

01;11

Конкуренция поверхностных эффектов в тонком слое нематика

© С.Л. Лопатников, Дж. Джиллеспи Мл.

Center for Composite Material, Department of Environmental
and Civil Engineering, University of Delaware, Newark, DE, 19716
Center for Composite Material, Department of Environmental
and Civil Engineering, Department of the Material Sciences, University
of Delaware, Newark, DE, 19716

Поступило в Редакцию 24 ноября 2003 г.

В окончательной редакции 12 марта 2004 г.

Рассмотрены эффекты, связанные с конкуренцией поверхностных эффектов в тонком слое ЖК. Показано, что силовые линии поля директора остаются в этом случае прямыми вне зависимости от предпочтительных углов заякоривания на ограничивающих ЖК-слой поверхностях. Силовые линии директора образуют с плоскостью слоя угол, зависящий как от предпочтительных углов заякоривания, так и от соотношения энергий Рапини–Полюара на ограничивающих поверхностях. При этом возможны два состояния ориентации директора, различающиеся на 90° . Переключение из одного состояния в другое возможно либо химически, либо внешними физическими полями. В отличие от известного перехода Фредерикса в данном случае часть работы совершают конкурирующие стенки и для переключения слоя нужно преодолеть только разность энергий Рапини–Полюара, которая надлежащим подбором пар ЖК-субстрат может быть сделана малой.

В данной статье рассматривается вопрос, который может быть сформулирован следующим образом: что будет происходить с ориентацией жидкого кристалла (ЖК) внутри слоя, толщина которого мала по сравнению с корреляционной длиной и, следовательно, действия двух поверхностей будут конкурировать между собой?

Анализ этого вопроса, кроме краткого и не вполне точного рассмотрения частного случая кручения гомеотропного жидкого кристалла в монографии Де Жена и Проста [1] (Chapter 3.1.4.2. p. 112 [1]), в литературе, по-видимому, отсутствует.

В то же время анализ обозначенной выше проблемы приводит к интересным и в некотором смысле контринтуитивным выводам.

Так, например, оказывается, что в тонком слое ЖК линии поля директора практически прямые вне зависимости от предпочтительных углов ориентации молекул на ограничивающих поверхностях. Угол, который образуют линии директора, зависит от предпочтительных углов ориентации ЖК на ограничивающих поверхностях и соответствующих поверхностных энергий W_0 и W_1 . Более того, при заданных предпочтительных ориентациях существуют два возможных стационарных направления ориентации жидкого кристалла, только одно из которых доставляет абсолютный минимум энергии слоя. Меняя соотношение между энергиями W_0 и W_1 , можно добиться переключения ЖК из состояния с одной симметрией на состояние с другой симметрией. В определенной мере этот переход подобен переходу Фредерикса, с той разницей, что роль „внешнего поля“ играет одна стенка по отношению к другой.

1. Свободная энергия плоского слоя ЖК. В отсутствие внешних полей свободная энергия слоя ЖК может быть представлена в виде суммы объемной и поверхностных энергий:

$$F = F_{lc} + F_S. \quad (1)$$

Здесь F_{lc} — объемная свободная энергия, F_S — энергия взаимодействия ЖК с поверхностями ячейки.

Рассматривая структуру ЖК в плоском слое и полагая, что поле директора зависит только от координаты z поперек слоя, но не от координат x и y , имеем для энергии Франка (Франка–Озеена–Зохера) [1]:

$$F_{lc} = \frac{K_3}{2} \int \left[(1 - \gamma \sin^2 \Theta) \left(\frac{\partial \Theta}{\partial z} \right)^2 + \sin^2 \Theta (1 - \beta \sin^2 \Theta) \left(\frac{\partial \Psi}{\partial z} \right)^2 \right] d\Omega. \quad (2)$$

Здесь K_1, K_2, K_3 — коэффициенты Франка, характеризующие „упругость“ нематика, Ω — объем жидкого кристалла, Θ — полярный, а Ψ — азимутальный углы директора в текущей точке. Мы ввели здесь также коэффициенты $\gamma = \frac{K_3 - K_1}{K_3}$ и $\beta = \frac{K_3 - K_2}{K_3}$ ($|\gamma|, |\beta| < 1$).

Поверхностная энергия состоит из двух частей. Первая часть известна как „saddle-splay“ энергия:

$$F_{S1} = - \int_S \frac{1}{2} K_{SS} [(\mathbf{n} \operatorname{div} \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}) \cdot \mathbf{N}] dS. \quad (3)$$

Вторая часть описывает собственно взаимодействие молекул ЖК с поверхностью. Мы будем пользоваться простой моделью взаимодействия, описываемой энергией Рапини–Папулара (Rapini–Papoular):

$$F_{S2} = \int_S \frac{1}{2} W (1 - (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\eta}))^2 dS. \quad (4)$$

Здесь \mathbf{n} — единичный вектор-директор. Единичный вектор $\boldsymbol{\eta}$ представляет предпочтительное направление ориентации ЖК у поверхности, а W характеризует „жесткость“ ориентирования. Для описания вектора $\boldsymbol{\eta}$ мы будем пользоваться полярным ϑ и азимутальным φ углами, которые будем снабжать индексами 0 или 1 при необходимости обозначить номер поверхности.

2. Состояние без скручивания. Имея в виду рассмотрение в перспективе общего случая произвольных предпочтительных углов, найдем на первом шаге структуру поля директора внутри ЖК-слоя при произвольной ориентации директора у поверхностей и приведем полную систему уравнений для полярного и азимутального углов. Будем характеризовать эту ориентацию углами Θ_0, Ψ_0 для одной поверхности и Θ_1, Ψ_1 — для другой. Минимизируя объемную энергию Франка, имеем два уравнения Эйлера:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} \left[(1 - \gamma \sin^2 \Theta) \frac{d\Theta}{dz} \right] + \gamma \sin \Theta \cos \Theta \left(\frac{d\Theta}{dz} \right)^2 \\ - \sin \Theta \cos \Theta (1 - 2\beta \sin^2 \Theta) \left(\frac{d\Psi}{dz} \right)^2 = 0, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\frac{d}{dz} \left(\sin^2 \Theta (1 - \beta \sin^2 \Theta) \frac{d\Psi}{dz} \right) = 0. \quad (6)$$

Из второго уравнения имеем

$$\frac{d\Psi}{dz} = \frac{C}{\sin^2 \Theta (1 - \beta \sin^2 \Theta)}. \quad (7)$$

Константа C может быть определена из граничных условий для азимутальных углов:

$$C = \frac{\Psi_1 - \Psi_0}{\int_0^H \frac{dz}{\sin^2 \Theta (1 - \beta \sin^2 \Theta)}}. \quad (8)$$

Нетрудно видеть, что константа C характеризует „скручивание“ жидкого кристалла. Исключая величину $\frac{d\Psi}{dz}$ из уравнения (5) с помощью (7), получаем:

$$\frac{d}{dz} \left[(1 - \gamma \sin^2 \Theta) \frac{d\Theta}{dz} \right] + \gamma \sin \Theta \cos \Theta \left(\frac{d\Theta}{dz} \right)^2 - \frac{\cos \Theta (1 - 2\beta \sin^2 \Theta) C^2}{\sin^3 \Theta (1 - \beta \sin^2 \Theta)^2} = 0. \quad (9)$$

Уравнение (9) выглядит весьма сложным.¹ Однако в частном случае отсутствия скручивания оно может быть без труда решено. В данной статье мы ограничимся именно этим случаем. Полагая $C = 0$ и вводя новую переменную $q(\Theta) = \int_0^\Theta \sqrt{1 - \gamma \sin^2 \Theta} d\Theta \equiv E(\Theta | \gamma)$, где $E(\theta | \gamma)$ — неполный эллиптический интеграл второго рода, имеем:

$$\frac{d^2 q(\Theta)}{dz^2} = 0. \quad (10)$$

Это уравнение имеет очевидное решение

$$q(z) \equiv E(Q | \gamma) = Az + B. \quad (11)$$

Константы A и B определяются из граничных условий:

$$A = \frac{E(\Theta_1 | \gamma) - E(\Theta_0 | \gamma)}{H}, \quad B = E(\Theta_0 | \gamma). \quad (12)$$

Таким образом, окончательно, общий вид решения без скручивания внутри слоя ЖК для величины $\Theta(z)$ в неявной форме имеет вид

$$E(\Theta(z) | \gamma) = \frac{E(\Theta_1 | \gamma) - E(\Theta_0 | \gamma)}{H} z + E(\Theta_0 | \gamma). \quad (13)$$

Рассмотрим теперь часть энергии, определяемую поверхностью. Нетрудно убедиться, что в рассматриваемом случае F_{S1} равна нулю и только энергия Рапини–Поюлара должна быть принята во внимание. С учетом того, что оба вектора $\boldsymbol{\eta}_0$ и $\boldsymbol{\eta}_1$ в нашем случае должны иметь

¹ На самом деле это уравнение имеет аналитическое решение, однако оно слишком сложно, чтобы обеспечить полезный взгляд на физику дела и мы не будем его здесь рассматривать.

одинаковые азимутальные углы, в надлежащей системе координат их можно считать равными нулю. Имеем

$$F_{S2} = \bar{F}_{S2} + \int_s \frac{1}{2} [W_0 \cos^2(\Theta_0 - \vartheta_0) + W_1 \cos^2(\Theta_1 - \vartheta_1)] ds. \quad (14)$$

Здесь ϑ_0, ϑ_1 — полярный углы векторов $\boldsymbol{\eta}_0$ и $\boldsymbol{\eta}_1$ и \bar{F}_{S2} — часть энергии, не зависящая от углов. Тогда для энергии слоя окончательно имеем

$$F = \bar{F}_0 + \frac{1}{2} \int_s \left[K_3 \frac{(E(\Theta_1 | \gamma) - E(\Theta_0 | \gamma))^2}{H} + [W_0 \cos^2(\Theta_0 - \vartheta_0) + W_1 \cos^2(\Theta_1 - \vartheta_1)] \right] dS. \quad (15)$$

Минимизация полной энергии относительно дает два уравнения для граничных углов Θ_0 и Θ_1 :

$$(E(\Theta_1 | \gamma) - E(\Theta_0 | \gamma)) \sqrt{1 - \gamma \sin^2 \Theta_0} + \kappa_0 \cos(\Theta_0 - \vartheta_0) \sin(\Theta_0 - \vartheta_0) = 0, \quad (16)$$

$$(E(\Theta_1 | \gamma) - E(\Theta_0 | \gamma)) \sqrt{1 - \gamma \sin^2 \Theta_1} - \kappa_1 \cos(\Theta_1 - \vartheta_1) \sin(\Theta_1 - \vartheta_1) = 0. \quad (17)$$

Здесь мы ввели параметры

$$\kappa_0 = \frac{W_0 H}{K_3}; \quad \kappa_1 = \frac{W_1 H}{K_3}. \quad (18)$$

В специальном случае $\vartheta_0 = \vartheta_1 = \vartheta$, уравнения (16), (17) имеют тривиальное решение $\Theta_0 = \Theta_1 = \vartheta$ вне зависимости от значений величины κ_0 и κ_1 . Из решения (13) следует также, что, как и следовало ожидать, в этом случае текущий угол Θ не зависит от z и, следовательно, равен ϑ . Следуя [1,2], введем две экстраполяционные (характеристические) длины: $L_0 = \frac{K_3}{W_0}$ и $L_1 = \frac{K_3}{W_1}$. Как мы упоминали, эти длины характеризуют относительный вес поверхностных и объемных эффектов. Используя длины L_0 и L_1 , коэффициенты κ_0 и κ_1 можно представить как $\kappa_0 = \frac{H}{L_0}$ и $\kappa_1 = \frac{H}{L_1}$. Общее решение проблемы равновесного распределения директора ЖК дается решением уравнений (13), где углы Θ_0 и Θ_1 ,

в свою очередь определены как решения системы уравнений (16), (17). Это решение имеет вид

$$E(\Theta(z) | \gamma) = E(\Theta_0(\vartheta_0, \vartheta_1, W_0, W_1, H) | \gamma) + (E(\Theta_1(\vartheta_0, \vartheta_1, W_0, W_1, H) | \gamma) - E(\Theta_0(\vartheta_0, \vartheta_1, W_0, W_1, H) | \gamma)) \frac{z - z_0}{H}. \quad (19)$$

Общее решение может быть исследовано аналитически, однако здесь мы остановимся на двух предельных случаях „толстого“ и „тонкого“ слоев ЖК.

Если ЖК-слой „толстый“ (κ_0 и $\kappa_1 \gg 1$), можно пренебречь первыми членами в уравнениях (16), (17). В этом случае решение системы тривиально:

$$\Theta_0 \approx \vartheta_0; \quad \Theta_1 \approx \vartheta_1. \quad (20)$$

Тогда поле директора внутри слоя просто определяется решением (13), если просто заменить углы Θ_0 и Θ_1 соответственно углами ϑ_0 и ϑ_1 :

$$E(\Theta(z) | \gamma) = E(\vartheta_0 | \gamma) + (E(\vartheta_1 | \gamma) - E(\vartheta_0 | \gamma)) \frac{z - z_0}{H}. \quad (21)$$

Иными словами, мы сталкиваемся здесь со случаем, который обычно обозначается как случай „сильного заякоривания“. Попутно заметим, что в отличие от широко распространенного мнения „сильное“ или „слабое“ заякоривание не есть только свойство взаимодействия ЖК с подложкой, но зависит также от размеров системы.

3. Равновесие тонкого слоя. Чтобы прояснить ситуацию, рассмотрим „тонкий“ слой ЖК. Предположим теперь, что $\kappa_0 \sim \kappa_1 \ll 1$.

Из (16), (17), немедленно следует, что в этом случае углы Θ_0 и Θ_1 должны быть близки друг к другу вне зависимости от значений предпочтительных углов ϑ_0, ϑ_1 , поскольку в этом случае выражение $(E(\Theta_1 | \gamma) - E(\Theta_0 | \gamma))$ мало как $\kappa_0 \sim \kappa_1 \sim \frac{H}{L}$. Используя это обстоятельство, можно разложить выражение $(E(\Theta_1 | \gamma) - E(\Theta_0 | \gamma))$ в ряд Тейлора. Удерживая главный член, имеем

$$E(\Theta_1 | \gamma) - E(\Theta_0 | \gamma) \approx \left(\frac{dE(\Theta | \gamma)}{dz} \right)_0 \Delta\Theta = \Delta\Theta \sqrt{1 - \gamma \sin^2 \Theta_0}, \quad (22)$$

где мы ввели новую величину $\Delta\Theta = \Theta_1 - \Theta_0$. Подставляя это приближенное выражение в (16), (17), получаем

$$\Delta\Theta \approx -\kappa_0 \frac{\sin 2(\Theta_0 - \vartheta_0)}{2(1 - \gamma \sin^2 \Theta_0)} \quad (23)$$

и

$$\Theta_0 = \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{W_0 \sin 2\vartheta_0 + W_1 \sin 2\vartheta_1}{W_0 \cos 2\vartheta_0 + W_1 \cos 2\vartheta_1} \right) \pm \frac{\pi k}{2}. \quad (24)$$

Формально в (24) k — произвольное целое число. Однако, поскольку поворот директора на π возвращает ЖК в исходное состояние, можно безо всяких ограничений рассматривать только два значения k : $k = 0, 1$.

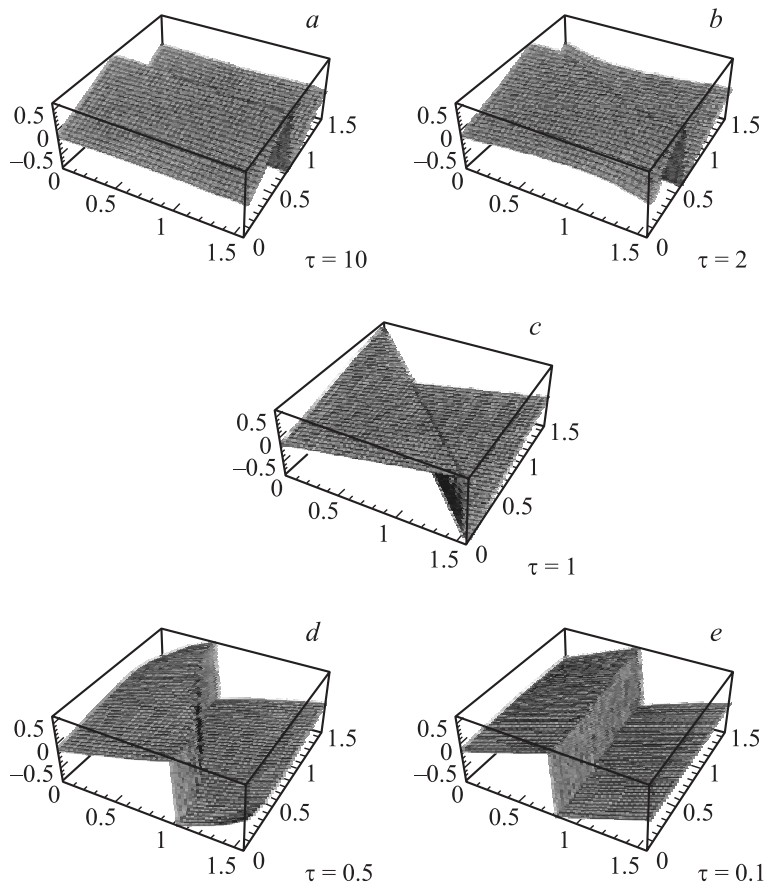
Таким образом, существенны только два значения угла Θ_0 , различающиеся на $\frac{\pi}{2}$. Оба они доставляют экстремум полной энергии ЖК-слоя. На рисунке представлена зависимость обеих веток результирующего эффективного угла наклона линий директора как функция предпочтительных углов ориентации директора на ограничивающих поверхностях при различных значениях отношения $\tau = \frac{W_1}{W_0}$. Хорошо видно, что главный эффективный угол тяготеет к предпочтительному углу поверхности с большей энергией, а вторая ветка отлична от него на $\frac{\pi}{2}$.

Вопрос о том, какое из возможных значений Θ_0 доставляет именно глобальный минимум энергии, в нашем случае проще всего решается непосредственным сравнением значений полных энергий для граничных углов Θ_0 и $\Theta_0 + \frac{\pi}{2}$.

4. Ориентационный фазовый переход в тонком слое ЖК. Рассмотрим в качестве иллюстрации один частный случай. Предположим, что предпочтительный угол для поверхности (0) равен $(\frac{\pi}{2})$, а для поверхности (1) равен 0. В этом случае, если $W_0 \neq W_1$, имеем

$$\Theta_0 = \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{0}{W_1 - W_0} \right) = 0 \quad \text{или} \quad \frac{\pi}{2},$$

т.е. в ЖК-слое может реализоваться одна из двух возможностей: ЖК может находиться либо в гомеотропном, либо в гомогенном состоянии. Какое из них практически реализуется? — Сравнивая энергии слоя, немедленно убеждаемся, что глобальный минимум энергии доставляется углом, соответствующим поверхности с большей энергией Рапини–Поюлара. То есть более „сильная“ стенка (напомним, что линии поля — практически прямые) одна и определяет ориентацию жидкого кристалла всюду в слое. Так, если $W_0 > W_1$, всюду в слое директор будет ориентирован параллельно плоскости слоя, а в противоположном случае — перпендикулярно. „Переключение“ конфигураций происходит, если $W_0 = W_1$. В этой точке ориентация поля директора абсолютно не определена.



Результирующий угол наклона директора в тонком слое ЖК как функция предпочтительных полярных углов для различных значений величины $\tau = W_1/W_0$. Верхняя ветка представляет собой главное значение выражения (24), а нижняя — второе стационарное значение. Выбор реализующегося решения зависит от величины $\tau = W_1/W_0$.

„Переключение“ ориентации ЖК-слоя можно рассматривать как специфический фазовый переход, индуцированный конкуренцией поверхностных эффектов, опосредованное дальним порядком ЖК. Этот

переход имеет совершенно иную физическую природу, чем чисто поверхностные явления типа скачкообразной смены типа закоривания, фазовый переход Костерлица–Солеса (Kosterlitz–Thouless), квазикритическое поведение поверхностной энергии и т.д. Скорее, его можно сравнить с переходом Фредерикса [3], вызванным внешним полем. В нашем случае роль внешнего поля играет поле напряжений, вызванное конкурирующей стенкой.

Описанный переход, однако, отличается от перехода Фредерикса в следующем немаловажном отношении: чтобы переключить слой из состояния с одной ориентации в другое, при переходе Фредерикса необходимо совершить работу, глубоко говоря, против всей энергии W_0 или W_1 . В нашем же случае достаточно совершить работу только против разности ($W_0 - W_1$), которая может быть гораздо меньше, чем W_0 и W_1 . Часть необходимой работы уже „совершили“ конкурирующие стенки.

Заключение. Описанные свойства тонкого слоя жидкого кристалла могут быть использованы для создания химических и физических сенсоров.

Авторы благодарны проф. И. Шаху (Дэлаварский Университет), проф. Дж. Фенгу из Института Левича, (Нью Йорк) и д-ру Э. Ветцелю (Арми Ресэрч Лоборатори, ARL) за полезное обсуждение.

Работа выполнена в рамках программы Composite Material Research (CMR) (контракт № DAAD19–01–2–0001).

Список литературы

- [1] *De Gennes P.G., Prost J.* The physics of liquid crystals. 2nd edition. International Series of Monographs on Physics. V. 83. Oxford Dcience, Oxford, 1993.
- [2] *Blinov L.M., Kabayenkov A.Y., Sonin A.A.* // *Liq. Cryst.* 1989. V. 5. P. 645–661.
- [3] *Fredericks V., Zolin V.* // *Trans. Faraday Soc.* 1933. V. 29. P. 919.