

## УПРУГАЯ ДЕФОРМАЦИЯ НЕМАТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА, ИНДУЦИРОВАННАЯ ХИРАЛЬНОЙ ДОБАВКОЙ

А.В. Толмачев, А.П. Федоряко,  
Ю.А. Гринченко, Б.Л. Тиман

Исследования спиральной структуры, индуцируемой в нематическом жидком кристалле (НЖК) хиральной добавкой (ХД), в настоящее время стимулируются возможностью эффективного мультиплексирования в электрооптике [1]. В связи с этим представляет интерес исследование факторов, определяющих конфигурационные особенности (деформацию директора) индуцированной структуры НЖК. К их числу обычно относят соотношение толщины слоя и шага спирали  $P$ , характер ориентации НЖК на граничных поверхностях [2-4]. В настоящей работе мы показываем, что дополнительным источником упругой деформации НЖК могут служить внутренние факторы, в частности диссимметрия ХД и связанные с ней особенности механизма индуцирования.

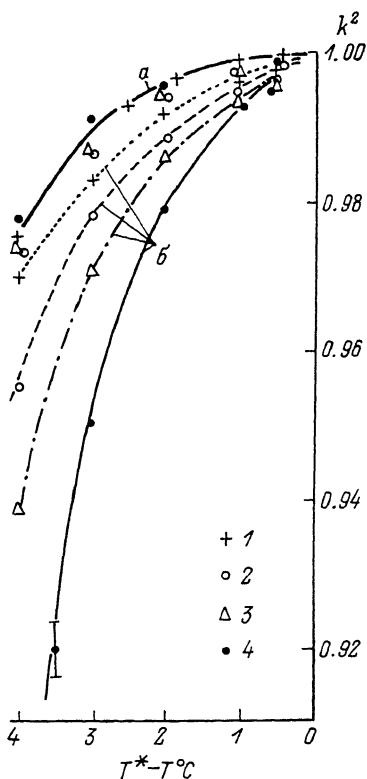
В статье приводятся результаты исследования спиральной структуры, индуцированной в МББА двумя типами ХД: холестерилпропионатом (ХД<sub>1</sub>) и высокоактивными немезогенными производными 2-( $\chi$ -бензилден)- $n$ -ментан-3-она ( $\chi = OCH_3$  - ХД<sub>2</sub>,  $NO_2$  - ХД<sub>3</sub>,  $C_6H_5$  - ХД<sub>4</sub>) [5, 6]. Выбор МББА в качестве матрицы диктовался условием проявления максимальной закручивающей способности этих добавок  $\beta = P^{-1} \cdot \bar{c}^2$  ( $\bar{c}$ , %-концентрация ХД). В ряду указанных ХД значения  $\beta$  изменялись более, чем в шесть раз, составляя 0,07 мкм<sup>-1</sup> для ХД<sub>1</sub> и 0,44 мкм<sup>-1</sup> для ХД<sub>4</sub>. Высокие значения  $\beta$  позволили вводить немезогенные ХД в минимальных количествах, не изменяя термостабильности и ориентационного порядка матрицы [7].

Для количественной оценки характера упругой деформации определялся модуль  $k$  полных эллиптических интегралов  $E(k)$  и  $K(k)$ . Было проведено два эксперимента. В первом  $k$  находился по температурным зависимостям  $P$  в постоянном магнитном поле [8]:

$$\frac{k}{E(k)} = \frac{H_c}{H_c^0} \quad (1)$$

Шаг спирали, измеренный в клине Кано, для которого поле магнита  $H_c^0 = 1.3T$  было критическим при температуре  $T^* = T_H - 4^\circ C$ , подбирался концентрацией ХД ( $T_H = 44^\circ C$  - температура перехода образцов в изотропную жидкость). Напряженность "эффективного" поля  $H = \bar{\kappa}(K_{22} \cdot \Delta\chi^{-1}) \cdot P^{-1}$  вычислялась для  $T < T^*$  при известных модуле кручения  $K_{22}$ , анизотропии диамагнитной восприимчивости  $\Delta\chi$  и шаге  $P$ . Температурные зависимости  $K_{22}$  и  $P$  измерялись независимо [6, 7, 9], значение  $\Delta\chi$  для МББА взяты из [10].

Температурная зависимость модуля эллиптических интегралов, а - результаты эксперимента по определению шага спирали методом клина Кано, б - результаты ЯМР эксперимента: 1 - ХД<sub>1</sub>, 2 - ХД<sub>2</sub>, 3 - ХД<sub>3</sub>, 4 - ХД<sub>4</sub>; шаг спирали P=11 мкм.



При температуре  $T^*$  происходила закрутка матрицы в магнитном поле, а зависимость  $k(T)$  отражала ее динамику. Из рисунка (а) следует, что искажение спирали независимо от природы ХД характеризуется в этом случае одним значением  $k$ . Как экспериментальный факт для МББА отметим, что температурные зависимости  $P/P_0$  в поле  $H_c^0$  для всех ХД идентичны и по характеру изменения совпадают с универсальной полевой зависимостью шага спирали. Таким образом, по результатам оптического эксперимента параметром искажения спирали является азимутальный угол  $\varphi$  вращения директора  $\vec{n}$ , что соответствует

известным представлениям о структуре холестериков.

Во втором эксперименте модуль  $k$  вычислялся для чистого ( $N$ ) и примесного ( $N^*$ ) МББА методом вторых моментов линии ЯМР ( $F = 60$  МГц) [11]:

$$\frac{\langle \Delta f^2 \rangle_{N^*}}{\langle \Delta f^2 \rangle_N} = \left[ \left( \rho_2 (\vec{n} \cdot \vec{H}) \right)^2 \right] = \frac{3}{2k^4} \left( 1 - \frac{E(k)}{K(k)} \right) - \frac{3}{4k^2} + \frac{1}{4}, \quad (2)$$

где скобки [...] обозначают пространственное усреднение на длине  $\rho/2$ . Выражение (2) справедливо, если распределение направлений  $\vec{n}$  вдоль оси индуцированного закручивания описывается одним углом  $\varphi$ . Использование (2) для обработки результатов ЯМР дает систематически заниженные значения модуля, особенно для высокоактивной ХД<sub>4</sub> (см. рисунок, б). Результаты обоих экспериментов наиболее близки при добавлении в МББА мезогенной ХД<sub>1</sub> с низкой закручивающей способностью.

Наблюдаемые отличия можно объяснить чувствительностью второго момента линии ЯМР в  $N^*$ -фазе к отклонению  $\vec{n}$  от направления ориентирующего поля не только за счет угла вращения  $\varphi$ ,

но и за счет наклона на угол  $\theta$  квазинематических слоев при одновременном вращении  $\vec{n}$ . Угловой множитель в  $N^*$ -фазе будет иметь вид

$$\left[ (\rho_2(\vec{n} \cdot \vec{H}))^2 \right] = \left[ \left( \frac{3}{2} \cos^2 \psi \cdot \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right)^2 \right]. \quad (3)$$

Для проведения пространственного усреднения необходимо знать зависимость  $\theta(z)$ . В [12] нами было показано, что изменение спектра ЯМР в  $N^*$ -фазе ( $\vec{H} \parallel \vec{n}$ ) при  $T < T^*$  обусловлено периодичностью чередования  $180^\circ$ -стенок. Поскольку случаи  $\psi \neq 0$  и  $\theta \neq 0$  взаимосвязаны, отношение вторых моментов линии ЯМР должно определяться не только скачком  $\vec{n}$  на  $180^\circ$  в стенках, но и периодическим наклоном  $\vec{n}$  в системе чередующихся стенок. В простейшем случае можно ожидать, что  $\theta = \theta_m \cdot \cos \psi$ , где  $\theta_m$  - некоторое максимальное значение угла,  $\psi$  - дополнительный угол к  $\varphi$  (выбран для удобства расчета). При таком условии явную зависимость от  $z$  будет иметь только угол  $\varphi$ , а  $\theta_m$  является поправочным коэффициентом для согласования результатов оптического и ЯМР экспериментов. Пространственное усреднение углового множителя (3) на длине  $\rho/2 = 2k \xi_2 K(k)$ ,  $\xi_2$  - магнитная длина когерентности, приводит к следующему выражению:

$$\frac{\langle \Delta f^2 \rangle_{N^*}}{\langle \Delta f^2 \rangle_N} = \frac{1}{4K(k)} \left( \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{9\alpha^2 \cos^4 \psi}{\delta} d\psi - \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{6\alpha \cos^2 \theta d\psi}{\delta} + K(k) \right), \quad (4)$$

где  $\delta = (1 - \alpha k^2)^{1/2}$ ,  $\alpha = \sin^2 \psi$ .

Оценку величины  $\theta_m$  получаем численным решением уравнения (4) при „оптическом“  $k$ , найденном из (1). Для  $T^* - T = 4^\circ \text{C}$  и одинаковом для всех образцов индуцированном  $\rho = 11 \text{ мкм}$  угол  $\theta_m (\pm 2^\circ)$  составляет:  $5^\circ$ -ХД<sub>1</sub>,  $8^\circ$ -ХД<sub>2</sub> и ХД<sub>3</sub>,  $12^\circ$ -ХД<sub>4</sub> и коррелирует с закручивающей способностью добавок [5, 6]. Причина этой связи понятна, так как ХД при встраивании в матрицу нарушает ориентацию контактирующих с ней молекул на расстояниях, превышающих молекулярные размеры [13]. Для индуцирования спиральной структуры необходимо чтобы суперпозиция полей взаимодействия соседних ХД (и, следовательно, передача этого взаимодействия через ориентационный порядок на весь объем НЖК) привела к упругой деформации: при малых концентрациях к комбинации  $T$ - и  $S$ -мод. Упоминание  $S$ -моды требует пояснения. Как известно, в выражение для упругой энергии холестерика не входит член, линейный по пространственным производным  $\vec{n}$  ( $\sim \text{div } \vec{n}$ ), так как состояния  $\vec{n}$  и  $-\vec{n}$  считаются неразличимыми. Для спиральной структуры НЖК такое утверждение представляется неочевидным, поскольку эквивалентность состояний  $\vec{n}$  и  $-\vec{n}$  (эквивалентность пространственной ориентации, не связанной с полярностью молекул) потребовала бы полной корреляции в пространственном расположении ХД и индуцируемых ими областей (размерами  $L$ ) с нарушенной молекулярной ориентацией. Наряду с закручиванием, самоизгиб НЖК является следствием нелокальности межмолекулярного взаимодействия на

расстояниях  $\sim \lambda$  в результате проявления пространственной дисперсии. Гармоническое искажение структуры НЖК (одним из вариантов может быть периодический изгиб оси закручивания [14]) должно вызвать избыточную вязкодвиговую деформацию в слое. ЯМР эксперимент в этом плане является модельным, так как условия ориентации НЖК задает магнитное поле. По нашему мнению, этот эффект может повлиять на крутизну вольт-контрастной характеристики в ячейках с закруткой более  $90^\circ$  при правильно подобранных угле подвеса  $\vec{n}$  и энергии сцепления с подложкой.

### Л и т е р а т у р а

- [1] Ч и л а я Г.С., Ч и г р и н о в В.Г. // Кристаллография. 1988. Т. 33, В. 1. с. 260-270.
- [2] S c h e f f e r T.J. N e h r i n g J. // Appl. Phys. Lett. 1984, v. 45, N 10. P. 1021-1023.
- [3] R a u n e s E.P. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. 1986. V. 4. N 1. P. 1-8.
- [4] K u m a r S. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1987. V. 144. N 1-4. P. 127-136.
- [5] Н е м ч е н о к И.Б., К у т у л я Л.А., Т о л м а ч е в А.В., Т и щ е н к о В.Г. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60, № 3. С. 635-639.
- [6] Т о л м а ч е в А.В., Л и с е ц к и й Л.Н., К у т у л я Л.А. Физические основы спирального закручивания холестерической мезофазы. НИИТЭХИМ, М., 1987, 65 с.
- [7] Т о л м а ч е в А.В., Г р и н ч е н к о Ю.А., Т и щ е н к о В.Г. // Кристаллография. 1988. Т. 33. В. 3. С. 788-799.
- [8] D e G e n n e s P.G. // Sol. State Commun. 1968. V. 6. N 1. P. 163-166.
- [9] Т о л м а ч е в А.В., К у т у л я Л.А. // Журнал прикл. спектроскопии. 1987. Т. 47, № 3. С. 509-511.
- [10] D e J e n W.H., C l a s s e n W.A.P., S p r u i j t A.M.J. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1976. V. 37. N 1-4. P. 269-280.
- [11] C o l l i n g s P.L. // Physical Review A. 1975. V. 11. N 2. P. 684-690.
- [12] Г р и н ч е н к о Ю.А., Т о л м а ч е в А.В. // Укр. физ. журн. 1988. Т. 33, № 3. С. 374-377.
- [13] К и з е л ь В.А. // Успехи физ. наук. 1985. Т. 147. В. 3. С. 559-585.
- [14] И л ь ч и ш и н И.П., Т и х о н о в Е.А., Т о л м а ч е в А.В., Ф е д о р я к о А.П., Ш п а к М.Т. // Укр. физ. журн. 1988. Т. 33, № 10. С. 1492-1494.

Поступило в Редакцию  
22 ноября 1988 г.