О МЕХАНИЗМАХ ВАРИАЦИИ ШАГА СПИРАЛИ В ТОНКИХ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ СЛОЯХ, ОГРАНИЧЕННЫХ ДВУМЯ ПОВЕРХНОСТЯМИ

С. П. Палто*

Институт кристаллографии Российской академии наук 117333, Москва, Россия

Поступила в редакцию 13 сентября 2001 г.

В рамках континуальной теории упругости рассмотрены два механизма температурной вариации и скачка шага спирали в пространственно-ограниченном планарном слое холестерического жидкого кристалла. Два разных механизма связываются с существованием двух конфигурационных кривых свободной энергии. Состояния с локальными минимумами свободной энергии на каждой из конфигурационных кривых соответствуют топологически эквивалентным конфигурациям распределения директора жидкого кристалла и в этом смысле являются квазиэквивалентными. Именно переходы между квазиэквивалентными состояниями играют особую роль в первом из механизмов скачка шага спирали, где не требуется участия дефектов. Второй механизм связывается с переходами между основными состояниями на разных конфигурационных кривых, которые соответствуют топологически неэквивалентным конфигурациям, что требует участия линий дисклинаций или образования дефектов.

PACS: 42.79.-e, 42.25.-p, 07.05.Tp

1. ВВЕДЕНИЕ

Холестерические жидкие кристаллы по праву занимают особое место среди множества жидкокристаллических материалов (ЖКМ). Киральность молекул, являющаяся неотъемлемым свойством данного класса ЖКМ, обусловливает огромное количество физических эффектов, важных как для практических приложений в дисплейной технологии, так и для понимания фундаментальных вопросов физики жидких кристаллов [1].

Эффект резкого изменения шага спирали в пространственно ограниченном холестерическом жидком кристалле (ХЖК) при изменении температуры наблюдался экспериментально и исследовался теоретически в работах [2–4]. В [2] показана роль энергии сцепления в указанном эффекте и предложен механизм изменения шага спирали, в основе которого лежит изменения шага спирали, в основе которого лежит изменение общего числа полувитков спирали на единицу за счет проскальзывания директора на поверхности. Авторами введен универсальный параметр

$$S_d = K_{22}/Wd$$

(где K_{22} — модуль кручения жидкого кристалла, W — высота потенциала сцепления жидкого кристалла с поверхностью, а d — толщина жидкогокристаллического слоя), которому отведена особая роль в проявлении эффекта. К сожалению, в [2] анализ явления ограничен слишком большими значениями параметра $S_d \sim 1/2\pi$, для которых в процесс изменения конфигурации спирали не могут вовлекаться метастабильные состояния. Для типичных значений параметров жидкого кристалла $K_{22} = 3$ пH, d = 5 мкм и W > 0.1 мДж/м² [5] легко получить значение

$$S_d < 6 \cdot 10^{-3} \ll 1/2\pi$$
.

Таким образом, исключение из рассмотрения метастабильных состояний может быть оправдано лишь в отдельных случаях чрезвычайно слабой энергии сцепления.

В данной работе развиваются представления о «проскальзывании» директора, но предлагается несколько иной подход к решению этой проблемы.

^{*}E-mail: palto@online.ru; lbf@ns.crys.ras.ru

В частности, вводится понятие квазиэквивалентных состояний, между которыми, согласно одному из предлагаемых механизмов, и происходят переходы с изменением шага спирали. Квазиэквивалентные состояния соответствуют топологически эквивалентным конфигурациям распределения директора ХЖК, между которыми разрешен переход как за счет деформации директора ХЖК в объеме, так и по причине конечности энергии сцепления на границах. Для относительно большой энергии сцепления молекул жидкого кристалла с поверхностью $(\gg 0.1 \text{ мДж/м}^2)$ речь идет о конфигурациях, для которых количество полувитков холестерической спирали отличается на целое четное число. В случае малой энергии сцепления из-за отклонения директора от оси легкого ориентирования минимальное изменение числа полувитков при квазиэквивалентных переходах можно характеризовать промежуточным значением в диапазоне между единицей и двойкой. В отличие от второго механизма переходов между топологически неэквивалентными конфигурациями, различающимися на половину витка холестерической спирали, при квазиэквивалентных переходах не требуется создания дефекта.

В данной работе рассматривается общий случай, когда ось легкого ориентирования молекул жидкого кристалла на граничных поверхностях имеет угол преднаклона, а энергия сцепления имеет две различные составляющие — зенитальную и азимутальную. Последнее обстоятельство имеет отдельную значимость в связи с исследованиями в области создания новых типов ориентирующих покрытий, позволяющих контролировать как угол преднаклона молекул жидкого кристалла, так и упомянутые составляющие энергии сцепления. В работе также показано, что наряду с важностью температурной зависимости естественного шага спирали, рассмотренной в [2], значимыми являются температурные зависимости коэффициентов упругости и наличие угла преднаклона директора жидкого кристалла на границах раздела. Для целей последующей экспериментальной проверки предлагаемых механизмов проведено численное решение общих уравнений для ХЖК и рассчитаны оптические спектры пропускания в области селективного отражения.

2. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим слой холестерического жидкого кристалла между двумя поверхностями, расстояние между которыми равно d. Мы будем рассматривать



Рис.1. Схематическое изображение холестерической спирали в лабораторной системе координат

планарную текстуру, когда ось холестерической спирали ориентирована перпендикулярно поверхностям. Для краткости данную систему будем называть ХЖК-ячейкой. Определим правую тройку осей прямоугольной системы координат таким образом, что оси x и y лежат в плоскости первой поверхности, а ось z направлена ко второй поверхности. Пусть оси легкого ориентирования молекул ХЖК для обеих граничных поверхностей лежат в плоскости xz. Ориентационное состояние молекул ХЖК будем характеризовать единичным вектором (директором)

$$n = (n_x, n_y, n_z) = (\sin\theta\cos\varphi, \sin\theta\sin\varphi, \cos\theta),$$

где углы θ и φ отсчитываются от осей z и x соответственно (рис. 1). В том случае, когда число полувитков холестерической спирали много больше единицы, используя общее выражение Франка [5] для плотности свободной энергии, можно получить следующее выражение для свободной энергии ХЖК на единицу площади (детали вывода даны в Приложении):

$$F = \frac{K_{22}d}{2}(q_0 - q)^2 + \sqrt{K_{11}K_{33}} (\cos^2\theta_{s1} + \cos^2\theta_{s2})q + W_1 + W_2, \quad (1)$$

где K_{11} , K_{22} , K_{33} — константы упругости жидкого кристалла, q — волновое число холестерической спирали в ячейке, q_0 — волновое число, соответствующее естественному (реализуемому в пределе бесконечно слабого взаимодействия ХЖК с поверхностями) шагу спирали $P_0 = 2\pi/q_0$; $W_1 = W_1(\varphi_{s1}, \theta_{s1})$ и $W_2 = W_2(\varphi_{s2}, \theta_{s2})$ — энергии сцепления ХЖК на первой и второй поверхностях, зависящие от ориентации директора (индексы «s1» и «s2» здесь и далее указывают на то, что углы относятся соответственно к первой и второй поверхностям).

Выражения для азимутального распределения директора XЖК имеют вид

$$n_x = \sin\theta \cos(qz + \varphi_{s1}),$$

$$n_y = \sin\theta \sin(qz + \varphi_{s1}).$$
(2)

При этом должно выполняться граничное условие

$$\varphi_{s1} + qd = \varphi_{s2} + \pi k, \tag{3.1}$$

$$-\pi < \varphi_{s1,s2} \le \pi, \tag{3.2}$$

где k — целое число. Обращаем внимание, что область значений $\varphi_{s1,s2}$ охватывает сектор 2π . В общем случае при наличии угла наклона в этой области нет разных значений $\varphi_{s1,s2}$, соответствующих одинаковым состояниям директора на поверхности. Конфигурации спирали с одним и тем же значением к могут отличаться на два полувитка. В частном случае отсутствия наклона директора на границах из-за ориентационной эквивалентности состояний директора ($\mathbf{n} = -\mathbf{n}$) область значений $\varphi_{s1,s2}$ может быть ограничена сектором π , и тогда число kбудет соответствовать целому от общего числа полувитков спирали. Однако для общности и цельности рассмотрения в данной работе мы будем полагать, что область значений $\varphi_{s1,s2}$ определена выражением (3.2). Для дальнейшего рассмотрения удобно определить состояния с одинаковыми или отличными на четное целое число значениями k как квазиэквивалентные. Обоснованность данного определения будет ясна ниже. Здесь же отметим, что квазиэквивалентным состояниям соответствуют локальные минимумы свободной энергии на общей конфигурационной кривой (зависимости свободной энергии от q). Смежные состояния, для которых k отличается на единицу, принадлежат другой конфигурационной кривой и должны быть пространственно отделены линией дисклинации.

Равновесному состоянию XЖК соответствует минимум полной свободной энергии. Варьируя ее по φ_{s1} и φ_{s2} , для экстремальных значений (1) с учетом (3) получаем

$$\frac{\partial F}{\partial \varphi_{s1}} = K_{22}(q_0 - q) -$$

$$-\frac{1}{d}\sqrt{K_{11}K_{33}}\left(\cos^{2}\theta_{s1} + \cos^{2}\theta_{s2}\right) + \frac{\partial W_{1}}{\partial\varphi_{s1}} = 0,$$

$$\frac{\partial F}{\partial\varphi_{s2}} = -K_{22}(q_{0} - q) + (4)$$

$$+\frac{1}{d}\sqrt{K_{11}K_{33}}\left(\cos^{2}\theta_{s1} + \cos^{2}\theta_{s2}\right) + \frac{\partial W_{2}}{\partial\varphi_{s2}} = 0.$$

Из (4) получаем несколько важных следствий. Во-первых, на границах должно выполняться условие

$$\frac{\partial W_1}{\partial \varphi_{s1}} = -\frac{\partial W_2}{\partial \varphi_{s2}},\tag{5}$$

которое в случае одинаковых поверхностей $(W_1 = W_2 \equiv W)$ приводит к результату

$$\varphi_{s1} = -\varphi_{s2} \equiv \varphi_s. \tag{6}$$

Во-вторых, подставляя (6) в (4) и принимая во внимание (3.1), находим выражения, определяющие волновое число спирали в холестерическом слое, ограниченном двумя одинаковыми поверхностями:

$$q = q_0 - \frac{2\sqrt{K_{11}K_{33}}}{K_{22}d} \cos^2\theta_s + \frac{1}{K_{22}} \frac{\partial W}{\partial\varphi_s}, \qquad (7.1)$$

$$\varphi_s = \frac{\pi k - qd}{2},\tag{7.2}$$

$$\frac{\partial^2 W}{\partial q^2} + \frac{1}{2} K_{22} d > 0, \tag{7.3}$$

где, из-за того что поверхности одинаковы, мы учли, что $\theta_{s1} = \theta_{s2} \equiv \theta_s$. Решения системы уравнений (7.1), (7.2) соответствуют экстремальным значениям свободной энергии. Дополняя эту систему условием (7.3), мы ограничиваемся решениями, для которых реализуются минимумы свободной энергии. Выражения (7.1)–(7.3) являются ключевыми для дальнейшего рассмотрения.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально наблюдаемый эффект [3, 4] состоит в том, что при изменении температуры наблюдается резкий сдвиг спектра селективного пропускания, объясняемый скачкообразным изменением шага холестерической спирали. Интервал температуры, на котором наблюдается «скачок», очень узок и составляет доли градуса. Как видно из соотношения (7.1), изменения волнового числа спирали при фиксированной толщине могут быть обусловлены как температурной зависимостью величины q_0 , так и температурными зависимостями констант упругости, угла наклона и энергии сцепления. Температурные зависимости констант упругости с хорошей точностью измерены для некоторых жидкокристаллических материалов [6], что позволяет нам при анализе отталкиваться от конкретных значений именно для этих величин. Если обратиться к экспериментальной части в работе [3], где полоса селективного отражения наблюдалась в видимом диапазоне (область длин волн $\lambda \sim 500$ –600 нм) для ячейки толщиной 4.8 мкм, то легко оценить, что для изменения числа полушагов холестерической спирали на единицу необходимо относительное изменение волнового числа на величину

$$\Delta q/q_0 \sim 1/N = \lambda/2dn \sim 0.03$$

(здесь $n \sim 1.6$ — индекс преломления ХЖК, а N — число полувитков спирали на толщине ячейки). Как следует из (7.1), даже при бесконечной энергии связи при наличии угла наклона директора на границах все же возможно изменение шага спирали за счет изменения коэффициентов упругости. Конечная энергия сцепления делает волновое число q еще более чувствительным к изменениям температуры, так как при отклонении директора от оси легкого ориентирования возникает отличная от нуля производная $\partial W/\partial \varphi_s$. Для случая, когда угол наклона директора равен нулю, имеем следующую оценку для относительного изменения волнового числа спирали за счет температуры на один градус:

где мы использовали $q_0 = 15 \text{ мкm}^{-1}$, а также значение для коэффициента упругости $K_{22} = 3 \text{ nH}$ и его температурный коэффициент $dK_{22}/dT \approx \approx -0.06 \text{ nH} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$ для хорошо известного нематического жидкого кристалла пентил-цианобифенила (5CB). Мы также ограничились типичным изменением энергии сцепления, равным 0.1 мДж/м² при отклонении директора на угол $\pi/4$.

Как отмечалось выше, для изменения числа полувитков на единицу в условиях экспериментов [3,4] требуется относительное изменение $\Delta q/q_0 \sim 0.03$ (здесь мы пока не конкретизируем сам механизм изменения числа полувитков). При условиях оценки (8) это соответствует температурному интервалу порядка 0.5 градуса. Таким образом, наряду с температурной зависимостью естественного шага спирали типичные температурные изменения коэффициентов упругости могут вносить заметный вклад в результирующий эффект вариации шага спирали.

3.1. О механизмах скачка волнового числа холестерической спирали при отсутствии преднаклона директора в модельном потенциале Рапини

Рассмотрим более детально возможные механизмы температурного скачка шага спирали, задавшись наиболее популярным видом поверхностного потенциала в форме Рапини при отсутствии угла преднаклона молекул на границах. Как будет показано, существуют два принципиально разных механизма вариации и скачка шага спирали, что связано с наличием двух конфигурационных кривых зависимости свободной энергии от волнового числа. Важную роль в одном из механизмов играют температурные зависимости естественного шага спирали и отношения коэффициента упругости к энергии сцепления. К сожалению, точные измерения величины энергии сцепления сопряжены с рядом трудностей. Имеющиеся на данный момент экспериментальные результаты для энергии сцепления с разными поверхностями в большинстве случаев следует рассматривать лишь как оценочные. В связи с этим мы будем фиксировать величину энергии сцепления и рассматривать влияние температурной зависимости коэффициента упругости, хотя читатель должен иметь в виду, что в общем случае речь идет о температурном изменении отношения коэффициента упругости к энергии сцепления. Роль температурной зависимости волнового числа q_0 требует отдельного рассмотрения.

Для определенности расчетов в данной работе используются параметры жидкого кристалла 5СВ, которые известны для широкого интервала температур [6]. Конкретность используемых параметров не снижает общности, позволяя, однако, указать границы изменения параметров, что важно для эксперимента. Кристалл 5СВ не является холестерическим жидким кристаллом, но незначительные холестерические добавки, слабо влияющие на его коэффициенты упругости, позволяют превратить его в холестерик с определенным естественным шагом. В наших расчетах мы будем полагать естественный шаг спирали $P_0 = 2\pi/q_0 = 0.5$ мкм. Известно, что для кристалла 5CB при комнатной температуре (T = 20 °C) значение $K_{22} \approx 3.3$ пH, а температурный коэффициент равен $dK_{22}/dT \approx -0.06$ пН · °С⁻¹. Для общности

толщину будем выбирать несколько отличающейся от номинального значения $d_0 = 5$ мкм.

В случае, когда оси легкого ориентирования ХЖК лежат в плоскости ориентирующих поверхностей и совпадают с направлением *x*, для потенциала Рапини имеем

$$W(\varphi_s) = \frac{1}{2} W_0 \sin^2 \varphi_s \tag{9}$$

и выражения (7.1)-(7.3) могут быть представлены в виде

$$q = q_0 + \frac{W_0}{2K_{22}}\sin(\pi k - qd), \qquad (10.1)$$

$$K_{22} + 2W_0 d\cos(\pi k - qd) > 0. \tag{10.2}$$

Очевидно, что уравнение (10.1) имеет тривиальное решение $q = q_0$ при толщине $d = d_0 = \pi k/q_0$, которую мы называем номинальной. В общем случае толщина d отличается от d_0 и холестерическая спираль оказывается «сжатой» или «растянутой» благодаря поверхностному сцеплению.

Наиболее наглядно механизмы скачка волнового числа *q* иллюстрируются графическим решением уравнения (10.1), показанным на рис. 2*a*. Решения (10.1) соответствуют точкам пересечения зависимостей

$$f(q) = W_0 \sin(\pi k - qd) / (2K_{22}), \quad g(q) = q - q_0$$

(прямая 3 на рис. 2а). Для множества значений k, различающихся на четное целое число, f(q) — одна и та же непрерывная периодическая функция. Аналогично, функция свободной энергии F(q) для этого множества значений k также представляется общей гладкой кривой. Не все решения (10.1) удовлетворяют условию минимума (10.2) для свободной энергии. Если существует множество решений, удовлетворяющих условию минимума свободной энергии для данного множества значений k, различающихся на четное целое число, то мы говорим о наличии квазиэквивалентных состояний. В данном случае приставка «квази» используется для того, чтобы подчеркнуть различие в значениях свободной энергии для состояний с разными локальными минимумами, а под «эквивалентностью» понимается принадлежность состояний одной и той же конфигурационной кривой F(q). Существует только два множества чисел k (четные и нечетные значения), которые определяют две конфигурационные кривые свободной энергии. Именно из-за наличия двух конфигурационных кривых существуют два принципиально разных механизма скачка волнового числа спирали.



Рис.2. Графическое решение (a) уравнения (10.1) для толщины $d = d_0 + P_0/4 = 5.125$ мкм и конфигурационные кривые свободной энергии (b). Сплошные кривые соответствуют состояниям с k = 20. Штриховые кривые соответствуют смежным состояниям с k = 19 или k = 21. Пары кривых 1, 1^* и 2, 2^* рассчитаны соответственно для $K_{22} = 1.5$ пН и $K_{22} = 3$ пН и относятся к функции f(q), в то время как прямая 3 соответствует функции $g(q) = q - q_0$ (см. текст). Минимумы A, B и A^*, B^* отражают квазиэквивалентные состояния на разных конфигурационных кривых соответственно 1 и 1^*

На рис. 2a сплошными линиями показаны функции f(q) для $k = k_0 = 2d_0/P_0 = 20$, а пунктирными линиями — для $k = k_0 - 1 = 19$ (пары кривых 1, 1^* и 2, 2^* соответствуют разным коэффициентам упругости). Ограничимся пока обсуждением решений для k = 20 при фиксированном значении волнового числа q_0 спирали. Несмотря на наличие трех пересечений кривой 1 и прямой 3, только два решения, отмеченные точками A и B, удовлетворя-



Рис. 3. Зависимость волнового числа спирали qв ячейке от волнового числа q_0 , соответствующего естественному шагу холестерической спирали. Стрелками указано направление изменения параметра q_0 . На вставке: конфигурационные кривые свободной энергии для разных значений q_0 , поясняющие механизм скачков волнового числа q; кривые 1, 2 и 3 соответствуют значениям q_0 , равным 13, 12.6 и 11.4 мкм⁻¹. Символами A, B, C обозначены основные состояния для разных значений q_0 . Все кривые рассчитаны для d = 5.125 мкм, $K_{22} = 3$ пН и $W_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ мДж/м²

ют условию (10.2) для минимума свободной энергии, рис. 26. Точка А соответствует метастабильному квазиэквивалентному состоянию, которое отделено от энергетически более выгодного состояния В барьером, зависящим от энергии сцепления и коэффициента упругости. Попав в состояние А, система может находиться в нем достаточно долго (на практике время жизни метастабильного состояния может превышать десятки минут). Однако увеличение константы упругости (при изменении температуры) до определенного значения (кривая 2) приведет к снижению амплитуды f(q) и исчезновению решения A (кривые 2 и 3 пересекаются лишь в одной точке B, где имеет место минимум энергии). Локальный минимум энергии, соответствовавший квазиэквивалентному состоянию А, исчезает, и система скачком переходит в основное состояние В с резко отличающимся волновым числом q, см. кривую 2 на рис. 2 δ .

Похожее поведение системы можно получить, если смещать прямую 3 ($g(q) = q - q_0$), рис. 2a. Например, если при изменении температуры имеет место уменьшение значения волнового числа q_0 , то это приведет к смещению прямой 3 в сторону бо́льших значений по оси ординат и, соответственно, исчезновению решения A. Существует, однако, принципиальная разница по сравнению со случаем изменения

коэффициента упругости. Действительно, смещение прямой g(q) вверх приводит не только к исчезновению решения A, но и к «созданию» нового решения C, расположенного на оси q левее состояния B. Если продолжать изменение волнового числа q_0 , то теперь уже состояние В станет метастабильным, а С основным, и наступит момент, когда система в соответствии с изложенным выше механизмом после исчезновения состояния В перейдет в состояние С (см. вставку на рис. 3). Если изменить направление смещения g(q) (т. е. инвертировать направление изменения температуры), то с очевидностью будет иметь место гистерезис, так как температура исчезновения состояния С при увеличении q₀ отличается от температуры исчезновения состояния В в случае уменьшения q_0 . Таким образом, при вариации естественного шага спирали скачки волнового числа являются обратимыми, хотя при этом имеет место гистерезис. Это видно на рис. 3, где показана зависимость волнового числа спирали q от значения q₀, соответствующего естественному шагу спирали. В противоположность сказанному, скачок при изменении коэффициента упругости не является обратимым, так как переход происходит всегда в энергетически более выгодное состояние.

Несколько слов о роли других параметров при фиксированном значении волнового числа q₀. Увеличение толщины d приводит к уменьшению периода функции f(q) и, соответственно, к большей температурной чувствительности существования локальных минимумов от отношения W_0/K_{22} . В нашем примере $W_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ мДж/м², и для наблюдения одного из двух возможных скачков шага спирали (из-за чрезвычайной малости энергии сцепления на каждой из кофигурационных кривых существует лишь одно квазиэквивалентное метастабильное состояние) требуется изменение коэффициента упругости от 2.9 до 3.1 пН, что соответствует изменению температуры на шкале от 21 до 23 °C. Увеличение энергии сцепления приведет к соответствующему увеличению количества квазиэквивалентных состояний, между которыми возможны переходы. Однако наиболее чувствительными к температуре будут те состояния, которые имеют менее глубокий локальный минимум, т. е. наибольшее отклонение числа полувитков от номинального значения $2d_0/P_0$.

Подчеркнем, что в отличие от подхода, предложенного в [2], мы рассматриваем переходы между квазиэквивалентными состояниями с одними и теми же или отличающимися на четное целое значениями k. Квазиэквивалентность состояний является очень важным условием, так как при этом для изменения волнового числа спирали не требуется создания дефекта в объеме. Квазиэквивалентные состояния соответствуют топологически эквивалентным конфигурациям распределения директора жидкого кристалла. Даже при бесконечной поверхностной энергии связи возможен непрерывный переход между этими конфигурациями за счет деформации директора жидкого кристалла в объеме. Ярким примером этому является явление бистабильности, обусловленное гидродинамикой после приложения к ХЖК-ячейке импульса электрического поля [7, 8]. Физическая картина возникновения этой бистабильности может быть очень ясно изложена в терминах настоящей работы, если рассматривать переходы между двумя квазиэквивалентными состояниями, которые в условиях сильного сцепления различаются на два полувитка спирали.

До сих пор мы говорили о переходах между состояниями на одной из конфигурационных кривых. Однако возможен принципиально другой механизм изменения шага спирали, обусловленный переходами между основными состояниями, принадлежащими двум разным конфигурационным кривым. Состояния со «смежным» числом $k = \{19, 21\}$ имеют аналогичные, но сдвинутые конфигурационные кривые свободной энергии (штриховые кривые 1* и 2^* на рис. 2δ) и равновероятно могут существовать в реальной ячейке с рассматриваемой толщиной $d = d_0 + P_0/4$. Конфигурации с k = 20 и любое из смежных состояний с $k = \{19, 21\}$ являются топологически неэквивалентными и должны быть разделены линией дисклинации. Незначительное энергетическое предпочтение для одной из конфигураций приведет к движению линии дисклинации, разделяющей два состояния с числом k отличным на единицу. В отличие от квазиэквивалентных переходов, когда минимальное изменение волнового числа q спирали лежит в диапазоне между π/d и $2\pi/d$ (при большой энергии сцепления изменение общего числа полувитков спирали близко к двум), изменение q при смежных переходах не превышает π/d . Последнее свойство может выступать в качестве критерия для того, чтобы различать разные механизмы скачка шага спирали, соответствующие квазиэквивалентным и смежным переходам. Если выровнять энергии основных состояний на двух конфигурационных кривых (это можно сделать изменением толщины или естественного шага спирали, так что $d = d_0 + P_0/4$), то тем самым будут созданы условия равновероятного существования «смежных» конфигураций. В экспериментальных спектрах селективного отражения наличие смежных конфигураций будет проявляться в наличии суперпозиции спектров селективного отражения от двух пространственно разделенных областей, что, по-видимому, и наблюдалось в работе [3]. С другой стороны, наблюдавшийся в [4] скачок волнового числа с изменением числа полувитков на два можно объяснить квазиэквивалентными переходами.

При большой энергии сцепления $(\gg 0.01 \text{ мДж/м}^2)$, когда амплитуда f(q) велика, имеется множество решений, соответствующих глубоким минимумам свободной энергии. Изменение коэффициента упругости или естественного шага спирали может оказаться недостаточным для «удаления» тех квазиэквивалентных состояний, для которых число k близко к номинальному значению числа полувитков спирали $N_0 = 2d_0/P_0$. В этом случае механизм изменения волнового числа может быть связан только со смещением линий дисклинаций или с образованием дефектов (предполагается отсутствие возмущения директора жидкого кристалла в объеме ячейки, которое может быть вызвано, например, воздействием электрического поля).

3.2. Роль угла преднаклона и разных составляющих энергии сцепления

Для выявления роли угла преднаклона важно учесть то, что в общем случае азимутальная энергия сцепления (сцепление при отклонении директора по углу φ) отличается от зенитальной энергии (случай отклонения директора по углу θ).

К настоящему времени нет сложившейся единой точки зрения об общей форме представления потенциала взаимодействия директора жидкого кристалла с поверхностью, хотя вопрос дискутируется давно [9]. Часто энергию взаимодействия записывают в форме разложения в ряд по полиномам Лежандра. Однако в общем случае распределение среднего поля вблизи поверхности не имеет цилиндрической симметрии. Математически асимметрия среднего поля требует представления угловой зависимости энергии сцепления с использованием набора ортогональных функций, обеспечивающих разложение зависимостей, определенных на интервале $\{0, 2\pi\}$ и имеющих период 2π . Такую возможность представляет разложение Фурье, а не разложение Лежандра, позволяющее раскладывать функции, определенные лишь на интервале

$$\cos a = x \in \{-1, 1\}, \quad \theta \in \{0, \pi\}$$

Представление Фурье для энергии сцепления



Рис.4. К описанию взаимодействия директора жидкого кристалла с поверхностью в локальной системе координат x'y'z'. Направление оси легкого ориентирования совпадает с осью y', а ось z лабораторной системы координат лежит в плоскости y'z'. Отклонение директора от оси легкого ориентирования рассматривается как суперпозиция отклонений в двух ортогональных плоскостях z'y' и x'y'. Соответственно, каждому из ортогональных движений соответствует своя энергия сцепления, определяемая как зенитальная (плоскость z'y') и азимутальная (x'y'), см. текст

удобно записать в локальной системе координат x'y'z', в которой ось y' совпадает с осью легкого ориентирования (рис. 4). Понятие оси легкого ориентирования является очень важным. По определению в лабораторной системе координат xyz ось легкого ориентирования задается углом преднаклона по отношению к плоскости ху и соответствует направлению директора на поверхности при отсутствии упругой деформации в объеме. При наличии деформации директора в объеме жидкого кристалла на поверхности будет иметь место отклонение директора от оси легкого ориентирования. Возникшая со стороны поверхности возвращающая сила будет определяться видом энергии сцепления. В локальной системе координат движения директора в двух ортогональных плоскостях x'y' и y'z' можно рассматривать как независимые (характеризуемые своими амплитудами гармоник), которые мы определим как соответствующие азимутальной и зенитальной энергиям сцепления. Поэтому в самом общем случае каждую из этих энергий можно представить в виде ряда Фурье для ортогональных направлений, соответствующих вращениям по углам ϕ' (для азимутальной энергии) и ϑ' (для зенитальной энергии):

$$W_{z'} = \sum_{m=0}^{\infty} \left(A_{zm} \cos(m\vartheta') + B_{zm}(m\vartheta') \right), \quad (11.1)$$

$$W_{x'} = \sum_{m=0}^{\infty} \left(A_{xm} \cos(m\phi') + B_{xm} \sin(m\phi') \right), \quad (11.2)$$

где m — номер гармоники, а $A_{zm}, B_{zm}, A_{xm}, B_{xm}$ — соответствующие амплитуды гармоник.

Предполагая наличие определенной симметрии, можно упростить вид разложений (11.1) и (11.2). Например, наличие симметрии по отношению к оси легкого ориентирования требует четности функции энергии, и ряд Фурье как в (11.1) так и в (11.2) будет содержать только косинусы. Дополнительно симметрия по отношению к плоскости x'z', ортогональной оси легкого ориентирования, оставит только четные гармоники в разложении. В последнем случае нулевая и вторая гармоники отражают широко применяемый потенциал Рапини. Очевидно, что в общем случае упомянутая симметрия отсутствует и разработка методов измерения коэффициентов Фурье в разложениях (11.1) и (11.2) была бы, по мнению автора, способом адекватной характеризации энергии сцепления. Тем не менее, поскольку большинство проведенных измерений основано на модельном потенциале Рапини, здесь мы ограничимся его модифицированной формой, учитывающей анизотропию сцепления и угол преднаклона. То есть, оставляя только нулевые и вторые гармоники в разложениях Фурье (11.1) и (11.2), в терминах компонент директора полную энергию сцепления можно выразить как

$$W = W_{x'} + W_{z'} = \frac{1}{2}W_a n_{x'}^2 + \frac{1}{2}W_z n_{z'}^2, \qquad (12)$$

где W_a , W_z — амплитуды азимутальной и зенитальной компонент энергии связи, $n_{x'}$ и $n_{z'}$ — компоненты директора в локальной системе координат (см. рис. 4).

Выполнив преобразование координат с учетом того, что ось легкого ориентирования лежит в плоскости *xz*, получаем выражение для энергии сцепления в лабораторной системе координат:

$$W = \frac{1}{2}W_a n_{ys}^2 + \frac{1}{2}W_z (n_{zs}\sin\theta_{s0} - n_{xs}\cos\theta_{s0})^2, \quad (13)$$

где индекс «*s*» указывает, что величины относятся к поверхности,

$$\mathbf{n}_s = (n_{xs}, n_{ys}, n_{zs}) \equiv (\sin \theta_s \cos \varphi_s, \sin \theta_s \sin \varphi_s, \cos \theta_s).$$

Угол θ_{s0} определяет положение оси легкого ориентирования по отношению к оси z.



Рис. 5. Конфигурационные кривые свободной энергии для толщины $d = d_0 + P_0/4 = 5.125$ мкм. Штриховые кривые 1 и 1^{*} соответствуют отсутствию угла преднаклона. Сплошные кривые 2 и 2^{*} соответствуют состояниям с k = 20 и 19 при наличии угла преднаклона 10° и анизотропной энергии сцепления. Кривые рассчитаны для $K_{22} = 2$ пН, $K_{33} = 10$ пН, $K_{11} = 6.4$ пН/м, $W_a = 3 \cdot 10^{-3}$ мДж/м², $W_z = 0.3$ мДж/м². При этих условиях угол θ_s директора на границах равен

 83° и 97° соответственно для k=20 и 19

Подставляя (13) в (7.1), (7.2), получаем

$$q = q_0 - \frac{2\sqrt{K_{11}K_{33}}}{K_{22}d}\cos^2\theta_s + \frac{(W_a - W_z\cos^2\theta_{s0})\sin^2\theta_s}{2K_{22}}\sin(\pi k - qd) + \frac{W_z\sin2\theta_s\sin2\theta_s\sin2\theta_{s0}}{4K_{22}}\sin\left(\frac{\pi k - qd}{2}\right).$$
 (14)

Сравнивая (14) и (10.1), легко видеть, что роль угла преднаклона можно было бы трактовать в терминах эффективного изменения естественного шага спирали и перенормировки энергии сцепления, если бы не последнее слагаемое, которое может дать весьма значимый вклад при наличии анизотропии энергии сцепления, когда $W_z \gg W_a$. Этот вклад различен для двух смежных состояний из-за наличия фазового сдвига $\pi/2$. Если для определенной толщины он равен нулю для состояний с k = 0, то для смежного состояния с k = 1 он максимален. Это есть следствие возникшего качественного различия в соотношениях свободных энергий для смежных состояний. Для сравнения на рис. 5. показаны конфигурационные кривые свободной энергии для смежных состояний при отсутствии (пунктирные кривые 1 и 1^{*}) и при наличии (кривые 2 и 2*) угла преднаклона. Если для выбранной толЖЭТФ, том **121**, вып. 2, 2002

щины $(d = d_0 + P_0/4 = 5.125 \text{ мкм})$ при отсутствии преднаклона конфигурационные кривые 1 и 1^{*} симметричны по отношению к вертикальной оси, пересекающей ось абсцисс при $q = q_0$, то для угла преднаклона в 10° возникает сильное смещение конфигурационных кривых. Сдвиг конфигурационных кривых имеется как по оси ординат, так и по оси волновых чисел. Последнее обстоятельство может приводить к значительному сдвигу зон Гранжана в клине Кано, что следует учитывать при использовании этой методики для измерений естественного шага спирали.

Наличие преднаклона является очень важным для практических приложений, так как позволяет внести асимметрию в энергетику смежных состояний и тем самым исключить нежелательные доменные образования и смежные переходы в ХЖК-ячейке. Хорошо известно, что в современной технологии супертвистовых (STN) жидкокристаллических дисплеев именно большое значение угла преднаклона (порядка 25° для 270°-STN) позволяет избежать образования доменов.

3.3. Проявление скачка волнового вектора холестерической спирали в оптических спектрах селективного пропускания

С целью возможной экспериментальной проверки механизмов вариации волнового числа холестерической спирали проведено численное моделирование задачи с использованием параметров кристалла 5CB. В частности, выполнены расчеты оптических спектров пропускания в спектральной области селективного отражения.

Расчет проводился в два этапа. На первом этапе методом релаксации численно решались общие уравнения Лагранжа, полученные из соотношения (П.3) (см. Приложение), и находилось распределение директора ХЖК в слое с заданными граничными условиями. Затем с использованием алгоритма [10], методом матриц размером 4 × 4 численно решались уравнения Максвелла для слоистой оптической системы, включающей граничные стекла и слой ХЖК. Оптическая задача решалась для неполяризованного частично монохроматического (длина когерентности 100 мкм) света, чтобы максимально соответствовать типичным условиям возможного эксперимента.

Выбором одного из значений угла φ_{s0} (0 или 180°) для направления оси легкого ориентирования на второй поверхности удавалось получить численные решения, которые соответствуют одной из обсуждавшихся выше конфигурационных кри-



Рис. 6. Спектры оптического пропускания ячейки ХЖК для различных значений коэффициентов упругости $K_{22} = 4$, 3.2, 2.8, 2 пН (кривые 1-4). Спектры рассчитаны для неполяризованного света. При расчетах учитывались граничные стекла (показатель преломления n = 1.5) толщиной 200 мкм, между которыми находится слой ХЖК толщиной 5.125 мкм. При вычислениях принимались во внимание нормальный закон дисперсии и следующие экспериментальные значения для индексов преломления на фиксированных длинах волн: n_{\parallel} ($\lambda = 514$ нм) = 1.736, n_{\perp} ($\lambda = 514$ нм) = 1.544, n_{\parallel} ($\lambda = 630$ нм) = 1.706, n_{\perp} ($\lambda = 600$ нм) = 1.531

вых с k = 20 или 19. В качестве примера на рис. 6 показаны рассчитанные спектры пропускания ХЖК-ячейки для различных значений коэффициента упругости и k = 19 при фиксированном значении волнового числа q_0 . Остальные параметры соответствуют значениям, использованным для вычисления конфигурационных кривых на рис. 2. Как видно, между значениями $K_{22} = 2.8$ и 3.2 имеется резкое смещение полосы селективного пропускания, обусловленное изменением волнового числа спирали от 11.7 $\rm MKM^{-1}$ (кривая 3) до 12.7 $\rm MKM^{-1}$ (кривая 2), что полностью соответствует изложенной выше интерпретации скачков шага спирали в результате квазиэквивалентных переходов. В данном конкретном случае реализован переход между состояниями $A^* \rightarrow B^*$, показанными на рис. 2. Конечно, аналогичные, но спектрально сдвинутые кривые будут иметь место для перехода $A \to B$ на другой конфигурационной кривой. Поэтому для выбранной толщины реально измеряемые спектры могут представлять собой суперпозицию спектральных кривых для разных состояний.

В действительности имеет место температурная

зависимость не только коэффициентов упругости, но и естественного шага спирали. Последнее в соответствии с рассмотренным выше механизмом приведет к тому, что скачкообразный сдвиг спектра селективного пропускания будет периодически повторяться, например, при нагревании, а при охлаждении будет наблюдаться гистерезис (см. рис. 3).

В случае переходов между смежными состояниями спектральный сдвиг, обусловленный скачком шага спирали, будет меньше, чем на рис. 6, так как изменение общего числа полувитков спирали не может быть более единицы. Кроме того, так как в этом случае переход сопровождается движением линии дисклинации, разделяющей два состояния, то при переходе может наблюдаться как суперпозиция спектральных кривых от двух пространственно разделенных областей, так и повышенная степень рассеивания света.

Наличие угла преднаклона скажется как на местоположении спектральных кривых, так и на периодичности спектральных «скачков». Последнее слагаемое в (14) обусловливает существование двух разных интервалов на шкале волновых чисел, через которые будет происходить спектральный скачок полосы селективного пропускания при равномерном изменении естественного шага спирали.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, мы рассмотрели два механизма температурной вариации шага спирали в пространственно-ограниченном слое холестерического жидкого кристалла. Наличие двух механизмов связано с существованием двух конфигурационных кривых для зависимости свободной энергии от волнового числа холестерической спирали.

Первый механизм основан на температурной вариации положения квазиэквивалентных состояний на одной из конфигурационных кривых. При температурном изменении параметров ХЖК или граничных условий возможно исчезновение решений, соответствующих квазиэквивалентным состояниям, тогда реализуется скачкообразный переход в другое квазиэквивалентное состояние с изменением общего числа полувитков спирали в диапазоне от единицы до двух. При переходах между квазиэквивалентными состояниями не требуется участия дефектов.

Второй механизм основан на переходах между основными состояниями, принадлежащими двум разным конфигурационным кривым. Этот механизм требует движения линии дисклинаций или образования дефектов. В этом случае изменение общего количества полувитков спирали составляет не более одной единицы.

Автор выражает глубокую благодарность Л. М. Блинову, М. И. Барнику, В. В. Лазареву и Н. М. Штыкову за плодотворную дискуссию и полезные рекомендации в отношении данной работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 99-02-16484 и № 01-02-16287).

приложение

В самом общем случае плотность свободной энергии XЖК определяется выражением Франка [5] и с учетом энергии сцепления имеет вид

$$f = \frac{1}{2} \left[K_{11} (\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + K_{22} (\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n} + q_0)^2 + K_{33} (\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n})^2 \right] +$$

$$+W_1\delta(z)\Big|_{z=0} + W_2\delta(z-d)\Big|_{z=d},$$
 (II.1)

где $\delta(z)$ — дельта-функция Дирака.

Если ограничиться важным для практики случаем, когда состояние директора изменяется только в направлении *z*, то

div
$$\mathbf{n} = \frac{\partial n_z}{\partial z}$$
, rot $\mathbf{n} = \left(-\frac{\partial n_y}{\partial z}, \frac{\partial n_x}{\partial z}, 0\right)^T$,

$$(\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n})^2 = (\operatorname{rot} \mathbf{n})^2 - (\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n})^2 =$$

$$= n_z^2 \left[\left(\frac{\partial n_y}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial n_x}{\partial z} \right)^2 \right] + \left[n_x \frac{\partial n_x}{\partial z} + n_y \frac{\partial n_y}{\partial z} \right]^2, \quad (\Pi.2)$$

и уравнение (П.1) принимает вид

$$f = \frac{1}{2} \left\{ K_{11} \left(\frac{\partial n_z}{\partial z} \right)^2 + K_{22} \left(n_y \frac{\partial n_x}{\partial z} - n_x \frac{\partial n_y}{\partial z} + q_0 \right)^2 + K_{33} \left[n_z^2 \left(\left(\frac{\partial n_y}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial n_x}{\partial z} \right)^2 \right) + \left(n_x \frac{\partial n_x}{\partial z} + n_y \frac{\partial n_y}{\partial z} \right)^2 \right] \right\} + W_1 \delta(z) \bigg|_{z=0} + W_2 \delta(z-d) \bigg|_{z=d}. \quad (\Pi.3)$$

Анализ численного решения уравнений Эйлера-Лагранжа для плотности свободной энергии (П.3) показал, что распределение директора с очень хорошей точностью описывается выражениями

$$n_x = \sin\theta \cos(qz + \varphi_{s1}), n_y = \sin\theta \sin(qz + \varphi_{s1}),$$
(II.4.1)

$$n_{z} \equiv \cos \theta =$$

= $A_{1} \exp(-\xi_{1} z) + A_{2} \exp(\xi_{2} (z - d))$. (II.4.2)

Поэтому аналитические решения, соответствующие минимумам свободной энергии, для распределе-

ния директора ХЖК будем искать в виде (П.4.1),
(П.4.2), где величины
$$\xi_1^{-1}$$
 и ξ_2^{-1} относятся к первой и
второй поверхностям и соответствуют характерным
длинам, на которых изменяется *z*-компонента ди-
ректора. Их значения могут быть найдены из усло-
вия минимума свободной энергии. Значения A_1 и A_2
определяются из условий на границах.

Подставляя (П.4.1), (П.4.2) в (П.3) и интегрируя по толщине, получаем следующие выражения для свободной энергии на единицу площади:

$$F = F_1 + F_2 + F_3 + W_1(\varphi, \theta) + W_2(\varphi, \theta), \quad (\Pi.5)$$

$$F_{1} = \frac{K_{11}}{2} \int_{0}^{d} \left(\frac{\partial n_{z}}{\partial z}\right)^{2} dz = \frac{K_{11}}{2} \left[A_{1}^{2}\xi_{1}^{2}\left(1 - \exp(-2\xi_{1}d)\right) + A_{2}^{2}\xi_{2}^{2}\left(1 - \exp(-2\xi_{2}d)\right) + \frac{2A_{1}A_{2}\xi_{1}\xi_{2}}{\xi_{1} - \xi_{2}}\left(\exp(-\xi_{2}d) - \exp(-\xi_{1}d)\right)\right], \quad (\Pi.6)$$

$$F_{2} = \frac{K_{22}}{2} \int_{0}^{d} \left(n_{y} \frac{\partial n_{x}}{\partial z} - n_{x} \frac{\partial n_{y}}{\partial z} + q_{0} \right)^{2} dz = \frac{K_{22}d}{2} (q_{0} - q)^{2} + K_{22}q(q_{0} - q) \times \left[\frac{A_{1}^{2}}{\xi_{1}} \left(1 - \exp(-2\xi_{1}d) \right) + \frac{A_{2}^{2}}{\xi_{2}} \left(1 - \exp(-2\xi_{2}d) \right) \right] + O(A_{1}^{4}, A_{2}^{4}), \quad (\Pi.7)$$

$$F_{3} = \frac{K_{33}}{2} \int_{0}^{d} \left[n_{z}^{2} \left(n_{y} \left(\frac{\partial n_{x}}{\partial z} \right)^{2} + \left(\frac{\partial n_{y}}{\partial z} \right)^{2} \right) + \left(n_{x} \frac{\partial n_{x}}{\partial z} + n_{y} \frac{\partial n_{y}}{\partial z} \right)^{2} \right] dz =$$
$$= \frac{K_{33}}{2} q^{2} \left[\frac{A_{1}^{2}}{\xi_{1}} \left(1 - \exp(-2\xi_{1}d) \right) + \frac{A_{2}^{2}}{\xi_{2}} \left(1 - \exp(-2\xi_{2}d) \right) \right] + O(A_{1}^{4}, A_{2}^{4}), \quad (\Pi.8)$$

где $O(A_1^4, A_2^4)$ — символическое обозначение для членов четвертого порядка по $A_{1,2}$. Так как $A_{1,2} < 1$ (более того, обычно угол наклона на границах мал и $A_{1,2} \ll 1$), то члены четвертого порядка по $A_{1,2}$ можно не учитывать. Численное моделирование общей задачи показывает, что при наличии угла преднаклона директора на границах, при большом числе полувитков спирали ($N \gg 1$) угол наклона директора $\vartheta = \pi/2 - \theta$ (отсчитывается от плоскости *ху*) в большей части жидкокристаллической ячейки, за исключением приповерхностной области, сравнимой с шагом спирали, стремится к нулю. Поэтому при условии $N \gg 1$ экспоненциальными членами в (П.6)–(П.8) можно пренебречь, так как $\xi_1 d \gg 1$, $\xi_2 d \gg 1$. Кроме того, в последнем случае из граничных условий легко получить $A_1 \approx n_{zs1}$ и $A_2 \approx n_{zs2}$ и выражение для свободной энергии приобретает более простой вид:

$$F = \frac{K_{22}d}{2}(q_0 - q)^2 + \left[\frac{n_{zs1}^2}{\xi_1} + \frac{n_{zs2}^2}{\xi_2}\right] \times \\ \times \left(K_{22}q(q_0 - q) + \frac{K_{33}}{2}q^2\right) + \frac{K_{11}}{2}(\xi_1 n_{zs1}^2 + \xi_2 n_{zs2}^2) + \\ + W_1(\varphi_{s1}, \theta_{s1}) + W_2(\varphi_{s2}, \theta_{s2}). \quad (\Pi.9)$$

Варьируя (П.9) по ξ_1 и ξ_2 , из условия минимума свободной энергии (П.9) получаем

$$\xi \equiv \xi_1 = \xi_2 = \sqrt{\frac{2\left(K_{22}q(q_0 - q) + \frac{K_{33}}{2}q^2\right)}{K_{11}}} \ . \ (\Pi.10)$$

Хотелось бы обратить внимание, что ξ_1 и ξ_2 не зависят от энергии сцепления. Слабая энергия сцепления, однако, влияет на значения n_{zs1} , n_{zs2} , т.е. приводит к тому, что углы наклона директора на границах отличаются от соответствующих углов преднаклона, определяющих ось легкого ориентирования.

Подставляя (П.10) в (П.9), окончательно получаем

$$F = \frac{K_{22}d}{2}(q_0 - q)^2 + (n_{zs1}^2 + n_{zs2}^2) \times \\ \times \sqrt{2K_{11}\left(K_{22}q(q_0 - q) + \frac{K_{33}}{2}q^2\right)} + \\ + W_1(\varphi_{s1}, \theta_{s1}) + W_2(\varphi_{s2}, \theta_{s2}) \approx \\ \approx \frac{K_{22}d}{2}(q_0 - q)^2 + \sqrt{K_{11}K_{33}}(n_{zs1}^2 + n_{zs2}^2)q + \\ + W_1(\varphi_{s1}, \theta_{s1}) + W_2(\varphi_{s2}, \theta_{s2}). \quad (\Pi.11)$$

Приближение в правой части (П.11) оправдано в тех случаях, когда $|q_0 - q| \ll q_0$, что имеет место при $N \gg 1$.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Г. С. Чилая, Кристаллография 45, 944 (2000).
- 2. В. А. Беляков, Е. И. Кац, ЖЭТФ 118, 560 (2000).
- 3. H. Zink and V. A. Belyakov, MCLC 265, 445 (1995).
- 4. H. Zink and V. A. Belyakov, MCLC 329, 457 (1999).
- L. M. Blinov and V. G. Chigrinov, *Electrooptic Effects* in Liquid Crystal Materials, Springer-Verlag, New York (1994).
- J. D. Bunning, T. E. Faber, and P. L. Sherrell, J. de Phys. 42, 1175 (1981).
- D. W. Berreman and W. R. Heffner, J. Appl. Phys. 52, 3032 (1981).
- P. J. Bos, P. Watson, J. E. Anderson, V. Sergan, and C. D. Hoke, in *Proc. Eurodisplay 99*, Berlin (1999), p. 397.
- G. Barbero, N. V. Madhusudana, and G. Durand, Z. Naturforsch. 39a, 1066 (1984).
- 10. С. П. Палто, ЖЭТФ 119, 638 (2001).