

Фізика рідких кристалів*

Микола ГРИЦЕНКО

Анізотропія фізичних властивостей нематиків

Анізотропія фізичних властивостей є найбільш характерною ознакою рідких кристалів. Вони дійсно мають анізотропію практично всіх властивостей: механічних, теплових, електричних, оптичних та ін. Анізотропія рідких кристалів є наслідком внутрішньої впорядкованості (переважно орієнтаційної) видовжених молекул. Для вимірювання анізотропії необхідно одержати рідкий монокристал з однорідною по всьому об'єму орієнтацією директора відносно поверхонь комірки.

Рідкий монокристал. Об'ємний рідкий кристал, одержаний, наприклад, у пробірці шляхом плавлення твердого кристала, є каламутною рідиною, яка не виявляє анізотропних властивостей. За аналогією з твердими кристалами каламутна рідина є рідким полікристалом, що складається із сукупності невеликих монокристаліків, в яких орієнтація директора хаотично розподілена за напрямками. Тому такий рідкий кристал є ізотропним, як і твердий полікристал. Каламутність його пояснюється розсіюванням світла на межі поділу областей, де різко змінюється орієнтація директора.

Анізотропію властивостей рідкого кристала можна виявити, одержавши певним способом рідкий монокристал, в якому директор має однукову орієнтацію по всьому об'єму зразка. Саме в таких зразках з однорідною орієнтацією директора і вимірюють анізотропію всіх параметрів рідкого кристала, а також досліджують більшість цікавих ефектів.

У рідкокристалічних пристроях відображення інформації також використовують рідкі монокристали, які одержують за тонкоплівковою тех-

нологією в електрооптичних комірках у вигляді тонких (у десятки мікрометрів) зразків з однорідно орієнтованим рідким кристалом.

Відомо десятки різних методів створення однорідної орієнтації директора в рідкому кристалі. Її можна отримати або спеціальною обробкою твердих поверхонь, між якими поміщена рідкокристалічна плівка, або дією зовнішніх полів (електричного, магнітного). На практиці частіше використовується перший спосіб.

Розрізняють два найхарактерніших види орієнтації директора на твердих поверхнях: планарну (гомогенну), коли директор орієнтований паралельно поверхні, і гомеотропну, коли директор орієнтований перпендикулярно до поверхні.

Може бути ще закручена планарна орієнтація, коли напрям директора біля однієї поверхні повернутий на 90° відносно напрямку директора біля другої поверхні (твіст-структура).

Відповідна орієнтація директора задається лише біля поверхонь комірки, але внаслідок міжмолекулярної взаємодії приповерхнева однорідна орієнтація передається на весь об'єм комірки, і весь зразок являтиме рідкий монокристал. Розглянемо способи орієнтації рідких кристалів.

Планарна орієнтація. Найпростішим і найпоширенішим методом створення однорідної планарної орієнтації є метод Шатлена: механічне натирання поверхонь пластин, між якими розміщений рідкий кристал. Якщо потерти поверхню папером, тканиною або хутром у певному напрямку, то на поверхні утвориться мікрорельєф у вигляді паралельних канавок і гребенів, які створюють умови для орієнтації видовжених молекул рідкого кристала паралельно цьому напрямку. Для утворення профільованих поверхонь використовують також поліровку в одному напрямку дрібнозернистою алмазною пастою з розміром зерна $0,25\text{--}1,00$ мкм.

Гофровану поверхню планарної орієнтації можна одержати також методом косого вакуумного напилення металів або оксидів під кутом $30\text{--}85^\circ$. Профілювання поверхні — один з надійних способів одержання стабільної однорідної планарної орієнтації в лабораторних умовах. Для більш жорсткого зчеплення молекул з поверхнею внаслідок її натирання останню можна попередньо покрити полімером, наприклад полівініловим спиртом (ПВС). Натирання ПВС сприяє орієнтації полімерних ланцюжків у напрямку натирання.

В усіх випадках утворення рельєфних поверхонь для видовжених молекул енергетично вигідніше розташовуватися вздовж канавок — такий орієнтації відповідає мінімум вільної енергії пружної деформації.

Гомеотропна орієнтація.

Гомеотропну орієнтацію нематика одержати важче, ніж планарну. В лабораторних умовах така орієнтація деяких нематиків на склі досягається глибоким очищенням поверх-

*Продовження. Початок див.: «Фізика та астрономія в шк.», — 2008. — № 3.

ні або хімічним травленням. Але надійніше одержати стабільну гомеотропну орієнтацію можна, якщо використати поверхнево-активні речовини (сурфактанти), наприклад лецитин.

Орієнтаційний шар лецитину наносять або безпосередньо на поверхню шляхом витягування пластинки з розчину, або вводять розчин лецитину в органічному розчиннику в рідкий кристал. У цьому випадку розчинник випарюється, а лецитин осідає на поверхню пластини, утворюючи орієнтаційний шар.

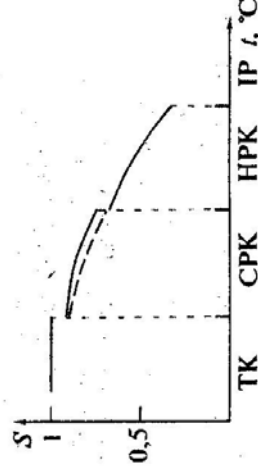
Ступінь упорядкованості нематиків. Нематичні рідкі кристали (НРК) мають проміжну між твердим кристалом та ізотропною рідиною упорядкованість. Директор L указує лише на наявність переважної орієнтації молекул, але не є кількісною мірою впорядкованості.

Внаслідок теплового руху молекули, «розкидані» по напрямках, і всієї окремої молекули утворюють з директором L деякий кут θ у середньому тим більший, чим вища температура. З мірою цього кута пов'язаний і ступінь упорядкованості.

Кількісно ступінь упорядкованості визначається параметром порядку за формулою:

$$S = \frac{1}{2} < (3 \cos^2 \theta - 1) >. \quad (1)$$

Тут дужки $< >$ означають усереднення по всіх молекулах зразка. Визначений з цієї формули параметр для твердого кристала з ідеальною орієнтацією має значення $S = 1$. У рідинах, де зовсім немає порядку, $S = 0$. У рідких кристалах, як це випливає з експерименту, S набуває проміжних значень і залежить від температури (мал. 3). Отже, параметр S може слугувати мірою впорядкованості молекул у рідких кристалах.



Мал. 3

Як видно з мал. 3, параметр порядку майже не залежить від температури в смектичній фазі, помітно зменшується із пониженням температури в нематичній фазі і стрибком змінюється в точках фазових переходів.

Для випадку фазових переходів II роду температура залежність зображена штриховою лінією. Типові значення параметра S для смектиків становлять 0,9, а для нематиків — 0,8—0,4.

Параметр порядку S — це дуже зручний числовий параметр. З ним тісно пов'язані важливі характеристики рідкого кристала, які визначають електрооптичні ефекти — анізотропію діелектричної проникності $\Delta\epsilon$, оптичну анізотропію Δn та ін.

Діелектрична анізотропія.

Макроскопічним параметром, який характеризує поляризацію рідкого кристала в електричному полі, є діелектрична проникність ϵ . Ідеться про статичну діелектричну проникність, яка вимірюється на низьких частотах, як правило, радіочастотного діапазону ($f = 103\text{--}107$ Гц). На цих частотах діелектрична поляризація визначається не лише електронною поляризованою молекулою, а й значною мірою дипольним орієнтаційним механізмом.

Статична діелектрична проникність НРК з однією орієнтацією директора має різні значення залежно від напрямку в кристалі. Діелектрична анізотропія визначається як $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$, де ϵ_{\parallel}

і ϵ_{\perp} — діелектричні проникності, що їх виміряно відповідно вздовж і поперек напрямку директора L . Діелектрична анізотропія $\Delta\epsilon$ є одним з найважливіших параметрів рідкого кристала, який визначає його поведінку в електричному полі.

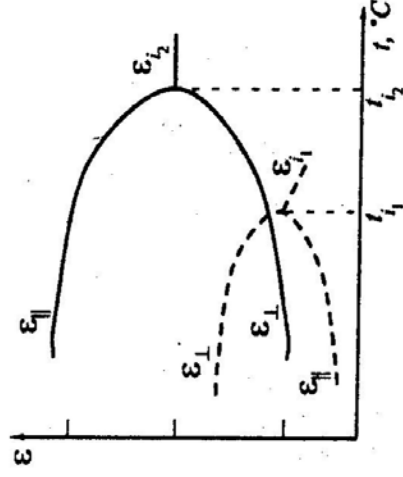
Діелектрична анізотропія НРК може бути додатною і від'ємною. Значення і знак $\Delta\epsilon$ залежать від хімічної структури молекул нематика, температури і частоти електричного поля. Абсолютні значення $\Delta\epsilon > 0$ для відомих нематиків завжди більші від абсолютних значень $\Delta\epsilon < 0$. Наприклад, для ціанофенілових естерів $\Delta\epsilon$ досягає значень +30, для МББА $\Delta\epsilon = -0,59$, а для ПАА $\Delta\epsilon = -0,7$. Для створення нематиків з більшим значенням $\Delta\epsilon > 0$ достатньо приєднати до одного з кінців молекули досить полярну групу, наприклад вздовж довгої осі молекули. У деяких широкотемпературних нематиків удалося одержати позитивну діелектричну анізотропію $\Delta\epsilon = 70\text{--}90$.

Значну кількість електрооптичних досліджень та переважно більшість застосувань НРК виконано на сумішах мезогенів. У сумішах мезогенів діелектричну анізотропію можна плавно змінювати в широких межах. Так, при змішуванні нематиків із додатною і від'ємною діелектричною анізотропією вдалося одержати рідкі кристали з $\Delta\epsilon$ від -5 до $+25$ і більше.

Знак діелектричної анізотропії визначається співвідношенням між анізотропією електронної поляризованості молекули і значенням та напрямком постійного дипольного моменту молекули відносно її довгої осі. Нематиками молекули яких мають поздовжній дипольний момент (або утворюють з віссю молекули невеликий кут), мають $\Delta\epsilon > 0$.

Якщо молекула має поперечний (або близький до цього) момент, то $\Delta\epsilon < 0$. Це свідчить про те, що основну частину повної діелектричної поляризації нематика становить механізм орієнтації постійних диполів молекул. З підвищенням температури $\Delta\epsilon$ зменшується, що пов'язано зі зменшенням ступеня впорядкованості S нематичної мезофази.

На мал. 4 наведено характерні температурні залежності компонент ϵ_{\parallel} і ϵ_{\perp} для нематиків з різним знаком $\Delta\epsilon$. Сущільні криві — нематика з $\Delta\epsilon > 0$, штрихові криві — нематика із $\Delta\epsilon < 0$.



Мал. 4

Характерною для нематиків є частотна залежність діелектричних сталей (дисперсія), причому ϵ_{\parallel} і ϵ_{\perp} у НРК мають різні області дисперсії. Дисперсія ϵ_{\parallel} , як правило, є більш низькочастотною, при цьому в деяких нематиків можуть спостерігатися і дві області дисперсії ϵ_{\parallel} .

Різниця в частотних залежностях ϵ_{\parallel} і ϵ_{\perp} закладена в механізмі діелектричної поляризації нематика, який переважно має дипольно-орієнтаційну природу. Частотна залежність ϵ_{\parallel} визначається насамперед обертанням молекул нематика навколо їх коротких осей, а дисперсія ϵ_{\perp} — навколо довгих осей. Повороти навколо коротких осей пов'язані з подоланням сил міжмолекулярної взаємодії, що відповідає

ють за далекий орієнтаційний порядок у нематику. Тому наявність низькочастотної (усотні чи тисячі герц) області дисперсії ϵ_{\parallel} є унікальним, типовим лише для нематиків явищем, пов'язаним з міжмолекулярною взаємодією й орієнтаційним порядком. Повороти навколо довгих осей не порушують нематичного порядку.

Частотна залежність ϵ_{\parallel} у ряді випадків може призвести до зміни знака $\Delta\epsilon$. При деякій частоті f_0 внаслідок низькочастотної дисперсії ϵ_{\parallel} відбувається інверсія знака діелектричної анізотропії $\Delta\epsilon$ нематика.

Ця частота для окремих нематиків може бути досить низькою. Так, для деяких сумішей НРК вдалося одержати інверсію знака $\Delta\epsilon$ з такими параметрами: при $f = 200$ Гц $\Delta\epsilon_1 = +5,4$; при $f \geq 40$ кГц $\Delta\epsilon_2 = -4$; частота інверсії $\Delta\epsilon$ при кімнатній температурі становила $f_0 = 6$ кГц. Інверсія знака $\Delta\epsilon$ може суттєво змінити електрооптичну поведінку нематика в електричному полі.

Магнітна анізотропія. За магнітними властивостями рідкі кристали, як і більшість органічних речовин, належать до діаманетиків. При внесенні їх у зовнішнє магнітне поле в електронних оболонках атомів чи молекул виникають індукційні колові струми, що утворюють магнітні моменти, направлені проти цього поля (діамагнітний ефект). Намагніченість діаманетика M пропорційна напруженості зовнішнього поля H :

$$M = \chi \cdot H,$$

де χ — діаманетична сприйнятливість.

Рідкі кристали мають анізотропну діаманетичну сприйнятливість, оскільки діаманетична анізотропія зумовлена

переважно наявністю в молекулах мезогена бензенових кілець. Якщо компонента діаманетичної сприйнятливості вдовжених молекул, виміряна на вздовж довгої осі, дорівнює χ_{\parallel} , а поперечна компонента — χ_{\perp} , то анізотропія магнітної сприйнятливості вводить як $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$.

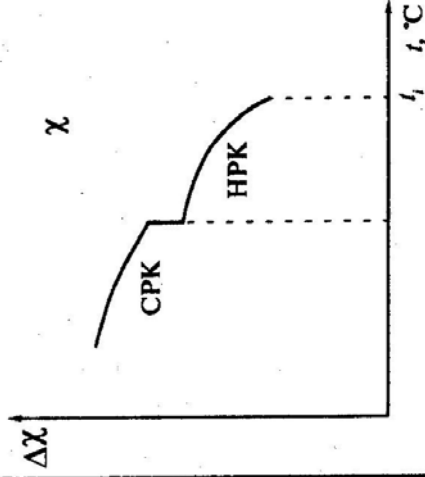
Поздовжню χ_{\parallel} і поперечну χ_{\perp} компоненти діаманетичної сприйнятливості нематика можна одержати простим доданням відповідних компонент сприйнятливості індивідуальних молекул з урахуванням ступеня впорядкованості мезофази. Виявилось, що анізотропія діаманетичної сприйнятливості нематичного мезофазного кристала досить просто виражається через магнітну анізотропію цієї самої речовини в твердій фазі, тож параметр порядку S :

$$\Delta\chi_{\text{НРК}} = (\chi_{\parallel}^{\text{НРК}} - \chi_{\perp}^{\text{НРК}}) = S(\chi_{\parallel}^{\text{ТК}} - \chi_{\perp}^{\text{ТК}}). \quad (2)$$

Ця формула підтверджується експериментально, її часто використовують для визначення параметра S за даними вимірювання $\Delta\chi_{\text{НРК}}$ і $\Delta\chi_{\text{ТК}}$.

Усі рідкі кристали, будучи діаманетиками, мають від'ємну діаманетичну сприйнятливість. Магнітна анізотропія $\Delta\chi$ всіх нематиків і смектиків є додатною, тобто $\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$. Етери холестерину мають $\Delta\chi < 0$, але є холестерики з $\Delta\chi > 0$. Для сумішей можна підібрати такий склад компонент, коли $\Delta\chi = 0$.

Температурну залежність діаманетичної анізотропії нематиків визначає температура порядку S . Характер температури залежності $\Delta\chi$ наведено на мал. 5. З підвищенням температури $\Delta\chi$ плавно зменшується, а в точках фазових переходів ця зміна відбувається стрибкоподібно.



Мал. 5

Варто звернути увагу, що в деяких мезогенів стрибка $\Delta\chi$ у точках фазового переходу СРК \rightarrow НРК немає, що пов'язується з можливістю існування в рідких кристалах фазових переходів II роду. Існування в мезогенів фазових переходів III роду під час міжфазових перетворень у межах мезофазового стану передбачає молекулярно-статистична теорія рідких кристалів.

Розглянемо поведінку рідкого кристала в зовнішньому магнітному полі. В такому полі бензенові кільця, з яких складається структура молекул рідких кристалів, намагаються орієнтуватися так, щоб напруженість H була у площині кільця. У нематику мінімальну енергію має така конфігурація, коли директор L стає паралельним магнітному полю H . Тоді в достатньо сильному магнітному полі довгі осі молекул орієнтуються паралельно силовим лініям магнітного поля, і зразок, таким чином, може стати монокристалом.

Для переорієнтації деяких нематиків завтовшки 100 мкм виявляється достатнім поле з $H \approx 8 \cdot 10^4$ А/м. Цим методом, у доповнення до інших методів орієнтації, користуються для одержання однорідних нематичних рідких монокристалів або для переорієнтації немагника (перехід Фредерікса). Магнітне поле використову-

ють також для розкручування холестеринової спіралі. Смектичні рідкі кристали (СРК) унаслідок високої в'язкості важко піддаються орієнтаційній дії магнітного поля.

Зазначимо, що дія магнітного поля на мезоген має «колективний» характер. За оцінками, енергія взаємодії окремої молекули мезогена з магнітним полем порівняно із тепловою енергією kT настільки мала, що навіть найсильніші магнітні поля не можуть переорієнтувати окрему молекулу. В рідкому кристалі всі молекули можуть повертатися лише одночасно, і при цьому енергія взаємодії усіх молекул з магнітним полем підсумовується.

Оптична анізотропія. Найхарактернішою особливістю оптичних властивостей рідких кристалів є їх оптична анізотропія. В оптично анізотропних середовищах швидкість поширення світла залежить від напрямку поширення. У них можуть поширюватися світлові промені двох типів: промінь, показник заломлення якого не залежить від напрямку поширення, називають *звичайним*; промінь, показник заломлення якого залежить від напрямку в кристалі, — *незвичайним*. Обидва промені поляризовані у взаємно перпендикулярних площинах.

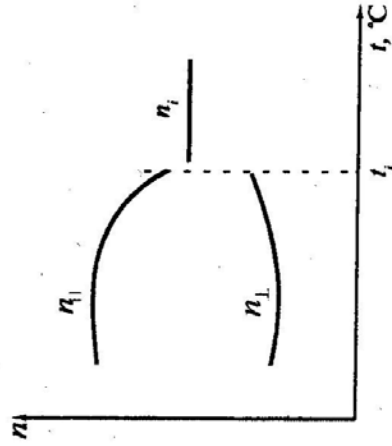
В одновісному кристалі існує один напрямок, в якому швидкість поширення світла різної поляризації однакова. Цей напрямок називають оптичною віссю. Нематик є одновісним анізотропним кристалом. Його оптична вісь збігається з напрямком переважної орієнтації молекул (директором). Тому напрямки L в однорідному рідкому монокристалі вважаються оптичною віссю.

В нематику спостерігається подвійне променезаломлення з показниками заломлення n_0 і n_e — відповідно звичайного і незвичайного променів. Поляризація звичайного променя перпендикулярна до оптичної осі L , а поляризація незвичайного — паралельна цій осі, тобто $n_0 = n_{\perp}$, а $n_e = n_{\parallel}$.

Типові значення головних показників заломлення нематиків лежать у межах 1,4 — 1,9. Абсолютне значення оптичної анізотропії $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} = n_e - n_0$ для різних нематиків лежить в широких межах — від 0,02 до 0,50. Анізотропія $\Delta n = 0,5$ — це, надзвичайно велике значення, що в декілька разів перевищує найбільші значення оптичної анізотропії твердих кристалів. Наприклад, для ісландського шпату $\Delta n = 0,15$.

Показники заломлення n_{\parallel} і n_{\perp} визначаються електричною поляризованістю молекул рідкого кристала. Тому анізотропія поляризованості молекул призводить до анізотропії показників заломлення тропії показників заломлення мезогена. Оскільки йдеться про оптичні частоти ($\omega > \omega_d \approx 10^{10} \text{ c}^{-1}$), то орієнтаційної (дипольної) компоненти поляризації немає, і основний «внесок» у поляризованість рідкого кристала «робить» електронна поляризованість молекул. У всіх відомих нематиків і смектиків оптична анізотропія $\Delta n > 0$, що відповідає знаку електронної поляризованості молекул.

Анізотропія Δn немагника залежить також від ступеня впорядкованості. Співвідношення між оптичними анізотропіями немагника і твердого тіла та ступенем порядку S у мезофазі є складнішим порівняно з відповідними анізотропіями магнітної сприйнятливості — формула (2) — загальна тенденція зменшення Δn при зменшенні ступеня



Мал. 6

порядку зберігається, і при $S \rightarrow 0$ анізотропія нематика Δn стрибком зменшується до нуля. В ізотропній рідині Δn стає рівною нулю. Тому для всіх НРК спостерігається зменшення Δn з підвищенням температури, і найбільш різко це відбувається при температурі ізотропного переходу t_i (мал. 6).

Значення оптичної анізотропії Δn нематика в мезофазі залежить від хімічної структури молекули, від якої, в свою чергу, залежить анізотропія її поляризованості. Значення анізотропії електронної поляризованості значною мірою пов'язане з наявністю в структурі молекул бензенових кілець, а також подвійних чи потрійних зв'язків, напрямлених уздовж довгих осей молекул. Нематики з такою структурою молекул мають великі значення Δn . Наприклад, у ПАА $\Delta n = 0,21$, в МББА — $\Delta n = 0,26$.

У рідких кристалах анізотропним є також поглинання світла. Анізотропія поглинання, тобто залежність поглинання від напрямку поляризації падаючого світла, називається дихроїзмом. Світло, поляризоване паралельно напрямку директора, поглинається більшою мірою, ніж світло, поляризоване перпендикулярно до цього напрямку.

Якщо напрямком поглинаючого осцилятора збігається із напрямком довгої осі мо-

лекули, то дихроїзм, як і анізотропія показника заломлення, залежить від ступеня впорядкованості й зменшується з підвищенням температури. Цим пояснюється більший дихроїзм у смектиків, ніж у нематиків через більшу впорядкованість першого. Явище дихроїзму в рідких кристалах широко використовується в так званому ефекті гість-господар, який буде описано нижче. Цей ефект застосовується при створенні кольорових індикаторних пристроїв, наприклад у кольоровому рідкокристалічному дисплеї.

Анізотропія в'язкості. Рідкі кристали іноді називають текучими, тому що під дією незначних зовнішніх сил вони легко змінюють свою форму і течуть, як звичайні рідини. Значення в'язкості рідких кристалів одного порядку з в'язкістю звичайних рідин.

Але їх текучість відрізняється від такої в ізотропних рідин внаслідок наявності в мезофазі орієнтаційної впорядкованості молекул і пов'язаною з нею залежності коефіцієнтів в'язкості від орієнтації директора L , яка може змінюватись залежно від швидкості потоку. Текучість може спотворювати орієнтаційну впорядкованість молекул і, навпаки, змінює орієнтацію, наприклад зовнішнім полем, може спричинити в нематику потоки. Анізотропія в'язкості, тобто залежність коефіцієнтів в'язкості від орієнтації директора, значно ускладнює експериментальні дослідження.

Специфічною особливістю текучості рідких кристалів є наявність у них, поряд із зсувною, поворотної в'язкості, коли за відсутності поступального переміщення молекул можливий поворот директора або повороти директора можуть спричинити поступальний рух молекул. Але в обох випадках повороти

директора пов'язані з дисипативними процесами в рідкому кристалі. Це означає, що в рідких кристалах мають місце два типи дисипативних втрат: у звичайних явищах зсувної в'язкості й пов'язані з поворотом директора.

Серед рідких кристалів різних типів найменшу в'язкість мають нематики, найбільшу — смектики, а в'язкість холестеринів має проміжні значення.

Експериментально зсувна в'язкість рідких кристалів докладно досліджена лише для нематиків. Надійні результати таких досліджень одержано в умовах строгої фіксації експерименту, коли зовнішнє магнітне поле сприяло певній орієнтації директора відносно напрямків потоку та градієнта швидкості. Наводимо абсолютні значення коефіцієнтів в'язкості для типового нематика параазоксисанізолу при 122°C :

$$\eta_1 = 9,2 \cdot 10^{-2} \text{ Па} \cdot \text{с} \quad L \parallel \text{grad } v;$$

$$\eta_2 = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ Па} \cdot \text{с} \quad L \parallel v;$$

$$\eta_3 = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ Па} \cdot \text{с} \quad L \perp v,$$

grad v .

Для порівняння наводимо (при кімнатній температурі) коефіцієнти в'язкості води $\eta = 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ і гліцерину $\eta = 8,3 \cdot 10^{-1} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Наявність орієнтаційної упорядкованості молекул у рідких кристалах призводить як до анізотропії зсувної в'язкості, так і до появи в них поворотної в'язкості, що не має аналогів в ізотропних рідинах. Тому вивчення в'язкості рідких кристалів розширює уявлення про в'язкість узагалі.

Зазначимо, що рідкий кристал одночасно можна охарактеризувати і коефіцієнтами в'язкості (рідина «компонента»), і коефіцієнтом пружності (кристалічна «компонента»). У цьому також виявляється двоїстість властивостей рідких кристалів.

(Далі буде)