

## Влияние поверхности на упругие свойства жидких кристаллов

© А.В. Захаров, Л.В. Миранцев

Институт проблем машиноведения Российской академии наук,  
199178 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 4 ноября 1997 г.)

В рамках статистического подхода, использующего аппарат прямых корреляционных функций, исследовано влияние поверхности, ограничивающей нематическую жидкую фазу, на упругие коэффициенты Франка. Конкретные расчеты проведены для модельной системы, образованной взаимодействующими посредством потенциала Гэй-Берне эллипсоидальными молекулами вблизи взаимодействующей поверхности.

В идеальном монокристалле нематического жидкого кристалла (НЖК) молекулы в среднем ориентированы вдоль директора  $\mathbf{n}$  [1]. Однако наличие ограничивающих поверхностей влечет нарушение этой идеальной конфигурации. Возникает искажение упорядочения, и оно меняется от точки к точке. Для аксиального НЖК эти искажения описываются бесследовым симметричным тензором

$$Q_{ij} = \frac{1}{2} Q_2 (3n_i n_j - \delta_{ij}), \quad (1)$$

где  $Q_2 = \langle P_2(\cos \theta_i) \rangle$  — параметр порядка (ПП),  $\cos \theta_i = \mathbf{n}\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{k}$  — единичный вектор, направленный вдоль длинной оси молекулы  $i$ ,  $P_2$  — полином Лежандра порядка 2 [1],  $\delta_{ij}$  — единичный тензор, а угловые скобки означают среднее статистическое.

Искажение поля директора  $\mathbf{n}(\mathbf{q})$  может быть определено минимизацией функционала плотности свободной энергии

$$f = f_0 + K_{ij} n_{i,j} + K_{ijk} n_{i,jk} + \frac{1}{2} K_{ijkl} n_{i,jkl} + \dots, \quad (2)$$

где  $f_0$  — плотность энергии недеформированного состояния,  $K_{ij}$ ,  $K_{ijk}$  и  $K_{ijkl}$  — элементы тензоров упругости,  $n_{i,j} = \partial n_i / \partial x_j$ . В объеме НЖК  $K_{ij} = 0$ , а вклады вида  $K_{ijk} n_{i,jk}$  могут быть записаны в виде [2]

$$f_{13} + f_{24} = k_{13} \nabla(\mathbf{n}\nabla\mathbf{n}) - (k_{13} + k_{24}) \nabla \times [\mathbf{n}\nabla\mathbf{n} + \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}], \quad (3)$$

в то время как другая важная часть функционала, пропорциональная квадратам производных директора, может быть записана в форме Франка [1]

$$f_F = \frac{1}{2} [K_1 (\nabla\mathbf{n})^2 + K_2 (\mathbf{n}\nabla \times \mathbf{n})^2 + K_3 (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2]. \quad (4)$$

Таким образом, окончательное выражение для свободной энергии принимает вид

$$F = \int dV f_F + \int dS (f_{13} + f_{24}) + \int dS f_s, \quad (5)$$

где

$$f_{13} = k_{13} (\boldsymbol{\nu}\mathbf{n})(\nabla\mathbf{n}), \quad (6)$$

$$f_{24} = +(k_{22} - k_{24}) \boldsymbol{\nu} [\mathbf{n}(\nabla\mathbf{n}) + \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}], \quad (7)$$

причем  $\boldsymbol{\nu}$  — внешняя нормаль к поверхности  $S$ , ограничивающей НЖК, а последний вклад в (5) описывает энергию, связанную с ограничивающей поверхностью  $S$ .

В наиболее традиционной трактовке физики жидких кристаллов в выражении для свободной энергии (5) учитывались только вклады  $f_F$  и  $f_s$  [1], в то время как дивергентные вклады  $f_{13} + f_{24}$  обычно игнорировались, поскольку эти вклады не меняют соответствующего уравнения Эйлера-Лагранжа.

В работе [2] было показано, что с учетом вкладов типа  $k_{13}$  стандартная вариационная процедура по определению поля директора усложняется, поскольку нарушается непрерывность поля директора вблизи ограничивающей поверхности. Более того, недавно было показано, что вблизи ограничивающей поверхности величины коэффициента  $K_{ij} \neq 0$ , что в свою очередь позволяет перенормировать коэффициент  $k_{13}$ , вводя эффективную зависимость от поперечного и продольного изгибов [3]. Однако такой подход подвергается резкой критике, так как идея разрывности поля  $\mathbf{n}(\mathbf{q})$  вблизи ограничивающей поверхности — артефакт теории [4–9].

В то же время, не умаляя важности учета вкладов коэффициентов  $k_{13}$  и  $k_{24}$ , необходимо отметить, что коэффициенты  $K_i \sim Q_2^2$ , и таким образом они зависят от расстояния до ограничивающей поверхности, поскольку сам параметр порядка  $Q_2$  в свою очередь становится функцией этого расстояния.

В настоящей работе мы попытаемся исследовать влияние поверхности на упругие коэффициенты Франка в рамках уже развитых статистических подходов, использующих аппарат прямых корреляционных функций [10–13]. Все эти подходы объединяет то, что они основываются на теории функционала плотности, а для окончательного вывода расчетных зависимостей коэффициентов  $K_i$  системы одноосных молекул применяется масштабная аппроксимация прямой корреляционной функции  $C(\mathbf{q}_{ij}, \mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j)$ , где  $\mathbf{q}_{ij}$  — вектор, соединяющий центры тяжести двух молекул, а  $\mathbf{e}_i$  и  $\mathbf{e}_j$  — единичные векторы, направленные вдоль длинных осей  $i$  и  $j$  молекул соответственно. Так, согласно модели, предложенной в [12,13],  $C(\mathbf{q}_{ij}, \mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j) = C(|\mathbf{q}_{ij}|/\sigma) = C(y)$ , где  $\sigma$  — ширина потенциальной ямы межмолекулярного потенциала Гей-Берне, определенная уравнениями (8)–(10) ра-

боты [14], в то время как в [11] предложена более простая аппроксимация  $C(\mathbf{q}_{ij}, \mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j) = \exp(-\beta\Phi(\mathbf{q}_{ij}, \mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j)) - 1$ , где  $\beta = (kT)^{-1}$ ,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура, а  $\Phi$  — потенциал межчастичного взаимодействия.

Конкретные выражения для коэффициентов  $K_i$  в рамках подхода [12,13] записываются в виде

$$\frac{K_1}{K} = 1 + \alpha(5 - 9z), \tag{8}$$

$$\frac{K_2}{K} = 1 - \alpha(1 + 3z), \tag{9}$$

$$\frac{K_3}{K} = 1 - 4\alpha(1 - 3z), \tag{10}$$

где  $K = (1/3)(K_1 + K_2 + K_3)$ ,

$$z = \frac{Q_4 - Q_6}{Q_2 - Q_4}, \quad \alpha = \frac{\omega^2 - 1}{4(\omega^2 + 2)}, \quad \omega = \frac{\gamma^2 - 1}{\gamma^2 + 1},$$

а  $\gamma = \sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$  — эллипсоидальность молекул, образующих НЖК, причем  $\sigma_{\parallel}$  — длина длинной полуоси, а  $\sigma_{\perp}$  — длина короткой полуоси эллипсоидальной молекулы. Выражения для этих же коэффициентов в рамках подхода [11] имеют вид

$$\frac{K_1}{K} = 1 + \alpha_1 - 3z_1, \tag{11}$$

$$\frac{K_2}{K} = 1 - 2\alpha_1 - z_1, \tag{12}$$

$$\frac{K_3}{K} = 1 + \alpha_1 + 4z_1, \tag{13}$$

где  $\alpha_1 = 2t$ ,  $t = (R^2 - 1)/(7R^2 + 20)$ ,  $z_1 = a_1 + Q_2/Q_4$ ,  $a_1 = (27/16)t$ , а  $R = \gamma + 1$ . Величины  $Q_{2i}$  ( $i = 1, 2, 3$ ) имеют тот же смысл параметров порядка. Так, например, результаты расчетов коэффициентов упругости  $K_i$  в объеме нематической фазы, образованной эллипсоидальными, взаимодействующими посредством потенциала Берне–Пехукаса [15] молекулами, показали, что с ростом коэффициента эллипсоидальности  $\gamma$  отношение коэффициентов поперечного и продольного изгибов  $K_3/K_1$  растет, а отношение коэффициентов кручения и продольного изгиба  $K_2/K_1$  убывает [16]. Также было показано, что экспериментально подтвержденное соотношение [17]

$$0.5 < \frac{K_3}{K_1} < 3.0, \quad 0.5 < \frac{K_2}{K_1} < 0.8 \tag{14}$$

выполняется во всем температурном интервале существования нематической фазы.

В случае же нематической фазы, ограниченной взаимодействующей плоской стенкой, параметры порядка  $Q_2, Q_4, Q_6$  меняются с изменением расстояния от ограничивающей поверхности. Как показывают результаты расчетов, влияние стенки (вне зависимости от характера взаимодействующей поверхности) простирается всего

лишь на несколько молекулярных слоев и определяется в основном характером межмолекулярных корреляций [18].

Используя параметры порядка  $Q_2, Q_4, Q_6$ , рассчитанные с помощью одночастичной функции распределения ориентации молекул, определенной в [18], рассчитаем безразмерные модули упругости Франка  $K_1/K, K_2/K, K_3/K$  в зависимости от расстояния до взаимодействующей поверхности в рамках двух подходов: работы [12,13], по формулам (8)–(10), и работы [11], по формулам (11)–(13). Причем потенциал взаимодействия эллипсоидальных молекул, образующих нематическую фазу, был выбран в форме Гей–Берне [14]

$$\Phi(\mathbf{q}_{ij}, \mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j) = 4\varepsilon_0\varepsilon(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j, \mathbf{e}_{ij}) \times \left\{ \left( \frac{\sigma_0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_0}{r_{ij}} \right)^6 \right\}, \tag{15}$$

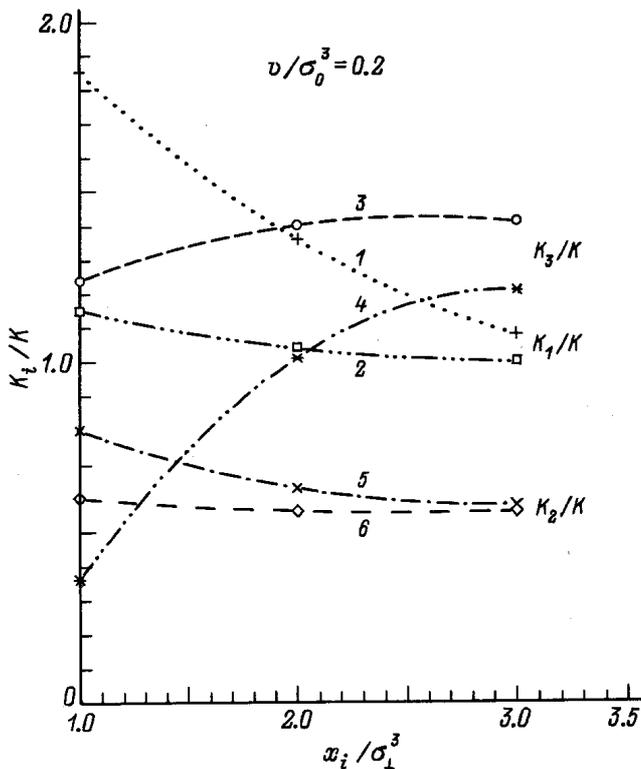
где  $r_{ij} = |\mathbf{q}_{ij}| - \sigma(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j, \mathbf{e}_{ij}) + \sigma_0$ ,  $\mathbf{e}_i$  и  $\mathbf{e}_j$  — единичные векторы, направленные вдоль длинных осей эллипсоидальных молекул с номерами  $i$  и  $j$  соответственно,  $\mathbf{q}_{ij}$  — вектор, соединяющий центры молекул,  $\mathbf{e}_{ij} = \mathbf{q}_{ij}/|\mathbf{q}_{ij}|$ . Параметры потенциальной энергии  $\varepsilon(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j, \mathbf{e}_{ij})$  и размера  $\sigma(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j, \mathbf{e}_{ij})$  представляют собой функции, зависящие от взаимной ориентации молекул  $i$  и  $j$ , и определены уравнениями (3), (4) и (8)–(10) работы [14] соответственно. Эти функции также зависят от формы молекул, определяемой параметром  $\gamma$  (обозначенным  $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$  в работе [14], где  $\sigma_{\parallel}$  — длина длинной полуоси эллипсоидальной молекулы, а  $\sigma_{\perp}$  — длина короткой полуоси), и энергетического параметра  $\varepsilon_l/\varepsilon_s$ , в обозначениях [14]. Значения параметров  $\mu$  и  $\nu$  в этих обозначениях были выбраны равными 1 и 2 соответственно.

Наличие твердой стенки предполагает, что молекулы, образующие нематическую фазу, занимают полупространство  $x \geq 0$  (координатная система выбрана таким образом, что ось  $x$  совпадает с направлением нормали к поверхности, а ось  $z$  сориентирована так, что директор находится в плоскости  $xz$ ). Стенка также взаимодействует с молекулами нематика посредством потенциала

$$\Phi(\mathbf{e}_i, x_i) = \frac{2\pi}{3} \frac{\varepsilon_w}{\sigma_w^2} \left[ \frac{2}{15} \left( \frac{\sigma_0}{\sigma_w x_i} \right)^9 - \left( \frac{\sigma_0}{\sigma_w x_i} \right)^3 \right]. \tag{16}$$

Энергетический  $\varepsilon_w$  и размерный  $\sigma_w$  параметры зависят от ориентации молекулы  $i$  и определены выражениями (20) и (21) работы [18] соответственно. Энергетический параметр  $\varepsilon_{0w} = \varepsilon\varepsilon_0$  определяет величину взаимодействия стенки с молекулами системы,  $x_i$  — расстояние молекулы от стенки,  $\mathbf{e}_i = (e_{i,x}, e_{i,y}, e_{i,z})$ .

В дальнейшем будем использовать  $\varepsilon_0$  как единицу энергии,  $\sigma_{\perp}$  как единицу длины, и в этих обозначениях предложенная теория включает несколько независимых параметров: безразмерные объем  $v^* = v/\sigma_{\perp}^3$  и темпера-



Зависимость безразмерных коэффициентов Франка  $K_i/K$  от расстояния до стенки  $x_i/\sigma_1^3$ , при  $v^* = 0.2$ ,  $\gamma = 3.0$ ,  $\varepsilon_{0w} = 5.0\varepsilon_0$  и безразмерной температуре  $\theta = 0.75$ . Коэффициенты поперечного изгиба  $K_1/K$  (кривая 1 рассчитана по формуле (8), кривая 2 — по формуле (11)), продольного изгиба  $K_3/K$  (кривая 3 рассчитана по формуле (10), кривая 4 — по формуле (13)) и кручения  $K_2/K$  (кривая 5 рассчитана по формуле (9), кривая 6 — по формуле (12)).

туру  $\theta = kT/\varepsilon_0$ , а также параметры  $\varepsilon$  и  $\gamma$ , отражающие степень взаимодействия стенки с молекулами системы и характер эллипсоидальности самих молекул соответственно. Последний параметр был выбран  $\gamma = 3$ .

Результаты расчетов представлены на рисунке. Прежде всего следует отметить, что величины коэффициентов Франка, рассчитанные в рамках обоих подходов, сформулированных в работах [12,13] и [11], по мере удаления от стенки сближаются. Так, безразмерная величина коэффициента кручения  $K_2/K$ , рассчитанная в рамках этих двух подходов, слабо зависит от расстояния  $x_i$  до взаимодействующей поверхности (кривая 5 рассчитана по формуле (9), а кривая 6 — по формуле (12)), в то время как коэффициенты поперечного  $K_1/K$  (кривая 1 рассчитана по формуле (8), а кривая 2 — по формуле (11)) и продольного  $K_3/K$  (кривая 3 рассчитана по формуле (10), а кривая 4 — по формуле (13)) изгибов зависят сильнее. Мы можем объяснить такое поведение коэффициентов упругости тенденцией молекул к большому упорядочению вблизи сильнодействующей поверхности ( $\varepsilon_{0w} = 5\varepsilon_0$ ), чем в объеме. В выражениях для коэффициентов Франка, рассчитанных в рамках подходов, сформулированных в работах [11] (см. (8)–(10))

и [12,13] (см. (11)–(13)), только параметры порядков  $Q_2$ ,  $Q_4$  и  $Q_6$  (и их комбинаций) зависят от расстояния до взаимодействующей поверхности, и мы видим, что величины поперечной и продольной деформаций подвержены большому изменению, поскольку содержат большие по абсолютной величине коэффициенты при соответствующих параметрах порядка (или их комбинаций). Тем не менее такое изменение коэффициентов не нарушает экспериментально подтвержденного соотношения (14).

Таким образом, в предлагаемой работе ранее развитая статистическая модель [18], учитывающая корреляции как между трансляционными, так и ориентационными степенями свободы молекул, образующих нематическую фазу, использована для описания коэффициентов упругости Франка вблизи взаимодействующей поверхности. Результаты вычислений показали, что величины модулей упругости вблизи сильнодействующей поверхности ( $\varepsilon_{0w} = 5\varepsilon_0$ ), рассчитанные в рамках статистического подхода, использующего масштабную аппроксимацию прямой корреляционной функции [12,13], значительно выше величин этих же модулей, рассчитанных в рамках подхода [11]. Причем это отличие составляет несколько раз для коэффициентов продольного  $K_3/K$  изгиба и немного меньше для поперечного  $K_1/K$  изгиба. Это объясняется тем, что благодаря более точной аппроксимации прямой корреляционной функции, выполненной в подходе [12,13], удастся точнее описать корреляции вблизи поверхности, а тот факт, что по мере удаления от поверхности оба подхода дают близкие результаты, лишь свидетельствует о том, что вдали от сильнодействующей поверхности ( $\varepsilon_{0w} = 5\varepsilon_0$ ) приближение  $C(\mathbf{q}_{ij}, \mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j) \approx \exp(-\beta\Phi(\mathbf{q}_{ij}, \mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j)) - 1$  для прямой корреляционной функции является достаточно приемлемым. При этом относительные изменения коэффициентов  $K_3/K_1$  и  $K_2/K_1$ , рассчитанные в рамках обоих подходов, удовлетворяют экспериментально подтвержденному соотношению (14).

В заключение авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (грант № 96-03-32417a) за финансовую поддержку.

## Список литературы

- [1] G. Vertogen, W. de Jue. Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals. Springer Series in Chemical Physics / Ed. V. Goldanskii, F. Shafer, J. Toennies. (1988). V. 45.
- [2] G. Barbero, C. Oldano. Nuovo Cimento **D6**, 2, 476 (1985).
- [3] R. Barberi, G. Barbero, M. Giocondo, R. Moldovan. Phys. Rev. **E50**, 3, 2093 (1994).
- [4] V.M. Pergamenschchik. Phys. Rev. **E48**, 3, 1254 (1993).
- [5] V.M. Pergamenschchik, P.I.C. Teixeira, T.J. Sluckin. Phys. Rev. **48**, 3, 1265 (1993).
- [6] O.D. Lavrentovich, V.M. Pergamenschchik. Phys. Rev. Lett. **73**, 9, 979 (1994).
- [7] H.P. Hinov. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **148**, 1, 157 (1987).

- [8] H.P. Hinov. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **168**, 1, 6 (1989).
- [9] H.P. Hinov. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **178**, 1, 53 (1990).
- [10] K. Singh, Y. Singh. *Phys. Rev.* **A34**, 1, 548 (1986).
- [11] A. Poniewierski, I. Stecki. *Mol. Phys.* **38**, 10, 1931 (1979).
- [12] В.Б. Немцов. *Теор. и прикл. механика* **14**, 12, 16 (1987).
- [13] Э.Т. Брук-Левинсон, А.В. Захаров, В.Б. Немцов. *ДАН БССР* **33**, 11, 82 (1989).
- [14] J.G. Gay, V.J. Berne. *J. Chem. Phys.* **74**, 4, 3316 (1981).
- [15] V.J. Berne, P. Pechukas. *J. Chem. Phys.* **56**, 5, 4213 (1972).
- [16] A.V. Zakharov. *Physica* **A175**, 1, 327 (1991).
- [17] F. Leenhouts, A.J. Dekker, W. de Jeu. *Phys. Lett.* **A72**, 1, 155 (1979).
- [18] A.V. Zakharov. *Phys. Rev.* **E51**, 6, 5880 (1995).