

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СВЕТОРАССЕЯНИЯ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕКСТУРЫ
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОБРАЗЦА
В РЕЖИМЕ ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ

С. С. Яковенко, И. Г. Чистяков и Л. К. Вистинь

С целью изучения рассеяния света жидкими кристаллами создана методика измерения спектра рассеивающих частиц и их оптических свойств. Показано, что теория рассеяния света на изотропных «мягких» частицах хорошо описывает электрорассеяние в нематических жидких кристаллах. На основе полученных спектров частиц построена модель текстуры жидкого кристалла, находящегося в режиме динамического рассеяния, и определена степень упорядоченности этой текстуры.

Известно, что жидкие кристаллы сильно рассеивают свет [1]. Слой нематического жидкого кристалла толщиной 3—4 мм непрозрачен, а жидкие кристаллы смектического типа непрозрачны уже при толщине слоя 0.5—1 мм. Более тонкие слои жидких кристаллов, как правило, прозрачны, но некоторые из них при помещении в электрическое поле вследствие электрогидродинамической неустойчивости начинают рассеивать свет (динамическое рассеяние).

На основе этого явления создаются различные индикаторы, приборы отображения информации, создан прообраз плоского телевизора, средства управления оптическим излучением и т. д. [2].

Таким образом, необходимость изучения оптических свойств рассеивающих жидkokристаллических сред вызвана, с одной стороны, потребностью в создании различных приборов, в которых используются электрооптические свойства жидких кристаллов, а с другой — необходимостью более глубокого изучения физической оптики жидких кристаллов и использования оптических методов при изучении текстуры жидkokристаллических материалов в различных условиях.

В работе [3] при исследовании рассеяния света жидким кристаллом, находящимся в состоянии динамического рассеяния, был применен метод, развитый Шифриным для оптически однородных частиц [4]. В настоящей работе проведено более полное обоснование применимости теории рассеяния оптически однородными изотропными частицами к описанию динамического рассеяния света жидкими кристаллами. Примененная методика позволила впервые определить степень оптической неоднородности рассеивающих частиц и их спектр. На основании полученных результатов построена модель текстуры жидкого кристалла, находящегося в состоянии динамического рассеяния, и определена степень однородности этой текстуры.

Измерение индикатрис рассеяния проводилось на установке, собранной на базе гониометра ГС-5, на алидаде которого дополнительно крепился фотоумножитель ФЭУ-79 с системой диафрагм. Угловая апертура использовавшейся системы составляла 20'. В работе использовался образец цилиндрической формы, исключая преломление рассеянного света в плоскости рассеяния. В качестве источника излучения использовался

гелий-неоновый лазер ЛГ-38 с длиной волны $\lambda=0.63$ мкм. Источником возбуждающего напряжения служил генератор ЗГ-33 с повышающим трансформатором, что позволяло подавать на образец напряжения до 500 В. Фотоумножитель работал в режиме счета импульсов. Регистрация сигнала производилась с помощью пересчетного устройства ПР-14. Измерение спектральной зависимости прозрачности проводилось на спектрофотометре ИКС-14А в диапазоне длин волн $2 \div 25$ мкм [5].

В работе использовался метоксibenzиден-бутил-анилин (МББА) с удельным сопротивлением $2 \cdot 10^{10}$ Ом·см. Толщина слоя жидкого кристалла во всех измерениях была равна 50 мкм. Измерения проводились при комнатной температуре.

В теории рассеяния света [6] основным параметром, определяющим форму индикатрисы рассеяния и прозрачность системы, является величина

$$\rho = \frac{2\pi R}{\lambda}, \quad (1)$$

где R — радиус рассеивающей частицы, λ — длина волны падающего света.

Для не слишком больших показателей преломления n при

$$\rho(n-1) \ll 2 \quad (2)$$

сечение рассеяния резко уменьшается с уменьшением ρ и происходит просветление образца. Величина R оценивалась по спектральной зависимости

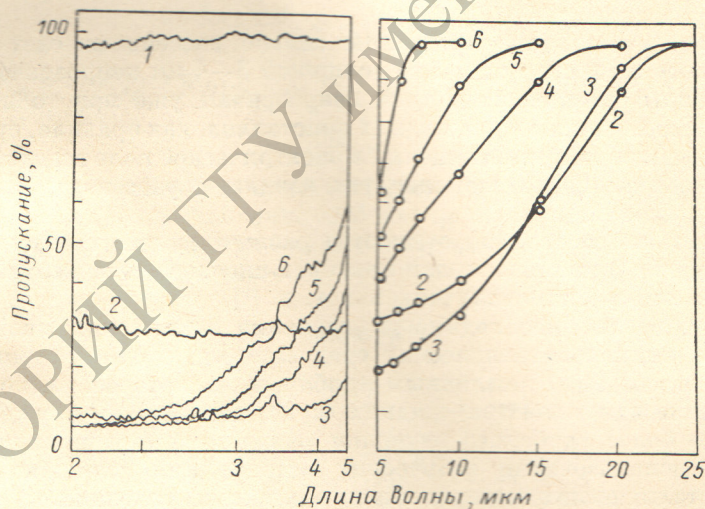


Рис. 1. Спектральная зависимость прозрачности слоя жидкого кристалла, измеренная дифференциальным методом, при различных значениях возбуждающего напряжения.

1 — 0, 2 — 50, 3 — 100, 4 — 200, 5 — 300, 6 — 450 В.

прозрачности при разных значениях возбуждающего напряжения (рис. 1). Оценивая величину R , мы приняли $n=n_e/n_o$. Поскольку просветление наступает в диапазоне $2 \div 5$ мкм (рис. 1), в качестве n_o и n_e с хорошей точностью можно использовать значения, измеренные на длине волны $\lambda=0.63$ мкм. Для МББА это соответствует $n=1.16$. Как видно из рис. 1, величину R можно оценить только приблизительно — она не превышает $2 \div 5$ мкм.

Из-за сложной зависимости показателя преломления от длины волны в средней инфракрасной области спектра [5] метод определения спектра частиц, по данным спектральной зависимости прозрачности [7], также мало пригоден. Поэтому в качестве основного метода исследования был

выбран метод измерения угловой зависимости интенсивности рассеянного света на фиксированной длине волны.

При интерпретации экспериментальной зависимости рассеивающая среда интерпретируется как монодисперсная, т. е. используется монодисперсное приближение, с помощью которого определяется эффективный размер рассеивателей. Расхождение между экспериментальной и теоретической индикатрисами свидетельствует о том, что система не является монодисперсной, и для определения спектра частиц необходимо полное решение обратной задачи рассеяния.

Поскольку относительный показатель преломления рассеивателей близок к единице, с учетом полученных выше оценок можно применять

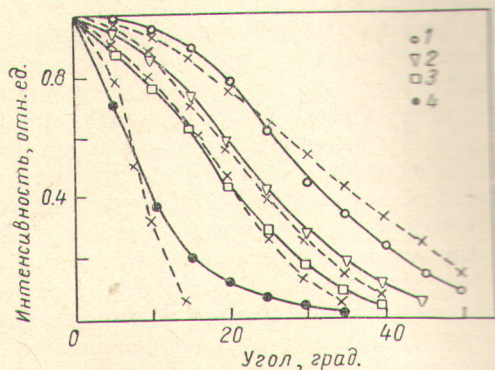


Рис. 2. Сравнение экспериментальных и теоретических (штрихи) индикатрис рассеяния.

$U=400$ (1), 200 (2), 150 (3) и 70 В (4).

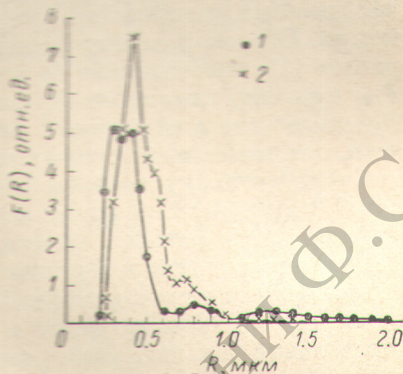


Рис. 3. $F(R)$ при напряжении на образце 70 (1) и 100 В (2).

приближение Рэля—Ганса [8]. Угловое распределение интенсивности рассеянного света в этом приближении описывается формулой

$$I_{(\beta, R)} = I_0 a^2 \frac{16\pi^4}{\lambda^4} v^2 \frac{1 + \cos^2 \beta}{2} f_{(q)}^2, \quad (3)$$

где $I_{(\beta, R)}$ — интенсивность света, рассеянного под углом β к направлению падающего света, I_0 — интенсивность падающего света, v — объем рассеивающей частицы,

$$\alpha = 3/4\pi \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad f(q) = 3/q^3 (\sin q - q \cos q).$$

$$q = 2\rho \sin \beta/2.$$

Для сравнения с экспериментальной кривой, которая нормировалась на интенсивность света, рассеянного вперед, использовалась приведенная индикатриса

$$\frac{I_{(\beta, R)}}{I_{(0, R)}} = \frac{1 + \cos^2 \beta}{2} f_{(q)}^2. \quad (4)$$

Для определения эффективного размера рассеивателей переменная в уравнении (4) изменялась как параметр до получения максимального совпадения рассчитанных и экспериментальных индикатрис (рис. 2).

Как видно из этого рисунка, теоретические индикатрисы не полностью совпадают с экспериментальными. Наиболее заметные отклонения наблюдаются при напряжениях 70 и 400 В. При напряжении 70 В это расхождение связано с сильной полидисперсностью образца [9]. Как будет показано, при увеличении приложенного к образцу напряжения степень полидисперсности его уменьшается, и приближение монодисперсной системой лучше описывает экспериментальные результаты.

Рассеяние света полидисперсной системой в приближении однократного рассеяния описывается индикатрисой $I_{(\beta)}$, определяемой следующим образом:

$$I_{(\beta)} = \int_0^{\infty} I_{(\beta, R)} F_{(R)} dR, \quad (5)$$

где $I_{(\beta, R)}$ — индикатриса рассеяния на частице радиуса R , $F_{(R)}$ — спектр частиц в системе.

Вычисление спектра частиц полидисперсной системы из углового распределения рассеянного света, определяемого с помощью (5), в общем случае является чрезвычайно сложной задачей и не имеет аналитического решения. Однако в приближении «мягких» частиц эта задача решена Шифриным [4]. Вычисленная в этом приближении функция распределения $F_{(R)}$ при напряжении на образце 70 В представлена на рис. 3. Как видно, $F_{(R)}$ имеет два интенсивных максимума при $R=0.3$ и 0.42 мкм и, кроме того, два менее интенсивных при $R=0.8$ и 1.2 мкм. При этом оказалось, что частиц с радиусом 0.3 и 0.42 мкм в 10 раз больше, чем частиц с радиусом 0.8 мкм. В то же время вычисленный с помощью (4) эффективный радиус оказался равным 1.3 мкм. Это несоответствие между величиной эффективного радиуса и функцией распределения, изображенной на рис. 3, объясняется тем, что коэффициент рассеяния резко возрастает с увеличением R [6, 8]. Это приводит к тому, что хвост функции распределения, отвечающий большим размерам частиц, сильно влияет на вид экспериментальной индикатрисы, увеличивая величину эффективного радиуса.

Функция распределения при напряжении 100 В также представлена на рис. 3. Из сопоставления этих функций видно, что с ростом напряжения на образце количество больших частиц уменьшается и система становится более монодисперсной.

В приведенных выше расчетах не учитывалась оптическая неоднородность рассеивающих частиц. Для определения величины неоднородности дополнительно был проведен расчет парной корреляционной функции, введенной в работе [10]. Корреляционная функция вычислялась по формуле

$$\gamma_{\text{эфф.}}(r) = \frac{c}{r} \int_0^{\infty} I_{(\beta)} h \sin(hr) dh, \quad (6)$$

где $I_{(\beta)}$ — экспериментальная индикатриса, c — постоянная,

$$h = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \beta/2.$$

Корреляционная функция $\gamma_{\text{эфф.}}$ и ее логарифм, вычисленные для напряжения на образце 70 В, представлены на рис. 4. Из этого рисунка видно, что при $r \in [0.05, 0.16]$ мкм, $r \in [0.16, 0.5]$ мкм, $r \in [0.95, 1.15]$ мкм и $r \in [1.15, 1.4]$ мкм $\gamma_{\text{эфф.}}$ линейна по r , а при $r \in [0.5, 0.85]$ мкм и $r \in [1.35, 1.50]$ мкм по r линейен $\ln \gamma_{\text{эфф.}}$. Как показано в работе [10], для оптически однородной сферы корреляционная функция имеет вид

$$\gamma(r) = 1 - \frac{3}{4} \frac{r}{R} + \frac{1}{16} \left(\frac{r}{R}\right)^3, \quad (7)$$

т. е. при $r < R$ она линейна по r .

Определение с помощью (7) на линейных участках зависимости $\gamma_{\text{эфф.}}$ от r величины радиусов имеют следующие значения: $R_1=0.29$, $R_2=0.48$, $R_3=0.85$ и $R_4=1.25$ мкм. Эти значения хорошо согласуются с результатами, полученными в приближении изотропных рассеивателей (рис. 3). Наличие линейной зависимости $\ln \gamma_{\text{эфф.}}$ от r свидетельствует о существо-

вании отклонений от оптической однородности. На этих участках $\gamma_{эфф.}$ представима в виде

$$\gamma_{эфф.}(r) = A \exp(-r/a_{эфф.}). \quad (8)$$

Вычисленные с помощью (8) значения $a_{эфф.}$ равна $a_{эфф.}^1 = 0.23$ и $a_{эфф.}^2 = 0.34$ мкм, которые относятся к интервалам $r \in [0.5, 0.85$ мкм] и $r \in [1.4, 1.50$ мкм] соответственно. Из зависимости корреляционной функции от r видно, что рассеивающие частицы оптически неоднородны лишь на границах, так как $\gamma_{эфф.}$ нелинейна только при значениях r , близких к диаметрам частиц. Известно, что при рассеянии света частицами [11] с размерами, сравнимыми и более длины волны падающего света, индикатриса рассеяния определяется размером, перпендикулярным падающему лучу и лежащим в плоскости рассеяния. Следовательно, на основе полученных результатов можно построить плоскую модель текстуры, представляю-

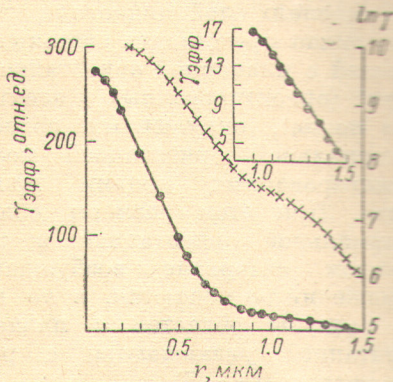


Рис. 4. Корреляционная функция и ее логарифм, вычисленные при напряжении на образце 70 В.

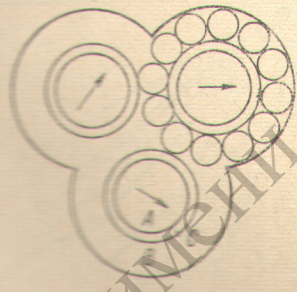


Рис. 5. Сечение слоя жидкокристалла плоскостью перпендикулярной направлению распространения света и электрического поля.

А — области, в которых «средине» расположено в плоскости черенка, В — «средине» индикатрисы плоскости черенка, С — периферийные области. Показаны «малые» частицы, образующие области с вертикальной ориентацией.

щую собой сечение жидкокристаллического образца плоскостью, перпендикулярной падающему лучу.

Поскольку в состоянии динамического рассеяния жидкий кристалл становится однородно мутным, можно предположить плотную упаковку рассеивающих частиц. Частицы с малыми радиусами окружают большие частицы, представляя собой оболочку с толщиной, равной диаметру малых частиц. В этом предположении роль среды выполняют большие частицы. Оптическая однородность рассеивающих частиц означает, что поляризуемость, а следовательно, и ориентация молекул однородны как в объеме больших частиц (среды), так и в объеме оболочки, но отличаются друг от друга, о чем свидетельствует нарушение оптической однородности на их границах.

При плотной упаковке частиц между их концентрациями и радиусами должно выполняться следующее соотношение:

$$\sum_i \pi R_i^2 N_i^2 \approx \sum_j R_j^2 N_j^2, \quad (9)$$

где R_i^2 и N_i^2 — радиусы и концентрации больших частиц, а R_j^2 и N_j^2 — радиусы и концентрации малых частиц. Для спектров, изображенных на рис. 3, это соотношение выполняется.

Если предположить, что ориентация молекул в мелких частицах нормальна, а в больших планарна, то можно вычислить степень однородности текстуры образца, определяемую формулой

$$S = \frac{N_{\perp} V_{\perp}}{N_{\parallel} V_{\parallel} + N_{\perp} V_{\perp}}, \quad (10)$$

где N_{\perp} и V_{\perp} — концентрация и объем частиц с нормальной ориентацией молекул, а N_{\parallel} и V_{\parallel} — концентрация и объем частиц с планарной ориентацией. Этот параметр аналогичен степени молекулярной упорядоченности образца [12]. При напряжении на образце 70 В $S=0.25$. Степень молекулярной упорядоченности для того же вещества при той же напряженности электрического поля, определенная из рентгеновских измерений, равна 0.3 [12]. При напряжении 100 В $S=0.4$.

Таким образом, в сделанных предположениях слой жидкого кристалла в состоянии динамического рассеяния можно представить состоящим из областей с планарной ориентацией молекул (ориентированных электрическим полем), окруженных областями с нормальной ориентацией молекул (ориентированных ионами проводимости). При этом размеры областей с нормальной ориентацией в исследованном интервале возбуждающих напряжений не меняются, в то время как размеры областей с планарной ориентацией уменьшаются с ростом напряжения (рис. 5).

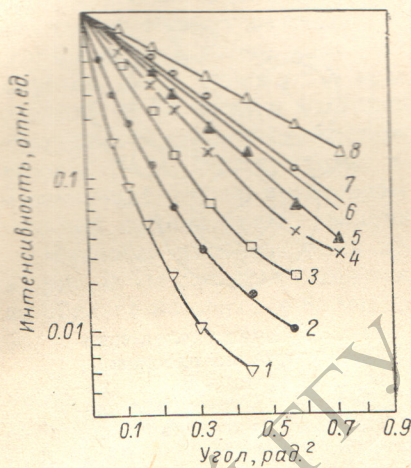


Рис. 6. Зависимость интенсивности рассеянного света от квадрата угла рассеяния при разных значениях возбуждающего напряжения: 70 (1), 100 (2), 150 (3), 200 (4), 250 (5), 300 (6), 350 (7) и 400 В (8).

Поскольку все полученные выше результаты справедливы в приближении однократного рассеяния, была проведена оценка многократности рассеяния. Учет многократного рассеяния проводился в геометро-оптическом приближении [13]. Существенным результатом этого приближения является гауссова форма индикатрисы рассеяния при многократном рассеянии

$$I_{(\beta)} = A \exp \{-\beta^2/2\sigma^2\}, \quad (11)$$

где A — константа, σ — полуширина распределения. Выполнение этого закона для измеренных индикатрис иллюстрируется на рис. 6. Из этого рисунка видно, что при напряжениях на образце менее 250 В многократным рассеянием можно пренебречь.

Кроме того, в работе [14] показано, что область больших концентраций рассеивателей, т. е. концентраций, при которых возникает многократное рассеяние, наступает при расстояниях между частицами, меньше двух диаметров, в то время как в рамках предлагаемой модели расстояние между малыми частицами, разделенными большими, несколько больше двух.

Таким образом, показана корректность применения теории рассеяния света, развитой для оптически изотропных однородных сферических частиц, для определения размеров и относительных концентраций рассеивающих частиц жидкого кристалла, находящегося в состоянии динамического рассеяния. На основании полученных результатов предложена модель текстуры рассеивающего слоя и определена степень макрооднородности этого слоя.

Литература

- [1] И. Г. Чистяков. Жидкие кристаллы. «Наука», М., 1966.
- [2] И. Г. Чистяков, Л. К. Вистинь. Приборы и системы управления, № 3, 1975.
- [3] И. Д. Самодурова, А. С. Соинн, А. Б. Успенский. Опт. и спектр., 36, 1165, 1974.
- [4] К. С. Шифрин. ДАН СССР, 158, 578, 1964.
- [5] Л. К. Вистинь, С. С. Яковенко. Кристаллография, 21, 571, 1976.
- [6] М. Борн, Э. Вольф. Основы оптики. «Наука», М., 1973.
- [7] К. С. Шифрин, А. Я. Перельман. Опт. и спектр, 15, 803, 1963.
- [8] Ван де Хюлст. Рассеяние света малыми частицами. ИЛ, М., 1961.
- [9] Л. К. Вистинь, И. Г. Чистяков, Р. И. Жаренов, С. С. Яковенко. Кристаллография, 21, 173, 1976.
- [10] R. S. Stein, P. R. Vilson, S. N. Stein. J. Appl. Phys., 34, 46, 1963.
- [11] А. И. Слуцкер, В. А. Марихин. Опт. и спектр., 10, 232, 1964.
- [12] Р. И. Жаренов. Автореф. канд. дисс. Ивановский унив., 1975.
- [13] А. А. Делиза, Р. Ж. Сеймур. ТИИЭР, 61, 224, 1973.
- [14] Е. А. Ведерникова, М. В. Кабанов. Опт. и спектр., 37, 130, 1974.

Поступило в Редакцию 13 июня 1977 г.
