

01;03;11

Влияние конечной азимутальной энергии поверхностного сцепления на переход Фредерикса в каплях нематика с биполярной структурой

© О.А. Афонин, В.Ф. Названов

Саратовский государственный университет

Поступило в Редакцию 30 июня 1997 г.

Решена задача приближенного теоретического описания электрически индуцируемого перехода Фредерикса в каплях нематического жидкого кристалла (НЖК) с биполярной структурой для случая конечной азимутальной энергии поверхностного сцепления, обусловленной взаимодействием поверхностного слоя НЖК с ориентированной надмолекулярной структурой полимера вблизи границы раздела капля/диспергирующая полимерная матрица. В рамках монодорменного приближения, допускающего только масштабные деформации и нелокальные повороты ориентационной структуры НЖК, получено аналитическое выражение для критического поля перехода Фредерикса, которое учитывает размерные эффекты, связанные с поверхностными взаимодействиями.

В последнее десятилетие наблюдается устойчивый рост интереса к исследованию полевых ориентационных эффектов в анизотропных дисперсных средах, представляющих собой взвеси капель нематического жидкого кристалла (НЖК) в полимерных матрицах [1,2]. Это связано с рядом нетривиальных физических свойств жидких кристаллов в малых объемах с замкнутой геометрией, а также с перспективами применения дисперсных систем ЖК–полимер в устройствах отображения информации [1]. Возникающие полевые ориентационные явления [2] можно, по существу, рассматривать как разновидности перехода (эффекта) Фредерикса, обычно наблюдаемого в планарных массивах НЖК [3,4]. Недавние экспериментальные исследования [5–10] показали, что одним из главных факторов, определяющих структурные изменения в биполярных каплях нематика (рис. 1) под действием внешнего электрического поля E_0 , является наличие анизотропных поверхностных взаимодействий, обусловленных упорядоченной организацией полимера

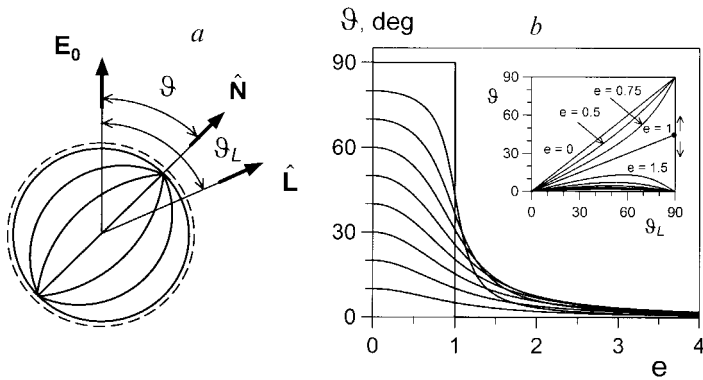


Рис. 1. *a* — схематическое изображение ориентации оси симметрии биполярной структуры НЖК (директора капли) \hat{N} относительно большой оси эллипсоида \hat{L} и вектора напряженности внешнего электрического поля E_0 . Показано сечение плоскостью (\hat{N}, E_0) ; *b* — зависимость угла ориентации ϑ директора капли \hat{N} от приведенного внешнего поля e и угла начальной ориентации ϑ_L .

на границе раздела капля/матрица. Между тем существующие теоретические модели [1–19] предполагают лишь вырожденную тангенциальную поверхностную ориентацию, которая допускает свободное азимутальное вращение локального директора НЖК $\hat{n}(\mathbf{r})$ относительно нормали к поверхности. В этом случае единственным механизмом, задающим при $E_0 = 0$ невырожденную пространственную ориентацию оси симметрии биполярной структуры \hat{N} (директора капли), является несферичность полимерной капсулы и связанная с ней ориентационная анизотропия упругой свободной энергии НЖК [10–19].

В настоящем сообщении рассматривается приближенная феноменологическая модель перехода Фредерикса $\hat{N} \parallel E_0 \rightarrow \hat{N} \perp E_0$ в каплях нематика с биполярной структурой, которая учитывает невырожденные тангенциальные граничные условия и связанную с ними азимутальную составляющую поверхностной энергии сцепления.

2. Геометрия задачи показана на рис. 1, *a*. Форма капли аппроксимируется вытянутым эллипсоидом вращения с полуосями $(a; a; b \geq a)$ и малым эксцентриситетом $\delta \ll 1$, где $\delta = [1 - (a/b)^2]^{1/2}$. В отсутствие поля директор \hat{N} ориентирован вдоль единичного вектора \hat{L} ,

задающего пространственную ориентацию большой оси эллипсоида. Мы используем монодоменное приближение, в рамках которого предполагается, что переориентация биполярной структуры происходит как поворот $\hat{\mathbf{N}}$ в направлении поля \mathbf{E}_0 при сохранении фиксированной ориентации локального директора $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$ относительно $\hat{\mathbf{N}}$; таким образом, локальные деформации и гидродинамические течения $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$ во внешнем поле не учитываются, а на поверхности капли $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$ всегда ориентирован параллельно границе раздела ЖК/полимер. В терминах упругой свободной энергии объема нематика F_V , поверхностной свободной энергии F_S и свободной энергии взаимодействия ЖК и электрического поля F_E уравнение баланса моментов кручения, определяющее равновесное (статическое) положение $\hat{\mathbf{N}}$ относительно \mathbf{E}_0 , может быть записано как

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta} (F_V + F_S + F_E) = 0. \quad (1)$$

3. При малых отклонениях формы капли от сферической ($\delta \ll 1$) упругая энергия F_V может быть представлена с точностью до членов первого порядка по δ^2 в виде [17,18]

$$F_V \approx F_V^{(sph)} [1 - \delta^2 (\hat{\mathbf{N}} \cdot \hat{\mathbf{L}})^2], \quad (2)$$

где

$$F_V^{(sph)} = \frac{1}{2} K \int_V [(\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}})^2 + (\nabla \times \hat{\mathbf{n}})^2] dV \quad (3)$$

— упругая энергия сферической биполярной капли в одноконстантном приближении [3]; K — модуль упругости НЖК. Линии поля директора биполярной структуры $\zeta = \zeta(\rho)$ в цилиндрической системе координат (ρ, ϕ, ζ) с началом в центре капли и осью ζ , совпадающей с осью симметрии $\hat{\mathbf{N}}$, хорошо аппроксимируются семейством кривых, которое определяется уравнением $(\rho - \rho_0)^2 + \zeta^2 = 1 + \rho_0^2$ [20], где $\rho_0 = (c^2 - 1)/2c$, c — постоянная для данной линии (в точке $\rho = c$ эта линия пересекает ось ρ). Численный расчет с помощью (2)–(3) дает $F_V \approx 3.8\pi RK [1 - \delta^2 \cos^2(\vartheta_L - \vartheta)]$ и, следовательно,

$$\frac{\partial F_V}{\partial \vartheta} = -3.8\pi RK \delta^2 \sin [2(\vartheta_L - \vartheta)], \quad (4)$$

где в качестве характерного размера используется радиус сферы эквивалентного объема $R = (a^2 b)^{1/3}$.

4. Как отмечалось в [9,10], в процессе образования дисперсной системы ЖК–полимер участки поверхности биполярной капли, по-видимому, играют роль анизотропных ”центров роста”, где линии директора ЖК $\hat{\mathbf{n}}_S(\mathbf{r}_S)$ определяют направления преимущественной локальной ориентации полимерных цепей вблизи поверхности. Последние задаются векторным полем на сфере единичного радиуса

$$\hat{\mathbf{m}} = \frac{\partial \hat{\mathbf{r}}}{\partial \theta} = \hat{\mathbf{e}}_x \sin \theta \cos \varphi + \hat{\mathbf{e}}_y \sin \theta \sin \varphi - \hat{\mathbf{e}}_z \sin \theta, \quad (5)$$

которое определено в декартовой системе координат (x, y, z) с началом в центре капли и осью z , совпадающей с осью симметрии эллипсоида $\hat{\mathbf{L}}$; θ и φ — полярный и азимутальный углы соответствующей сферической системы координат. При $\mathbf{E}_0 = 0$ директор ЖК на поверхности ориентирован вдоль $\hat{\mathbf{m}}$: $\hat{\mathbf{n}}_S(\vartheta = \vartheta_L) \equiv \hat{\mathbf{m}}$. Поворот биполярной структуры как целого сопровождается изменением взаимной ориентации директоров $\hat{\mathbf{m}}$ и $\hat{\mathbf{n}}_S$, что приводит к увеличению плотности азимутальной поверхностной энергии $f_a \propto [1 - (\hat{\mathbf{m}} \cdot \hat{\mathbf{n}}_S)^2]$ (поверхностный потенциал в форме Рапини и Папулара [3,4]). Поскольку при этом сохраняется тангенциальная ориентация $\hat{\mathbf{n}}_S$, полярная составляющая поверхностного потенциала не изменяется. Анизотропная часть соответствующей полной поверхностной свободной энергии определяется выражением

$$F_S = 2W_a R^2 \int_0^\pi \int_0^{\pi/2} [1 - (\hat{\mathbf{m}} \cdot \hat{\mathbf{n}}_S)^2] \sin \theta d\theta d\varphi, \quad (6)$$

где W_a — коэффициент азимутального поверхностного сцепления. Численные расчеты показывают, что хорошим приближением интеграла в (6) является функция $h(\vartheta) = 0.7\pi \sin^2(\vartheta_L - \vartheta)$. Это позволяет записать поверхностную энергию в виде $F_S \approx 1.4\pi R^2 W_a \sin^2(\vartheta_L - \vartheta)$, что дает

$$\frac{\partial F_S}{\partial \vartheta} = -1.4\pi R^2 W_a \sin [2(\vartheta_L - \vartheta)]. \quad (7)$$

5. При рассмотрении диэлектрического вклада в свободную энергию F_E мы аппроксимируем биполярную каплю изолированным однородно-анизотропным диэлектрическим шаром, который погружен в изотропную однородную среду с диэлектрической проницаемостью ϵ_m и характеризуется диэлектрическим тензором $\bar{\epsilon}_{ik} = \bar{\epsilon}_\perp \delta_{ik} + (\bar{\epsilon}_\parallel - \bar{\epsilon}_\perp) N_i N_k$.

Главные значения тензора $\bar{\varepsilon}_{\parallel}$ и $\bar{\varepsilon}_{\perp}$ определены относительно $\hat{\mathbf{N}}$ и связаны с диэлектрическими проницаемостями нематика ε_{\parallel} и ε_{\perp} соотношениями

$$\begin{aligned}\bar{\varepsilon}_{\parallel} &\approx \varepsilon_{\perp} + (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}) \langle (\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{N}})^2 \rangle_V = \bar{\varepsilon}_{LC} + \frac{2}{3} (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}) S_D, \\ \bar{\varepsilon}_{\perp} &\approx \varepsilon_{\perp} + \frac{1}{2} (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}) \langle 1 - (\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{N}})^2 \rangle_V = \bar{\varepsilon}_{LC} - \frac{1}{3} (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}) S_D,\end{aligned}\quad (8)$$

где $\bar{\varepsilon}_{LC} = (\varepsilon_{\parallel} + 2\varepsilon_{\perp})/3$ и $S_D = [3\langle (\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{N}})^2 \rangle_V - 1]/2$ — параметр порядка капли, характеризующий среднюю упорядоченность локального директора $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$ относительно оси симметрии $\hat{\mathbf{N}}$ ($0 \leq S_D \leq 1$; для биполярной капли $S_D \approx 0.76$). В рамках этого приближения свободную энергию F_E можно представить как $F_E = (-1/2)\mathbf{E}^{(U)} \cdot \mathbf{D}^{(U)}V$ [21], где $\mathbf{E}^{(U)}$ и $\mathbf{D}^{(U)}$ — напряженность среднего электрического поля и средняя электрическая индукция внутри капли соответственно, V — объем капли. Векторы среднего поля $\mathbf{E}^{(U)}$ и $\mathbf{D}^{(U)}$ и напряженность однородного внешнего электрического поля \mathbf{E}_0 связаны соотношениями $D_i^{(U)} = \varepsilon_0 \bar{\varepsilon}_{ik} E_k^{(U)}$ и $\frac{1}{3}(\mathbf{D}^{(U)} + 2\varepsilon_m \mathbf{E}^{(U)}) = \varepsilon_m \mathbf{E}_0$ [21], что дает

$$F_E = -\frac{2}{3}\pi R^3 \varepsilon_0 E_0^2 (k_{\perp}^2 \bar{\varepsilon}_{\perp} + \Delta \bar{\varepsilon} \cos^2 \vartheta), \quad (9)$$

где $\Delta \bar{\varepsilon} = k_{\parallel}^2 \bar{\varepsilon}_{\parallel} - k_{\perp}^2 \bar{\varepsilon}_{\perp}$ — эффективная диэлектрическая анизотропия биполярной капли; $k_i = 3\varepsilon_m / (2\varepsilon_m + \bar{\varepsilon}_i)$, $i = \parallel, \perp$. Результирующий диэлектрический момент для директора $\hat{\mathbf{N}}$ равен

$$\frac{\partial F_E}{\partial \vartheta} = \frac{2}{3}\pi R^3 \varepsilon_0 \Delta \bar{\varepsilon} E_0^2 \sin(2\vartheta). \quad (10)$$

6. С учетом полученных выражений для упругого, поверхностного и диэлектрического моментов уравнение равновесия (1) для $\hat{\mathbf{N}}$ может быть записано в виде

$$\sin [2(\vartheta_L - \vartheta)] - e^2 \sin(2\vartheta) = 0, \quad (11)$$

где $e = E_0 R \sqrt{\varepsilon_0 \Delta \bar{\varepsilon} / K(5.7\delta^2 + 2.1\lambda)}$ — безразмерный параметр, характеризующий приведенную величину действующего на биполярную каплю электрического поля; $\lambda = RW_a / K$ — безразмерный параметр поверхностного сцепления. Соответствующая зависимость угла ориентации $\hat{\mathbf{N}}$ относительно \mathbf{E}_0 от ϑ_L и e имеет вид

$$\vartheta = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \left[\frac{\sin(2\vartheta_L)}{e^2 + \cos(2\vartheta_L)} \right]. \quad (12)$$

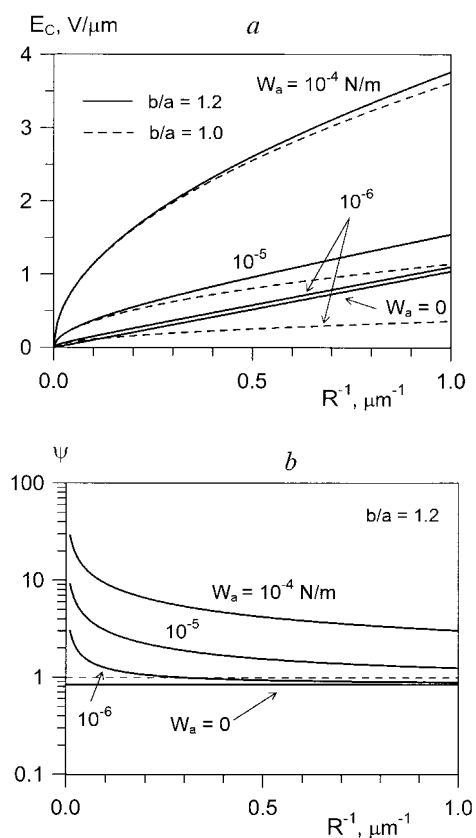


Рис. 2. Зависимость критического поля $E_c(a)$ и параметра $\psi(b)$ от размера капли R и азимутальной энергии поверхностного сцепления W_a . Расчеты выполнены для типичных значений $b/a = 1.0, 1.2$; $\epsilon_{\parallel} = 19$, $\epsilon_{\perp} = 5$, $\epsilon_m = 8$, $S_D = 0.76$; $K = 10^{-11}$ Н; $W_a = 0, 10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4}$ Н/м [11–19].

Данное выражение в целом совпадает с результатами работ [15,18]. Отличие состоит в перенормировке приведенного поля e , которое теперь отражает влияние конечного поверхностного сцепления и более корректно учитывает упругий и диэлектрический вклады. Зависимость $\vartheta(e, \vartheta_L)$, рассчитанная с помощью (12), показана на рис. 1, *b*. Пороговый

ориентационный переход $\hat{\mathbf{N}} \perp \mathbf{E}_0 \rightarrow \hat{\mathbf{N}} \parallel \mathbf{E}_0$ наблюдается для $\vartheta_L = \pi/2$ при критической величине поля $e_C = 1$ или, в размерных единицах,

$$E_C = \frac{1}{R} \left(\frac{5.7K\delta^2 + 2.1W_a R}{\varepsilon_0 \Delta \bar{\varepsilon}} \right)^{1/2}. \quad (13)$$

Анализ выражения (13) позволяет сделать следующие выводы:

1. Если порог эффекта Фредерикса определяется поверхностными взаимодействиями ($\lambda \gg \delta^2$), напряженность критического поля E_C пропорциональна $R^{-1/2}$, в то время как в случае преобладания упругого вклада, обусловленного несферичностью капли ($\lambda \ll \delta^2$), $E_C \propto R^{-1}$. Это иллюстрирует рис. 2, *a*, на котором показаны зависимости $E_C(R^{-1}, W_a)$, рассчитанные для типичных значений параметров дисперсной системы НЖК–полимер. Экспериментальные значения E_C для биполярных капель с $R \approx 1 \mu\text{m}$ обычно лежат в интервале $E_C \approx 1 \div 2 \text{ V}/\mu\text{m}$ [12–14, 16, 19], что согласуется с полученными теоретическими оценками $E_C(W_a = 10^{-6} \text{ Н/м}) \approx 1.1 \text{ V}/\mu\text{m}$ и $E_C(W_a = 10^{-5} \text{ Н/м}) \approx 1.5 \text{ V}/\mu\text{m}$.

2. Соотношение между переориентацией директора капли $\hat{\mathbf{N}}$ и возможными предпороговыми ориентационными возмущениями локального директора $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$ в объеме капли можно приближенно оценить с помощью параметра $\psi \equiv E_C/E_F \approx 2\pi^{-1}(5.7\delta^2 + 2.1\lambda)^{1/2}$, где $E_F = \pi(2R)^{-1}(K/\varepsilon_0 \Delta \bar{\varepsilon})^{1/2}$ — величина порогового поля для перехода Фредерикса в планарном слое нематика толщиной $2R$ при условии жесткой связи с подложкой [3, 4]. Зависимость $\psi(R^{-1}, W_a)$ показана на рис. 2, *b*. При $\psi \ll 1$ возможен достаточно жесткий поворот $\hat{\mathbf{N}}$ с сохранением исходной биполярной структуры $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$, изображенной на рис. 1, *a*. Напротив, при $\psi \gg 1$ следует ожидать возникновения сильно искаженной конфигурации $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$ [22], которая может значительно влиять на оптические свойства дисперсных систем НЖК–полимер [23]. В последнем случае оказывается существенной размерная зависимость $\psi \propto R^{1/2}$.

3. Рассматриваемая модель эффекта Фредерикса в биполярной капле нематика накладывает достаточно жесткое ограничение на соотношение диэлектрических проницаемостей НЖК ε_{\parallel} , ε_{\perp} и полимерной матрицы ε_m . Ориентационный переход $\hat{\mathbf{N}} \perp \mathbf{E}_0 \rightarrow \hat{\mathbf{N}} \parallel \mathbf{E}_0$ будет происходить только при выполнении условия $(\varepsilon_{\perp}/\varepsilon_m) < (\varepsilon_{\parallel}/\varepsilon_{\perp})^{-1/2}$, которое обеспечивает положительные значения эффективной диэлектрической анизотропии $\Delta \bar{\varepsilon}$.

Разработка более адекватной теоретической модели, учитывающей локальные деформации директора НЖК в объеме капли, анизотропию упругих констант нематика и кооперативные эффекты деполяризации в системе капель, является предметом дальнейших исследований.

Список литературы

- [1] *Жаркова Г.М., Сонин А.С.* Жидкокристаллические композиты. Новосибирск: Наука, 1994. 216 с.
- [2] *Drzaic P.S.* Liquid crystal dispersions. Singapore: World Scientific, 1995. 428 p.
- [3] *Де Жен П.* Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977. 400 с.
- [4] *Пикин С.А.* Структурные превращения в жидких кристаллах. М.: Наука, 1981. 386 с.
- [5] *Hermel H., Seeboth A.* // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 46. N 1. P. 143–146.
- [6] *Panina Yu.V., Yakovlev D.A.* // Abstr. XV Int. Liq. Cryst. Conf. Budapest, Hungary, 1994. P. 312.
- [7] *Ji Y., Kelly J.R.* // SID Digest. 1995. V. 26. P. 271–274.
- [8] *Kim Y.C., Lee S.H., West J.L., Gelerinter E.* // J. Appl. Phys. 1995. V. 77. N 5. P. 1914–1922.
- [9] *Aphonin O.A.* // Proc. SPIE. 1996. V. 2731. P. 168–177.
- [10] *Aphonin O.A.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1996. V. 281. P. 105–122.
- [11] *Drzaic P.S.* // J. Appl. Phys. 1986. V. 60. N 6. P. 2142–2148.
- [12] *Ковальчук А.В., Лаврентович О.Д., Серган В.В.* // Письма ЖТФ. 1988. Т. 14. В. 3. С. 197–202.
- [13] *Ковальчук А.В., Курик М.В., Лаврентович О.Д., Серган В.В.* // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. N 5. С. 350–364.
- [14] *Drzaic P.S.* // Liq. Cryst. 1988. V. 3. N 11. P. 1543–1559.
- [15] *Wu B.G., Erdmann J.H., Doane J. W.* // Liq. Cryst. 1989. V. 5. N 5. P. 1453–1465.
- [16] *Drzaic P.S., Muller A.* // Liq. Cryst. 1989. V. 5. N 5. P. 1467–1475.
- [17] *Palffy-Muhoray P., Lee M.A., West J.L.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1990. V. 179. P. 445–460.
- [18] *Kelly J.R., Palffy-Muhoray P.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. V. 243. P. 11–29.
- [19] *Lin H., Ding H., Kelly J.R.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1995. V. 262. P. 99–109.
- [20] *Яковлев Д.А., Афонин О.А.* // Опт. и спектр. 1997. Т. 82. № 1. С. 86–92.
- [21] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 624 с.
- [22] *Presnyakov V.V., Smorgon S.L., Shabanov F., Zyryanov V.Y.* // Abstr. XVI Int. Liq. Cryst. Conf. Kent, USA, 1996. Rep. BIP. 10.
- [23] *Aphonin O.F., Nazvanov V.F.* // Abstr. XVI Int. Liq. Cryst. Conf. Kent, USA, 1996. Rep. BIP. 08.