

# ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФОТОННОЙ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ И ПАРАМЕТРА ОРИЕНТАЦИОННОГО ПОРЯДКА ХОЛЕСТЕРИЧЕСКОГО ФОТОННОГО КРИСТАЛЛА

П. В. Долганов<sup>a,\*</sup>, С. О. Гордеев<sup>a,b</sup>, В. К. Долганов<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Институт физики твердого тела Российской академии наук  
143432, Черноголовка, Московская обл., Россия

<sup>b</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
119991, Москва, Россия

Поступила в редакцию 11 февраля 2014 г.

Проведены измерения спектров отражения холестерического фотонного кристалла. Экспериментальные спектры описываются теоретическим выражением, следующим из аналитического решения уравнений Максвелла. Определена ширина фотонной запрещенной зоны  $\Delta\nu$ . Ширина фотонной запрещенной зоны скачкообразно изменяется при изменении положения дифракционной полосы. Температурная зависимость относительной ширины запрещенной зоны  $\Delta\nu/\nu_0$  и параметра порядка фотонного кристалла описываются теорией Ландау фазовых переходов.

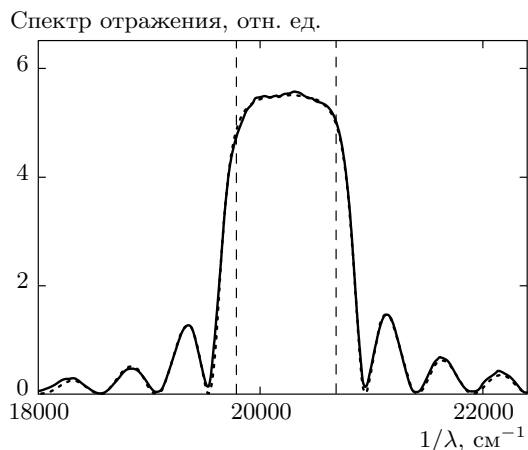
DOI: 10.7868/S0044451014060056

Холестерические фотонные кристаллы представляют собой уникальный класс фотонных кристаллов, сочетающий периодическое структурное упорядочение и возможность его перестройки с изменением в широких пределах фотонных характеристик: положения и ширины фотонной зоны, интенсивности дифракции. Холестерическая фаза — разновидность нематического жидкого кристалла с оптически активными молекулами. Периодическая структура образована поворотом молекул вокруг винтовой оси  $z$ , ориентированной нормально к направлению директора жидкого кристалла [1, 2]. В образованном таким образом одномерном фотонном кристалле период структуры порядка длины волны света. Холестерические жидкие кристаллы исследуются достаточно давно, задолго до появления термина «фотонные» кристаллы. Повышенный интерес к изучению жидкокристаллических фотонных кристаллов и актуальность этих исследований в последнее время связаны с использованием общих подходов к изучению различного типа фотонных кристаллов, реальностью их практического применения. Спектральные характеристики холестерических фотонных кристаллов во многом аналогичны

характеристикам других типов фотонных периодических структур. Однако имеется и ряд качественных различий, связанных, в частности, со спиральной структурой холестерических фотонных кристаллов.

Несмотря на многолетнюю историю исследований жидкокристаллических фотонных кристаллов, целый ряд вопросов их строения и оптических характеристик остается до конца не выясненным. В первую очередь это относится к связи макроскопических характеристик фотонного кристалла с макроскопическими и микроскопическими свойствами жидкокристаллической структуры, возможностью описания температурной трансформации фотонных характеристик на общезначимом языке фазовых переходов. В настоящей работе проведены измерения спектров дифракции совершенных образцов холестерического фотонного кристалла. Определены ширины запрещенной фотонной зоны  $\Delta\nu$ , ее температурная зависимость. Относительная ширина фотонной зоны  $\Delta\nu/\nu_0$ , где  $\nu_0$  — спектральное положение фотонной зоны, — пропорциональна параметру ориентационного порядка. Показано, что температурная зависимость  $\Delta\nu/\nu_0$  описывается теорией Ландау фазовых переходов. Определены параметры теории Ландау, обсуждаются особенности перехода фотонной структуры в неупорядоченную.

\*E-mail: pauldol@issp.ac.ru



**Рис. 1.** Экспериментальный спектр отражения холестерического фотонного кристалла (сплошная кривая) и теоретический спектр (штриховая кривая). Спектр рассчитан по формуле (1) при значениях параметров  $\delta = 0.0447$ ,  $\nu_0 = 20217.51 \text{ см}^{-1}$ ,  $n = 1.6$ . Толщина образца 5.8 мкм. Две вертикальные линии показывают границы запрещенной фотонной зоны;  $T = 32.8 \text{ }^\circ\text{C}$

Измерения спектров дифракции проведены на холестерическом жидком кристалле на основе ВИХ-16 (Вильнюсский университет, Литва). Вещество в изотропной фазе помещалось в оптическую ячейку с нанесенным на внутреннюю поверхность ориентантом (пленка полиимида), натертым в одном направлении для получения планарной ориентации молекул у поверхности кюветы. Ячейка помещалась в термостатированное устройство с точностью поддержания температуры менее  $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ . При измерениях температурных зависимостей дифракции образец выдерживался при постоянной температуре в течение времени достаточного для установления равновесной структуры, когда не происходили изменения формы и спектрального положения дифракционных полос. Измерение дифракции проводилось в геометрии «назад» с участка образца размером около  $0.01 \text{ мм}^2$  с использованием микроскопа Olympus BX51 и спектрометра Avaspec-2048.

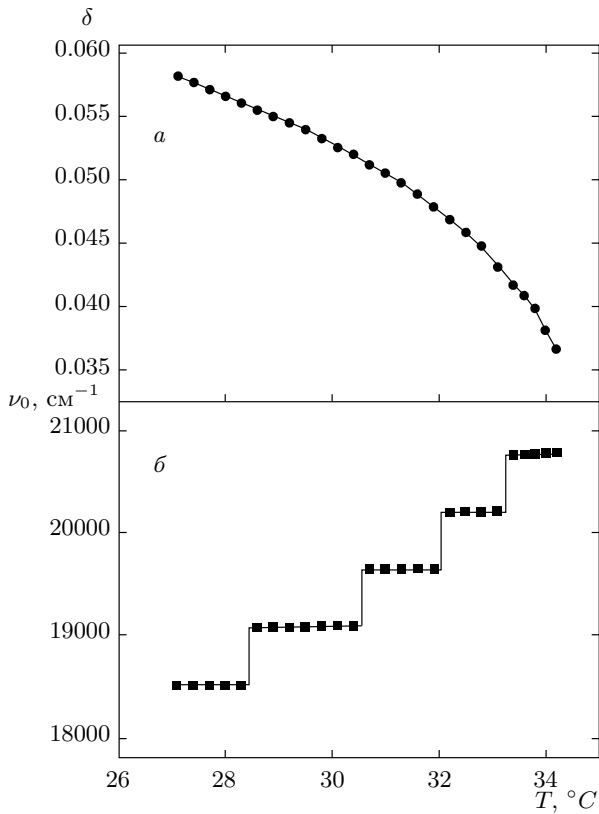
На рис. 1 сплошной кривой показан спектр отражения холестерического фотонного кристалла. Спектр состоит из интенсивной дифракционной полосы и боковых биений (маятниковых осцилляций). Наличие явно выраженных маятниковых осцилляций говорит о высоком совершенстве образца. Теория оптической дифракции на периодической структуре холестерического фотонного кристалла разви-

валась, в частности, в работах Дрехера, Майера и Заупе [3], Белякова и Дмитриенко [4, 5]. При распространении света вдоль оси спирали спектр дифракции описывается выражением [4–6]

$$R = \frac{\delta^2 \sin^2 \beta L}{4(\beta/\kappa)^2 + \delta^2 \sin^2 \beta L}, \quad (1)$$

где  $\kappa = \omega n/c$ ,  $\beta = \kappa \sqrt{1 + (\tau/2\kappa)^2 - ((\tau/\kappa)^2 + \delta^2)^{1/2}}$ ,  $\tau = 2n\omega_0/c$ ,  $\delta = (n_1^2 - n_2^2)/(n_1^2 + n_2^2)$ ,  $n_1$  и  $n_2$  — показатели преломления параллельно и перпендикулярно направлению локального директора,  $n^2 = (n_1^2 + n_2^2)/2$ ,  $\omega_0$  — центр дифракционной полосы. Сопоставление экспериментальных спектров с теорией проводилось с использованием уравнения (1) с подгоночными параметрами  $\delta$ ,  $\omega_0$ ,  $n$ . Результат подгонки приведен на рис. 1 штриховой линией. Как видно на рис. 1, расчетный спектр хорошо согласуется с экспериментальным в области как дифракционной полосы, так и маятниковых колебаний. Из результатов подгонки определены границы фотонной запрещенной зоны  $\nu_{1,2} = \nu_0/(1 \pm \delta)^{1/2}$ , где  $\nu = 1/\lambda$ , а  $\nu_0 = 1/\lambda_0$  — положение центра дифракционной полосы, и ее спектральная ширина  $\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1$ . Вертикальные линии на рис. 1 показывают границы фотонной зоны.

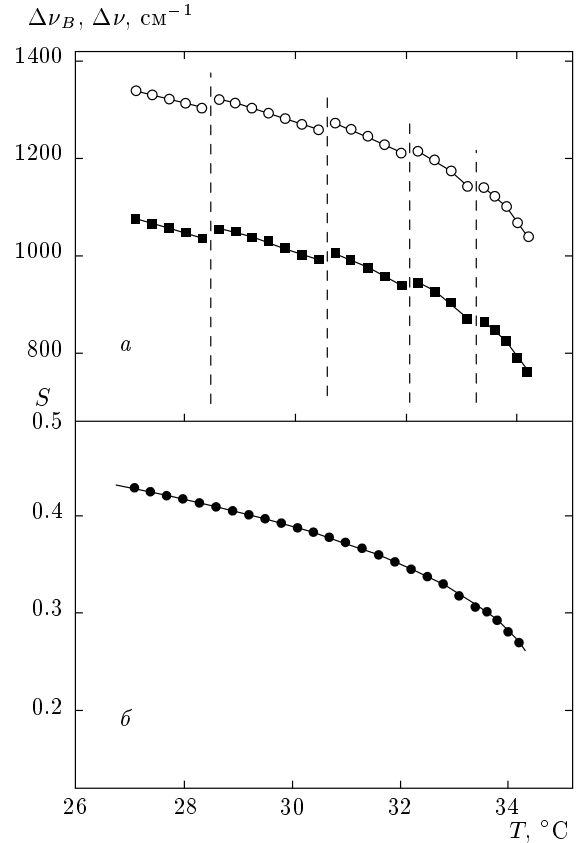
При увеличении температуры происходят коротковолновое смещение дифракционной полосы (рис. 2б) и уменьшение ее полуширины  $\Delta\nu_B$  (светлые символы на рис. 3а). Коротковолновое смещение, как правило, связывают с уменьшением упругой константы кручения  $K_{22}$  [1]. В ячейке с жесткими граничными условиями изменение положения фотонной зоны имеет ступенчатый вид (рис. 2б). Скачки соответствуют изменению числа полувитков спирали в образце на единицу. Нематический директор у одной из поверхностей изменяет свое направление на противоположное, оставаясь параллельным направлению ориентации, задаваемой поверхностью. На рис. 2а показана относительная ширина фотонной запрещенной зоны  $\Delta\nu/\nu_0$ , полученная в результате сопоставления экспериментальных данных по форме дифракционной полосы с формулой (1) и из соотношения  $\nu_{1,2} = \nu_0/(1 \pm \delta)^{1/2}$ . С хорошим приближением  $\Delta\nu/\nu_0 = \delta$ , т. е.  $\Delta\nu/\nu_0 = \Delta n/n$ . Темными символами на рис. 3а приведена абсолютная величина ширины фотонной запрещенной зоны  $\Delta\nu$ . Полуширина дифракционной полосы больше ширины фотонной запрещенной зоны (рис. 1, рис. 3а), что связано с конечной толщиной образца. Полуширина полосы  $\Delta\nu_B$  уменьшается с температурой, при этом скачки в положении дифракци-



**Рис. 2.** Температурная зависимость относительной ширины фотонной запрещенной зоны  $\delta = \Delta\nu/\nu_0$  (а) и ее спектрального положения  $\nu_0$  (б)

онной полосы (рис. 2б) сопровождаются скачкообразным изменением ее полуширины. Наблюдаемый нами скачкообразный ход  $\Delta\nu$  связан с сохранением материальных параметров  $n$  и  $\Delta n$  и соответственно их отношения при растяжении и сжатии спирали в ячейках с жесткими граничными условиями, что приводит к синхронному изменению  $\Delta\nu_B$ ,  $\Delta\nu$  и  $\nu_0$ . Следует отметить, что тонкие особенности температурной зависимости  $\Delta\nu_B$  и  $\Delta\nu$  (в частности, величины и температуры скачков) относятся к исследуемому образцу и будут изменяться, например, при изменении толщины ячейки. В то же время отношение  $\Delta\nu/\nu_0$  имеет универсальный характер и не зависит от особенностей геометрии, жесткости граничных условий исследуемого образца.

Поскольку ширина запрещенной фотонной зоны  $\Delta\nu$  пропорциональна анизотропии показателя преломления  $\Delta\nu/\nu_0 = \Delta n/n$ , ширина запрещенной зоны определяется ориентационным упорядочением молекул. Ориентационное упорядочение в жидком кристалле описывается параметром ориентационно-



**Рис. 3.** а) Температурная зависимость полуширины дифракционной полосы  $\Delta\nu_B$  (светлые символы) и ширины фотонной запрещенной зоны  $\Delta\nu$  (темные символы). Штриховые линии показывают температуры скачков положения дифракционной полосы. б) Температурная зависимость параметра ориентационного порядка  $S(T)$  холестерического фотонного кристалла (●) и результат подгонки  $S(T)$  зависимостью, следующей из теории Ландау фазовых переходов (сплошная кривая)

го порядка  $S = \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle / 2$ , где  $\theta$  — угол ориентации длинных осей молекул относительно направления директора жидкого кристалла, усреднение проводится по различным ориентациям молекул [1, 2]. Температурная зависимость  $S(T)$  и параметры, характеризующие эту зависимость, могут быть определены, если установлена связь между двумя макроскопическими характеристиками жидкого кристалла  $\Delta n$  и  $S$ , а также использована адекватная модель, описывающая температурную зависимость  $S(T)$ . Прежде чем решать эту задачу для жидкокристаллического фотонного кристалла, вкратце рассмотрим подходы, использовавшиеся для нематика. Живуцкий и Кучинский [7] предположили,

что двулучепреломление  $\Delta n$  в нематическом жидком кристалле связано простым соотношением с параметром ориентационного порядка  $\Delta n = \Delta n_0 S$ , где  $\Delta n_0$  — двулучепреломление при полном ориентационном упорядочении молекул ( $T = 0$  K). В качестве температурной зависимости  $S$ , как правило, использовалось предложенное Халлером полуэмпирическое выражение  $S = (1 - T/T_{NI})^\beta$  [8]. В этом случае температурная зависимость двулучепреломления имеет вид  $\Delta n(T) = \Delta n_0(1 - T/T_{NI})^\beta$ . Это выражение использовалось для определения ориентационного параметра порядка в нематическом жидком кристалле [9–12]. Существенным ограничением применимости соотношения Халлера является то, что только экспериментальные данные вдали от  $T_{NI}$  могут учитываться при подгонке. Более строгое соотношение между  $\Delta n$  и  $S$  было получено Вуксом [13], Чандрасекаром и Мадхусуданой [14] с учетом локального поля  $E_l$ , действующего на молекулу [15]:

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{n_I^2 - 1}{2n_I n} \frac{\Delta \alpha}{\langle \alpha \rangle} S, \quad (2)$$

где  $n_I$  — показатель преломления изотропной жидкости. Соотношение (2) устанавливает связь между макроскопической характеристикой жидкого кристалла (анизотропией показателя преломления) и молекулярными свойствами (поляризуемость  $\alpha$ ) через скалярный параметр порядка. Анизотропия поляризуемости  $\Delta \alpha = \alpha_l - \alpha_t$  и средняя поляризуемость  $\langle \alpha \rangle = (\alpha_l + 2\alpha_t)/3$  выражаются через продольную  $\alpha_l$  и поперечную  $\alpha_t$  поляризуемости молекулы относительно ее длинной оси. Поляризуемость является молекулярной характеристикой, поэтому можно считать  $\Delta \alpha$  и  $\langle \alpha \rangle$  не зависящими от температуры.

В связи с ограниченностью применения приближения Халлера для описания температурной зависимости  $S(T)$  в широком интервале температур используется аналитическое выражение [15, 16]

$$S(T) = S^{**} + (1 - S^{**})|\tau|^\beta, \quad (3)$$

где  $\beta$  — критическая экспонента,  $\tau = (T^{**} - T)/T^{**}$ . Соотношение (3) также учитывает скейлинговое условие для параметра порядка  $S(0) = 1$ .

Выражения (2) и (3) использовались [11, 15–17] для определения температурной зависимости  $S(T)$  в нематическом жидком кристалле и параметров модели  $S^{**}$ ,  $T^{**}$ ,  $\beta$ . Следует, однако, отметить, что хотя при таком подходе температурная зависимость параметра порядка может быть получена, параметры модели не имеют явного физического смысла и могут быть использованы только для сопоставления данных для различных веществ.

Подходы, развитые для описания нематических жидких кристаллов, и их ограниченность учтены нами при описании фотонных характеристик холестерического жидкого кристалла. Поскольку  $\Delta n/n = \Delta \nu/\nu_0$ , из выражения (2) следует, что относительная величина фотонной запрещенной зоны  $\Delta \nu/\nu_0$  пропорциональна параметру порядка  $S$  жидкокристаллического фотонного кристалла. Для определения температурной зависимости  $S(T)$  и характеристик фазового перехода в жидкокристаллическом фотонном кристалле мы использовали теорию фазовых переходов Ландау [18, 19], которая носит универсальный характер и применима для различного типа слабых фазовых переходов первого рода. Разложение свободной энергии по степеням  $S$  взято в виде [19]

$$G(S) = \frac{1}{2}a(T - T^*)S^2 - BS^4 + DS^6. \quad (4)$$

Для фазового перехода первого рода  $B > 0$  и параметр порядка испытывает скачок при переходе. Условие минимума  $G(T)$  по  $S$  приводит к известной зависимости  $S(T)$  в упорядоченной фазе:

$$S = \left(\frac{B}{3D}\right)^{1/2} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{3aD(T - T^*)}{2B^2}}\right)^{1/2}.$$

Как уже отмечалось, параметр ориентационного порядка  $S(0) = 1$ , что накладывает ограничения на коэффициенты разложения (4). С учетом нормировки  $S(0) = 1$  температурная зависимость ориентационного параметра порядка принимает вид

$$S = \left(\frac{B}{3D}\right)^{1/2} \times \left(1 + \sqrt{1 - \left(\left(\frac{3D}{B}\right)^2 - \frac{6D}{B}\right) \frac{T - T^*}{T^*}}\right)^{1/2}. \quad (5)$$

Коэффициент  $a$  из разложения Ландау (4) выражается через  $B$ ,  $D$  и  $T^*$ . Из экспериментальных данных зависимости  $\delta(T)$ , представленных на рис. 2а, соотношения  $\Delta \nu/\nu_0 = \Delta n/n$  и выражений (2), (5) получены температурная зависимость  $S(T)$ , изображенная кружками на рис. 3б, и результат подгонки  $S(T)$  зависимостью (5), следующей из теории Ландау (сплошная кривая). Определенные в результате подгонки параметры теории  $\frac{n_I^2 - 1}{2n_I n} \frac{\Delta \alpha}{\langle \alpha \rangle}$ ,  $D/B$ , температура потери устойчивости неупорядоченной фазы при охлаждении  $T^*$  позволяют определить следующую из теории равновесную температуру перехода

$T_0 = T^* + B^2/2aD$ . Полученная таким образом равновесная температура перехода  $T_0 = 34.68^\circ\text{C}$  близка к экспериментально наблюдаемой  $T_C \approx 34.4^\circ\text{C}$ . В данном случае наблюдающаяся температура перехода оказывается ниже  $T_0$ . Это связано с тем, что в небольшом температурном интервале (около  $0.6^\circ\text{C}$ ) выше  $T_C$  наблюдаются Голубые Фазы [20]. Энергия Голубых Фаз ниже, чем у изотропной фазы. В связи с этим переход из холестерического жидкого кристалла в Голубую Фазу происходит при более низкой температуре, чем температура  $T_0$  виртуального (не наблюдающегося в эксперименте) перехода из холестерической фазы в изотропную жидкость. Полученная в результате подгонки величина  $\frac{n_I^2-1}{2n_I n} \frac{\Delta\alpha}{\langle\alpha\rangle}$  и измеренное значение показателя преломления в изотропной фазе  $n_I$  позволяют определить анизотропию поляризуемости  $\Delta\alpha/\langle\alpha\rangle = 0.455$ , величина которой согласуется со значениями (0.409–0.504), определенными для нематического жидкого кристалла [15, 17]. Малая величина коэффициента  $B$  в разложении энергии ( $B/D \approx 0.1$ ) связана со слабым фазовым переходом первого рода.

В работе определена температурная зависимость параметра порядка холестерического фотонного кристалла. Показано, что жесткие граничные условия для молекул на поверхности образца приводят к скачкам не только в температурной зависимости положения дифракционной полосы, но и полуширин дифракционных полос, а также ширины фотонной запрещенной зоны. Отношение  $\Delta\nu/\nu_0$  носит универсальный характер и не зависит от граничных условий. Температурная зависимость относительной ширины фотонной запрещенной зоны  $\Delta\nu/\nu_0$  описывается теорией фазовых переходов Ландау.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 02-12-33124-мол\_а\_вед, 14-02-01130).

## ЛИТЕРАТУРА

1. П.-Ж. де Жен, *Физика жидких кристаллов*, Мир, Москва (1977).
2. Л. М. Блинов, *Электро- и магнитооптика жидких кристаллов*, Наука, Москва (1978).
3. R. Dreher, G. Meier, and A. Saupe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **13**, 17 (1971).
4. В. А. Беляков, В. Е. Дмитриенко, В. П. Орлов, *УФН* **127**, 221 (1979).
5. V. A. Belyakov and V. E. Dmitrienko, *Optics of Chiral Liquid Crystals*, Harwood Academic, London (1989).
6. P. V. Dolganov, G. S. Ksyonz, V. E. Dmitrienko, and V. K. Dolganov, *Phys. Rev. E* **87**, 032506 (2013).
7. B. J. Zywicki and W. Kuczynski, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **8**, 512 (2001).
8. I. Haller, *Prog. Sol. St. Chem.* **10**, 103 (1975).
9. J. Li, S. Gauza, and S.-T. Wu, *J. Appl. Phys.* **96**, 19 (2004).
10. P. V. Datta Prasad and V. G. K. M. Pisipati, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **511**, 102 (2009).
11. S. Sreehari Sastry, T. Vindhya Kumari, K. Mallika, B. Gowri Sankara Rao, Sie-Tiong Ha, and S. Lakshminarayana, *Liq. Cryst.* **39**, 295 (2012).
12. J. Lalitha Kumari, P. V. Datta Prasad, D. Madhavi Latha, and V. G. K. M. Pisipati, *Phase Transitions* **85**, 52 (2012).
13. M. Vuks, *Opt. Spectrosc.* **20**, 361 (1966).
14. S. Chandrasekhar and N. V. Madhusudana, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **30**, C4 (1969).
15. S. Erkan, M. Çetinkaya, S. Yildiz, and H. Özbek, *Phys. Rev. E* **86**, 041705 (2012).
16. I. Chirtoc, M. Chirtoc, C. Glorieux, and J. Thoen, *Liq. Cryst.* **31**(2), 229 (2004).
17. S. Yildiz, H. Özbek, C. Glorieux, and J. Thoen, *Liq. Cryst.* **34**(5), 611 (2007).
18. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1995).
19. P. M. Chaikin and T. C. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1995).
20. В. А. Беляков, В. Е. Дмитриенко, *УФН* **146**, 369 (1985).