J. Phys. D 33, 672 (2000).
- [8] N.A. Christou, N.C. Papanicolaou, A.C. Polycarpou. Phys. Rev. E 85, 031 702 (2012).
- [9] V.A. Belyakov, V.E. Dmitrienko. Optics of chiral liquid crystals. Harwood Academic Publ., London (1989). 222 p.
- [10] Ming Xu, Fudong Xu, Deng-Ke Yang. J. Appl. Phys. 83, 1938 (1998).

- [11] P. Palffy-Muhoray, W. Cao, M. Moreira, B. Taheri, A. Munoz. Phil. Thans. R. Soc. A 364, 2747 (2006).
- [12] S. Mazkedian, S. Melone, F. Rustichelli. Phys. Rev. A 14, 1190 (1978).
- [13] A. Balestreri, L.C. Andeani, M. Agio. Phys. Rev. E **74**, 036 603 (2006).
- [14] K. Bjorknas, M.A. Geday, E.P. Raynes. Liquid Cryst. 30, 8, 889 (2003).
- [15] H. Kikuchi. Structure Bonding 128, 99 (2008).
- [16] H.-Y. Liu, C.-T. Wang, C.-Y. Hsu, T.-H. Lin, J.-H. Liu. Appl. Phys. Lett. 96, 121 103 (2010).
- [17] H. Choi, H. Higuchi, H. Kikuchi. Soft Matter 7, 4252 (2011).
- [18] W.H. de Jeu, B.I. Ostrovskii, A.N. Shalaginov. Rev. Mod. Phys. 75, 181 (2003).
- [19] Е.А. Войтенко, В.К. Долганов. Кристаллография **35**, 459 (1990).
- [20] P.V. Dolganov, V.M. Masalov, E.N. Samarov, V.E. Dmitrienko, V.K. Dolganov, G.A. Emel'chenko. Proc. SPIE 6182, 61822B (2006)
- [21] П.В. Долганов, В.М. Масалов, Э.Н. Самаров, В.Е. Дмитриенко, В.К. Долганов, Г.А. Емельченко. ФТТ **49**, 1622 (2007).
- [22] P.M. Chaikin, T.C. Lubensky. Principles of condensed matter physics. Cambridge University Press, Cambridge (2000). 720 p.