

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНИЗОТРОПНОЙ ЧАСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА НЕМАТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА

*Л.М.Блинов, Д.З.Раджабов, Д.Б.Субачюс, С.В.Яблонский*

*Институт кристаллографии АН СССР  
117333, Москва*

Поступила в редакцию 25 января 1991 г.

Предлагается метод определения анизотропного поверхностного термодинамического потенциала нематического жидкого кристалла  $W$ , зависящего от полярного угла  $\theta$ . Экспериментально получили кривую  $W(\theta)$  для нематического жидкого кристалла 5СБ, которую сравнили с потенциалом в форме Рапини.

Нематические жидкие кристаллы (НЖК) не имеют преимущественной конфигурации в пространстве, а принимают форму того замкнутого объема в который они заключены. Но в то же время НЖК обладают ориентационной упругостью, а ориентационная конфигурация НЖК (поле директора) однозначно определяется упругими модулями  $K_{11}$ ,  $K_{33}$  и граничными условиями, зависящими от анизотропной части поверхностного термодинамического потенциала  $W$ .<sup>1</sup> (При этом предполагается, что дефекты отсутствуют). Таким образом,  $W$  является важной характеристикой взаимодействия НЖК с твердыми границами, а его точное значение представляет значительный интерес для молекулярно-статистической теории взаимодействия НЖК с твердой границей.

В большинстве работ, посвященных изучению энергии связи НЖК с подложкой, аналитический вид поверхностного потенциала постулируется. Обычно его

представляют в виде, предложенном Рапини, -  $W = (W_0 \sin^2(\theta_0 - \theta))/2$ , где  $W_0$  - константа, характеризующая силу связи с поверхностью и представляющая собой вторую производную от потенциала Рапини по углу разориентации в положении равновесия. Именно об этой константе и говорят как об энергии связи.

Однако потенциал Рапини является лишь некоторым приближением к реальной ситуации и не описывает все известные экспериментальные факты <sup>3</sup>. Нам известна всего лишь одна работа, в которой сделана попытка определить точное значение  $W$  <sup>4</sup>. Нужно отметить, что метод определения  $W(\theta)$ , предложенный в этой работе, требует значительных вычислительных усилий, имеет плохую воспроизводимость и неустойчив к вариации параметров жидкого кристалла. Так, например, изменение параметра  $\gamma = \epsilon_{\parallel}/\epsilon_{\perp}$ , где  $\epsilon_{\parallel}$ ,  $\epsilon_{\perp}$  - диэлектрические проницаемости жидкого кристалла параллельно и перпендикулярно к директору, соответственно, всего лишь на 0,5% приводит к катастрофическому изменению  $W$ .

Идея нашего метода определения  $W$  вытекает из сделанного выше утверждения, что поле директора ЖК однозначно определяется  $W$ ,  $K_{11}$ ,  $K_{33}$  и геометрией поверхности.

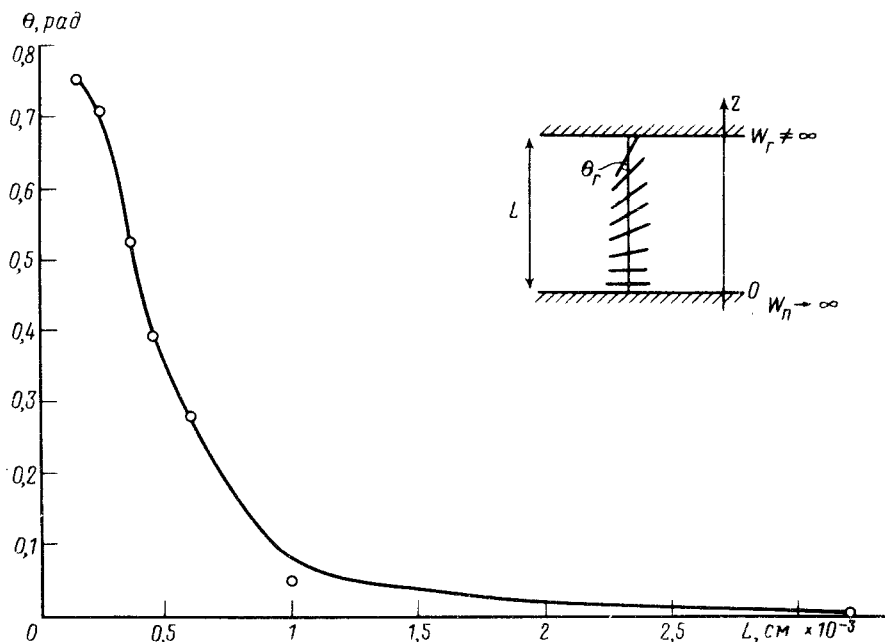


Рис. 1. Зависимость угла наклона директора на гомеотропной границе от толщины ячейки. (На вставке - плоскопараллельная ячейка с гибридной ориентацией)

Рассмотрим плоскопараллельную ячейку с гибридной ориентацией: с "жесткой" планарной ( $W_n \rightarrow \infty$ ) и "слабой" гомеотропной связью ( $W_n \neq \infty$ ) (см. вставку к рис.1).

С уменьшением толщины слоя ЖК, полярный угол на гомеотропной границе  $\theta_r$  будет увеличиваться от  $\approx 0^0$  (при больших толщинах), до  $\approx 90^0$  (при малых). Запишем краевое условие на гомеотропной поверхности <sup>5</sup>:

$$(\partial W / \partial \theta)_{\theta=\theta_r} = (K_{11} \sin^2 \theta_r + K_{33} \cos^2 \theta_r) (\partial \theta / \partial z)_{\theta=\theta_r}. \quad (1)$$

Так как распределение поля директора в объеме определяется углами директора ЖК на границе, то легко выразить  $(\partial\theta/\partial z)_{\theta=\theta_r}$  через краевой угол. Следуя <sup>6</sup> :

$$(\partial\theta/\partial z)_{\theta=\theta_r} = (f(\pi/2 - \theta_r)L)^{-1} \int_0^{\pi/2 - \theta_r} f(x)dx, \quad (2)$$

где  $f(x) = \sqrt{(K_{11}/K_{33} - I) \cos^2 x + I}$ . Таким образом, при изменении толщины слоя ЖК, из выражений (1) и (2) получаем значения производных  $(\partial W/\partial\theta)_{\theta=\theta_r}$ . Интегрируя  $(\partial W/\partial\theta)$  по углу  $\theta$  и принимая во внимание тот факт, что  $W_r(0) = 0$ , получаем зависимость  $W_r(\theta)$ . Следовательно, если известна зависимость  $\theta_r(L)$  в гомеотропных слоях ЖК, то можно восстановить  $W(\theta)$  по вышеуказанной процедуре.

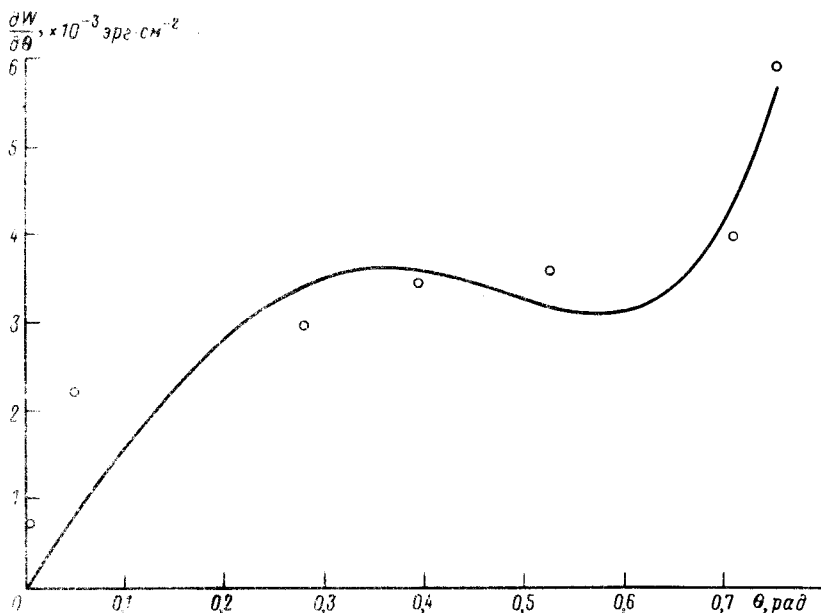


Рис. 2. Экспериментальная зависимость  $(\partial W/\partial\theta)_{\theta=\theta_r}$  (точки) и ее интерполяционная кривая (сплошная линия) от угла  $\theta$

На практике исследовали гомеопланарные ячейки с 5ЦБ разной толщины. Планарную ориентацию с "жесткой" связью получали обработкой поверхности поливинилкеталем, а "слабую" гомеотропную, - хромоланом. Приповерхностный угол директора ЖК  $\theta_r$  измеряли двумя способами: с помощью модуляционной эллипсометрии (при углах падения света на границу раздела ЖК - стекло ( $N = 1,806$ ), превышающих угол полного внутреннего отражения) <sup>7</sup>, и пироэлектрическим методом <sup>8</sup>.

На рис.1 изображена кривая зависимости угла  $\theta_r$  от толщины слоя  $L$ . Первые две точки на графике получены с помощью модуляционной эллипсометрии и соответствуют большим толщинам и, следовательно, малым углам. (Метод модуляционной эллипсометрии более чувствителен, чем пироэлектрический метод, кроме того процедура расчета более проста именно для малых углов отклонения директора от нормали к слою, по сравнению с пироэлектрическим методом). Все остальные точки на графике получены с помощью пироэлектри-

ческого метода. (Данные взяты из работы <sup>8</sup>). На рис.2 изображена экспериментальная зависимость производной  $\partial W/\partial \theta$  и интерполяционный полином этой зависимости, полученный по методу наименьших квадратов. Он имеет вид  $\partial W/\partial \theta = 1,63 \cdot 10^{-2}\theta - 5,8 \cdot 10^{-2}\theta^3 + 7,5 \cdot 10^{-2}\theta^5$ . В пределе малых углов  $\theta$  потенциал Рапини и измеренный поверхностный потенциал должны совпадать, следовательно  $W_0 = 1,6 \cdot 10^{-2}$  эрг/см<sup>2</sup>. Такое значение  $W_0$  хорошо согласуется с литературными данными <sup>9</sup>. На рис.3 для сравнения приведены две кривые:  $W_r(\theta)$  - экспериментальная и  $W_r = (W_0 \sin^2 \theta)/2$  по Рапини. Реальная поверхность, обработанная хромоланом, оказалась "мягче", чем предсказывает классический потенциал Рапини.

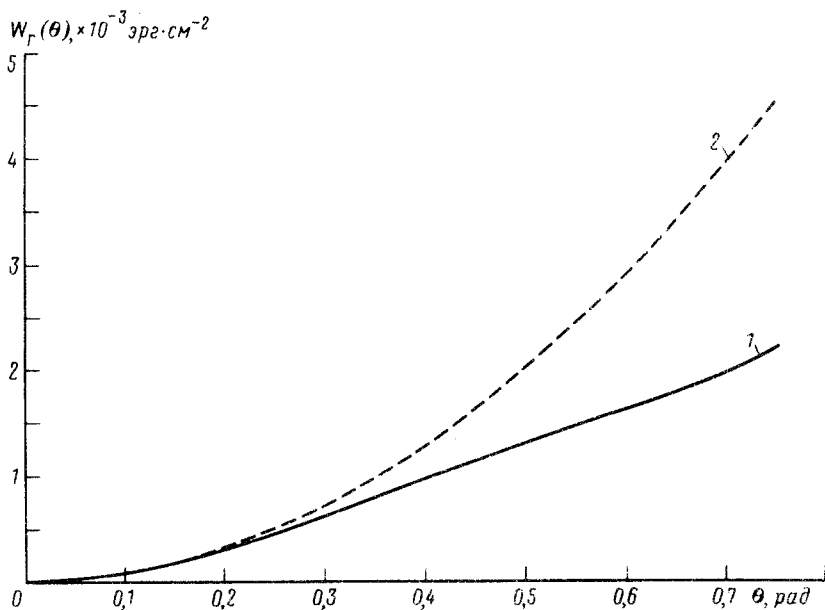


Рис. 3. Экспериментальная зависимость анизотропного термодинамического потенциала от угла  $\theta$  - кривая 1, в приближении Рапини - кривая 2

### Заключение

Таким образом, в гомеопланарных слоях НЖК принцип минимума свободной энергии диктует определенный угол на границе со "слабой" энергией связи. Измеряя этот угол в зависимости от толщины, получили точное значение анизотропного поверхностного потенциала  $W_r(\theta)$ , составляющего по оценкам менее 1% от полной упругой энергии Франка - Озена ( $L = 10$  мкм,  $K = 1,33 \cdot 10^{-6}$  эрг/см,  $\theta \approx 1/30$ ,  $W_0\theta^2/2 \approx 10^{-5}$  эрг/см<sup>2</sup>,  $F_0 = 1/2 \int_0^L K(d\theta/dz)^2 dz = K\pi^2/8L \approx 1,6 \cdot 10^{-3}$  эрг/см<sup>2</sup>). Именно по причине малости  $W_r(\theta)$  в сравнении с  $F_0(\theta)$ , на наш взгляд, при измерении поверхностного потенциала нужно отдавать предпочтение методам, зондирующим слой НЖК непосредственного контакта с твердой границей и не затрагивающим объем ЖК.

### Литература

1. Дрейзин Ю.А., Дыхне А.М. ЖЭТФ, 1971, 61, 2140.
2. Rapini A., Papoular M. J. de Phys. Coll. C4, 1969, 30, 54.

3. Барник М.И., Блинов Л.М., Коркишко Т.В., Уманский Б.А., Чигринов В.Г. ЖЭТФ, 1983, 85, 176.
  4. Gleeson J.T., Palfy-Muhoray P. *Liq. Cryst.*, 1989, 5, 663.
  5. de Gennes P.G. *The Physics of Liquid Crystals*, "Clarendon Press", Oxford, 1974.
  6. Чигринов В.Г. *Кристаллография*, 1982, 27, 1148.
  7. Блиное Л.М., Давидян С.А., Решетов В.И., Субачюс Д.Б., Яблонский С.В. ЖЭТФ, 1990, 97, 1597.
  8. Blinov L.M., Radgabov D.Z., Yablonsky S.V., Yakovenko S.S. *Nuovo Cim. D*, 1990, 12, 1353.
  9. Barbero G., Simoni F., Versage C., Bartolino R. *Mol. Cr. Liq. Cr. Letters.*, 1990, 7, 19.
-