

03;05;12

## Роль различных механизмов поляризации в самоорганизации директора тонкого слоя нематического жидкого кристалла

© Ю.К. Корниенко, А.П. Федчук

Одесский государственный университет им. И.И.Мечникова,  
270100 Одесса, Украина

(Поступило в Редакцию 28 ноября 1995 г.)

На основе теоретического рассмотрения процессов, происходящих в симметричной структуре металл-жидкий кристалл-металл, получена зависимость анизотропной составляющей поверхностной свободной энергии от угла отклонения директора от направления легкого ориентирования. Обсуждаются отличия рассчитанной в работе угловой зависимости поверхностной энергии от формы, описываемой потенциалом Рапини. Рассчитываются координатные зависимости ионной и дипольной поляризации, а также параметра порядка, характеризующего упорядочение дипольных моментов молекул ЖК. Обсуждается взаимосвязь величины граничной поляризации с равновесной ориентацией директора вблизи поверхности, ограничивающей ЖК, а также с величиной внутреннего электрического поля в объеме мезофазы.

### Введение

Как известно, жидкие кристаллы (ЖК) являются уникальными объектами для исследования особенностей коллективных эффектов, в частности процессов самоорганизации [1], находящихся в центре внимания исследователей. Дальнействующие корреляции, как правило, определяются свойствами свободного от внешних воздействий объема ЖК, а флуктуации ориентации, распространяющиеся в глубь ЖК слоя, задаются граничными условиями на поверхностях, ограничивающих образец [2]. Однако, как показано в работе [3], в заполненной диэлектрической жидкостью тонкой щели с проводящими стенками дальние корреляции спадают с расстоянием существенно медленнее, чем в случае диэлектрических стенок. Это приводит к ряду интересных эффектов. Так, в такой системе наблюдается ориентационный фазовый переход, аналогичный эффекту Фредерикса, но происходящий в отсутствие внешних электрических полей, впервые предсказанный нами в [4]. Если ограничивающая поверхность, кроме того, обладает определенной трансляционной симметрией, то дальние корреляции ориентации директора распространяются в глубь образца с учетом характера упаковки поверхностных атомов, что было показано нами в работе [5]. Далее, как показано в работе [6], в случае нарушения однородной ориентации нематического ЖК среда теряет локальную инверсную симметричность, которая в невозмущенном случае обеспечивалась антипараллельной упаковкой. Это приводит, в частности, к появлению поверхностного поляризованного слоя [7,8], причем экспериментальные характеристики такого слоя напрямую связаны с ориентацией директора вблизи ограничивающей поверхности [9]. Следовательно, актуальность изучения характеристик этого слоя в связи с исследованием процессов самоорганизации в подобных системах очевидна. Для определения граничной ориентации молекул, как известно [10], необходимо минимизировать

поверхностную энергию ЖК слоя. Несмотря на ряд работ, посвященных этому вопросу, например [11], для систем, включающих нематический ЖК с проводящими твердыми подложками, эта задача теоретически до сих пор остается нерешенной.

Как известно [10], вдоль направления легкого ориентирования свободная поверхностная энергия  $F_0$  принимает свое минимальное значение. Последняя включает в себя изотропную составляющую  $F_{0i}$  и анизотропную  $F_{0a}$ . Как отмечается в работе [10], вопрос о конкретной форме  $F_{0a}$  является ключевым в физике поверхности ЖК. В простейшем случае малых углов  $\alpha$  отклонения от направления легкого ориентирования [12,13] анизотропную поверхностную энергию записывают в виде:  $F_{0a} = (1/2)W \sin^2 \alpha$ . Во всех других случаях для  $F_{0a}$  используют потенциалы более сложного вида, например в виде эллиптического синуса [14] или в виде полиномов Лежандра четных степеней с аргументом  $\cos \alpha$  или  $\sin \alpha$  [15]. Однако для всех этих аппроксимаций, по нашему мнению, характерен общий недостаток — отсутствие последовательной физической модели. Кроме того, отсутствует законченное теоретическое рассмотрение анизотропной поверхностной энергии. В литературе имеется единственная работа [16], в которой предлагается механизм отличия записи поверхностной энергии от потенциала Рапини — флексоэлектрический эффект. Авторы приходят к аппроксимации вида

$$F_{0a} = - \left( \frac{W}{2} + \frac{2}{3}U_4 \right) \cos^2 \theta + U_4 \cos^4 \theta + \text{const},$$

где  $U_4$  — величина, зависящая от разности параметра порядка вблизи поверхности  $S_s$  и в объеме мезофазы  $S_v$ , а также определенным образом связанная с флексоэлектрическими коэффициентами  $\theta_{11}$  и  $\theta_{33}$ .

Однако и в данной работе энергия оцепления  $W$  фигурирует только как подгоночный параметр, никак не связанный со свойствами компонент структуры. Поэтому данную модель, в частности, нельзя применить к

рассмотрению ранее упоминавшейся структуры с твердыми проводящими поверхностями, ограничивающими слой ЖК.

Представляет несомненный интерес теоретическое рассмотрение такой системы для нахождения анизотропной поверхностной энергии. Кроме того, как отмечалось ранее, вблизи поверхности твердого тела, граничащего в ЖК, возникает полярный слой молекул. В литературе отсутствуют исследования, посвященные изучению вклада этого слоя в поверхностную энергию  $F_{0a}$ . Нам представляется очень важным заполнить этот пробел, рассмотрев в рамках единой модели процессы, происходящие в структуре, включающей тонкий слой нематического ЖК, ограниченный твердыми подложками с проводящими покрытиями, в том числе процессы приэлектродной поляризации, а на основе этого рассмотрения определить анизотропную составляющую поверхностной энергии молекул ЖК.

## Модельные представления

Рассматривается симметричная структура металл (М)–нематический жидкий кристалл (НЖК)–М (при необходимости результаты работы можно обобщить и на случай несимметричной структуры М–ЖК–полупроводник (ПП)). Частично этот недостаток ликвидирован нами в работе [4]). Рассматривается простейший одномерный случай: ось  $x$  направлена перпендикулярно обоим электродам, с одним из которых совмещено начало координат; координата другого электрода тогда равна  $d$ . ЖК предполагается идеальным, т.е. лишенным собственных носителей тока, которые могут образовываться в результате диссоциации молекул либо представляют собой ионы примеси. Таким образом, появление зарядов в НЖК возможно только благодаря эмиссии носителей тока из металлического электрода, причем в простейшем случае ограничимся рассмотрением термоэлектронной эмиссии. Термоэмиссионный ток через барьер М–ЖК определяется как параметрами М–электрода, так и двойного электрического слоя (ДЭС) ЖК, свойства которого в свою очередь определяются этим током. В результате в непосредственной близости от контакта устанавливается определенная концентрация эмиттированных носителей тока в НЖК  $n_{m0}$ , равная, согласно [4,17],

$$n_{m0} = \frac{AT^2}{q} \left( \frac{2\pi m}{kT} \right)^{1/2} \exp\left(\frac{\phi - \varphi_m}{kT}\right) \exp\left(-\frac{q\Delta\Psi_{LCM}}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $\phi$ ,  $\varphi_m$  — работы выхода электрона из ЖК и М соответственно;  $\Delta\Psi_{LCM}$  — падение потенциала на ДЭС ЖК, определяемое в свою очередь граничной ориентацией директора и упаковкой молекул НЖК на поверхности [4,18].

Наличие в приграничных областях НЖК носителей тока вызывает их диффузионный перенос, направленный к центру слоя ЖК, что приводит к появлению неоднородного по координате  $x$  распределения зарядов в

слое ЖК, а это эквивалентно появлению в структуре неоднородного электрического поля  $E_{LC}(x)$ . Для нахождения функциональной зависимости напряженности электрического поля, а также концентрации носителей тока нами решались совместно уравнения Пуассона и диффузионно-дрейфового равновесия с подстановкой граничной концентрации (1). Ранее в работе [4] нами были получены следующие зависимости:

$$n(x) = n_0 / \cos^2\left((Cn_0/2)^{1/2}\left(x - \frac{d}{2}\right)\right), \quad (2)$$

$$E_{LC}(x) = \frac{kT}{q}(2Cn_0)^{1/2} \operatorname{tg}\left((Cn_0/2)^{1/2}\left(x - \frac{d}{2}\right)\right), \quad (3)$$

где  $C = q^2/(kT\varepsilon_{LC}\varepsilon_0)$ ,  $n_0$  — минимальная концентрация носителей тока в ЖК (при  $x = d/2$ ),  $\varepsilon_{LC}$  — диэлектрическая проницаемость ЖК.

Как было показано нами в работе [4],  $\varepsilon_{LC}$  определенным образом зависит от угла  $\theta$  между директором и плоскостью электрода, а именно

$$\varepsilon_{LC} = \varepsilon_{\perp} + \varepsilon_a \sin^2\theta, \quad (4)$$

где  $\varepsilon_{\perp}$  — диэлектрическая проницаемость ЖК, соответствующая планарной ориентации;  $\varepsilon_a$  — анизотропия диэлектрической проницаемости.

Граничные значения напряженности электрического поля и концентрации носителей тока при  $x = 0$  и  $d$  будут равны соответственно

$$E_{LC}|_{x=0,d} = \mp \frac{kT}{q}(2Cn_0)^{1/2} \operatorname{tg}\left((Cn_0/2)^{1/2}\frac{d}{2}\right), \quad (5)$$

$$n_{m0} = n|_{x=0,d} = n_0 / \cos^2\left((Cn_0/2)^{1/2}\frac{d}{2}\right). \quad (6)$$

Необходимо также использовать граничное условие, представляющее собой применение электростатической теоремы Гаусса для границы раздела М–ЖК,

$$\varepsilon_{LCM}\varepsilon_0 E_{LC}|_{x=0} = q(n_{m0})^{2/3}. \quad (7)$$

При записи теоремы мы учли, во-первых, что поле в пределах металлического электрода равно нулю, во-вторых, что поверхностная плотность заряда равна произведению величины элементарного заряда на граничную концентрацию носителей, отнесенную к площади поверхности (последнюю найдем, возведя граничную концентрацию  $n_{m0}$  в степень  $2/3$ ).

## Результаты расчетов и обсуждения результатов

Как известно, поверхностная энергия входит в качестве слагаемого при записи функционала свободной энергии

$$\Phi(\theta) = \int f\left(\theta, \frac{df}{dx}\right) dx + F_{01} + F_{02}, \quad (8)$$

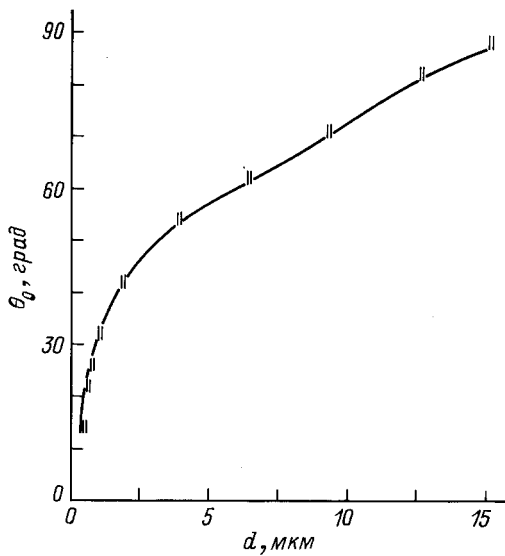


Рис. 1. Зависимость граничного угла  $\theta_0$  от толщины слоя ЖК.

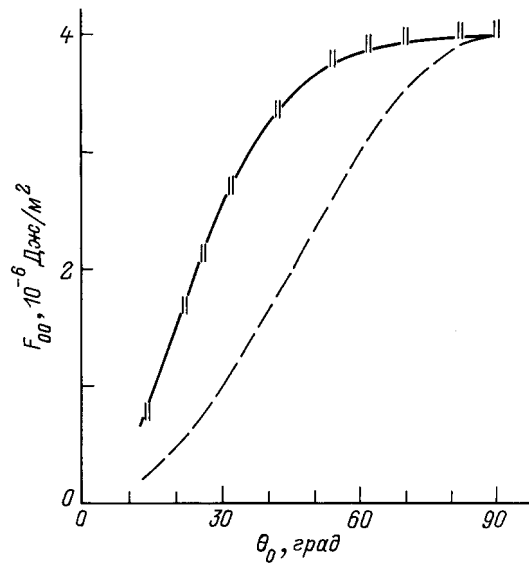


Рис. 2. Зависимость поверхностной энергии от граничного угла  $\theta_0$ .

где  $F_{01}, F_{02}$  — искомые значения поверхностной энергии для каждой из границ;  $f(\theta, d\theta/dx)$  — объемная плотность свободной энергии, имеющая в общем случае вид [19],

$$f = \frac{1}{2} [K_1 (\text{divn})^2 + K_2 (\text{nrot n})^2 + K_3 (\text{nrot n})^2 - \varepsilon_a \varepsilon_0 E^2 \sin^2 \theta]. \quad (9)$$

Как известно [10], задача минимизации функционала (8) эквивалентна решению уравнения Эйлера–Лагранжа, имеющего в общем случае вид

$$\frac{df}{dx} - \frac{d}{dx} \left( \frac{df}{d(d\theta/dx)} \right) = 0 \quad (10)$$

с граничными условиями

$$\frac{df}{d(d\theta/dx)} \Big|_{x=0} + \frac{dF_0}{d\theta} \Big|_{x=0} = 0, \quad (11)$$

$$\frac{df}{d(d\theta/dx)} \Big|_{x=d} - \frac{dF_0}{d\theta} \Big|_{x=d} = 0. \quad (12)$$

Мы ограничимся рассмотрением случая деформации директора ЖК в виде поперечного изгиба, которая описывается константой упругости  $K_1$ . Как нами было показано в работе [18], такая ситуация реализуется при изначально планарной ориентации молекул (может на практике реализоваться при капиллярном заполнении ячейки) и последующем влиянии внутреннего электрического поля, направленного, как уже отмечалось ранее, перпендикулярно плоскостям электродов структуры. Это дает нам запись объемной плотности свободной энергии в виде

$$f = \frac{1}{2} K_1 \cos^2 \theta \left( \frac{d\theta}{dx} \right)^2 - \frac{1}{2} \varepsilon_a \varepsilon_0 E_{LC}^2 \sin^2 \theta. \quad (13)$$

С использованием данных упрощений уравнение Эйлера–Лагранжа приобретает вид

$$\frac{d^2 \theta}{dx^2} - \left( \frac{d\theta}{dx} \right)^2 \text{tg} \theta + \frac{\varepsilon_a \varepsilon_0 E_{LC}^2}{K_1} \text{tg} \theta = 0. \quad (14)$$

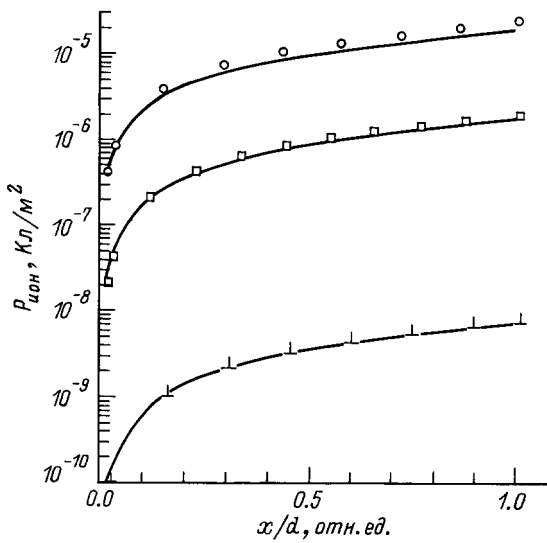
Численные оценки показали, что в нашем случае третьим слагаемым можно пренебречь по сравнению с первыми двумя. Решение полученного дифференциального уравнения имеет вид

$$\theta(x) = \theta_0 \left( 1 - \frac{2x}{d} \right), \quad (15)$$

где  $\theta_0 = \theta|_{x=0}$ .

Для определения граничного значения  $\theta_0$  мы решали совместно уравнения (5)–(7). В результате получена зависимость  $\theta_0$  от толщины слоя ЖК  $d$  (рис. 1). В расчетах были использованы следующие параметры компонент структуры:  $\varphi_m = 4.4$  эВ ( $\text{SnO}_2$ ),  $\varepsilon_{\perp} = 7$ ,  $\varepsilon_a = 10$ ,  $\Phi = 4.2$  эВ [20]. Из графика видно, что при малых толщинах слоя ЖК ( $d < 1$  мкм) в структуре реализуется ориентация директора, близкая к планарной, при увеличении толщины до десятков мкм — гомеотропная. Фактически речь идет об ориентационном фазовом переходе, аналогичном эффекту Фредерикса, но в отсутствие внешнего поля (данный эффект был предсказан нами впервые для структуры М–ЖК–ПП [7]). Полученная нами зависимость  $\theta(x)$  позволяет теперь определить поверхностную энергию  $F_0$ . Используя граничные условия (11) и (12) (ввиду симметрии структуры они с точностью до знака аналогичны), с учетом (15) можно получить

$$F_0 = K_1 \int \frac{\sin(2\theta_0)}{d} d\theta_0. \quad (16)$$



**Рис. 3.** Координатные зависимости ионной поляризации. Толщина слоя ЖК, мкм: ○ — 0.35, □ — 0.9, ⊥ — 13.

Поскольку имеет место зависимость граничного угла  $\theta_0$  от толщины слоя, то провести аналитическое интегрирование невозможно. С использованием численных методов нами была получена следующая зависимость  $F_0(\theta_0)$  (рис. 2). Она удовлетворительно согласуется с зависимостями, экспериментально полученными другими авторами [21,22]. Обсудим полученный результат. Как видно из рисунка, полученную функцию  $F_0(\theta_0)$  не удается аппроксимировать потенциалом Рапини (штриховая линия на рисунке). Нам представляется разумным объяснить имеющиеся различия следующим образом. В ряде работ [7,23] отмечается, что вблизи твердой поверхности, граничащей с ЖК, возникает полярный слой с отличным от нуля значением вектора поляризации  $P$ , зависящего, вообще говоря, от координаты. Существует 2 причины возникновения поляризованного состояния. Это — ионная поляризация и дипольная поляризация. С наличием полярного слоя связан вклад в свободную энергию ЖК, равный

$$f_E(x) = \frac{1}{2}P(x)E_{LC}(x), \tag{17}$$

где  $E_{LC}(x)$  — ранее рассчитанная напряженность электрического поля.

С использованием (17) поверхностная энергия, связанная с рассмотренным механизмом, равна

$$f_s = \int f_E(x)dx. \tag{18}$$

Результирующую поверхностную энергию запишем следующим образом:

$$F_0 = \frac{1}{2}W \sin^2 \theta + f_s. \tag{19}$$

Для нахождения вклада  $f_s$  в поверхностную энергию необходимо знать координатную зависимость поляризации  $P(x)$ .

Рассмотрим вначале механизм дипольной поляризации, более характерный для ЖК. Пусть молекула ЖК имеет собственный дипольный момент  $p$ , концентрация молекул  $N$ . Для учета степени упорядочивания дипольных моментов в соответствии с [24] введем в рассмотрение параметр порядка  $S_1 = \langle P_1(\sin \theta) \rangle$ , где  $P_1$  — полином Лежандра 1-го порядка. Тогда для вектора поляризации получим следующее выражение

$$P_{\text{дип}}(x) = pNS_1(x). \tag{20}$$

Параметр порядка  $S_1$  является функцией координаты  $x$  ввиду наличия неоднородного упорядочивающего электрического поля  $E_{LC}(x)$ , причем максимальные (по модулю) значения параметр порядка принимает у границ слоя ( $x = 0$  и  $x = d$ ), в центре слоя ( $s = d/2$ )  $S_1 = 0$ . Будем считать, что  $S_1(x) = E_x B$  (21), где  $B$  — некоторая величина, зависящая от толщины слоя ЖК. С учетом этого для дипольной компоненты поляризации получим

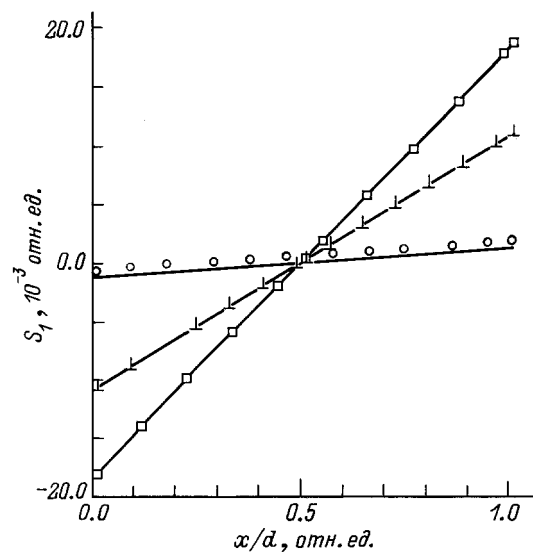
$$P_{\text{дип}}(x) = pNBE_{LC}(x). \tag{22}$$

Второй механизм поляризации — ионный связан с неравномерностью распределения заряда по координате в слое ЖК. Очевидно, что

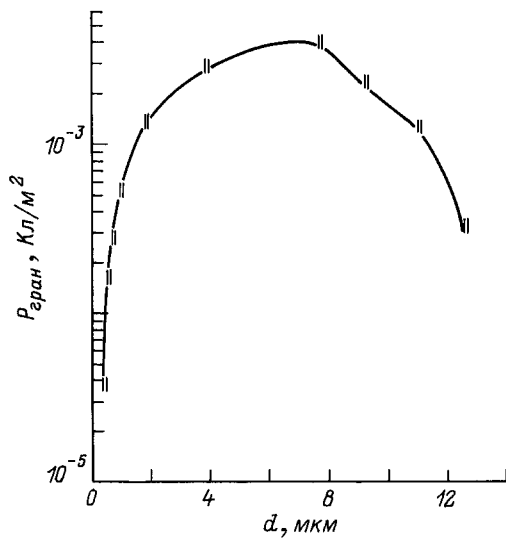
$$P_{\text{ион}}(x) = \int_0^x \rho(x)dx = \int_0^x dx / \cos^2 \left( (Cn_0/2)^{1/2} \left( x - \frac{d}{2} \right) \right). \tag{23}$$

Здесь мы использовали тот факт, что плотность заряда  $\rho(x) = qn(x)$ . На рис. 3 показаны рассчитанные нами зависимости  $P_{\text{ион}}(x)$  при разных толщинах слоя ЖК.

Для определения дипольной компоненты поляризации подставим выражение (22) с учетом (3) в (17)–(19) и



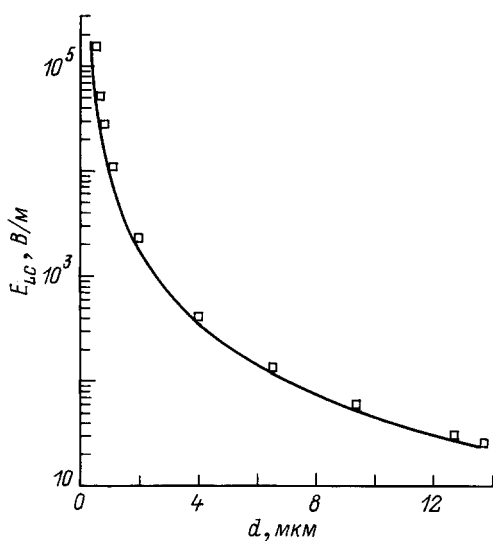
**Рис. 4.** Координатные зависимости параметра порядка. Толщина слоя ЖК такая же, как и на рис. 3.



**Рис. 5.** Зависимость граничного значения дипольной поляризации от толщины слоя ЖК.

на основе полученной ранее зависимости  $F_0(\theta_0)$  найдем параметр  $B$ , используя который рассчитаем параметр порядка  $S_1$  и дипольную компоненту поляризации  $P_{\text{дип}}$ . На рис. 4 приведены зависимости  $S_1(x)$  для разных толщин слоя ЖК, на рис. 5 показана зависимость граничного значения дипольной поляризации  $P_{\text{гран}} = P_{\text{дип}}|_{x=0}$  от толщины слоя  $d$ . Остановимся более подробно на последней зависимости. Объяснить такой ход кривой можно, принимая во внимание следующие соображения.

Вблизи ограничивающей ЖК поверхности наблюдается конкуренция двух механизмов. Квадрупольный (нематический) порядок стремится ориентировать молекулы параллельно поверхности. В то же время внутреннее электрическое поле ориентирует молекулы перпендику-



**Рис. 6.** Зависимость граничного значения напряженности внутреннего электрического поля от толщины слоя ЖК.

лярно подложке. В результате устанавливается вполне определенная ориентация, соответствующая, как уже отмечалось, минимуму свободной энергии (рис. 1). Кроме того, как уже упоминалось ранее, дипольная поляризация определяется параметром порядка  $S_1$ , который в свою очередь пропорционален ориентирующему полю. При достаточно больших толщинах ( $d > 10$  мкм) упорядочивающее влияние электрического поля существенно ослабевает (рис. 6), что приводит к уменьшению дипольной поляризации. Эта гипотеза подтверждается исчезновением корреляционных ориентационных эффектов действия подложки в толстых образцах.

В заключение отметим, что, хотя в работе исследуется структура металл–нематический ЖК–металл, полученные результаты могут быть использованы и для анализа других систем, в частности металл–жидкий кристалл–полупроводник, имеющих существенно более широкое применение.

Авторы выражают благодарность Г.С.Плотникову за постоянный интерес к работе.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований; проект № 95-01-00531а.

## Список литературы

- [1] Лисовский Ф.В., Мансветова Е.Г., Николаева Е.П., Николаев А.В. // ЖЭТФ. 1993. Т. 103. Вып. 1. С. 213.
- [2] Воронов В.П., Холмуродов Ф. // ЖЭТФ. 1989. Т. 95. Вып. 4. С. 1324–1334.
- [3] Бараиш Ю.С., Нотыч О.И. // ЖЭТФ. 1990. Т. 98. Вып. 2(8). С. 542–553.
- [4] Корниенко Ю.К., Федчук А.П. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 12. С. 78–82.
- [5] Алексеев А.Е., Корниенко Ю.К., Шевченко Л.Д., Федчук А.П. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. Вып. 15. С. 77–81.
- [6] Сухов А.В. // ЖЭТФ. 1990. Т. 98. Вып. 3(9). С. 919–930.
- [7] Лачинов А.Н., Чувывров А.Н. Поверхность. 1986. № 5. С. 74–79.
- [8] Лачинов А.Н., Чувывров А.Н. Кристаллография. 1980. Т. 25. С. 4.
- [9] Фел Л.Г., Логинов Е.Б. // ЖЭТФ. 1993. Т. 103. Вып. 4. С. 1262–1269.
- [10] Блинов Л.М., Кац Е.И., Сонин А.А. // УФН. 1987. Т. 152. № 3. С. 449–447.
- [11] Корниенко Ю.К., Федчук А.П. // ФТФ. 1994. Т. 64. Вып. 7. С. 1–8.
- [12] Осипов М.А. // Поверхность. 1988. № 9. С. 39–47.
- [13] Barbero G., Madhusudana N.V., Durand G. // Z. Naturforsch. A. 1984. Vol. 39. P. 1066.
- [14] Барник М.И., Блинов Л.М., Коркишко Т.В. и др. // ЖЭТФ. 1983. Т. 85. С. 176.
- [15] Barbero G., Madhusudana N.V., Palierne J.F., Durand G. // Phys. Lett. Ser. A. 1984. Vol. 103. P. 385.
- [16] Barbero G., Durand G. // J. Physique. 1986. Vol. 47. P. 2129–2134.
- [17] Корниенко Ю.К., Баранов С.Ф., Загинайло И.В. и др. // УФЖ. Т. 31. № 10. С. 1528–1530.

- [18] Корниенко Ю.К., Федчук А.П. // ЖЭТФ. 1992. Т. 62. Вып. 2. С. 140–145.
- [19] Пикин С.А. Структурные превращения в жидких кристаллах. М.: Наука, 1981.
- [20] Загинайло И.В. Канд. дис. Одесса, 1987.
- [21] Valenti S., Grillo M., Barbero G., Taverna Valabrega B. // Europhys. Lett. 1990. Vol. 12. N 5. P. 407–412.
- [22] Podoprigora V.G., Remizov L.A., Shabanov V.F. // Mater. Sci. 1988. Vol. 14. N 3. P. 83–90.
- [23] Скалдин О.А., Крехов А.П., Чувывров А.Н. // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 4. С. 951–957.
- [24] Коркишко Т.В., Чигринов В.Г., Галиулин Р.В. и др. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 2. С. 452–459.