

УДК 541.182.183 : 539.2

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В НЕМАТИЧЕСКИХ
ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

Матвеенко В. Н., Кирсанов Е. А.

Рассмотрены особенности поверхностного натяжения, адгезии, упорядоченности молекул и их ориентации в поверхностных слоях жидкокристаллических фаз нематогенных соединений в их связи с анизотропным межмолекулярным взаимодействием.

Библиография — 95 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1319
II. Основные представления о жидкокристаллическом состоянии	1319
III. Поверхностное натяжение жидкокристаллических веществ	1321
IV. Энергия сцепления жидкого кристалла с твердой подложкой	1327
V. Поверхностный параметр порядка	1331
VI. Ориентация директора на свободной поверхности НЖК	1334
VII. Критерии для определения характера ориентации ЖК на подложках	1336
VIII. Влияние азимутальной анизотропии подложки на поверхностные явления	1339

I. ВВЕДЕНИЕ

Понимание механизма формирования той или иной ориентации молекул жидких кристаллов между специально обработанными подложками имеет важное практическое значение для создания совершенных электро- и термооптических устройств на жидких кристаллах. Некоторое внимание этой проблеме было уделено в известных монографиях [1—5]. Однако большинство исследований носит сугубо экспериментальный, эмпирический характер, а обсуждение результатов ограничивается общими физико-химическими соображениями, перенесенными из физики поверхностных явлений обычных жидкостей. Немногочисленные работы теоретического характера посвящены конкретным химическим соединениям и не претендуют на общность подхода.

В связи с этим представляется целесообразным рассмотреть имеющиеся экспериментальные результаты (часто противоречивые) и некоторые существующие теоретические модели.

II. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Жидкие кристаллы (ЖК), или анизотропные жидкости, образованы молекулами органических соединений, имеющими удлиненную форму. Как и обычные жидкости, нематические ЖК характеризуются близким трансляционным порядком, а дальний трансляционный порядок в них отсутствует; они способны образовывать капли, втягиваться в капилляры; в них возникают различного рода течения. В то же время дальний ориентационный порядок в расположении длинных осей молекул нематических ЖК сохраняется, хотя термические флуктуации частично отклоняют молекулы от преимущественного направления (его обозначают единичным вектором n , получившим название «директора»).

Ограничим наше рассмотрение нематическими ЖК (НЖК или нематики). Для них был введен параметр порядка $Q = 1/2(3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1)$, где θ — угол наклона отдельной молекулы по отношению к директору n , скобки означают усреднение по всем возможным ориентациям молекул в макроскопическом объеме вещества. Если длинные оси молекул рас-

положены случайным образом, как в изотропной фазе (или в обычной органической жидкости), то $\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3}$ и $Q = 0$. Значение $Q = 1$ соответствует случаю стопроцентной параллельной взаимной ориентации молекул. На практике Q может принимать значения 0,3—0,4 при температуре, близкой к точке перехода из нематической в изотропную фазу $T \approx T_c$.

Параметр порядка Q входит в выражение для полной свободной энергии жидкокристаллической фазы, с его помощью описывают фазовые переходы, изменения оптических, электрических и магнитных свойств ЖК с температурой. Параметр Q , естественно, сохраняет свое значение и при описании поверхностных явлений. Типичная кривая температурной зависимости Q , полученная из измерений магнитной восприимчивости, показана на рис. 1.

Помимо нематической, существует множество других жидкокристаллических фаз, из которых следует упомянуть смектическую A фазу. В ней молекулы сгруппированы в слои, причем длинные оси молекул примерно перпендикулярны плоскости слоя. Слои могут двигаться относительно друг друга, молекулы внутри слоя обладают близким трансляционным порядком. В нематической фазе, полученной после нагревания смектического ЖК, сохраняются кластеры со смектическим порядком (или сиботактические группы).

Для экспериментальных исследований образец ЖК помещают между двумя стеклянными пластиинами, подвергнутыми специальной обработке. Молекулы в тонких слоях ЖК ориентируются под действием стенок ячейки, что приводит к образованию необходимых структур. Натирание стекла (бумагой, алмазной пастой), создание на нем специального рельефа путем напыления покрытий при косом падении пучка, нанесение решетки ступенчатой формы (методом фотолитографии) создают в слое НЖК особое направление, вдоль которого ориентируется директор \mathbf{n} . Это направление называют осью легкого ориентирования, или «легкой» осью.

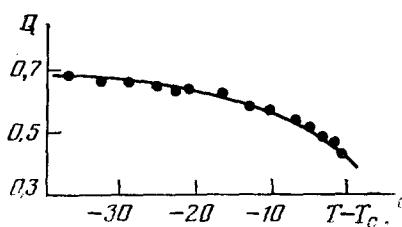


Рис. 1. Температурная зависимость параметра порядка в нематической фазе *n*-азоксианизола [4]

Описанные выше методы обработки подложки приводят к ориентации директора \mathbf{n} параллельно подложке (например в направлении натирания). В случае тщательно очищенных стеклянных поверхностей или пластиин, покрытых поверхностно-активными веществами, ось легкого ориентирования расположена перпендикулярно поверхности подложки. Таким образом, ориентация директора вблизи подложки зависит от ее обработки; влияние подложки распространяется на объем образца, создавая однородное «моноцисталлическое» состояние (с точки зрения оптики, нематические кристаллы ведут себя как одноосные кристаллы, оптическая ось которых совпадает с директором \mathbf{n}). В результате в тонком слое ЖК между обработанными пластиинами реализуется одна из трех возможных однородных текстур: планарная с параллельной ориентацией молекул по отношению к подложке, гомеотропная с нормальной ориентацией молекул или тангенциальная с наклонной ориентацией; последняя существует в случае сложного рельефа на подложке. Для описания ориентации директора \mathbf{n} внутри образца по отношению к подложке обычно используют систему координат с осью z , перпендикулярной к плоскости пластиин; ось x обычно направлена вдоль проекции директора \mathbf{n} (при параллельной и наклонной ориентации).

Различные внешние воздействия вызывают ориентационную деформацию, связанную с поворотом локального директора $\mathbf{n}(x, y, z)$, которая приводит к увеличению упругой составляющей свободной энергии F_d . В магнитном поле, например, молекулы ориентируются в направлении поля \mathbf{H} . Ориентация в электрическом поле \mathbf{E} зависит от знака ди-

Таблица 1

Поверхностное натяжение некоторых нематических ЖК [10]

Соединение	γ , эрг/см ²	T , °С	Метод	Ссылки
МББА	38	23	—	[11]
МББА	35,8	—	I	[12]
МББА	30	—	II	[13]
МББА	35,3	—	—	[14]
ПАА	38	125	III	[15]
ПАА	37	120	—	[14]
ПАФ	31,2	145	III	[15]
5ЦБ	28,1	31,5	II	[8]
5ЦБ	27,9	20	II	[8]
8ЦБ	26,2	41	II	[8]

Обозначения: I — метод подвешенной капли, II — измерение с помощью пластины Вильгельми, III — метод капиллярного поднятия; прочерк означает, что метод или температура образца не указаны. Соединения: МББА — метоксибензилденбутиланилин, ПАА — *n*-азоксианизол, ПАФ — *n*-азоксифенетол, 5ЦБ — 4-пентил-4'-цианобифенил, 8ЦБ — 4-октил-4'-цианобифенил.

электрической анизотропии ϵ_a конкретного ЖК. Различные виды ориентационной деформации подробного описаны в монографиях [1—5].

Вблизи свободной поверхности жидкокристаллического слоя (в случае свободно подвешенной пленки или капли на подложке) для разных веществ реализуется различная ориентация директора по отношению к нормали N к свободной поверхности. Например, для нематического *n*-азоксианизола (ПАА) угол ψ между нормалью N и директором n на свободной поверхности равен 90° [6, 7], а для нематических веществ ряда 4- C_nH_{2n+1} -4'-цианобифенилов $\psi=0$ [8]. Для метоксибензилиденбутиланилина (МББА) и этоксибензилиденбутиланилина (ЭББА) угол ψ меняется с температурой [6, 9].

III. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

1. Экспериментальные данные

Величину поверхностного натяжения γ для свободной поверхности нематической и изотропной фаз жидкокристаллических соединений измеряли разными методами и при различных температурах. Значения γ для отдельных температур приведены в табл. 1.

Температурные зависимости поверхностного натяжения для одного и того же вещества, полученные разными авторами, часто не совпадают, причем различаются не только величины поверхностных натяжений, измеренные при одинаковой температуре различными методами, но и характер изменения γ в окрестности фазового перехода из нематической в изотропную фазу (рис. 2).

Наблюдаемое разнообразие экспериментальных данных связано, по-видимому, с различием степени очистки веществ, однако весьма существенное влияние на результаты опытов оказывает и выбор методики определения поверхностного натяжения; это видно, в частности, на примере ПАА (см. рис. 2). Несмотря на значительный разнобой, кривые тем не менее демонстрируют важные особенности зависимости $\gamma(T)$ для ПАА: вдали от точки перехода T_c величина γ уменьшается примерно линейно с ростом температуры как нематической, так и изотропной фазы; в области перехода линейность $\gamma(T)$ нарушается в той или иной степени (в зависимости от метода измерения): значение γ возрастает непрерывно или скачком. Подобная немонотонная зависимость $\gamma(T)$ в области фазового перехода получена при использовании метода подвешенной капли в равновесных условиях для ПАА (рис. 3, а) и *n*-анизальдазина (рис. 3, б), а также для МББА [18].

Рис. 2. Температурные зависимости поверхностного натяжения ПАА, измеренные методом капиллярного поднятия (1) [15], методом отрыва кольца (2) [16], методом максимального давления в пузырьке газа (пунктир) [17]

Рис. 3. Температурная зависимость поверхностного натяжения *n*-азоксианизола (a) и *n*-анизальдазина [18], 1 — эксперимент (метод подвешенной капли), 2 — теоретические кривые [34]

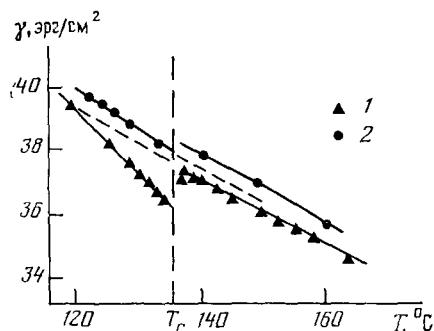


Рис. 2.

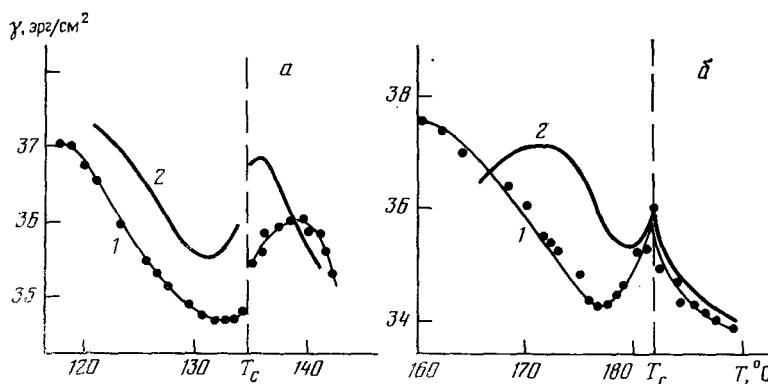


Рис. 3.

Метод максимального давления в пузырьке газа дает для МББА [19], как и для ПАА (см. [17]), линейное уменьшение γ с ростом температуры в обеих фазах; при переходе из нематической фазы в изотропную для обоих веществ наблюдается положительный скачок γ .

При использовании метода отрыва (пластины или кольца) от свободной поверхности для ПАА [16] и МББА [20] наблюдается линейное уменьшение γ с ростом T и отсутствие особенности (скакка) в области перехода. Измерения методом Вильгельми в эксперименте непрерывного типа дали $\gamma = 35,0 \pm 0,2$ эрг/см² для МББА при $T = T_c$.

Однако та же методика (пластины Вильгельми) привела к существенно нелинейной зависимости $\gamma(T)$ вблизи T_c для 5ЦБ и 82Б [8]. Авторы проводили измерения в условиях, близких к равновесным; скорость смещения составляла от 5 до 50 мдин/см за сутки. Таким путем была достигнута неплохая точность измерения; например, для 6ЦБ $\gamma = 28,1 \pm 0,3$ эрг/см² при 31,5°C. Величина γ увеличивается с ростом температуры как ниже, так и выше T_c (рис. 4). Кривая $\gamma(T)$ имеет положительный наклон вблизи T_c в обеих фазах (рис. 4, a). Максимум на кривой (рис. 4, б) теоретически рассчитан в работе [8].

Принципиальное значение обеспечения равновесных условий для надежного определения $\gamma(T)$ можно доказать «от противного» на примере метода рассеяния света от свободной поверхности, в котором для одновременного измерения сдвиговой вязкости и поверхностного натяжения генерируют поверхностные волны и исследуют их характеристики. Рассеяние света от термических флуктуаций (~ 10 кГц) свободной поверхности МББА позволило рассчитать γ с относительно малой точностью [21] (рис. 5, a). В работе [22] использованы низкочастотные (≤ 1 кГц) бегущие поверхностные волны с относительно большой амплитудой (~ 100 Å); полученная температурная зависимость γ для нематической и смектической фазы *n*-цианобензилиден-*n*-октилоксианилина (ЦБООА) показана на рис. 5, б. Близкие значения для нематической

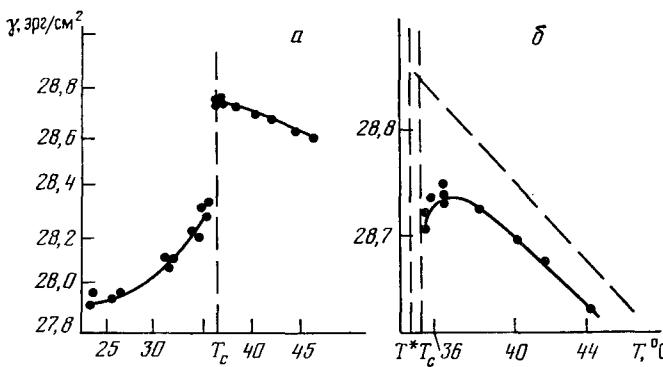


Рис. 4. Температурная зависимость поверхностного натяжения для 5ЦБ в нематической и изотропной фазах (а) и в изотропной фазе в увеличенном масштабе (б) [8]. Жирной линией показана теоретическая кривая, штриховая линия показывает значения $\gamma(0)$, экстраполированные из дальней изотропной области

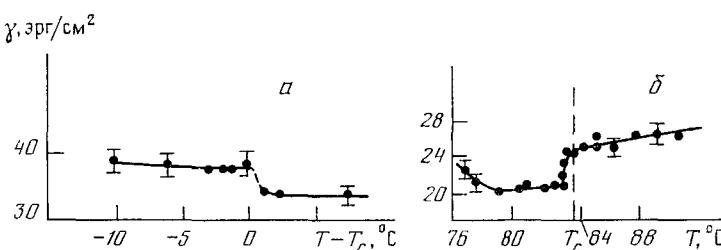


Рис. 5. Температурные зависимости поверхностного натяжения, полученные методом рассеяния света на поверхностных волнах; а — МББА в области перехода из нематической в изотропную фазу [21], б — ЦБООА в области перехода из нематической в смектическую фазу [22]

фазы ЦБООА найдены из эксперимента по светорассеянию на термических флюктуациях свободной поверхности [23]. Сделан вывод, что в пределах экспериментальной ошибки γ остается постоянной внутри нематической фазы, что противоречит данным работ [17, 18, 34].

Недавно были исследованы спектры автокорреляционных функций поверхностных волн малой амплитуды, и на их основе рассчитано поверхностное натяжение ПАА [24]. Большой разброс экспериментальных точек (ошибка ± 1 эрг/см²) допускает лишь грубую оценку $\gamma \approx 36$ эрг/см² во всем исследованном интервале существования нематической фазы.

Таким образом, неравновесный метод поверхностных волн позволяет получать значения γ с довольно большой погрешностью, в результате чего температурная зависимость γ практически не выявляется.

2. Теоретические модели поверхностного натяжения жидких кристаллов

Существующие расчеты поверхностного натяжения γ и его температурной зависимости выполнены лишь для предельных случаев ориентации директора около поверхности раздела фаз — для $\psi = \pi/2$ и $\psi = 0$.

Авторы работы [25] выполнили расчет поверхностного натяжения γ на свободной поверхности жидкокристаллического вещества, молекулы которого связаны взаимодействием Ван-дер-Ваальса. Степень упорядоченности Q и угол наклона директора ψ не входят в явном виде в выражение для потенциала взаимодействия. В рамках макроскопического приближения, т. е. рассматривая вещество как непрерывную среду, авторы [25] предполагают, что два полуограниченных объема одного и того же вещества взаимодействуют между собой через вакуумный зазор толщиной l . Тогда удельная (на единицу площади поверхности) до-

бавочная энергия системы, обусловленная взаимодействием Ван-дер-Ваальса, имеет следующий вид:

$$U(l) = \frac{\hbar}{4\pi} \int_0^{\infty} d\omega \int_0^{k_c} k dk \ln [1 - \Delta^2(i\omega)] \exp(-2kl)$$

Здесь k — волновое число; ω — частота электромагнитного поля; k_c — предельное волновое число флюктуирующего электрического поля, направленного параллельно поверхности; $\Delta(\omega) = [\epsilon(\omega) - 1]/[\epsilon(\omega) + 1]$, где $\epsilon(\omega)$ — комплексная диэлектрическая проницаемость жидкости.

Пусть свободная энергия $U(\infty) = 0$. Уменьшение зазора l до нуля приводит к величине $U(0)$, которая равна работе когезии с обратным знаком. Таким образом, свободная энергия каждой из двух поверхностей равна

$$\gamma = -\frac{1}{2} U(0)$$

Расчет, выполненный по этой схеме для свободной энергии изотропной жидкости [26, 27], привел к следующему выражению:

$$\gamma = -\frac{\hbar}{16\pi^2} k_c^2 \int_0^{\infty} d\omega \ln [1 - \Delta^2(i\omega)]$$

Распространение этого метода на нематические жидкости можно произвести, учитывая то, что диэлектрическая проницаемость взаимодействующих сред является величиной анизотропной. Выберем прямоугольную систему координат с осью z , перпендикулярной поверхности. Тогда диэлектрическая проницаемость НЖК будет описываться тензором:

$$\epsilon(\omega) = \begin{pmatrix} \epsilon_x(\omega) & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_y(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z(\omega) \end{pmatrix}$$

Обозначим составляющие комплексной диэлектрической проницаемости, параллельную и перпендикулярную директору, как $\epsilon_{\parallel}(\omega)$ и $\epsilon_{\perp}(\omega)$. В таком случае для параллельной ориентации директора на свободной поверхности имеем

$$\gamma_{\parallel} = -\frac{1}{2} \frac{\hbar}{16\pi^2} k_c^2 \int_0^{\infty} d\omega \int_0^{2\pi} d\phi \ln \frac{4[\epsilon_{\parallel} \epsilon_{\perp} \cos^2 \phi + \epsilon_{\perp}^2 \sin^2 \phi]^{1/2}}{[\epsilon_{\parallel} \epsilon_{\perp} \cos^2 \phi + \epsilon_{\perp}^2 \sin^2 \phi]^{1/2} + 1} \quad (1)$$

где ϕ — азимутальный угол ориентации директора относительно оси x . Для нормальной к поверхности ориентации директора осциллирующее электромагнитное поле направлено перпендикулярно директору, и в выражении (1) угол ϕ можно положить равным нулю. Отсюда:

$$\gamma_{\perp} = -\frac{1}{2} \frac{\hbar}{8\pi^2} k_c^2 \int_0^{\infty} d\omega \ln \frac{4(\epsilon_{\parallel} \epsilon_{\perp})^{1/2}}{(\epsilon_{\parallel} \epsilon_{\perp})^{1/2} + 1} \quad (2)$$

При расчете в работе [25] граничное волновое число было принято равным $k_c = 2\pi/10 \text{ \AA}^{-1}$. Данные по комплексной диэлектрической проницаемости ПАА были взяты из [28], что позволило рассчитать по формулам (1) и (2) величины $\gamma_{\parallel} = 37,8 \text{ эрг/см}^2$ и $\gamma_{\perp} = 44,6 \text{ эрг/см}^2$ [25]. Видно, что наименьшая поверхностная энергия соответствует параллельной ориентации директора на свободной поверхности. Действительно, как показал опыт, молекулы ПАА расположены в поверхностном слое параллельно свободной поверхности [6, 7], а экспериментальные значения γ лежат в пределах 38—39 эрг/см² [15, 17]. Аналогичным методом произведен расчет поверхностного натяжения γ на границе нематического

ПАА со стеклом; получено значение $\Delta\gamma_{ls} = \gamma_{ls}(\pi/2) - \gamma_{ls}(0) = 0,36$ эрг/см² [25], т. е. на чистой стеклянной поверхности молекулы ПАА имеют тенденцию к перпендикулярной ориентации, что согласуется с экспериментом [29].

Автор работы [30] развил молекулярно-статистическую теорию поверхностного натяжения жидких кристаллов, рассматривая анизотропное парное взаимодействие между молекулами ЖК. Он использовал общее выражение для поверхностного натяжения полиатомной жидкости, полученное ранее [31] при расчете диполь-дипольного вклада в поверхностное натяжение воды при низком давлении пара. Если потенциал взаимодействия пары молекул U_{12} зависит только от вектора центров масс $\mathbf{R} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ (\mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 — координаты центров масс молекул 1 и 2) и ориентации молекул относительно направления директора \mathbf{n} , задаваемой единичными векторами \mathbf{e}_1 и \mathbf{e}_2 , то выражение для поверхностного натяжения имеет вид:

$$\gamma = -\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dz \int d^3 \mathbf{R} d^3 \mathbf{e}_1 d^3 \mathbf{e}_2 \left(Z \frac{\partial U_{12}}{\partial Z} - X \frac{\partial U_{12}}{\partial X} \right) \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2) \quad (3)$$

(в системе координат x, y, z , где плоскость xy совпадает со свободной поверхностью, а ось z направлена в глубь слоя ЖК). В выражении (3) Z и X — координаты, входящие в выражение для потенциала U , а $\rho^{(2)}$ — бинарная функция распределения, определяемая таким образом, что величина $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2) d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2$ задает среднее число пар молекул, находящихся в соответствующих состояниях 1 и 2. Вместо $\rho^{(2)}$ удобнее ввести функцию распределения $g^{(2)}$ такую, что $\rho^{(2)} = \rho^{(2)} g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)$, где ρ — плотность жидкости.

Обращаясь к расчету поверхностной энергии нематического ЖК, автор [30] выбрал в качестве U_{12} потенциал взаимодействия Ван-дер-Вальса в том виде, какой использован в [32] при описании фазового перехода из нематической в изотропную фазу, в предположении, что молекулы одноосны, палочкообразны, а индуцированные дипольные моменты возникают вдоль длинных осей молекул. Для пары молекул можно ввести полярные углы θ_1 и θ_2 относительно директора \mathbf{n} в сферической системе координат. Все азимутальные углы этих молекул равновероятны, поэтому первое усреднение проводится по азимутальным углам. В соответствии с одноосной симметрией нематической фазы можно ввести некоторый параметр порядка Q , исходя из функции распределения $f(\theta)$ единичной молекулы:

$$\theta = \frac{1}{2} \int_0^{\pi/2} (3 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta \cdot f(\theta) d\theta$$

В приближении среднего поля функция распределения двух молекул по соответствующим углам $f(\theta_1, \theta_2) = f(\theta_1) f(\theta_2)$. При этих условиях бинарная функция $g^{(2)}$ приобретает вид:

$$g^{(2)}(\mathbf{R}, \mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2) = g^{(2)}(R) f(\theta_1) f(\theta_2)$$

Таким образом, подход Парсонса [30] включает следующие допущения: векторы центров масс \mathbf{R} изотропно распределены внутри мезофазы, локальной корреляцией между ориентацией молекул можно пренебречь, функция распределения $f(\theta)$ не зависит от z , т. е. параметр порядка Q имеет одинаковую величину в объеме и на поверхности. Расчет дает выражение

$$\gamma = \rho^2/2 \int_{z>0} d^3 \mathbf{R} Z g^{(2)}(R) \left[Z \frac{\partial}{\partial Z} - X \frac{\partial}{\partial X} \right] \langle W \rangle \quad (4)$$

Величина $\langle W \rangle$ представляет собой усреднение потенциала Майера-Заупе [32] по всем азимутальным и полярным углам векторов \mathbf{R} в условии

ях цилиндрической симметрии (ось z совпадает с директором \mathbf{n}). Тогда

$$\langle W \rangle_{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{R}} = -\frac{2v}{3R^6} \left[1 + \frac{Q^2}{5} \right]$$

где v — постоянная.

Расчет Парсонса приводит к следующим выражениям для параллельной и перпендикулярной ориентации директора относительно свободной поверхности:

$$\gamma_{\parallel} = \gamma_0 \left(1 - \frac{4}{9} Q + \frac{8}{27} Q^2 \right) \quad (5)$$

$$\gamma_{\perp} = \gamma_0 \left(1 + \frac{2}{3} Q + \frac{1}{6} Q^2 \right) \quad (6)$$

где

$$\gamma_0 = (3\pi\rho^3v/4) \int_0^{\infty} \frac{dR}{R^3} g^{(2)}(R) \quad (7)$$

Согласно (5) и (6), $\gamma_{\parallel} < \gamma_{\perp}$ для всех обычно реализующихся в нематической фазе значений Q [30]. Это означает, что молекулы поверхностного слоя должны быть ориентированы параллельно поверхности. Из выражений (5—7) легко определить величину скачкообразного изменения поверхностного натяжения при температуре фазового перехода T_c :

$$(\gamma_0 - \gamma_{\parallel})/\gamma_0 = \frac{4}{9} Q_c - \frac{8}{27} Q_c^2$$

где Q_c — величина параметра порядка нематической фазы в точке перехода. Если взять типичное значение $Q_c \approx 0,44$ [2], то модель Парсонса [30] предсказывает скачкообразное увеличение γ при переходе в изотропную фазу, что соответствует экспериментальным данным [15—17].

Очевидным достоинством расчета Парсонса [30] является получение аналитического выражения зависимости поверхностного натяжения γ от параметра порядка Q . Однако оно достаточно корректно описывает лишь случай строгой параллельной ориентации директора на свободной поверхности, реализующийся, например, для ПАА.

В работе [34] предложена теория поверхностного натяжения для нематической жидкости, учитывающая непрерывное изменение плотности жидкости $\rho(z)$ и параметра порядка $Q(z)$ с удалением от поверхности раздела фаз по оси z (совпадающей с нормалью к поверхности \mathbf{N}). Теория [34] не предполагает какой-либо зависимости γ от ориентации директора на свободной поверхности. Локальный параметр порядка $Q(z)$ достигает величины объемного параметра порядка Q_0 на достаточном удалении от поверхности жидкости. В силу математической трудности задачи автор [34] получил лишь качественные зависимости $\gamma(T)$. При вариации некоторых параметров, входящих в теоретические формулы, можно получить удовлетворительное сходство теоретических кривых с экспериментальными данными в районе фазового перехода (см. рис. 3). Вдали от точки перехода T_c кривые $\gamma(T)$ имеют отрицательный коэффициент наклона, вблизи T_c величина $d\gamma/dT$ может быть положительной. Более подробно модель [34] описана в монографии [2].

Для описания нематических жидкостей 5ЦБ и 8ЦБ, длинные оси молекул которых перпендикулярны свободной поверхности, предложена теория [8], где введены два параметра порядка: в объеме (Q_0) и на свободной поверхности (Q_1), причем $Q_1 - Q_0 \ll 1$. Поверхностная энергия вводится в виде разложения по степеням $(Q_1 - Q_0)$ и (dQ/dz) с коэффициентами A и B , зависящими от температуры:

$$\gamma = \gamma_0(Q_0) + \left(\frac{\partial \gamma_0}{\partial Q} \right) (Q_1 - Q_0) + \int_0^{\infty} \left[(A(Q - Q_0)^2 + B \left(\frac{dQ}{dz} \right)^2) \right] dz$$

Минимизация γ по Q и Q_1 приводит к выражению

$$\gamma = \gamma_0(Q_0) - (\xi/4B) (\partial \gamma_0 / \partial Q)^2$$

где $\xi = (B/A)^{1/2}$. Поскольку детальная микроскопическая теория отсутствует, то авторы [8] ввели простое линейное соотношение вида $\gamma_0(Q) = \gamma_0(0) - \alpha Q$, где α не зависит от температуры. Тогда получаем выражение

$$\gamma = \gamma_0(0) - \alpha Q_0 - (\alpha^2 \xi / 4B) \quad (8)$$

включающее только «объемный» параметр порядка Q_0 .

В рамках теории Ландау — де Жена [1] свободная энергия нематика раскладывается по степеням Q . При этом вводится критическая температура T^* , соответствующая фазовому переходу второго рода, причем $T_c > T^*$. Используя приближение среднего поля и феноменологическую модель Ландау — де Жена, авторы [8] получили для изотропной фазы ($T > T_c$):

$$\xi = \xi_c [(T_c - T^*) / (T - T^*)]^{1/2} \quad (9)$$

Для нематической фазы ($T < T_c$) получено соотношение

$$\xi = \xi_c [(T^{**} - T_c) / (T^{**} - T)]^{1/2} \quad (10)$$

где $T^{**} = T_c + 1/8(T_c - T^*)$. Подставляя (9), (10) в (8), можно получить следующие выражения для поверхностной энергии в изотропной фазе:

$$\gamma \approx \gamma_0(0) - \beta [(T_c - T^*) / (T - T^*)]^{1/2} \quad (11)$$

и в нематической фазе:

$$\gamma \approx \gamma_0(0) - \alpha Q_0 - \beta [(T^{**} - T_c) / (T^{**} - T)]^{1/2}$$

где $\beta = (1/2)\alpha(Q_1 - Q_0)|_{T=T_c} = \alpha^2 \xi_c / 4B$.

Зависимость $\gamma_0(0) = 28,86 - 0,0023(T - T_c)$ получена методом экстраполяции значений из области высоких температур изотропной фазы (штриховая линия на рис. 4, б). Для расчета из (11) значения $\gamma(T)$ в изотропной фазе было использовано значение $T_c - T^* = 0,7^\circ\text{C}$ [35], а величина β/α^2 взята равной $0,65 \text{ дин}^{-1} \cdot \text{см}$ [8] (рис. 4, б). Получено хорошее согласие экспериментальных значений с теоретической кривой, однако следует учесть, что β/α^2 является, в сущности, произвольным параметром. Несколько также, почему авторы [8] не провели сравнения с экспериментом для нематической фазы, хотя температурная зависимость параметра порядка $Q_0(T)$ для БЦБ известна.

IV. ЭНЕРГИЯ СЦЕПЛЕНИЯ ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА С ТВЕРДОЙ ПОДЛОЖКОЙ

Известно [29, 36, 37], что различная обработка поверхности стеклянных подложек ведет к образованию различных жидкокристаллических текстур (гомеотропная и планарная).

Обычно при рассмотрении ориентационной деформации жидкокристаллического образца полагают [1—4], что ориентация директора \mathbf{n} на подложках остается постоянной, несмотря на изменения ориентации \mathbf{n} в объеме образца. Такие граничные условия соответствуют так называемому сильному или жесткому сцеплению с подложкой (бесконечной энергии сцепления ЖК с подложкой). В случае конечной энергии сцепления W_s молекулы на поверхности подложки изменяют свою ориентацию, что выражается в повороте директора (слабое сцепление). В простейшем случае потенциал сил сцепления вводится [37—40] в виде $W_s = B \sin^2 \theta_0$, где $B = 1/2 W_s$.

К настоящему времени опубликовано достаточно много работ, в которых энергия сцепления определена экспериментально различными методами. Для большей ясности картины будем рассматривать отдельно те ориентационные эффекты в ЖК ячейках, на характер которых влияет величина W_s .

1. Переход Фредерикса во внешнем поле

Переход Фредерикса состоит в переориентации молекул ЖК, имеющих диэлектрическую ϵ_a или диамагнитную анизотропию χ_a , под действием внешнего электрического E или магнитного H полей [1—3]. При этом возникает ориентационная деформация всего ЖК образца. В общем случае выражение для упругой ориентационной энергии образца на единицу объема имеет вид [1]:

$$F_d = \frac{1}{2}K_{11}(\operatorname{div} n)^2 + \frac{1}{2}K_{22}(n \times \operatorname{rot} n)^2 + \frac{1}{2}K_{33}(n \times \operatorname{rot} n)^2$$

где K_{11} , K_{22} и K_{33} — упругие постоянные Франка для поперечного изгиба, кручения и продольного изгиба соответственно.

Свободная энергия первоначального гомеотропного образца является суммой объемной упругой энергии, поверхностной энергии сцепления и энергии, обусловленной воздействием внешнего электрического или магнитного поля следующего вида (в одномерном приближении) [38]:

$$F = 2B_0 \sin^2 \theta_0 + \frac{1}{2} \int_{-d/2}^{+d/2} [K_{11} \sin^2 \theta + K_{33} \cos^2 \theta] \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 dz - \frac{1}{2} \int_{-d/2}^{+d/2} \chi_a H^2 \sin^2 \theta dz$$

Здесь θ — угол между директором n в произвольной точке образца и нормалью к подложкам (осью z), d — толщина образца. Для случая сильного сцепления порог перехода Фредерикса равен [1]:

$$H_c' = \frac{\pi}{d} \left(\frac{K_{33}}{\chi_a} \right)^{1/2}$$

Наличие конечной энергии сцепления, как рассчитано в [38—41], приводит к уменьшению порога H_c , и зависимость $H_c(d^{-1})$ становится нелинейной. Для МББА получены [38, 41] следующие значения $W_s \cdot 10^{-3}$ (эр/см²): 11,0 для ПАВ на стекле с покрытием In_2O_3 и 6,1 на очищенном стекле; 5,9 для лецитина на стекле с In_2O_3 и 3,1 на очищенном стекле.

В одноконстантном приближении ($K_{11} = K_{33} = K$) расчет ориентационной деформации упрощается [40] и H_c для перехода Фредерикса становится прямо пропорциональным величине $(d + 2\xi)^{-1}$, где $\xi = 2K/B_0$ было названо экстраполяционной длиной. Порог Фредерикса в электрическом поле при нежестком сцеплении молекул со стенками ячейки описывается следующей формулой [42]:

$$V_c = V_c' (1 + 2K_{ii}/W_s d)^{-1}$$

где порог при сильном сцеплении равен $V_c' = 2\pi(\pi K_{ii}/\epsilon_a)^{1/2}$.

Исследован переход Фредерикса в электрическом поле для 5ЦБ. При использовании обычных стеклянных подложек, покрытых слоем лецитина, обнаружено сильное сцепление ЖК с подложкой [43].

В работе [44] рассчитана и экспериментально определена разность фаз поляризованного света, проходящего через ячейку с НЖК, деформированным магнитным полем. Для того, чтобы получить большее сходство теоретических кривых с экспериментальными данными, был введен новый потенциал сил сцепления, а именно [44, 45]:

$$W_\theta = C \cos^2 \theta_0 + C_4 \cos^4 \theta_0$$

Авторы [46], стремясь согласовать результаты, полученные опытным путем при изучении перехода Фредерикса и флексоэлектрического эффекта, ввели потенциал сил сцепления в виде квадрата эллиптического синуса, где аргумент $0 \leq k \leq 1$:

$$W_\theta = \frac{1}{2} W_s \operatorname{Sn}^2(\theta_0, k)$$

Рассмотрим случай ориентационной деформации НЖК при повороте директора в плоскости xy , параллельной стеклам ячейки. В этом слу-

Таблица 2

Коэффициенты азимутального сцепления B_φ нематического МББА с подложкой [10]

Способ создания рельефа	B'_φ , Дж/м ²	B_φ , Дж/м ²
Натирание алмазной пастой	$8 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$
Напыление SiO_2 под углом 30°	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}
Нанесение пленки триметилхлорсилина	—	$5 \cdot 10^{-6}$

Обозначения: B_φ — рассчитано по (12), B'_φ — экспериментально измерено по переходу Фредерикса.

чае потенциал сил сцепления описывается выражением

$$W_\varphi = B_\varphi \sin^2 \varphi_0$$

где φ_0 — угол отклонения директора от оси легкого ориентирования (оси y). Для создания планарной текстуры были применены натирание стеклянной подложки и наклонное напыление SiO_2 [10, 47]. Величина азимутального коэффициента сцепления B_φ определялась из измерений поворота молекул в магнитном поле, ориентированном параллельно подложке [10]. Ориентацию молекул вдоль направления натирания объясняют обычно геометрическим фактором, а именно, полагают, что ориентация палочкообразных молекул вдоль канавок энергетически выгодна, поскольку при этом не возникает упругой ориентационной деформации. Для простейшего случая синусоидального рельефа поверхности с волновым вектором q поворот директора в положение, перпендикулярное канавкам, увеличивает упругую энергию на величину [47]

$$W(\varphi) = \frac{1}{4} K A q^3 \sin^2 \varphi_0 \quad (12)$$

Экспериментальные и рассчитанные по указанной формуле значения B_φ сведены в табл. 2. Несоответствие экспериментальных и теоретических значений, по-видимому, связано с упрощенной моделью описания поверхности синусоидальной функцией.

2. Флексоэлектрический эффект

Флексоэлектрический эффект (ФЭ) связан с асимметрией формы молекулы (например «банановидной» у МББА) и наличием у нее постоянного дипольного момента. При наложении внешнего электрического поля в образце возникает поляризация, связанная с деформацией изгиба, которая приводит к стабилизации ориентационной деформации в ячейке [1, 2]. Поскольку наибольшее отклонение директора наблюдается вблизи стенок ячейки, то флексоэлектрический эффект очень чувствителен к величине энергии сцепления ЖК с подложкой.

Наиболее полно однородный флексоэлектрический эффект описан теоретически в работе [48]. Для симметричных граничных условий величина угла θ (между директором n и осью z) равна

$$\theta = (e_3 + p) E \left(W_s \operatorname{sh} \frac{d}{2\xi} + \frac{K_{33}}{\xi} \operatorname{ch} \frac{d}{2\xi} \right)^{-1} \operatorname{sh} \frac{z}{\xi}$$

где e_3 — флексоэлектрический коэффициент для описанной выше геометрии эксперимента и «банановидных» молекул МББА, $\xi = E^{-1}(4\pi K_{33}/|e_a|)^{1/2}$ — диэлектрическая длина когерентности, p — поверхностная поляризация на границе твердой подложки и ЖК (возникающая, возможно, из-за разной величины взаимодействия подложки с двумя различными концами удлиненной молекулы ЖК). Индуцированное двулучепреломление образца рассчитывается по формуле [49]:

$$\Delta n = \frac{1}{4d} n_0 \left(1 - \frac{n_0^2}{n_e^2} \right) \left(\frac{e_3 + p}{K_{33}} \right)^2 E^2 \xi^3 \left(\operatorname{sh} \frac{d}{\xi} - \frac{d}{\xi} \right) \times \\ \times \left\{ \operatorname{ch}^2 \frac{d}{2\xi} \left[1 - \frac{\xi W_s}{K_{33}} \operatorname{th} \frac{d}{2\xi} \right]^2 \right\}^{-1} \quad (13)$$

В большинстве экспериментальных работ [49—51] расчеты производились по различным упрощенным вариантам формулы (13), а именно, не учитывались W_s , p , ϵ_a (в разных сочетаниях); разложение гиперболических функций в ряд по степеням (d/ξ) производилось либо до первого, либо до второго порядка малости. Фактически по экспериментальной зависимости $\Delta n(d, E^2)$ определялся эффективный флексоэлектрический коэффициент e_3^* :

$$e_3^* = \frac{e_3 + p}{1 + dW_s/2K_{33}} \quad (14)$$

По формулам (13) и (14) была определена энергия сцепления между молекулами МББА и подложкой, обработанной водным раствором децилтриметиламмонийбромида [49]. Она составляла $3,74 \cdot 10^{-3}$ эрг/см² в ячейке толщиной 30 мкм при $T_c - T = 16^\circ\text{C}$ и $2,48 \cdot 10^{-5}$ эрг/см² при 90 мкм и $T_c - T = 4,5^\circ\text{C}$.

Эти результаты свидетельствуют о сильной зависимости энергии сцепления от температуры образца. Тем не менее по порядку величины (10^{-3} эрг/см²) наблюдается совпадение с данными, полученными из перехода Фредерикса [38, 41].

3. Спонтанный переход Фредерикса

В нематиках с отрицательной диэлектрической анизотропией ($\epsilon_a < 0$) наблюдается [52] эффект спонтанного нарушения гомеотропной ориентации при некоторой критической толщине слоя. Этот эффект может быть объяснен [53] наличием поляризации в приповерхностных областях гомеотропного нематика, а следовательно, некоторого электрического поля E_s , существующего в приповерхностной области толщиной δ . Поэтому в выражение для свободной энергии образца вводят новое слагаемое для учета приповерхностной энергии ($\epsilon_a E_s^2 \delta / 4\pi \sin^2 \theta_0$). Решение соответствующих уравнений [53, 54] показывает, что имеется некоторая критическая толщина ячейки $d_c = 2K|W_s + \epsilon_a E_s^2 / 4\pi|^{-1}$. При $d < d_c$ слою энергетически выгоднее находиться в недеформированном состоянии; при $d > d_c$, наоборот, слой деформирован по закону $\theta = \theta_c = (z - d/2)$. Таким образом, механизм спонтанного перехода объясняют [54] конкуренцией между приповерхностными электрическими силами различной природы, способствующими планарной ориентации нематика с $\epsilon_a < 0$, и упругой энергией НЖК, поддерживающей гомеотропную ориентацию. Очевидно, что этот эффект уменьшает порог обычного перехода Фредерикса.

На ориентацию НЖК оказывают существенное влияние дальнодействующие дисперсионные силы [46, 55], которые часто стабилизируют гомеотропную ориентацию директора. Теоретическое рассмотрение однородного стабилизирующего поля проведено в [56]. Преобладающие силы Ван-дер-Ваальса ведут при толщине слоя $d < d_1$ к гомеотропной ориентации на поверхности нематического слоя; при $d_1 < d < d_2$ планарная ориентация на поверхности обеспечивается короткодействующими поверхностными силами с потенциалом $\gamma \cos^2 \theta_0$; при $d > d_2$ наиболее существенную роль играет упругая энергия ориентационной деформации [55].

Теоретические расчеты [57, 58] показали, что экранировка подложек аморфными пленками толщиной l приводит к локальному переходу Фредерикса НЖК около границы с подложкой. При этом момент сил Ван-дер-Ваальса описывается формулой $\lambda c \sin \theta_0 \cos \theta_0 / (\lambda + z + l) (z + l)^3$, где c — константа, $\lambda \sim 1000$ Å, а момент короткодействующих поверхност-

ных сил имеет вид $W_s \sin \theta_0 \cos \theta_0$. Экспериментальное исследование локального перехода Фредерикса [59] проведено на сколах кристаллической слюды с экранирующей прокладкой в виде лесенки монослоев стеариновой кислоты. Слюдяная подложка ориентирует НЖК планарно, а лэнгмюровские слои — гомеотропно, поэтому при достаточной толщине лэнгмюровской пленки экспериментально наблюдается переход от планарной к гомеотропной текстуре жидкокристаллических капель МББА и 5ЦБ.

V. ПОВЕРХНОСТНЫЙ ПАРАМЕТР ПОРЯДКА

Параметр порядка Q является существенной характеристикой мезофазы и широко используется для описания температурной зависимости различных физических характеристик ЖК [2, 4]. Можно допустить, что значения Q в объеме образца (Q_v) и вблизи твердой подложки (Q_s) различны. Такое допущение существенно влияет на расчет поверхностных свойств жидких кристаллов, поэтому был предпринят ряд попыток экспериментального определения поверхностного параметра порядка.

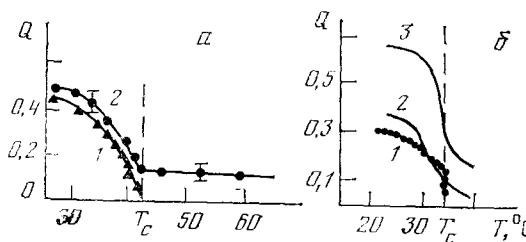


Рис. 6. Температурные зависимости объемного (кривые 1) и поверхностного (кривые 2 и 3) параметров, измеренные для 7ЦБ [60] (а) и 5ЦБ [61] (б). Кривые 2 получены для подложки с напыленным под углом 60° слоем SiO_2 , 3 — для профилированной подложки с периодом прямоугольной решетки 0,5 мкм

Первые оценки Q_s и Q_v для планарных нематических текстур [60, 61] были сделаны методом многолучевой интерферометрии [62]. Авторы [60] предположили, что около твердых подложек возникают под действием неких поверхностных сил слои с поверхностным параметром порядка Q_s (и, соответственно, с показателем преломления n_s), которые имеют толщину порядка длины волны света. Поэтому ячейка представляет собой интерферометр типа Фабри — Перо, но с трехслойной оптической средой (n_s, n_v, n_s). Отношение интенсивностей выходящего и падающего пучков света равно [60]:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{8n_p^2 n_s^2}{(n_p^4 + 6n_p^2 n_s^2 + n_s^4) - (n_p^4 - 2n_p^2 n_s^2 + n_s^4) \cos^2 \beta}$$

где $\beta = \pi \bar{n} d / \chi$, \bar{n} — средняя величина показателя преломления в объеме образца, n_p — показатель преломления стеклянных пластин-подложек. При возрастании температуры изменяются значения как n_s , так и \bar{n} , поэтому периодическое изменение (I/I_0) с ростом температуры позволяет определить значение \bar{n} из фазы, а n_s — из амплитуды графика.

Температурные зависимости Q_v и Q_s , полученные этим методом в [60, 61] показаны на рис. 6. Для образца 7ЦБ в ячейке с покрытием SiO_2 , напыленным под углом 60° к нормали, величина Q_s немного превышает Q_v , но не обращается в нуль после фазового перехода в изотропную фазу (где $Q_s \sim 0,1$) [60]. Более резкое превышение Q_s над Q_v наблюдается для 5ЦБ в случае поверхности с профилем в виде решетки с прямоугольными выступами [61]. Сами авторы [61] упоминают об экспериментальных трудностях осуществления такого рода интерференционного метода определения Q_s . Измерения показателей преломления n_s в планарных ячейках с МББА и 5ЦБ проведены в [63] двумя спосо-

бами: методом полного внутреннего отражения и методом многолучевой интерферометрии, причем оба метода дали результаты, совпадающие с точностью до экспериментальной ошибки. Это указывает на крайне малое отличие Q_s от Q_v в этих экспериментах или на малую толщину граничного слоя ($\xi \ll \lambda$).

Опубликован ряд работ [64—68], описывающих двулучепреломление в изотропной фазе нематических соединений, вызванное влиянием предварительно обработанных подложек. Для достижения планарной ориентации молекул стеклянные пластины натирали бумагой, либо покрывали поверхностно-активными веществами (например поливинило-

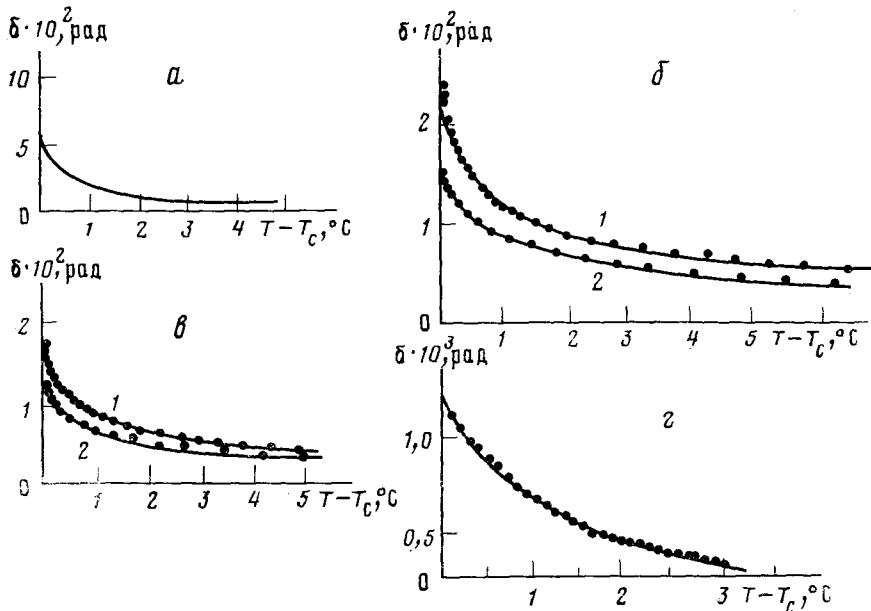


Рис. 7. Экспериментальные зависимости разности фаз $\delta(T)$ в образцах изотропных нематогенных соединений: *а* — МББА на стекле, покрытом патерном слоем РВА [66]; *б* — 5ЦБ на патерном стекле (1) и на патерном слое МАР (2) [65]; *в* — 5ЦБ на стекле, покрытом НТАВ (1) и МОАР (2) [65]; *г* — 7ЦБ на патерном стекле (пирекс) [67] (расшифровка названий ПАВ дана в примечаниях к табл. 4)

вым спиртом), либо на них напыляли слой SiO_2 . Разность фаз δ обычновенной и необыкновенной волн определялась непосредственно путем измерения интенсивности света, проходящего через ячейку, расположенную между двумя поляроидами. Полученные зависимости $\delta(T)$ для ряда образцов показаны на рис. 7.

Измеренные таким образом значения разности фаз позволяют определить двулучепреломление Δn и далее рассчитать параметр Q_s . Для этого авторы [65, 66] использовали приближение Ландау — де Жена для разложения свободной энергии системы в ряд по параметру порядка Q :

$$F = F_0 + \frac{a}{2}(T - T^*)Q^2 - \frac{b}{3}Q^3 + \frac{c}{4}Q^4 + \frac{L}{2}|\nabla Q|^2$$

где коэффициенты разложения a , b , c и критическая температура виртуального фазового перехода второго рода T^* оценены для исследуемых соединений в [67—69]. Предполагалось, что параметр порядка Q в изотропной фазе имеет конечную величину на границе с подложкой $Q_{z=0} = Q_s$ и $Q_{z=\infty} = 0$. Минимизация свободной энергии по Q с учетом этих граничных условий приводит к уравнению относительно $Q(z)$:

$$\frac{L}{aT^*} \left(\frac{dQ}{dz} \right)^2 = 2 \left[\frac{a}{2}(T - T^*)Q^2 - \frac{b}{3}Q^3 + \frac{c}{4}Q^4 \right] / dT^*$$

Таблица 3
«Пристеночные» параметры порядка Q_s [65, 66] в изотропной фазе

Способ обработки поверхности	МББА	5ЦБ
Очистка	0	0
Очистка и натирание	0,052	0,22
Покрытие НТАВ	0,321	0,32
Покрытие МАР и натирание	0,063	0,18
Покрытие DMOAP	0,054	0,17
Напыление SiO_2 под углом 60° к нормали	—	0
Покрытие PVA и натирание	0,364	0,172

Примечание. В качестве поверхности-активных веществ для обработки поверхности стеклянной подложки использованы следующие вещества: для нормальной ориентации — гексадецилтрииметиламмоний бромид и его 0,2%-ный раствор в хлороформе (НТАВ) и диметил-*n*-октадецил-3-аминофторилтрииметоксицианхлорид (ДМОАР); для параллельной ориентации — *n*-метил-3-аминопропилтрииметоксициан (МАР, поливиниловый спирт (PVA). Натирание поверхности, уже покрытой ПАВ, обеспечивает планарную ориентацию, необходимо для создания оси легкой ориентации в плоскости подложки.

Это уравнение решается численно для некоторых известных [67—69] значений a , b , c , T^* и некотором разумном значении L . Полученный график зависимости $Q(z)$ используется для расчета Q_s . Площадь под кривой приравнивают к величине двулучепреломления Δn , индуцированного подложкой. Сравнивая величины Δn , рассчитанные для различных Q_s , с экспериментальным значением, определяют «пристеночный» параметр порядка Q_s для каждого эксперимента (см. табл. 3).

Автор [67, 68] продолжил экспериментальные исследования в том же направлении, измерив $\delta(T-T_c)$ в 5ЦБ (см. рис. 7, 2). Он получил для натертого стекла $Q_s=0,1$ и в случае слоя SiO_2 , напыленного под углом 60° , $Q_s=0$. Без обработки стекла в присутствии магнитного поля H , параллельного поверхности стекла, появляется двулучепреломление вследствие ориентации молекул изотропной фазы магнитным полем. После отключения магнитного поля двулучепреломление сохраняется, т. е. поле играет ту же роль, что и натирание: создает направление легкой ориентации в плоскости подложки.

Индуцированное подложкой двулучепреломление измерено [70] в изотропной фазе для смеси 5ЦБ с органическим соединением гексаметилбензолом (2,5 мол. %) на подложках, покрытых натертой пленкой PVA и напыленным слоем SiO_2 . Поверхностный параметр порядка Q_s составил 0,27 и 0,005 соответственно [70]. Заметим, что в тех случаях, когда планарная ориентация нематической фазы индуцирована геометрическими факторами (напыление SiO_2), то в изотропной фазе двулучепреломление вблизи подложки практически отсутствует. Аналогично, когда гомеотропная текстура НЖК создана благодаря тщательной очистке стекла, то в изотропной фазе двулучепреломление не возникает. Поэтому можно предположить, что индуцированное стенками двулучепреломление (а следовательно, и упорядочение) обусловлено анизотропным физико-химическим взаимодействием между молекулами нематогенного вещества и подложкой. Впрочем, отсутствие упорядоченности в изотропной фазе, обнаруженное в [65—68] в случае напыления SiO_2 , противоречит результатам работ [60, 61], где сообщается о большой величине Q_s на таких подложках.

Следует отметить, что в сильнополярных органических жидкостях вблизи твердых стенок ячейки также возникает двулучепреломление, причем оптическая ось располагается перпендикулярно поверхности стеклянных подложек. Такое двулучепреломление связывают с некоторым параметром порядка Q_s , несмотря на то, что исследованные жидкости (нитробензол и т. п.) не имеют жидкокристаллической фазы. Вы-

сказано предположение, что вблизи поверхности подложки возникает слой упорядоченной жидкости со свойствами, близкими к свойствам нематической фазы¹.

VI. ОРИЕНТАЦИЯ ДИРЕКТОРА НА СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ НЖК

Разнообразными оптическими методами установлено, что директор \mathbf{n} на свободной поверхности НЖК направлен параллельно поверхности в ПАА [6, 7], перпендикулярен ей в цианобифенилах [8, 9], угол ψ между директором \mathbf{n} и нормалью \mathbf{N} к поверхности изменяется с температурой в МББА и ЭББА [6, 9]. Таким образом, направление оси легкой ориентации на свободной поверхности зависит от природы жидкокристаллического соединения.

Точные измерения величины угла ψ возможны только в однородных образцах, что обычно достигается приложением магнитного поля \mathbf{H} под небольшим углом к свободной поверхности. Тогда ось легкого ориентирования находится в плоскости, параллельной \mathbf{H} и \mathbf{N} . Экспериментально определялась величина относительного коэффициента отражения поляризованного света, падающего по малым углам ($\sim 0,2^\circ$) к нормали:

$$R = (\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}) / \rho_{\perp}$$

где ρ_{\parallel} и ρ_{\perp} — коэффициенты отражения света, поляризованного параллельно и перпендикулярно плоскости падения света [7]:

$$\rho_{\perp} = \left(\frac{n_{\perp} - 1}{n_{\perp} + 1} \right)^2$$

$$\rho_{\parallel} = \left(\frac{n(\psi) - 1}{n(\psi) + 1} \right)^2$$

Для расчета ψ использовались [9] следующие выражения:

$$\rho_{\parallel} = \left[\frac{(n_{\perp}^2 \sin^2 \psi + n_{\parallel}^2 \cos^2 \psi)^{1/2} - n_{\perp} n_{\parallel}}{(n_{\perp}^2 \sin^2 \psi + n_{\parallel}^2 \cos^2 \psi)^{1/2} + n_{\perp} n_{\parallel}} \right]^2 \quad (15)$$

$$\rho_{\perp} = \left[\frac{n_{\perp} - 1}{n_{\perp} + 1} \right]^2$$

Обнаружено, что во всем температурном интервале существования нематического ПАА молекулы расположены так, что их длинные оси параллельны свободной поверхности с точностью 3% [7]. Для МББА и ЭББА по формулам (15) рассчитаны температурные зависимости угла ψ (рис. 8). В малом интервале температур вблизи фазового перехода (от T_c до $T_c + 2^\circ\text{C}$) хорошо выполняется зависимость [9]

$$\psi = C(T_c - T)^\beta$$

где для МББА $T_c = T_c = -(0,9 \pm 0,3^\circ)$, $\beta = 0,50 \pm 0,04$, $C = 14,5 \pm 0,6$ град^{-1/2}; для ЭББА $T_c = T_c = -1,2 \pm 0,3^\circ\text{C}$; $\beta = 0,51 \pm 0,1$, $C = 11,8 \pm 1,6$ град^{-1/2}. Выше критической температуры T_c (но ниже точки перехода в изотропную фазу T_c) угол $\psi = 0$.

Качественно близкие результаты получены для свободных пленок МББА [71] в отсутствие магнитного поля. Угол наклона ψ измерялся по коноскопической картине отдельных однородных участков пленки, при этом сходящийся пучок лазерного излучения проходил через образец и анализатор. При толщине $d > 70$ мкм образец был неоднородным, уменьшение толщины приводило к формированию гомеотропной текстуры, затем при $d < 10$ мкм возникала шлирен-текстура, типичная для нематиков с наклонной ориентацией директора на границах. Угол ψ умень-

¹ См. Derjaguin B. V., Popovskij Y. U., Altoiz B. A. J. Coll. Interface Sci., 1983, v. 96, p. 492.

шался с ростом температуры, обращаясь в нуль при T_0 , несколько меньшей T_c .

Температурную зависимость ϕ можно объяснить, используя предложенную Парсонсом [30, 33, 72] формулу для поверхностного натяжения:

$$\gamma = \gamma_0 + \frac{1}{2} \gamma_Q (nN)^2 - \gamma_P nN$$

где второй член описывает увеличение поверхностного натяжения при отклонении директора, лежащего параллельно поверхности, а третий — его одновременное уменьшение за счет взаимодействия дипольных моментов молекул вблизи поверхности. Таким образом, существует некое

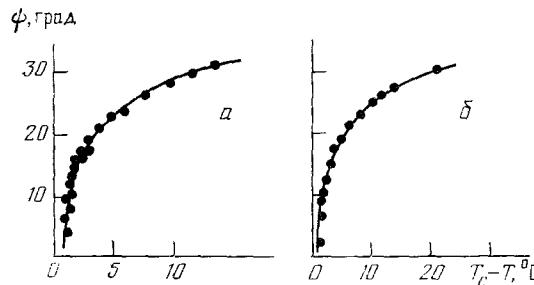


Рис. 8. Температурные зависимости полярного угла ϕ около свободной поверхности МББА (a), ЭББА (б) [9]

равновесное состояние директора, определяемое условием минимума поверхностного натяжения:

$$\frac{d\gamma}{d\phi} = -\gamma_Q \sin \phi \cos \phi + \gamma_P \sin \phi = 0$$

откуда

$$\begin{aligned} \cos \phi &= \gamma_P / \gamma_Q \text{ при } \gamma_P < \gamma_Q \\ \cos \phi &= 1 \text{ при } \gamma_P > \gamma_Q \end{aligned}$$

Поскольку γ_P и γ_Q , вообще говоря, по-разному изменяются с температурой, то $\cos \phi$ является функцией температуры, и при условии $\gamma_P = \gamma_Q$ наклонная текстура непрерывным образом переходит в гомеотропную. Температура, соответствующая этому равенству, по-видимому, отвечает экспериментальной величине T_0 .

Непосредственно вблизи T_0 поверхностное натяжение можно представить в виде ряда по степеням ϕ [9]:

$$\gamma = \gamma_0 + \frac{1}{2} A (T - T_0) \phi^2 + (B/4) \phi^4 \quad (16)$$

При $T < T_0$ имеем $A/B > 0$, и минимизация (16) дает:

$$\phi = (A/B)^{1/2} (T_0 - T)^{1/2}$$

С другой стороны, при $T_0 < T < T_c$ получается $\phi = 0$. Эти элементарные оценки хорошо согласуются с экспериментальными данными [9].

Вопрос об ориентации директора на свободной поверхности теоретически исследован в [73, 74]. Удельная энергия ориентированного слоя на поверхности записана в форме, аналогичной записи энергии электрического или магнитного поля:

$$\Lambda_e = -\frac{1}{2} \Delta\pi \left[(nN)^2 - \frac{1}{3} \right]$$

где $\Delta\pi$ играет роль коэффициента сцепления ЖК со свободной поверхностью. Автор [73, 74] предположил, что $\Delta\pi = \Delta\beta Q$, где Q — параметр нематического порядка, а $\Delta\beta$ была названа анизотропией упорядоченности. Большие значения $\Delta\pi$ соответствуют сильному ориентирующему

влиянию поверхности. Далее вводится упругая ориентационная энергия поверхностного слоя, где модули упругости \bar{K}_1 и \bar{K}_2 отличаются от объемных значений K_{11} и K_{22} . Распространение этой деформации в глубь слоя вызывает увеличение объемной упругой энергии. Исходя из этих соображений, автор [74] получил уравнение моментов сил, действующих на директор на свободной поверхности, и рассчитал зависимость угла ψ от температуры (рис. 9).

Во всех упомянутых выше статьях величина ψ принималась не зависящей от величины H , что соответствует «жесткому сцеплению» ЖК со свободной поверхностью. Однако при больших значениях H и при температуре, близкой к T_0 , угол ψ возрастает при увеличении напряженно-

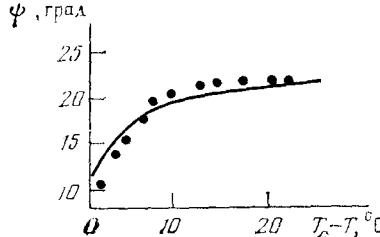


Рис. 9.

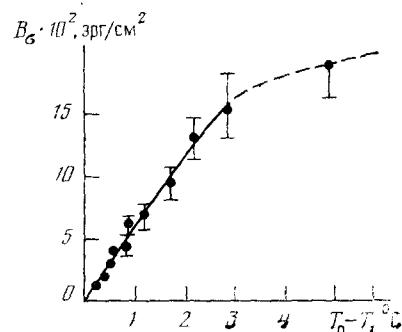


Рис. 10.

Рис. 9. Температурная зависимость угла между директором ψ и свободной поверхностью МББА: эксперимент [6] (точки) и расчет (сплошная кривая) [74]

Рис. 10. Температурная зависимость коэффициента сцепления B_σ на свободной поверхности МББА [75]

сти магнитного поля [75]. Для поворота на некоторый угол ($\psi - \psi_0$) относительно исходного положения ψ_0 необходимо затратить энергию магнитного поля, соответствующую сумме энергии сцепления молекул на свободной поверхности и энергии упругой деформации в объеме НЖК, примыкающем к поверхности. Таким образом, полная свободная энергия поверхностного слоя ЖК состоит из трех слагаемых, ее минимизация по отношению к вариациям полярного угла $\theta(z)$ в объеме и ψ на поверхности приводит к уравнению [75]:

$$\psi \approx \psi_0 + (K_{33}\chi_a)^{1/2} \left(1 + \frac{(K_{11} - K_{33}) \sin^2 \psi}{K_{33}} \right)^{1/2} \frac{H \cos \psi}{2B_\sigma} \quad (17)$$

Величина $\psi(H)$ рассчитана по коэффициентам отражения света ρ_{\parallel} и ρ_{\perp} . Зная температурные зависимости ψ , K_{ii} , χ_a , можно получить из (17) температурную зависимость коэффициента сцепления B_σ молекул НЖК со свободной поверхностью (рис. 10).

VII. КРИТЕРИЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХАРАКТЕРА ОРИЕНТАЦИИ ЖК НА ПОДЛОЖКАХ

Первоначально связь между поверхностной энергией на границе фаз и молекулярной упорядоченностью ЖК была объяснена следующим образом [68]. При достаточно малой поверхностной энергии подложки γ_s межмолекулярные силы внутри ЖК больше сил, действующих на границе фаз. В результате расположение длинных осей молекул НЖК перпендикулярно поверхности оказывается энергетически более выгодным. Когда поверхностная энергия твердой подложки γ_s велика, то силы межфазного взаимодействия доминируют, и молекулы НЖК ориентируются параллельно подложке.

Поскольку величину γ_s определить трудно, то для грубых оценок вместо нее используют величину критического поверхностного натяже-

Таблица 4

Критическое поверхностное натяжение подложки γ_c , краевые углы смачивания и ориентации директора в жидкых кристаллах на стеклянных подложках, обработанных раствором 0,5 масс.% аллоксисиланов [79]

Аллоксисиланы	γ_c , эрг/см ²	5ЦБ		МББА		Дибутилоксиазокси-бензол	
		α , град	ориентация	α , град	ориентация	α , град	ориентация
GMS	38,5	0		0		0	
AAMS	36,0	0	+	0		0	
PHES	32,0	16		15		8	
MAP	29,0	16	+	15		12	
DMOAP	23,0	55	+	56	+	46	+

ния подложки γ_c , определяемую методом Зисмана [76]. Опишем процедуру определения γ_c по [77]. Пусть капля жидкости с поверхностным натяжением γ_L образует каплю с контактным углом α на подложке с энергией γ_s . Тогда

$$\gamma_s - \gamma_{sL} = \gamma_L \cos \alpha$$

где γ_{sL} — межфазная поверхностная энергия на границе жидкости с подложкой. Зисман [76] показал экспериментально, что $\cos \alpha$ уменьшается линейно с ростом γ_L для гомологических рядов органических жидкостей. Подбирая серию различных жидкостей с $\gamma_L > \gamma_s$, можно построить зависимость $\cos \alpha$ от γ_L для данной подложки. Экстраполяция $\alpha \rightarrow 0$, $\cos \alpha \rightarrow 1$ преобразует предыдущее уравнение к виду

$$\gamma_s - \gamma_{sL} = \gamma_c$$

где γ_c определяется из графика при $\cos \alpha = 1$.

Величина γ_c получила название критического поверхностного натяжения подложки.

Простое предположение [36, 78], что гомеотропная ориентация возникает при $\gamma_L > \gamma_c$, а планарная — при $\gamma_L < \gamma_c$, дало удовлетворительные результаты для МББА [12], но не подтвердилось для большой серии различных ЖК на подложках, покрытых ПАВ [79]. Молекулярная упорядоченность исследована в ЖК шести типов на пяти видах полимерных подложек с γ_c от 22 до 40,5 эрг/см². Оказалось, что чем меньше γ_c подложки, тем большее число ЖК соединений ориентируются гомеотропно. Для очень высоких значений γ_c чаще наблюдается планарная текстура ЖК [77]. Установлено, что для некоторых типов ЖК и ПАВ упорядоченность можно связать с величиной краевого угла ЖК капли: при $\alpha \geq 36^\circ$ возникает гомеотропная текстура, при $\alpha \leq 36^\circ$ — планарная.

Поверхностное натяжение жидких кристаллов γ_L было измерено при тех же температурах и составляло 34,4 эрг/см² для 5ЦБ, 34,2 эрг/см² для МББА и 32,6 эрг/см² для дибутилоксиазоксибензола. Из табл. 4 видно, что условие $\gamma_L > \gamma_c$ не является обязательным для образования гомеотропной текстуры. Однако другие эксперименты не показали какой-либо характерной связи упорядоченности с величиной краевого угла [79] (см. табл. 4).

Другим способом введения критерия для ориентации ЖК является представление поверхностной энергии в виде функции угла ориентации θ на границе фаз [13]. Работа адгезии ЖК на подложке описывается выражением:

$$W_a(\theta) = \gamma_L(\theta) + \gamma_s - \gamma_{sL}[\theta]$$

При наличии дисперсионных сил взаимодействия ЖК с подложкой формула для работы адгезии принимает вид:

$$W_a(\theta) = 2[\gamma_L(\theta) \gamma_s]^{1/2}$$

Отсюда следует, что

$$\gamma_{sL}(\theta) = \gamma_s + \gamma_L(\theta) - 2[\gamma_L(\theta) \gamma_s]^{1/2}$$

Допуская, что возникающая ориентация ЖК соответствует минимуму межфазной поверхностной энергии γ_{Ls} , получим уравнение:

$$\frac{\partial \gamma_{Ls}(\theta)}{\partial \theta} = \frac{\partial \gamma_L(\theta)}{\partial \theta} \left[1 - \left(\frac{\gamma_s}{\gamma_L(\theta)} \right)^{\frac{1}{2}} \right] = 0$$

и следующие типичные случаи [79] гомеотропной ориентации на подложке с $\gamma_s < \gamma_L(0)$, наклонной — на подложке с $\gamma_L(0) < \gamma_s < \gamma_L(\pi/2)$ и планарной — на подложке с $\gamma_L(\pi/2) < \gamma_s$.

Последовательная физико-химическая интерпретация поверхностной ориентации предложена в [80]. Величины поверхностной энергии и ра-

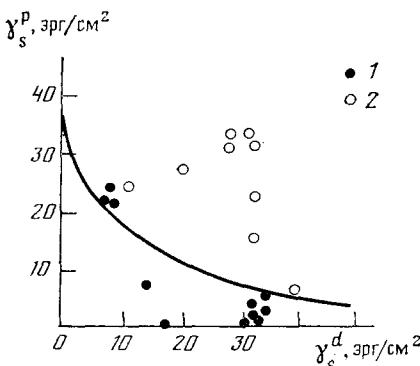


Рис. 11. Диаграмма для определения ориентации МББА на подложках (ниже сплошной теоретической кривой предполагается нормальная ориентация МББА). Экспериментальные точки соответствуют известным значениям γ_s^p и γ_s^d для разных подложек; 1 — наблюдаемая гомеотропная ориентация, 2 — наклонная или планарная [80]

боты адгезии записываются в виде суммы дисперсионной и полярной составляющей:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$$

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p$$

$$W_a = W_a^d + W_a^p$$

где индексы d и p соответствуют дисперсионным и полярным компонентам взаимодействия. Согласно [81], можно представить W_a в виде:

$$W_a^d = 2 [\gamma_s^d \gamma_L^d(\theta)]^{\frac{1}{2}}$$

Тогда полная межфазная поверхностная энергия запишется в виде [80]:

$$\gamma_{Ls}(\theta) = \{(\gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} - [\gamma_L^d(\theta)]^{\frac{1}{2}}\}^2 + \{(\gamma_s^p)^{\frac{1}{2}} - [\gamma_L^p(\theta)]^{\frac{1}{2}}\}^2$$

Согласно [72], можно записать для дисперсионной части поверхностного натяжения

$$\gamma_L^d(\theta) = (\gamma_L^d)_0 + \Delta \gamma_L^d \sin^2 \theta$$

а для полярной части [33]:

$$\gamma_L^p(\theta) = (\gamma_L^p)_0 + \Delta \gamma_L^p \sin^2(\theta - \theta_p)$$

где угол θ_p вводится для учета спонтанной поляризации поверхностного слоя. Если характеристики подложки γ_s^d и γ_s^p и характеристики ЖК $(\gamma_L^d)_0$, $\Delta \gamma_L^d$, $(\gamma_L^p)_0$, $\Delta \gamma_L^p$, θ_p известны, то из условия минимума $\theta_{Ls}(\theta)$ можно рассчитать значение угла θ между директором и нормалью к подложке. Используя описанный метод, автор [80] построил диаграмму ориентирующего действия подложек различной природы (рис. 11).

Полярные и дисперсионные вклады в поверхностную энергию определены в [82] для двух типов ЖК и подложек, обработанных раствором хромолана различной концентрации. Полярный γ_s^p и дисперсионный γ_s^d вклады в поверхностную энергию подложек рассчитывали с помощью метода наименьших квадратов по уравнению

$$1 + \cos \alpha = 2 [(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_s^p \gamma_L^p)^{\frac{1}{2}}] / \gamma_L \quad (18)$$

где α — экспериментально определяемый краевой угол смачивания исследуемой поверхности изотропной жидкостью с известными значения-

ми полярного γ_L^p и дисперсионного γ_L^d вкладов в γ_L . Затем измеряли краевые углы смачивания этих подложек жидкокристаллическим веществом и из (18) определяли γ_L^p и γ_L^d жидкого кристалла. Показано, что снижение как полярной, так и дисперсионной составляющих γ_s способствует гомеотропной ориентации ЖК.

VIII. ВЛИЯНИЕ АЗИМУТАЛЬНОЙ АНИЗОТРОПИИ ПОДЛОЖКИ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Особенности ориентации конкретных ЖК между двумя обработанными пластинаами, различные способы нанесения покрытий подробно описаны в обзорных статьях [29, 36, 37]. Рассмотрим вопрос о том, в какой мере рельеф обработанной подложки и ее анизотропия влияют на ориентацию директора и краевые углы жидкокристаллических капель.

Натирание подложки всегда способствует созданию оси легкого ориентирования в плоскости подложки. Это можно объяснить чисто геометрическими соображениями [1, 47]. Натертые полимерные пленки, такие как поливиниловый спирт (PVA), полиамиды, полиэфиры, полисилоксаны и т. п., создают однородную упорядоченность с очень малым углом наклона директора к плоскости подложки [83]. При натирании стекла алмазной пастой образуются хорошо оформленные канавки, вдоль которых располагаются палочкообразные молекулы НЖК. Натирание полимерных покрытий вызывает локальное плавление полимеров и ориентацию полимерных цепей вдоль направления натирания. При трении бумаги о стеклянную пластинку возникают участки с высокой температурой, где происходит локальное плавление целлюлозы и последующая ориентация полимерных молекул целлюлозы вдоль направления натирания. Ориентацию молекул НЖК, таким образом, определяют совместное действие геометрического (стрического) фактора и анизотропного дисперсионного взаимодействия между ориентированным полимером и молекулами НЖК [83].

Покрытия из чистых металлов, например, Al, Au [84] способствуют планарной ориентации ЖК. Напыление на подложку SiO_2 или металлов под различными углами позволяет получить различные углы наклона директора к подложке [10, 36, 83—88].

Несколько экспериментов, проясняющих влияние анизотропии подложки на ориентацию НЖК, были проведены с помощью ПАВ гексадецилtrimетиламмоний бромида (СТАВ) [20, 89]. Адсорбция молекул СТАВ на поверхности стекла происходила в растворах различной концентрации, поэтому образовывались мономолекулярные слои с различной (параллельной или перпендикулярной) ориентацией длинных осей молекул СТАВ. В первом случае молекулы МББА также ориентировались параллельно поверхности подложки и направлению вытягивания пластины из раствора СТАВ. Во втором случае формировалась гомеотропная текстура МББА. Роль натирания в данном эксперименте играет течение раствора СТАВ вдоль стеклянной пластины, создающее необходимую анизотропию подложки. На пластинах с покрытием СТАВ были измерены углы натекания α_n и углы смачивания (установившиеся) α капель нематического и изотропного МББА при различных температурах (рис. 12). Для углов α_n и α разрыв при фазовом переходе из нематической в изотропную фазу не наблюдался, если МББА ориентировалось гомеотропно на подложке. В случае подложки, создающей планарную ориентацию, непрерывно изменялся лишь угол α_n , а при переходе в нематическую область температур НЖК полностью смачивал подложку ($\alpha=0$). Экспериментально полученная зависимость $\gamma_L(T)$ не обнаружила каких-либо особенностей вблизи T_c . Измеренные значения углов α были использованы для расчета работы адгезии. Описанные выше наблюдения показывают, что ориентация молекул ПАВ на подложке существенно влияет на ориентацию молекул НЖК. Действительно, ПАВ, вызывающие гомеотропную ориентацию НЖК, имеют длинные молекулярные цепи, расположенные перпендикулярно к поверхно-

сти, а молекулы ПАВ, способствующие планарной ориентации НЖК, обычно расположены параллельно поверхности подложки [36, 90, 91]. Два примера ориентации ПАВ на подложке показаны на рис. 13.

Для объяснения гомеотропной текстуры привлекают как термодинамические соображения (минимизация межфазной поверхностной энергии), так и стерический фактор (т. е. рельеф поверхности). Обнаружено [92, 93], что ориентирующее воздействие исследованных амфи菲尔ных пленок уменьшается с увеличением плотности упаковки молекул. С увеличением площади A , приходящейся на одну молекулу слоя ПАВ, краевые углы смачивания α уменьшаются (рис. 14). В то же время краевые углы не зависят от температуры в интервале от 25 до 50°C при измере-

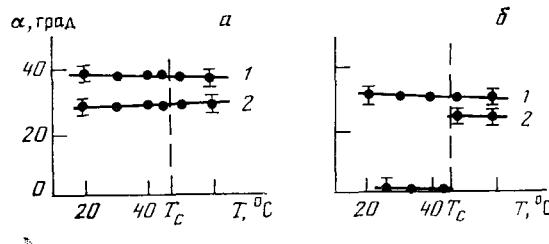


Рис. 12. Температурная зависимость углов натекания α_n (1) и красных углов смачивания α (2) капель МББА в изотропной и нематической фазе с гомеотропной (а) и планарной (б) ориентацией на подложках СТАВ [20]

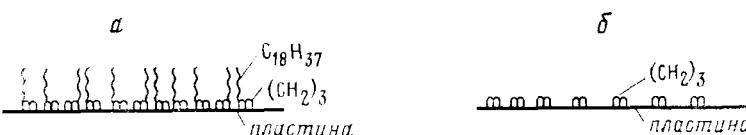


Рис. 13. Схема расположения молекул алоксисиланов DMOAP (а) и MAP (б) на поверхности подложки [90]

ния угла с ошибкой $\pm 1^\circ$. Работа адгезии W_a увеличивается монотонно с увеличением A . Эти результаты были объяснены стерическим механизмом ориентации [93], когда удлиненные молекулы НЖК встраиваются в углубления между молекулами амфи菲尔ного монослоя, принимая соответствующую ориентацию, которая распространяется затем в объем НЖК.

На анизотропных подложках краевые углы смачивания должны зависеть от азимутальной ориентации сечения капли, т. е. измеряемые углы α зависят от угла φ , отсчитываемого от выделенного направления на подложке. Описана анизотропия критического поверхностного напряжения γ_c на подложке с напыленным слоем SiO_2 для двух взаимно перпендикулярных направлений на подложке. Величина $\gamma_c(\varphi)$ определялась методом Зисмана путем измерения контактных углов ряда органических жидкостей; получены значения $\gamma_c(0) \sim 37 \text{ эрг/см}^2$, $\gamma_c(\pi/2) \sim 39 \text{ эрг/см}^2$ [94].

Проведены измерения углов смачивания жидкокристаллических капель на подложках, анизотропия которых создавалась натиранием [95]. Автор предпо-

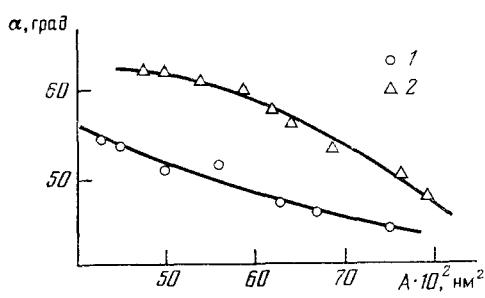


Рис. 14. Зависимость углов смачивания α капель МББА на подложках, покрытых слоем DL- γ -пальмитоиллизолецитина (1) и DL- β - γ -дилаурил- α -лецитина (2) от площади A при 35°C [92]

ложил, что взаимодействие ЖК с подложкой осуществляется за счет дисперсионных сил (индекс d) и водородной связи (индекс h), так что поверхностное натяжение на границе ЖК — подложка записывается в виде:

$$\gamma_{Ls} = \gamma_s + \gamma_L - 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{1/2} - 2(\gamma_s^h \gamma_L^h)^{1/2} \quad (19)$$

а угол смачивания определяется выражением:

$$1 + \cos \alpha = 2[(\gamma_L^d \gamma_s^d)^{1/2} + (\gamma_L^h \gamma_s^h)^{1/2}] / (\gamma_L^d + \gamma_L^h) \quad (20)$$

в котором все параметры зависят от азимутальной ориентации сечения капли. Вначале были измерены углы смачивания смеси этанол — вода с известными значениями γ_L^d и γ_L^h и по ним определены параметры γ_s^d и γ_s^h для различных подложек; затем, пользуясь этими параметрами и измеренными углами смачивания нематического 7ЦБ, автор [95] рассчитал поверхностное натяжение последнего.

Измерения краевых углов проводились в двух вертикальных сечениях капли: одно сечение параллельно ориентации директора на стекле с напыленным слоем SiO_2 (α_{\parallel}), другое перпендикулярно оси легкого ориентирования (α_{\perp}). Соответствующие значения $\gamma_{s\parallel}$, $\gamma_{s\perp}$, $\gamma_{L\parallel}$ и $\gamma_{L\perp}$ рассчитаны по формулам (19), (20).

* * *

Таким образом, существующие в настоящее время экспериментальные данные по поверхностному натяжению нематической и изотропной фаз нематогенных соединений часто противоречивы и явно недостаточны для создания общей модели поверхностного натяжения различных ЖК соединений. Существующие теории оказались справедливыми лишь для отдельных веществ (Окано и Мураками [25], Ганнон и Фабер [8]), либо объясняют экспериментальные явления на качественном уровне (Парсонс [30], Крокстон [34]).

Более подробно исследовано сцепление жидких кристаллов с подложкой, что связано, несомненно, с интересами практического применения ЖК. Поверхностная энергия сцепления вводится в удобной для расчетов форме и позволяет удовлетворительно описать экспериментальные результаты, однако физическая природа энергии сцепления изучена пока недостаточно хорошо.

Работы, посвященные текстурным переходам, индуцированным поверхностью, опубликованы сравнительно недавно, и среди них заметно преобладают теоретические исследования. Ряд серьезных экспериментальных работ доказал, несмотря на известные противоречия, существование нематического параметра порядка, индуцированного подложкой в изотропной фазе ЖК. Однако теоретическая интерпретация этих явлений ограничена рамками феноменологического приближения Ландау — де Жена.

Экспериментальные температурные зависимости угла наклона директора по отношению к свободной поверхности дают достаточный материал для создания теоретической модели. Однако ни простейшие термодинамические соображения (Фаэтти, Фронзони [9]), ни изобилующие допущениями расчеты моментов сил на поверхности (Мада [73—74]) не представляются удовлетворительными.

Расчет дисперсионных и полярных составляющих поверхностной энергии, попытки ввести в расчеты ориентацию директора составляют необходимые этапы развития представлений о механизме ориентации ЖК. Тем не менее до сих пор такие расчеты основываются на феноменологических рассуждениях и никак не связываются с моделями анизотропного потенциала взаимодействия.

Потребности практики (создание дисплеев, индикаторов лучистой энергии и т. п.) ставят исследователей перед необходимостью научиться прогнозировать характеристики создаваемых жидкокристаллических

элементов. Многочисленные работы, описывающие практические методы создания стабильных ЖК текстур, наглядно показывают многообразие ориентирующих факторов, включающих физико-химическое взаимодействие, пространственную структуру подложки и ориентируемого слоя ЖК. Однако предпринятые попытки сформулировать условия, которые позволили бы предсказать ориентацию директора, исходя из физико-химических характеристик жидкого кристалла и подложки, пока что не привели к созданию критериев, пригодных для всех исследованных пар ЖК — подложка. Вероятно, достигнуть успеха можно будет в ходе комплексного исследования физико-химических параметров поверхности подложки, поверхности жидкого кристалла и различных явлений, обусловленных взаимодействием ЖК с подложкой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Де Жен П. Физика жидкых кристаллов. М.: Мир, 1977.
2. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980.
3. Блинов Л. М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1978.
4. Де Же В. Физические свойства жидкокристаллических веществ. М.: Мир, 1983.
5. Америк Ю. Б., Кренцель Б. А. Химия жидкых кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М.: Наука, 1981.
6. Bouchiat M. A., Langevin-Cruchon D. Phys. Letters, 1971, v. 34A, № 6, p. 33.
7. Chiarelli P., Faetti S., Fronzoni L. Letters Nuovo Cimento, 1983, v. 36, № 3, p. 60.
8. Gannon M., Faber T. Phil. Mag., 1978, v. 37, № 1, p. 117.
9. Chiarelli P., Faetti S., Fronzoni L. J. Phys. (France), 1983, v. 44, p. 1061.
10. Cognard J. Mol. Cryst. Liquid Cryst. (Letters), 1981, v. 69, p. 331.
11. Proust J., Ter-Minassian-Saraga L. J. Phys. (France), 1975, v. 36, p. 61.
12. Haller L. Appl. Phys. Letters, 1974, v. 24, p. 349.
13. Porte G. J. Phys. (France), 1976, v. 37, p. 1245.
14. Krishnaswamy S., Shashidhar R. Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1976, v. 35, p. 253.
15. Fergusson A., Kennedy S. Y. Phil. Mag., 1938, v. 26, p. 4.
16. Schwartz M., Moseley H. J. Phys. Colloid. Chem., 1947, v. 51, p. 826.
17. Калинникова Н. И., Пугачевич П. П., Чистяков И. Г., Сушкин И. В. Уч. зап. Ивановского государственного педагогического ин-та, 1967, т. 62, с. 176.
18. Krishnaswamy S., Shashidhar R. Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1977, v. 38, p. 711.
19. Калинникова Н. И. IV Междунар. конф. соц. стран по жидким кристаллам. Тбилиси, 1981, с. 342.
20. Proust J., Ter-Minassian-Saraga L. Coll. Polymer Sci., 1976, v. 254, p. 492.
21. Langevin D. J. J. Phys. (France), 1972, v. 33, p. 237.
22. Sohl C., Miyano K., Ketterson J., Wong G. Phys. Rev., 1980, v. A22, p. 1256.
23. Langevin D. J. J. Phys. (France), 1975, v. 36, p. 745.
24. Shih L., Mann J., Brown G. Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1983, v. 98, p. 47.
25. Okano K., Murakami J. J. Phys. (France), 1979, v. 40, p. 525.
26. Mitchell D. J., Richmond P. Chem. Phys. Letters, 1973, v. 21, p. 113.
27. Israelachvili J. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1973, v. 69, p. 1729.
28. Richmond P., White L. Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1974, v. 27, p. 217.
29. Godman L. A. RCA Review, 1974, v. 35, p. 447.
30. Parsons J. D. J. Phys. (France), 1976, v. 37, p. 1187.
31. Davis H. T. J. Chem. Phys., 1975, v. 62, p. 3412.
32. Maier W., Saupe A. Z. Naturforsch., 1959, B. 14a, S. 882; 1960, B. 15a, S. 287.
33. Parsons J. D. Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1975, v. 31, p. 79.
34. Croxton C. A. Ibid., 1980, v. 59, p. 219.
35. Poggi Y., Fillipini J. C., Aleonard R. Phys. Letters, 1976, v. A57, p. 53.
36. Kahn F. J., Taylor G. N., Schonhorn H. Proc. IEEE, 1973, v. 61, p. 823.
37. Cognard J. Mol. Cryst. Liquid Cryst. Suppl., 1982, v. 1, p. 1.
38. Naemura S. J. Phys. (France), Coll., 1979, v. 40, p. C—3—514.
39. Rapini A., Popoular M. J. Phys. (France), 1969, v. 30, p. 4.
40. Guyon E. J. Vac. Sci. Technolog., 1973, v. 10, p. 681.
41. Naemura S. Appl. Phys. Letters, 1978, v. 33, № 1, p. 1.
42. Nehring J., Kmetz A., Scheffer T. J. Appl. Phys., 1975, v. 47, p. 850.
43. Блинов Л. М., Сонин А. А. Журн. эксперим. теорет. физики, 1984, т. 87, с. 476.
44. Yang K. H., Rosenblatt Ch. Appl. Phys. Letters, 1983, v. 43, p. 62.
45. Yang K. H. J. Appl. Phys., 1983, v. 54, p. 6864.
46. Барник М. И., Блинов Л. М., Коркишко Т. В., Уманский Б. А., Чигринов В. Г. Журн. эксперим. теорет. физики, 1983, т. 85, с. 176.
47. Berreman D. W. Phys. Rev. Letters, 1972, v. 28, p. 1683.
48. Derzhanski A., Petrov A. G., Mitov M. D. J. Phys. (France), 1978, v. 39, p. 273.
49. Василевская А. С., Казначеев А. В., Сонин А. С. Журн. эксперим. теорет. физики, 1983, v. 85, с. 943.
50. Schmidt D., Schadt M., Helfrich W. Z. Naturforsch., 1972, B27a, S. 277.
51. Уманский Б. А., Блинов Л. М., Барник М. И. Кристаллография, 1982, т. 27, с. 729.
52. Чувыров А. Н. Там же, 1980, т. 25, с. 326.
53. Казначеев А. В., Сонин А. С. Физика тв. тела, 1983, т. 25, с. 917.

54. Сонин А. А., Казначеев А. В. Там же, 1984, т. 26, с. 807.
55. Кац Е. И. Журн. эксперим. теорет. физики, 1976, т. 70, с. 1394.
56. Сонин А. А. Физика тв. тела, 1984, т. 26, с. 310.
57. Dubois-Violette E., de Gennes P. G. J. Phys. (France), Letters, 1975, v. 36, p. L—255.
58. Dubois-Violette E., de Gennes P. G. J. Coll. Interface Sci., 1976, v. 57, p. 403.
59. Блинов Л. М., Давыдова И. Н., Сонин А. А., Юдин С. Г. Кристаллография, 1984, т. 29, с. 537.
60. Mada H., Kobayashi Sh. Appl. Phys. Letters, 1979, v. 35, p. 4.
61. Sugimura A., Yamamoto N., Yamamura K. Japan. J. Appl. Phys., 1981, v. 20, p. 1343.
62. Mada H., Kobayashi S. Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1976, v. 33, p. 47.
63. Akahane T., Tako T. Japan. J. Appl. Phys., 1979, v. 18, p. 19.
64. Miyano K. Phys. Rev. Letters, 1979, v. 43, p. 51.
65. Miyano K. J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 4108.
66. Tarczon J. C., Miyano K. J. Chem. Phys., 1980, v. 73, p. 1994.
67. Van Sprang H. A. Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1983, v. 97, p. 255.
68. Van Sprang H. A. J. Phys. (France), 1983, v. 44, p. 421.
69. Coles H. J. Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1978, v. 49, p. 67.
70. Yokoyama H., Kobayashi Sh., Kamei H. Appl. Phys. Letters, 1982, v. 41, p. 438.
71. Faetti S., Fronzoni L. Solid State Commun., 1978, v. 25, p. 1087.
72. Parsons J. D. Phys. Rev. Letters, 1978, v. 41, p. 877.
73. Mada H. Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1979, v. 51, p. 43.
74. Mada H. Ibid., 1979, v. 53, p. 127.
75. Chiarelli P., Faetti S., Fronzoni L. Phys. Letters, 1984, v. 101A p. 31.
76. Zisman W. A. Adv. Chem. Ser. 1964, v. 43, p. 1.
77. Dubois J. C., Gazard A., Zann A. Appl. Phys., 1976, v. 47, p. 1270.
78. Creach L., Kmetz A. Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1973, v. 24, p. 59.
79. Uchida T., Ishikawa K., Wada M. Ibid., 1980, v. 60, p. 37.
80. Naemura Sh. Ibid., 1981, v. 68, p. 183.
81. Fowkes F. M. Adv. Chem. Ser., 1964, v. 43, p. 99.
82. Лукьяненко Е. С., Козунов В. А., Григор Б. И., Грибов Б. Г. Поверхность, 1983, № 10, с. 124.
83. Castellano J. A. Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1983, v. 94, p. 33.
84. Sprokel G. J. Ibid., 1973, v. 22, p. 249.
85. Berreman D. Ibid., 1973, v. 23, p. 215.
86. Urbach W., Boix M., Guyon E. Appl. Phys. Letters, 1974, v. 25, p. 479.
87. Nakamura M. J. Appl. Phys., 1981, v. 52, p. 4561.
88. Горбунов О. Б. Известия АН СССР. Неорг. материалы, 1983, 19, № 3, с. 467.
89. Proust J. E., Ter-Minassian-Saraga L., Guyon E. Solid State Commun., 1972, v. 11, p. 1227.
90. Kahn F. Appl. Phys. Letters, 1973, v. 22, p. 386.
91. Matsumoto Sh., Kawamoto M., Kaneko N. Ibid., 1975, v. 27, p. 268.
92. Hiltrop K., Stegemeyer H. Mol. Cryst. Liquid Cryst. Letters, 1978, v. 49, p. 61.
93. Hiltrop K., Stegemeyer H. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1981, B. 85, S. 582.
94. Hirano Sh., Mada H., Kobayashi Sh. Japan. J. Appl. Phys., 1979, v. 18, p. 1413.
95. Mada H. J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 372.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова