

532.783

**ФИЗИКА ПОВЕРХНОСТИ ТЕРМОТРОПНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ****Л. М. Блинов, Е. И. Кац, А. А. Сонин****СОДЕРЖАНИЕ**

|  |     |
|--|-----|
| 1. Введение . . . . .  | 449 |
| 2. Поверхностные силы и поверхностная энергия . . . . .  | 451 |
| 2.1. Общие понятия и основные параметры. 2.2. Экспериментальные результаты по определению энергии сцепления. 2.3. Поверхностная поляризация. 2.4. Методы ориентации. |     |
| 3. Поверхностная энергия и термодинамика жидкого кристалла . . . . .   | 459 |
| 3.1. Теория. 3.2. Экспериментальные исследования.  |     |
| 4. Влияние границы на образование и структуру дефектов . . . . .   | 466 |
| 5. Ван-дер-ваальсовы силы . . . . .  | 468 |
| 5.1. Влияние ван-дер-ваальсовых сил на равновесные свойства. 5.2. Локальные переходы Фредерикса.   |     |
| 6. Заключение . . . . .  | 473 |
| Список литературы . . . . .  | 474 |

**1. ВВЕДЕНИЕ**

Взаимодействие изотропной жидкости с граничащими с ней фазами (твердое тело, газ, другая жидкость) является чрезвычайно интересной физической проблемой, так как поверхностные слои жидкости отличаются по своей структуре и свойствам от объема<sup>1-3</sup>. В жидких кристаллах влияние поверхностных сил проявляется еще ощутимее, чем в изотропных жидкостях, так как благодаря упорядоченному молекулярному строению мезофазы воздействие границы раздела может передаваться в объем на сравнительно большие расстояния и определять его термодинамические свойства.

Жидкие кристаллы представляют собой промежуточные состояния (мезофазы) между изотропной жидкостью и твердыми кристаллами. Их характерной особенностью является наличие дальнего ориентационного порядка, т. е. упорядочения длинных (а иногда и коротких) молекулярных осей. В то же время в жидких кристаллах отсутствует трехмерная кристаллическая решетка, т.е. дальний позиционный порядок либо имеет место по одному или двум направлениям, либо вообще отсутствует.

Различным аспектам физики жидких кристаллов посвящен ряд обзоров<sup>4-8</sup> и монографий<sup>9, 10</sup>.

Из всех жидкокристаллических фаз наиболее чувствительна к внешним воздействиям (в том числе и к действию поверхностных сил) нематическая фаза, в которой имеется лишь один тип дальнего порядка — порядок в ориентации длинных молекулярных осей (рис. 1, а). Именно на нематических жидких кристаллах (НЖК) выполнено большинство работ по изучению поверхностных свойств мезофаз. К другим наиболее распространенным жидкокристаллическим фазам относятся холестерическая (нематик, спирально закрученный на макроскопическом масштабе), смектические фазы А и С, показанные на рис. 1. В смектиках А и С имеет место одномерный (вдоль оси  $z$ ) позиционный порядок, а различаются эти структуры наличием согласованного наклона молекул в С-фазе.

Обычно для исследований и для различных практических применений жидкие кристаллы помещают в плоские капилляры<sup>10</sup>, твердые стенки которых ориентируют молекулы мезофазы. Твердая стенка оказывает, таким образом, двойное действие. С одной стороны, она меняет структуру и свойства пограничного с ней слоя жидкого кристалла. Это достаточно редкий в физике пример высокой чувствительности среды к относительно слабым поверхностным воздействиям. С другой стороны, твердая поверхность задает

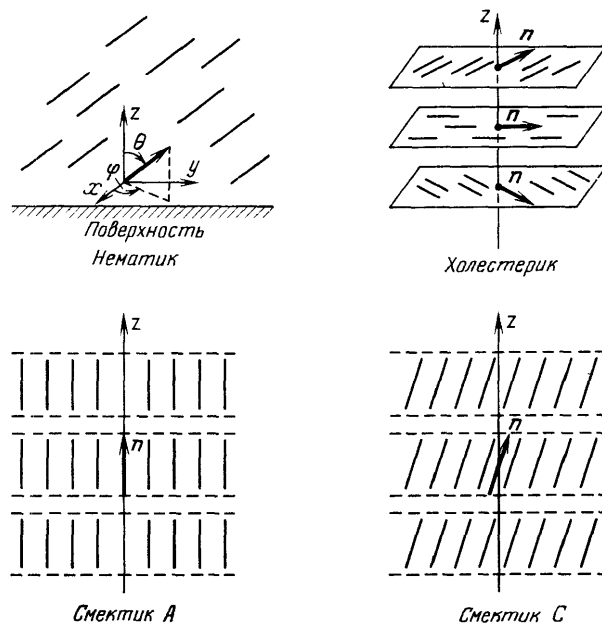


Рис. 1. Наиболее распространенные жидкокристаллические фазы (толстые стрелки—вектор  $\mathbf{n}$ )

граничные условия для всего объемного образца и тем самым в значительной степени определяет поведение жидкого кристалла во внешних полях самой различной природы. В частности, условия на поверхности влияют на пороговые поля и быстродействие жидкокристаллических материалов, работающих в самых разнообразных электрооптических устройствах отображения и обработки информации<sup>12–16</sup>. Для этих приложений крайне существенна также и оптическая однородность жидкокристаллических слоев, целиком зависящая от условий на поверхности<sup>17</sup>. Весьма интересен также вопрос о роли электрических зарядов в определении структуры и свойств пограничного слоя жидкого кристалла.

Имеется еще один аргумент в пользу актуальности изучения поверхностных свойств жидких кристаллов. Ясно, что поверхностные эффекты будут тем существеннее, чем меньше размер системы. Понятие малого размера зависит от конкретных явлений и типа изучаемой системы. Жидкие кристаллы состоят из достаточно больших молекул и, как правило, являются очень мягкими системами (т. е. энергии, ответственные за жидкокристаллический порядок, обычно сравнительно малы). Поэтому размер пленок порядка, например, 5000 Å может считаться малым для жидких кристаллов. Для таких толщин пленок заметны все размерные эффекты, связанные с поверхностными вкладами в свободную энергию, тогда как, например, для гелия или простых металлов такие пленки практически неотличимы от массивных объемных образцов. Все физические явления в пленках очень важны и интересны, во-первых, из-за приложений, причем не только в микроэлектронике, но также и в физической химии и т. д., а во-вторых, для изучения фундаментальных аспектов физики двумерного мира. И здесь жидкие кристаллы

особенно перспективны, так как существуют не очень сложные<sup>18</sup> методы получения свободно подвешенных пленок с толщиной от одного до нескольких молекулярных слоев. Такие пленки представляют собой фактически новый объект физики, так как являются истинно двумерными системами, обладая в ряде случаев некоторыми степенями свободы в трехмерном пространстве<sup>19</sup>.

До настоящего времени в литературе не имеется обзорных работ, посвященных физике поверхностных явлений в жидких кристаллах. Вышедшие обзоры<sup>11, 12, 17</sup> касаются в основном технологии получения ориентированных слоев нематиков и некоторых вопросов физикохимии поверхности. В связи с этим нами предпринята попытка обобщить с единой точки зрения большое количество экспериментальных и теоретических результатов, касающихся поверхности раздела жидкого кристалла с другими фазами.

Мы начнем изложение с обсуждения общего вопроса об учете вклада поверхностной энергии в полную свободную энергию жидкого кристалла и рассмотрим влияние поверхностных сил на термодинамику и структуру приповерхностного слоя. Затем мы обсудим роль поверхности в формировании макроскопических дефектов структуры, после чего перейдем к обсуждению важного вопроса о влиянии дальнедействующих ван-дер-ваальсовых сил на ориентацию директора в объеме образца. В заключении обзора мы перечислим некоторые нерешенные проблемы, стоящие сегодня на повестке дня при исследовании эффектов взаимодействия жидких кристаллов с ограничивающими поверхностями.

## 2. ПОВЕРХНОСТНЫЕ СИЛЫ И ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ

### 2.1. Общие понятия и основные параметры

Благодаря наличию ориентационного упорядочения молекул все жидкокристаллические фазы удобно описывать с помощью единичного вектора  $\mathbf{n}$  — директора. В нематических и смектических жидких кристаллах директор характеризует среднее направление молекулярных осей в макроскопическом, но малом по сравнению с размерами образца объеме. Положение директора можно задать двумя полярными углами  $\theta$  и  $\varphi$  (см. рис. 1). В холестериках директор определяется для макроскопической области, малой по сравнению с шагом спирали. Пусть граница НЖК (для определенности считаем, что нематик контактирует с твердой подложкой) лежит в плоскости  $x$ ,  $y$  и угол между директором и нормалью к поверхности

$$\theta_0 = \theta|_{z=0}.$$

Тогда можно различать три типа поверхностной ориентации НЖК: гомеотропную ( $\theta_0 = 0$ ), планарную ( $\theta_0 = \pi/2$ ) и наклонную, или коническую ( $0 < \theta_0 < \pi/2$ ). Планарная ориентация в свою очередь может быть гомогенной, когда все молекулы ориентированы в плоскости подложки в одном направлении, и гетерогенной, когда существует несколько направлений ориентации директора в плоскости. То же самое относится и к проекции директора при наклонной ориентации.

Тот или иной вид ориентации директора жидкого кристалла на поверхности, или, как говорят, направление легкого ориентирования директора, обычно задается с помощью соответствующей обработки ограничивающих твердых поверхностей. На свободной же поверхности жидкого кристалла направление легкого ориентирования возникает спонтанно в зависимости от свойств границы раздела. Вдоль направления легкого ориентирования свободная поверхностная энергия  $F_0(\theta, \varphi)$ , зависящая, вообще говоря, от углов  $\theta$  и  $\varphi$ , минимальна. Наличие анизотропии свободной поверхностной энергии  $F_0$ , связанной с отклонением директора по  $\theta$  и  $\varphi$  от направления легкого ориентирования, характерно именно для жидкокристаллического состояния. В изотропной жидкости имеется лишь изотропная компонента  $F_{01}$ .

Вопрос о конкретной форме анизотропной составляющей функции  $F_0(\theta, \varphi)$  является одним из ключевых в физике поверхности жидкого кристалла. Самая простая форма предложена Рапини<sup>20</sup> (рис. 2, кривая 1):

$$F_0 = F_{0i} + F_{0a} = F_{0i} + \frac{1}{2} W \sin^2 \alpha, \quad (1)$$

где  $\alpha = \theta$  или  $\varphi$ , а величина  $W$  носит название энергии сцепления.

По порядку величины экспериментальные значения  $W$  лежат в диапазоне от  $10^{-5}$  эрг/см<sup>2</sup> до 1 эрг/см<sup>2</sup>. Такие малые значения энергии сцепления для жидких кристаллов остаются до сих пор совершенно загадочными. Действительно, для жидкого кристалла, как и любой конденсированной среды, имеется естественная оценка поверхностной энергии

$$F_{0i} \sim \rho c^2 a, \quad (2)$$

где  $\rho$  — плотность,  $c$  — скорость звука,  $a$  — молекулярный размер. Фактически  $\rho c^2 a$  — это единственная величина размерности эрг/см<sup>2</sup>. Полагая  $\rho \sim 1$  г/см<sup>3</sup>,  $c \sim 10^5$  см/с, а  $a \sim 10^{-8} - 10^{-7}$  см, получим  $F_{0i} \sim 10^2$  эрг/см<sup>2</sup>. Именно такова экспериментально определяемая изотропная часть поверхностного натяжения в жидких кристаллах (и, кстати, в любых других органических жидкостях). Энергия сцепления  $W$  является анизотропной частью поверхностного натяжения. Практически все объемные свойства жидкого

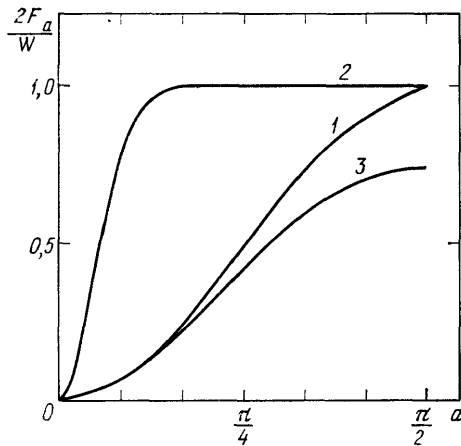


Рис. 2. Примеры формы кривой поверхностного потенциала:

1 — потенциал Рапини<sup>20</sup>, 2 — потенциал в виде эллиптического синуса ( $k = 1 - 10^{-7}$ )<sup>22</sup>, 3 — потенциал в виде  $W_1 \sin^2 \theta + W_2 \sin^4 \theta$ ,  $W_2 \approx -W_1/4$  ( $W_1 = W/2$ )<sup>23</sup>.

кристалла имеют анизотропные части порядка 0,1 (или даже более) от изотропных. Однако анизотропия поверхностной энергии  $W$  на несколько порядков меньше изотропного поверхностного натяжения. Скорее всего этот факт означает наличие особого поверхностного слоя (вероятно, с большим количеством дефектов). Для решения этой проблемы очень желательны дальнейшие эксперименты.

Для рассмотрения любых конкретных эффектов в ограниченных образцах жидких кристаллов необходимо решить задачу с граничными условиями, учитывающими вклад поверхностной энергии. Решение такой задачи проводится стандартными методами вариационного исчисления и не представляет особых затруднений. Наиболее прост такой анализ в случае, когда поверхностная энергия зависит только от ориентации директора на границе (от углов  $\theta$  и  $\varphi$ ).

Рассмотрим слой нематика толщиной  $d$ , расположенный между двумя плоскими поверхностями  $z = -d/2$  и  $z = +d/2$ . Предположим для простоты (обобщение на трехмерный случай тривиально), что директор может меняться только в  $x, y$ -плоскости, где ось  $x$  параллельна ограничивающим жидкий кристалл плоскостям. Упорядочение вдоль оси  $x$  мы будем считать однородным, и поэтому директор  $\mathbf{n}$  (или угол  $\theta$  между директором и осью  $z$ ) зависит только от  $z$ . Полная свободная энергия системы на единицу площади может быть записана в следующем виде:

$$F(\theta) = \int_{-d/2}^{+d/2} f(\theta, \theta_{1z}) dz + F_{01} + F_{02}, \quad (3)$$

где  $f$  — объемная плотность свободной энергии,  $F_{01}$ ,  $F_{02}$  — поверхностные энергии на обеих границах,  $\theta_{1z} = \partial\theta/\partial z$ .

Равновесная ориентация директора определяется минимизацией функционала (3), т. е. решением уравнения Эйлера — Лагранжа

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} - \frac{d}{dz} \left( \frac{\partial f}{\partial \theta_{1z}} \right) = 0 \quad (4)$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned} - \left( \frac{\partial f}{\partial \theta_{1z}} \right)_1 + \frac{\partial F_{01}}{\partial \theta_1} &= 0, \\ \left( \frac{\partial f}{\partial \theta_{1z}} \right)_2 + \frac{\partial F_{02}}{\partial \theta_2} &= 0; \end{aligned} \quad (5)$$

здесь индексы 1 и 2 относятся к углам ориентации и поверхностным энергиям на обеих границах. Отметим, что первый член в уравнениях (5) соответствует вкладу в поверхностную энергию, связанную с объемом. Обратим внимание, что в (4) и (5) мы не использовали конкретный вид (1) поверхностной энергии. Существенно только, что она зависит лишь от угла  $\theta$  (и не зависит от производной угла).

Разумеется, при решении этой системы уравнений необходимо знать явную угловую зависимость функций  $F_{01}$ ,  $F_{02}$ . Простейший вид (1), предложенный Рапини, может быть использован только для достаточно грубых оценок. Современные данные<sup>21–27</sup> указывают, что  $F_0$  является функцией с довольно резким минимумом вблизи направления легкого ориентирования и относительно широким «плато» для остальных ориентации. Такую функцию можно аппроксимировать<sup>22</sup>, например, эллиптическим синусом (рис. 2, 2):

$$F_0 = F_{0i} + \frac{1}{2} W \operatorname{sn}^2(\alpha, k), \quad (6)$$

где  $0 \leq k \leq 1$  — модуль эллиптической функции (фактически добавочный подгоночный параметр).

В некоторых случаях<sup>23, 24, 26</sup> используется разложение  $F_0$  в ряд по полиномам Лежандра четных степеней с аргументом  $\cos \alpha$  (или  $\sin \alpha$ ) (рис. 2, кривая 3):

$$F_0 = F_{0i} + \sum_j W_j \cos^{2j} \alpha, \quad (7)$$

где  $W_j$  — коэффициенты разложения. Член  $W_1$ , например, соответствует потенциалу Рапини.

В любом случае с той или иной формой  $F_0(\alpha)$  задача об ориентации в слое конечной толщины корректно поставлена на макроскопическом уровне и сводится к решению уравнения (4) с граничными условиями (5).

Ситуация в корне меняется, если существенна зависимость поверхностной энергии и от производной угла:  $F_0 = F_0(\theta, \theta_{1z})$ . Такая зависимость описывается так называемыми модулями упругости второго порядка<sup>27, 28</sup>, введенными Заупе и Нерингом. Анализ ориентации в этом случае проводится аналогично предыдущему (см., например,<sup>29, 30</sup>), однако приводит к ряду трудностей принципиального физического характера. Например, граничные условия становятся нелокальными в том смысле, что условие для поверхности с координатой  $z = -d/2$  содержит вклад от поверхности  $z = +d/2$  (при  $d \rightarrow \infty$  или при бесконечном сцеплении на одной поверхности эта нелокальность, разумеется, исчезает).

Кроме того, при учете зависимости поверхностной энергии от производных ориентации имеет место резкое искажение конфигурации директора в приповерхностном слое, толщина которого зависит от радиуса сил взаимодействия. Поэтому корректное введение таких членов возможно только в рамках микроскопической теории.

Вопрос о роли коэффициентов упругости второго порядка в настоящее время не решен ни теоретически, ни экспериментально, так как не существует надежных методов их измерения, и строго не решена микроскопическая задача об их выводе.

## 2.2. Экспериментальные результаты по определению энергии сцепления

Существуют десятки работ, в которых тем или иным способом измерялась величина энергии сцепления  $W$ . Классическим методом можно считать расчет величины  $W$  из зависимости порогового поля перехода Фредерикса от толщины жидкокристаллического слоя<sup>10</sup>. Речь идет о пороговом эффекте

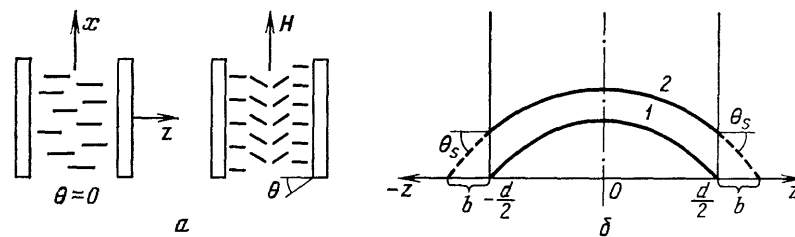


Рис. 3. Геометрия изучения перехода Фредерикса (а) и зависимость угла отклонения директора от координаты при  $H > H_c$  (б).

Кривые 1 и 2 соответствуют бесконечной ( $W = \infty$ ,  $b = 0$ ) и конечной энергиям сцепления

переориентации жидкого кристалла под действием магнитного или электрического поля, приложенного перпендикулярно исходному направлению директора (рис. 3, а). В случае бесконечно большой энергии сцепления угол  $\theta_0$  на границе жидкого кристалла со стенкой не меняется при превышении критической величины  $H_c$  магнитного поля, хотя деформация в объеме образца уже началась (рис. 3, б, кривая 1). При конечной энергии сцепления деформация директора в объеме благодаря упругим силам заставит отклониться директор и вблизи стенок (для  $z = \pm d/2$ ). Кривую  $\theta(z)$  тогда можно продолжить за стенку, а экстраполяционная длина  $b = K/W$  будет служить мерой энергии сцепления. Величина  $b$  может быть найдена как из критической (пороговой) напряженности магнитного поля<sup>12</sup>

$$H_c = \frac{\pi}{d + 2b} \left( \frac{K}{\chi_a} \right)^{1/2}, \quad (8)$$

где  $\chi_a$  — магнитная анизотропия НЖК,  $K$  — модуль упругости Франка, так и в надпороговых условиях из расчета профиля  $\theta(z)$  по измерениям фазовой задержки прошедшего сквозь образцы монохроматического света.

В различных экспериментах варьировались геометрия опыта (планарная, гомеотропная ориентация различными факторами), вид поля (электрическое, магнитное<sup>31,32</sup>), техника оптических измерений (фазовая задержка<sup>33</sup>, полное внутреннее отражение, возбуждение поверхностных плазмонов<sup>34–37</sup> и т. д.). Кроме перехода Фредерикса исследовался также флексоэлектрический эффект<sup>38,39</sup>.

Не останавливаясь подробно на этих многочисленных работах, скажем лишь, что, как правило, значения  $W$  для гомеотропно ориентированных образцов лежат в диапазоне  $10^{-5} - 10^{-2}$  эрг/см<sup>2</sup>, хотя наиболее правдоподобными представляются величины  $10^{-3} - 10^{-2}$  эрг/см<sup>2</sup>. Для планарно ориентированных НЖК энергии сцепления значительно больше и составляют  $10^{-2} - 1$  эрг/см<sup>2</sup> и даже выше. Нужно сказать, что разброс в экспериментальных значениях  $W$ , получаемых для физически одинаковых поверхностей различными методами, довольно велик. Особенно это относится к изме-

рениям  $W$  из порога перехода Фредерикса в электрическом поле. Так, измерения на тонких слоях НЖК в геометрии, когда поле приложено поперек слоя, дают заметно завышенные значения  $W$ . Возможно, что эффекты поверхностной поляризации (особенно ионной; см. раздел 2.3) играют серьезную роль в этих экспериментах, каким-то образом стабилизируя исходную ориентацию.

В качестве примера на рис. 4 приведена температурная зависимость величины  $W$  для гомеотропно ориентированного слоя классического НЖК МБА, измеренная путем очень тщательного сравнения порогового магнитного поля для эффекта Фредерикса в толстых и тонких ячейках<sup>40</sup>. Эта кривая интересна в двух аспектах. Во-первых, это единственный случай надежного измерения температурной зависимости  $W(T)$ , и здесь хорошо видно, как стремится к нулю анизотропная часть поверхностной энергии, по мере приближения к температуре перехода НЖК в изотропную жидкость. Во-вторых, показателен масштаб значений  $W(10^{-2} - 10^{-1} \text{ эрг/см}^2)$ , на 1–2 порядка превышающих типичные значения, полученные с использованием более толстых ячеек, что указывает на возможную роль каких-то специфических поверхностных эффектов.

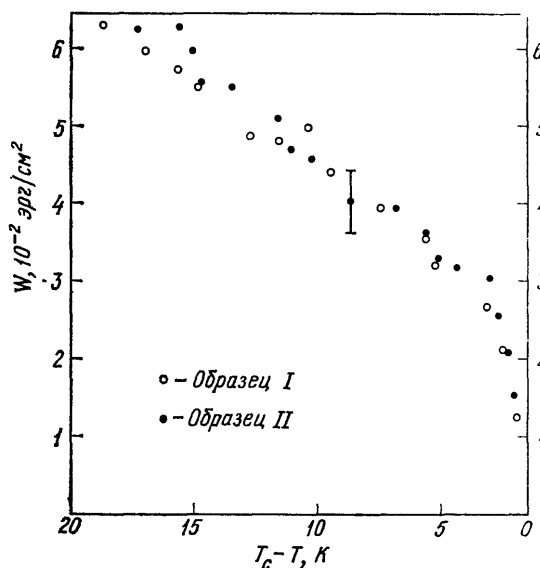


Рис. 4. Зависимость энергии сцепления гомеотропного слоя НЖК от температуры<sup>40</sup>.  $T_c$  — температура фазового перехода N — I

В самое последнее время появились работы, где сделана попытка определить зависимость энергии  $W(\theta)$  в широком диапазоне углов отклонения директора от направления легкого ориентирования. Для этого оптические свойства образцов НЖК изучались в условиях сильной деформации директора в объеме образца. Это достигалось либо выбором различных граничных условий на двух разных поверхностях<sup>23</sup>, либо при наложении на образец сильного магнитного<sup>26</sup> или электрического<sup>25</sup> поля, заметно превышающего порог перехода Фредерикса. В последнем случае можно достичь второго критического поля, когда директор во всем образце, включая приповерхностный слой, ориентирован вдоль поля. Пример экспериментально полученной зависимости  $W(\theta)$  приведен на рис. 5. Теоретически эту кривую можно описать полиномом вида  $F_n = W_1 \sin^2 \theta + W_2 \sin^4 \theta$ , где значение  $W_2 \approx -W_1/4$ . Похожая зависимость  $W(\theta)$  (с отрицательной добавкой за счет более высокой, чем  $\sin^2 \theta$ , степени  $\sin^4 \theta$ ) получена в работах<sup>23,26</sup>. В целом эксперимент показывает, что функция  $W(\theta)$  может быть описана разложе-

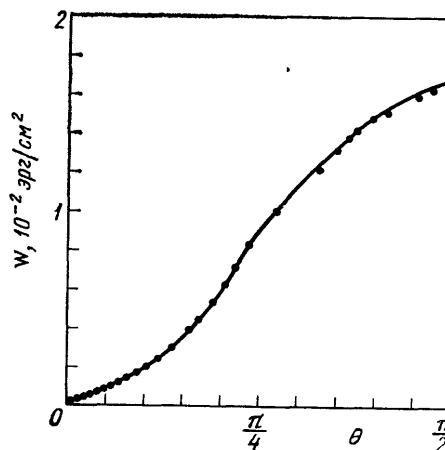


Рис. 5. Экспериментальная зависимость энергии сцепления  $w$  от угла наклона директора  $\theta$  вблизи поверхности<sup>25</sup>

лием по четным степеням  $\sin \theta$ . Впрочем, такие же возможности сопоставления с экспериментом дают и кривые в форме эллиптических синусов при различных значениях  $k$  (см. рис. 2)<sup>22</sup>.

### 2.3. Поверхностная поляризация

Структура тонкого слоя жидкого кристалла, прилегающего к твердой ограничивающей поверхности, может заметно отличаться от структуры вещества в объеме. В частности, вблизи поверхности может возникать полярный

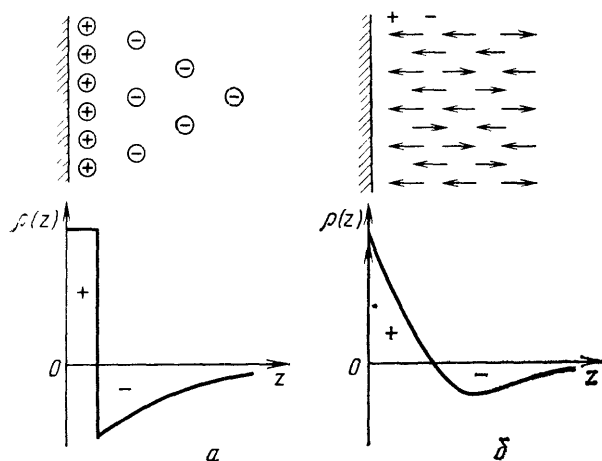


Рис. 6. Ионный (а) и дипольный (б) механизмы возникновения поверхностной поляризации

слой, несущий нескомпенсированный суммарный момент единицы объема  $P$  с размерностью СГС-заряд/см<sup>2</sup>. Наличие поляризованного слоя дает вклад  $PE$  в свободную энергию жидкого кристалла, находящегося в поле  $E$ .

Можно указать две принципиально различные причины возникновения поляризованного слоя. Одна из них обусловлена ионной, а другая — дипольной поляризацией. Механизм ионной поляризации хорошо известен в теории электролитов. На твердой поверхности может адсорбироваться монослой ионов одного знака, например

положительных (рис. 6, а). Это так называемый слой Гельмгольца. Со стороны объема к этому плотному слою прилегает диффузный слой отрицательных ионов (слой Дебая), так что в среднем по образцу среда нейтральна. Неоднородное распределение плотности заряда  $\rho(z)$  вдоль нормали к поверхности означает наличие поверхностно-поляризованного слоя,

$$P(z) = \frac{1}{2} \int_{-d/2}^{+d/2} z \rho(z) dz.$$

Рассматриваемый механизм неспецифичен для жидких кристаллов. Он имеет место и в изотропной жидкости. Однако в жидком кристалле электрическое поле приповерхностного слоя в принципе может вызывать деформацию распределения директора<sup>41</sup>, что в свою очередь отражается на распределении  $\rho$  (z), так как жидкий кристалл электрически анизотропен.

Экспериментально наличие ионного поляризованного слоя в нематиках установлено по наблюдению электрокинетического эффекта, т. е. по возникновению разности потенциалов при течении жидкого кристалла вдоль твердой поверхности<sup>42,43</sup>. Эффект обусловлен сносом диффузного слоя относительно плотного. В случае гомеотропно ориентированного НЖК величина и знак сигнала чрезвычайно чувствительны к малым ( $\sim 10^{-9}$ ) относительным количествам примеси в жидком кристалле.

Другой механизм поверхностной поляризации обусловлен полярным характером взаимодействия молекулярных диполей жидкого кристалла с твердой поверхностью (рис. 6, б). Считается, что молекулы, обладающие, скажем, продольным дипольным моментом  $\mu$ , при гомеотропной ориентации жидкого кристалла образуют поверхностный монослой с макроскопической поляризацией  $P = \mu n$ , где  $n$  — поверхностная концентрация диполей. Эта



модель предложена впервые в<sup>44</sup>. Полярный слой может распространяться в глубь жидкого кристалла на расстояние, определяемое диффузией молекул жидкого кристалла,  $l = (2D_{||}\tau_{\perp})^{1/2}$ , где  $D_{||}$  — коэффициент диффузии в направлении директора,  $\tau_{\perp}$  — время релаксации молекул для их вращения вокруг коротких осей<sup>45</sup>. Эта глубина составляет несколько молекулярных длин, а величина  $P$  имеет порядок  $\sim 10^{-3}$  СГС-заряд/см<sup>2</sup>.

Наличие дипольно-поляризованного слоя проявляется, например, в опытах по электроотражению света от границы полупроводника с жидким кристаллом<sup>46</sup>, а также по генерации второй гармоники в приповерхностном слое жидких кристаллов<sup>47</sup>. Следует, однако, отметить, что разделить вклады ионной и дипольной компонент в поверхностную поляризацию довольно трудно.

Полярный слой может возникать и на свободной поверхности жидкого кристалла. Благодаря флексоэффекту<sup>10</sup> электрическая поляризация в приповерхностной области должна вызвать деформацию поперечного изгиба в распределении директора. В нематической фазе это не приводит к каким-либо особенностям. Напротив, в случае слоистой структуры смектика С такая деформация приводит к возникновению дефектов — линий дисклинаций, перпендикулярных границе капли жидкого кристалла. Такие дисклинации наблюдаются на опыте<sup>48</sup>. Поверхностная поляризация должна также заметно сказываться на протекании флексоэлектрического эффекта в нематиках<sup>49</sup>.

Для сегнетоэлектрических жидких кристаллов, обладающих объемной спонтанной поляризацией  $P_s$ , возможен механизм полярного взаимодействия  $P_s$  со стенкой. Это приводит к ориентации вектора  $P_s$  перпендикулярно стенке. Так как на верхней и нижней границах слоя направления  $P_s$  противоположны, директор смектической С-фазы, будучи связан с  $P_s$ <sup>6</sup>, вблизи этих двух поверхностей ориентируется по-разному, и в объеме слоя возникает деформированная структура. Поведение такой структуры во внешнем поле представляет интерес с практической точки зрения<sup>51</sup>.

## 2.4. Методы ориентации

Мы не будем подробно описывать многочисленные способы получения однородной ориентации жидких кристаллов (см., например,<sup>17</sup>), а вместо того на конкретных примерах рассмотрим главные принципы, лежащие в их основе.

Все методы ориентации можно грубо разделить на две большие группы: методы механической обработки подложек и методы нанесения на подложки поверхностно активных веществ (ПАВ). Существуют также и комбинированные методики<sup>17</sup>.

Наиболее распространенным способом получения однородной планарной ориентации директора НЖК является механическое натирание стеклянных подложек в одном направлении<sup>52–56</sup>. При этом поверхностный слой стекла деформируется<sup>55</sup> и образуется очень маленький по глубине (десятки ангстрем) периодический рельеф, который в первом приближении можно считать синусоидальным<sup>9,52</sup>, и направление легкого ориентирования молекул НЖК в плоскости подложки совпадает с направлением натирания. При укладке молекул нематика вдоль указанного направления искажений поля директора не образуется (рис. 7, а). Если директор ориентирован перпендикулярно направлению легкого ориентирования ( $\alpha = \pi/2$ ), то наблюдаются приповерхностные искажения (рис. 7, б) с глубиной проникновения в объем НЖК порядка периода синусоидального рельефа подложки  $T \sim 10^{-4}$  см<sup>3</sup>.

Поверхностный рельеф различной геометрической формы может быть задан фотолитографическим методом<sup>57–59</sup>. При контакте НЖК с прямоугольным поверхностным рельефом или рельефом в форме трапеции получается планарная ориентация — молекулы располагаются вдоль борозд.

При этом энергия сцепления возрастает с уменьшением периода и увеличением глубины рельефа<sup>57</sup>. При контакте нематиков с подложками, имеющими пилообразный рельеф, для угла  $\beta$  между зубцами, меньшего некоторого критического  $\beta_c$ , в объеме НЖК образуется гомеотропная ориентация, а для  $\beta > \beta_c$  — планарная<sup>58</sup>.

К механическим методам ориентации можно отнести и косое напыление на подложки тонких пленок различных окислов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  и др.)<sup>60</sup>. При этом на подложке образуются косые ступеньки напыленного вещества, задающие планарную или коническую ориентацию директора<sup>17</sup>.

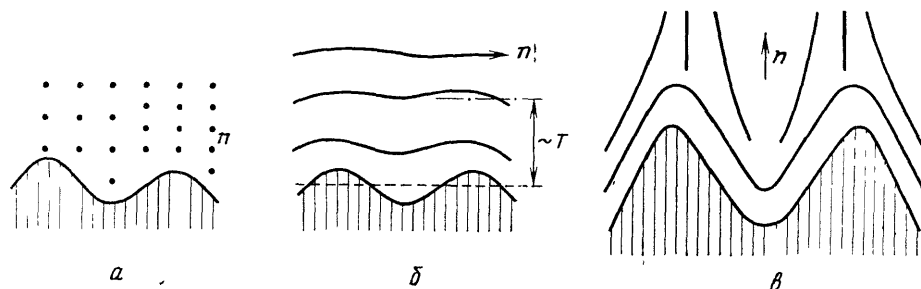


Рис. 7. Приповерхностные слои НЖК вблизи рельефа натертой стеклянной подложки<sup>17</sup>. а, б — Планарная ориентация. в — Гомеотропная ориентация

Гомеотропная ориентация чаще всего достигается нанесением на подложки различных ПАВ, которые могут ориентировать НЖК, либо вступая в химические связи с его молекулами, либо благодаря стерическим эффектам межмолекулярного взаимодействия<sup>17</sup>. Типичным ПАВ является лецитин, который ориентирует молекулы нематиков своими длинными углеводородными хвостами<sup>61–64</sup>. Качество гомеотропной ориентации при этом зависит от плотности упаковки и длины молекул лецитина<sup>62,63</sup>. При малых плотностях, когда расстояние между центрами тяжести хвостов молекул лецитина ( $r$ ) много больше размеров молекул НЖК ( $a$ ), возможно свободное проникновение молекул нематика между хвостами — при этом образуется гомеотропная ориентация; для  $a \sim r$  проникновение затруднено и получается слабоупорядоченный поверхностный слой НЖК.

Ориентация НЖК, контактирующего с подложками, обработанными лецитином, существенно зависит также и от температуры. Так, при некоторой критической температуре  $T^*$  происходит ориентационный переход второго рода из гомеотропной ориентации ( $T > T^*$ ) в наклонную ( $T < T^*$ ); при этом  $T^*$  сильно зависит от плотности упаковки хвостов молекул слоя лецитина. Данный ориентационный переход, по-видимому, связан с фазовыми переходами внутри самого слоя лецитина<sup>64,65</sup>.

С помощью подложек с косонапыленными на них неорганическими веществами и добавкой в нематик лецитина можно получить слои НЖК с деформацией изгиба, в которых угол  $\theta$  изменяется от  $\theta_{01} \sim 0$  вблизи первой подложки до  $\theta_{02} = -\theta_{01}$  вблизи второй<sup>66,67</sup>.

Хорошие возможности для получения однородно ориентированных образцов НЖК дают лэнгмюровские пленки, которые представляют собой молекулярные мультислои, снятые с поверхности воды на твердую подложку<sup>68–70</sup>. Для их получения используются так называемые амфифильные вещества, молекулы которых имеют полярную головку и длинный углеводородный хвост. В зависимости от расположения молекул в индивидуальных монослоях различаются три типа лэнгмюровских пленок: полярные X и Z (с поляризацией  $P \sim 10^2$  СГСЕ/см<sup>2</sup><sup>71</sup>) и неполярные Y, у которых дипольные моменты монослоев ориентированы навстречу друг другу и поэтому компенсируются<sup>71</sup>. Полярные лэнгмюровские пленки, как правило, дают устойчивую гомеотропную ориентацию НЖК с положительной диэлектрической

анизотропией ( $\epsilon_a > 0$ ) и, наоборот, неустойчивую — для нематиков с  $\epsilon_a < 0$ , что объясняется влиянием на НЖК приповерхностного электрического поля лэнгмюровской пленки. Неполарные Y-пленки, аналогично лецитину, ориентируют нематики гомеотропно<sup>72</sup>.

Особый вид планарной ориентации НЖК получается на сколах твердых кристаллов определенной симметрии, на которых имеется несколько направлений легкого ориентирования, связанных с элементами симметрии скола<sup>73–76</sup>; при этом наибольший интерес представляет поведение НЖК на сколах кристаллов, обладающих электрической поляризацией<sup>77–79</sup>. Так, на поверхности триглицинсульфата, где имеются 180°-градусные домены с противоположным направлением поляризации, ориентация нематика зависит от знака его диэлектрической анизотропии  $\epsilon_a$  и различна для положительных и отрицательных доменов. Например, для НЖК с  $\epsilon_a < 0$  положительные домены ориентируют директор гомеотропно, а отрицательные — планарно, и, таким образом, визуализируется доменная картина скола. Это явление, возможно, связано с различным характером адсорбции монослоев воды на доменах различного знака<sup>77</sup>. Разумеется, на монодоменных кристаллических подложках можно получать заданную однородную ориентацию директора.

Ориентация смектических А жидких кристаллов имеет свои особенности. Натертая поверхность, как и любой другой рельеф, вызывает волнообразную деформацию слоев смектика А, молекулы которого каким-то способом поставлены перпендикулярно подложке. Эта деформация передается от слоя к слою в глубь объема, затухая на расстоянии<sup>9</sup>

$$l = \frac{1}{q^2} \lambda^*, \quad (8)$$

где  $q$  — модуль волнового вектора синусоидального рельефа подложки,  $\lambda^* = (K_{11}/B)^{1/2}$  — характеристическая длина для смектика А ( $K_{11}$  — константа упругости поперечного изгиба,  $B$  — модуль сжатия слоев). Величина  $\lambda^*$  имеет порядок толщины одного смектического слоя ( $2 \cdot 10^{-9}$  см),  $q \sim 10^3$  см<sup>-1</sup>, поэтому  $l \sim 10$  см, т. е. искажения будут простираться в объеме на очень большое расстояние. Указанное обстоятельство объясняет трудность получения гомеотропно ориентированных смектических образцов даже на относительно бездефектных подложках.

Вообще, молекулярные механизмы ориентации смектических (неполярных) мезофаз мало отличаются от таковых для нематиков. Разница состоит в том, что из-за специфичных упругих свойств слоистых структур директор в объеме слоя не может легко менять свое направление и «подстраиваться» к ориентации поверхностных слоев. Поэтому для получения однородных образцов смектиков А, В, С и других приходится комбинировать методы обработки поверхности с методами получения однородной молекулярной ориентации в объеме, причем необходимо согласовывать направления ориентации директора в объеме образца и вблизи поверхности. Для объемной ориентации обычно применяют магнитное или электрическое поле, градиент температуры или градиент скорости течения жидкого кристалла.

### 3. ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ И ТЕРМОДИНАМИКА ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА

#### 3.1. Т е о р и я

Наличие свободной поверхности или границы раздела оказывает существенное влияние на фазовую диаграмму и термодинамические свойства любой системы. Это влияние может быть особенно сильным в случае, когда объемный фазовый переход является фазовым переходом I рода, т. е. параметр порядка и связанные с ним физические величины имеют скачок в точке перехода. Однеко и в этом случае (см, ниже) при определенных условиях для поверхностных величин существует критическая точка, в окрестности кото-

рой они меняются непрерывно и соответствующие восприимчивости расходятся. Такая поверхностно упорядоченная фаза (с переходом II рода) может сосуществовать с объемной неупорядоченной фазой, что вводит новый масштаб длины, описывающий изменение параметра порядка в упорядоченном поверхностном слое, новые критические индексы и т. д. Фазовый переход в ограниченных системах оказывается значительно богаче, чем в случае бесконечных во всех направлениях образцов. Жидкие кристаллы не являются исключением в этом отношении и, кроме того, имеют еще и то преимущество, что все это богатство фазовых превращений относительно легко исследовать непосредственно оптическими методами.

Как хорошо известно<sup>9</sup>, ориентационное упорядочение жидких кристаллов задается параметром порядка — симметричным тензором второго ранга с равным нулю следом. В одноосных нематиках этот тензор задается единичным вектором — директором  $\mathbf{n}$  и модулем параметра порядка  $Q$ :

$$Q_{ij} = Q \left( n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right), \quad (10)$$

где  $\delta_{ij}$  — тензор Кронекера. Анизотропное взаимодействие молекул нематика с ограничивающей его твердой стенкой (например, ван-дер-ваальсово) обязательно приводит к некоторому поверхностному упорядочению. Этот порядок затем передается в объем жидкого кристалла за счет упругих сил.

Рассмотрим, следуя<sup>80</sup>, пленку нематического жидкого кристалла, имеющую границу раздела с твердым телом при  $z = 0$  и свободную поверхность (границу раздела с воздухом) при  $z = 2d$ . (В отличие от геометрии предыдущего раздела, мы сместили начало отсчета вдоль оси  $z$ .) Свойства пленки предполагаются однородными в ее плоскости. Потенциал подложки выберем в соответствии с известной теорией Майера — Заупе<sup>81</sup> в следующем виде:

$$v(\theta, z) = -G\delta(z) P_2(\cos \theta); \quad (11)$$

здесь  $\theta$  — угол между длинной осью молекулы и направлением преимущественной ориентации на поверхности,  $P_2$  — полином Лежандра второго порядка. Если усреднить этот потенциал по многим молекулам (именно усредненный потенциал фигурирует в теории Ландау — де Жена), то получим

$$V = \langle v(\theta, z) \rangle = -G\delta(z) \langle P_2 \rangle = -G\delta(z) Q. \quad (12)$$

Плотность свободной энергии Ландау — де Жена

$$f = f_0(Q) + L \left( \frac{dQ}{dz} \right)^2 - G\delta(z) Q, \quad (13)$$

где  $f_0(Q) = a(T - T^*)Q^2 + bQ^3 + cQ^4$  — однородная часть свободной энергии,  $a, b, c, T^*$  — коэффициенты разложения Ландау,  $L$  — модуль упругости.

Полная свободная энергия на единицу площади

$$F = \int_0^{2d} \left[ f_0(Q) + L \left( \frac{dQ}{dz} \right)^2 \right] dz - GQ_0, \quad (14)$$

где  $Q_0 = Q(z = 0)$ . Минимизация функционала (14) должна осуществляться в два этапа. Сначала минимизируем по функции  $Q(z)$ , а потом — по ее граничному значению  $Q_0$ . На первом этапе имеем уравнение

$$L \left( \frac{dQ}{dz} \right)^2 = f_0(Q) + \text{const}. \quad (15)$$

Константа определяется из граничного условия при  $z = 2d$ . Наиболее просто рассматривается случай полубесконечного образца ( $d \rightarrow \infty$ ). Естественным граничным условием на свободной поверхности тогда является

$$\left. \frac{dQ}{dz} \right|_{z \rightarrow \infty} = 0, \quad (16)$$

так как на свободной поверхности имеется только вклад, происходящий от объемной плотности энергии (13). Отсюда

$$\xi_0^2 \left( \frac{dQ}{dz} \right)^2 = \varphi(Q) - \varphi(Q_b), \quad (17)$$

где  $\xi_0 = (L/aT^*)^{1/2}$ ,  $\varphi(Q) = f_0(Q)/aT^*$ ,  $Q_b$  — объемное значение параметра порядка. Подставляя этот интеграл в выражение (14) для  $F$ , получим

$$\frac{F}{aT^*} = \varphi(Q_b) d + \xi_0 \left\{ 2 \int_{Q_b}^{Q_0} [\varphi(Q) - \varphi(Q_b)]^{1/2} dQ - gQ_0 \right\}, \quad (18)$$

где  $d/\xi_0 \rightarrow \infty$ ,  $g = G/\xi_0 aT^*$  — безразмерный потенциал подложки. Первое слагаемое, пропорциональное  $d$ , имеет смысл объемной энергии, а второе — энергии граничного слоя  $F_{\text{гп}}$ :

$$\frac{F_{\text{гп}}}{\xi_0 aT^*} = 2 \int_{Q_b}^{Q_0} [F(Q) - F(Q_b)]^{1/2} dQ - gQ_0 \quad (19)$$

Равновесное значение  $Q_0$  определяется из условия  $\partial F_{\text{гп}}/\partial Q_0 = 0$ . Это уравнение имеет много решений, но конкретное значение  $Q_0$  то, которое дает наименьшее  $F_{\text{гп}}$ . Если  $Q_0$  найдено, то распределение параметра порядка  $Q(z)$  может быть вычислено из (17):

$$\frac{z}{\xi_0} = \int_{Q(z)}^{Q_0} \frac{dQ}{[\varphi(Q) - \varphi(Q_b)]^{1/2}} \quad (20)$$

Это уравнение решается численно<sup>80</sup>. Если использовать следующие значения параметров для типичного нематика (5ЦБ):  $a = 0,065 \cdot 10^7$  эрг/см<sup>3</sup>К,  $b = -0,53 \cdot 10^7$  эрг/см<sup>3</sup>,  $c = 0,98 \cdot 10^7$  эрг/см<sup>3</sup>,  $T^* = 307,14$  К,  $L = 4,5 \times 10^{-7}$  эрг/см, то имеем следующие результаты (рис. 8): зависимость  $Q_0$  от  $T - T_c$ , где  $T_c$  — температура объемного фазового перехода. При  $g < g_0 = 0,0056 Q_0$  имеет скачок при  $T = T_c$ . При  $g_0 < g < g_c = 0,012$  скачок в  $Q_0$  (т. е. поверхностный фазовый переход) имеет место при температуре, большей  $T_c$ . При  $g > g_c$  поверхностный переход исчезает и  $Q_0$  становится непрерывной функцией температуры.

Для конечного образца ситуация оказывается еще более сложной. Мы будем использовать то же самое, как и в полубесконечном случае, граничное условие

$$\left. \frac{dQ}{dz} \right|_{z=2d} = 0.$$

Однако при конечном  $d$  в (18) мы не можем выделить объемный и поверхностный вклады (раздельно определить  $Q_b$  и  $Q_0$ ). Следовательно, мы должны решать совместно систему уравнений

$$\begin{aligned} \varphi(Q_0) - \varphi(Q_b) &= \frac{1}{4} g^2, \\ \varphi'(Q_b) \left\{ 1 - \frac{\xi_0}{d} \int_{Q_b}^{Q_0} \frac{dQ}{[\varphi(Q) - \varphi(Q_b)]^{1/2}} \right\} &= 0 \end{aligned} \quad (21)$$

и выбрать такую пару  $Q_b$  и  $Q_0$ , которая дает наименьшее значение  $F$ . Решение опять может быть найдено только численно. При  $g_c < g < g_0$  температура перехода  $Q_b$  возрастает с уменьшением  $d$ . Переход, который связан со скачком в  $Q_0$  и  $Q_b$ , может быть назван объемным (по аналогии с пределом  $d/\xi_0 \rightarrow \infty$ ). Существует толщина  $d/\xi_0 = 160$  ( $g = 0,008$ ), ниже которой переход в граничном слое вообще исчезает, сводясь к объемному. При дальнейшем уменьшении  $d$  переход первого рода в  $Q_0$  и  $Q_b$  становится непрерывным.

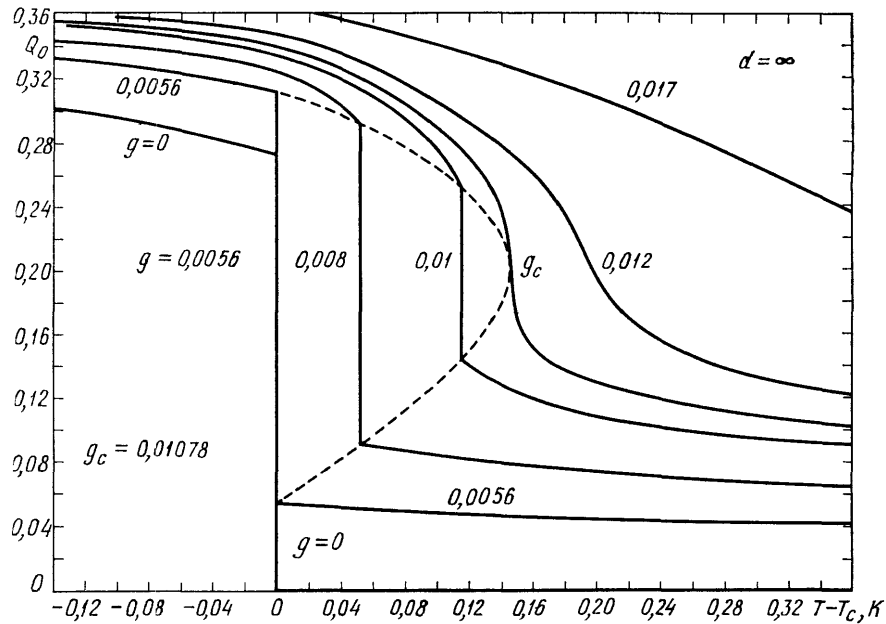


Рис. 8. Расчетные температурные зависимости поверхностного параметра порядка  $Q_0$  для различных величин энергий сцепления полубесконечного слоя НЖК с подложкой

При  $g > g_c$  (в противоположность полубесконечному случаю, где  $Q_0$  не испытывал резкого изменения, когда  $g > g_c$ ) здесь всегда  $Q_0$  испытывает скачок при объемном переходе первого рода. Отметим также, что в конечном образце всегда существует некоторая степень ориентационного порядка при всех температурах. Поэтому высокотемпературную фазу в этом случае правильнее назвать не изотропной, а паранематической.

Физически рассмотренное выше поведение определяется конкуренцией упругих (связывающих границу раздела с объемом) и поверхностных сил. Когда потенциал подложки мал ( $g < g_0$ ), то все определяется объемом и  $Q_0$  меняется синхронно с  $Q_b$ . При  $g > g_0$  (но  $g < g_c$ ) возрастание упругой энергии не может преодолеть поверхностный потенциал при  $T < T_c$ . Однако при некоторой температуре  $T > T_c$  это еще возможно. Наконец, для  $g > g_c$  такая температура уже не существует.

До сих пор мы рассматривали только ситуацию, когда поверхность действовала на жидкий кристалл как некоторое упорядочивающее поле, но не приводила ни к какому новому физическому свойству или новому параметру порядка. Это не обязательно так. Имеются, например, многочисленные данные<sup>82-85</sup>, показывающие, что при гомеотропной ориентации поверхность (в том числе и свободная) навязывает жидкому кристаллу некоторое смектическое упорядочение. Наличие приповерхностного слоя со смектическим порядком должно учитываться при анализе экспериментальных данных по энергии сцепления жидких кристаллов. В рамках теории Ландау смектиче-

ский параметр порядка  $\psi$  убывает с удалением от границы по экспоненциальному закону<sup>86</sup>

$$\psi(z) = \psi_0 \exp\left(-\frac{z}{\xi}\right), \quad (22)$$

где «корреляционная» длина  $\xi$  зависит от близости к точке объемного перехода в смектическую фазу (при  $T \rightarrow T_{NA}$   $\xi \rightarrow \infty$ ),  $\psi_0$  — индуцированный поверхностью смектический параметр порядка. Это упорядочение приводит к добавочному вкладу в упругую энергию, возникающему при отклонении директора от нормали к смектическим слоям (совпадающей с нормалью к поверхности). При малых углах отклонения  $\theta$  этот вклад может быть записан в следующем виде:

$$F_{cm} = \frac{1}{2} \int_0^d |\psi|^2 \theta^2 dz. \quad (23)$$

Эта энергия конкурирует с магнитной, которая в данной геометрии имеет вид

$$F_m = \frac{1}{2} \chi_a H^2 \int_0^d \theta^2 dz. \quad (24)$$

Таким образом, индуцированное поверхностью смектическое упорядочение может приводить к эффективному увеличению энергии сцепления, определенной по эффекту Фредерикса.

В работе<sup>87</sup> обсуждалась возможность того, что поверхность индуцирует некоторый полярный параметр порядка. Полярный параметр порядка дает вклад в поверхностную энергию, который в простейшей аппроксимации имеет следующий вид:

$$F_{op} = -\gamma_p (\mathbf{n}\mathbf{v}), \quad (25)$$

где  $\mathbf{v}$  — нормаль к поверхности,  $\mathbf{n}$  — директор. Отметим, что  $F_{op}$  не удовлетворяет симметрии  $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$ , имеющей место только при квадрупольном (нематическом) параметре порядка. Знак «—» в (25) соответствует естественному предположению, что в равновесии при наличии поверхностного полярного параметра порядка молекулы должны быть ориентированы перпендикулярно границе.

В этих же обозначениях потенциал Рапини (1), соответствующий квадрупольному, т. е. обычному нематическому упорядочению на поверхности, может быть записан как

$$F_0 = W (\mathbf{n}\mathbf{v})^2. \quad (26)$$

Видно, что квадрупольный порядок стремится ориентировать молекулы параллельно поверхности, что приводит к конкуренции с полярным (25). В соответствии с<sup>87</sup> при  $W = \gamma_p$  имеет место структурный поверхностный переход с изменением среднего угла отклонения молекул от нормали к поверхности.

### 3.2. Экспериментальные исследования

Большинство экспериментальных данных, относящихся к влиянию границы на упорядочение и температуры фазовых переходов в жидких кристаллах, можно разделить на три группы.

К первой относятся работы, где изучалось упорядочение изотропной жидкой фазы вблизи твердой стенки<sup>88–93</sup>. Основной результат этой серии работ состоит в том, что твердая стенка навязывает изотропной фазе некоторый ориентационный порядок. Параметр этого порядка  $Q_0$  имеет макси-

мальное значение вблизи поверхности (характерные значения  $Q \sim 0,2 — 0,3$ <sup>89,92</sup> для твердых поверхностей, обработанных натиранием) и уменьшается по мере продвижения в глубину изотропной жидкости. Соответствующие

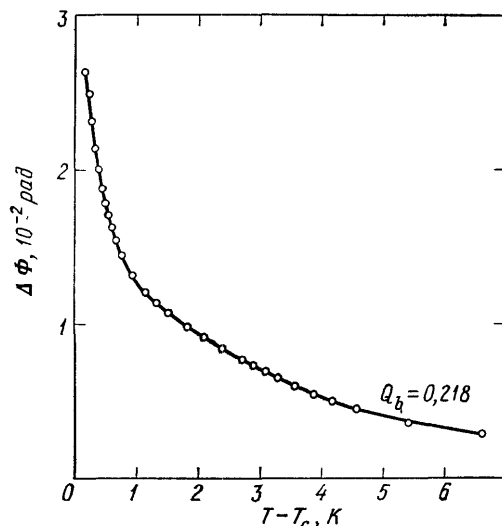


Рис. 9. Температурная зависимость фазовой задержки  $\Delta\Phi$  для ячейки с изотропной фазой<sup>89</sup>

корреляционные длины увеличиваются по мере приближения к температуре перехода в нематическую фазу и по порядку величины составляют  $10 \text{ \AA}$  при  $T - T_c = 1 \text{ K}$ .

Наличие ориентационно упорядоченного нематического слоя может быть обнаружено по измерениям двулучепреломления<sup>88-92</sup>, или дихроизма<sup>93</sup>. В качестве примера на рис. 9 показан температурный ход фазовой задержки для света, пропущенного через ячейку с изотропной фазой 5ЦБ, находящимся между двумя стеклами, натертыми в одном направлении. Обращают на себя внимание малые значения фазовой задержки, для измерения которой необходимо применять специальную экспериментальную технику (компенсация ячейкой Поккельса<sup>88,89</sup>, интерферометрия<sup>90,91</sup>, вращающийся анали-

затор<sup>92</sup> и т. д.). Из этих экспериментов определены значения ориентационного параметра порядка на поверхности и корреляционных длин для нескольких жидких кристаллов при вариации способов обработки поверхности. В целом экспериментальные результаты неплохо описываются теоретическими кривыми, показанными на рис. 8.

Отметим, что твердая стенка наводит ориентационное упорядочение даже и в немезогенных жидкостях, например в ацетоне или бензоле<sup>93</sup>, которые хотя и не имеют нематической фазы, но обладают достаточно выраженной асимметрией молекулярной формы.

Вторая группа экспериментальных работ посвящена изучению эффектов смектогенности в нематической фазе, находящейся в контакте с твердой стенкой. Замечено, что в гомеотропных слоях сильнополярных веществ (таких, как цианобифенилы с продольной компонентой молекулярного дипольного момента порядка 4 дебаев) вблизи твердой стенки образуется смектическая пленка толщиной порядка  $100 \text{ \AA}$ . Об этом свидетельствует прямое измерение сил, действующих между слюдяными подложками, разделенными слоем нематика<sup>82</sup>. Величина силы между пластинками осциллирует с изменением толщины зазора (рис. 10), причем период осцилляции соответствует максимальному размеру молекулы. Этот эффект объясняется в предположении о выталкивании из зазора одного смектического слоя за другим по мере сближения пластинок (вставка на рис. 10)-

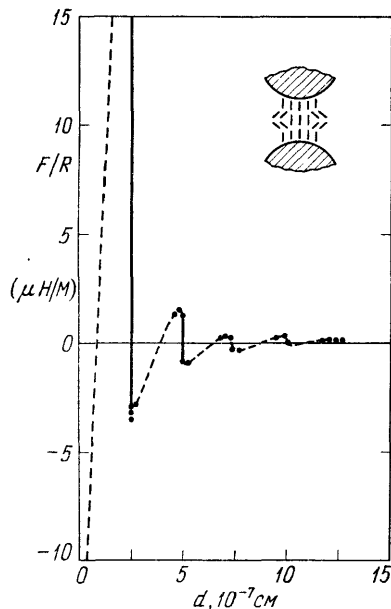


Рис. 10. Осцилляции силы, действующей между слюдяными цилиндрами, разделенными гомеотропным слоем нематика (радиус кривизны цилиндров  $R = 1 \text{ см}$ )<sup>82</sup>

риод осцилляции соответствует максимальному размеру молекулы. Этот эффект объясняется в предположении о выталкивании из зазора одного смектического слоя за другим по мере сближения пластинок (вставка на рис. 10)-



Эффекты смектогенности проявляются и при измерении порогового поля перехода Фредерикса<sup>86</sup>. Как уже говорилось, конечная энергия сцепления между молекулами нематика и твердой стенкой приводит к увеличению эффективной толщины слоя НЖК на величину экстраполяционной длины  $b$ . Появление же смектического приповерхностного слоя толщины  $\xi$ , наоборот, исключает этот слой из игры, поскольку переход Фредерикса в смектиках А не наблюдается из-за специфики их упругих свойств. В результате магнитный порог перехода Фредерикса  $H_c$  повышается. Величину  $\xi$  можно найти из сопоставления  $H_c d$  для тонких и толстых образцов. Результат показан на рис. 11, где сопоставлены экспериментальные значения параметра

$$\frac{(H_c d)_{\text{тонк}}}{(H_c d)_{\text{толст}}} - 1$$

с величиной  $\xi/d_{\text{тонк}}$ , рассчитанной из приближения среднего поля. Видно, что корреляционная длина  $\xi$  критически возрастает при приближении к точке перехода в смектическую А-фазу.

Третья группа работ относится к изучению свободной поверхности жидкого кристалла. Замечено, что нематики с большими продольными молекулярными диполями (цианобифенилы) имеют тенденцию к перпендикулярной ориентации этих диполей по отношению к свободной поверхности, а в веществах со слабополярными и неполярными молекулами (МББА, п-азоксианизол) наблюдается преимущественно параллельная поверхности или наклонная ориентация. Для МББА, например, угол между директором и свободной поверхностью сильно зависит от температуры<sup>94</sup>. По мере приближения к изотропной фазе на поверхности происходит фазовый ориентационный переход с изменением угла  $\theta_0$ . В точке перехода (она отстоит от  $T_c$  всего на 0,9 К) директор приобретает ориентацию, перпендикулярную поверхности. Этот структурный переход можно объяснить, исходя из модели, в которой учитывается конкуренция между неполярными и полярными взаимодействиями молекул у поверхности<sup>87</sup>.

В случае сильнополярных нематиков на свободной поверхности формируется смектический слой, толщина которого определяется близостью к переходу в смектическую А-фазу. Наличие такого слоя установлено прямыми рентгеноструктурными исследованиями<sup>84,85</sup>. Не исключено, что затравкой для образования этого слоя именно на поверхности служат взаимодействия полярного типа. Во всяком случае, молекулам с большим продольным дипольным моментом энергетически выгоднее не просто расположиться перпендикулярно поверхности, но ориентировать свой диполь в сторону среды с большей диэлектрической проницаемостью, т. е. в объем жидкого кристалла. Однако нужно признать, что фактов, указывающих на взаимодействие полярного и смектического параметров порядка, пока недостаточно.

Таким образом, совокупность экспериментальных фактов показывает, что, как правило, граница раздела стабилизирует менее симметричную фазу. Изотропной среде навязывается приповерхностный нематический порядок, нематической фазе — приповерхностное А-смектическое упорядочение.

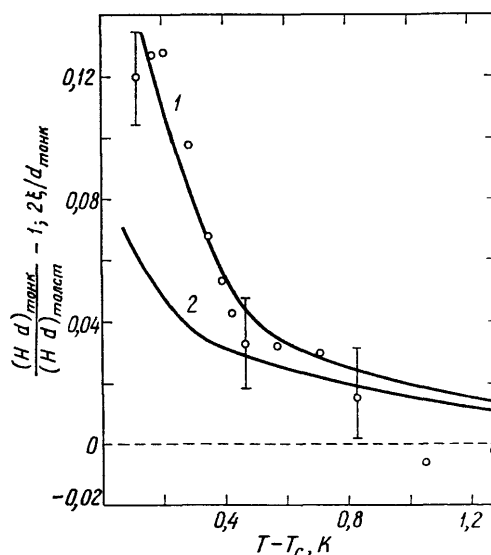


Рис. 11. Температурные зависимости  $\frac{(H_c d)_{\text{тонк}}}{(H_c d)_{\text{толст}}} - 1$  (1) и  $\xi/d_{\text{тонк}}$  (2)<sup>86</sup>

Та же тенденция сохраняется и для фазового перехода смектик А — смектик С<sup>95</sup>. Например, в тонких свободно подвешенных пленках смектическая С-фаза тем стабильнее, чем тоньше пленка. Это хорошо видно из рис. 12, где угол наклона молекул к нормали смектического слоя  $\varphi$  (параметр порядка

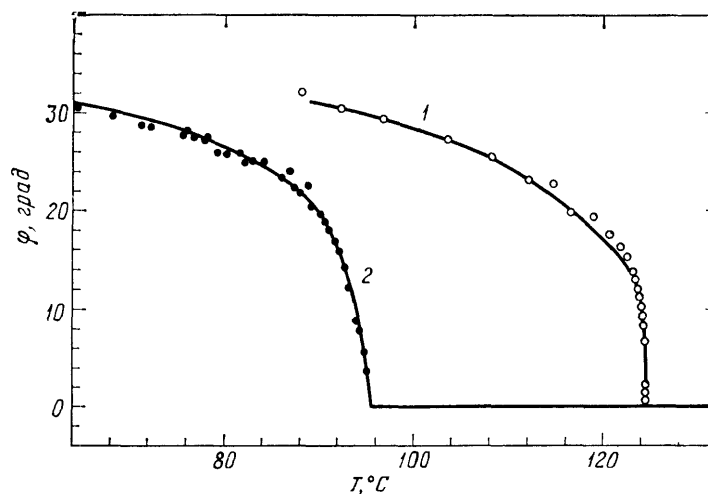


Рис. 12. Температурные зависимости угла наклона молекул  $\varphi$  к нормали смектического слоя для пленок смектика С<sup>95</sup>. Число смектических слоев  $N = 2$  (1),  $N = \infty$  (2)

смектика С) показан в зависимости от температуры для пленок, образованных различным числом  $N$  молекулярных слоев.

Не исключено, что кристаллические твердые поверхности могут навязывать жидкому кристаллу новые виды упорядочения (смектические В, Г, Н и т. д.). Это явление в целом, по-видимому, родственно эффектам молекулярной эпитаксии.

#### 4. ВЛИЯНИЕ ГРАНИЦЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ И СТРУКТУРУ ДЕФЕКТОВ

Все дефекты, наблюдаемые в жидких кристаллах, можно разделить на три группы: точечные, линейные и двумерные. Точечные дефекты связаны с нарушением структуры жидкого кристалла в окрестности некоторой сингулярной точки. Линейные дефекты характеризуются появлением сингулярной линии, а двумерные дефекты — сингулярной поверхности. К двумерным дефектам можно отнести также различные полигональные образования (например, конфокальные домены)<sup>96,97</sup>.

Граница жидкого кристалла существенна для образования и структуры дефектов в двух отношениях. Во-первых, поверхность задает граничную ориентацию директора и тем самым меняет пространство вырождения параметра порядка и возможные топологически устойчивые типы дефектов. Во-вторых, на поверхности возможно существование специфических чисто поверхностных (а не пришедших из объема) особенностей (дефектов). Например, в нематическом жидком кристалле пространство вырождения параметра порядка есть сфера с отождествленными противоположными точками (из-за симметрии  $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$ ). Такое пространство обозначается  $s^2/z^2$  (двумерная сфера  $s^2$ , факторизованная по группе целых чисел  $z^2$ , состоящей из двух элементов: 1,  $a$ , где  $a^2 = 1$ ). Пространство же вырождения на поверхности зависит от граничных условий. При тангенциальных условиях это окружность с отождествленными противоположными точками ( $s^1/z^2$ ), а при нормальных граничных условиях это всего одна точка.

На поверхности могут быть как неспецифические, так и специфические точечные особенности. К первым относятся единственно устойчивые в объеме

нематика ежи, вышедшие на поверхность и проявляющиеся при любых граничных условиях. Ко вторым относятся буджумы, которые возможны лишь при тангенциальных граничных условиях<sup>98</sup>. Мы не будем останавливаться на изложении этого круга вопросов подробнее, так как это увело бы нас слишком далеко от задач настоящего обзора.

Большой интерес представляют поверхностные дисклинация, линии которых находятся на границе раздела жидкий кристалл — твердая стенка<sup>99–101</sup>. Изучение этих дисклиний позволяет определить энергию сцепления  $W$ . Пусть подложка лежит в координатной плоскости  $(x, y)$ , а линия дисклинии параллельна оси  $y$ . В этом случае уравнение равновесия является уравнением Лапласа, а граничное условие имеет вид

$$\frac{\sin \theta_0 \cos \theta_0}{b} - \frac{\partial \theta_0}{\partial z} = 0, \quad z = 0, \quad (27)$$

где  $b$  — экстраполяционная длина (см. раздел 2.1).

Решение уравнения равновесия с учетом (27) запишется так:

$$\operatorname{tg} \theta_0 = \frac{z+b}{x}. \quad (28)$$

Из уравнения (28), точно измерив угол  $\theta_0$  вблизи подложки, можно оценить  $W$ .

На свободной поверхности НЖК или на поверхности раздела нематик — изотропная жидкость при конических или тангенциальных граничных условиях возможно возникновение точечных сингулярностей, деформирующих поверхность раздела<sup>102,103</sup>. Вблизи твердых подложек точечные сингулярности связаны с наличием микроскопических выступов или впадин<sup>103</sup>.

В нематических жидких кристаллах в магнитном поле могут наблюдаться двумерные дефекты —  $180^\circ$ -ные стенки, аналогичные блоховским стенкам в ферромагнетиках<sup>104</sup>. Стенки возникают также

и при превышении критического поля перехода Фредерикса<sup>105–107</sup>. Стенки взаимодействуют с твердыми подложками. Так, например, если ось легкого ориентирования на подложке параллельна полю, а блоховская стенка параллельна поверхности, то имеет место отталкивание с силой<sup>108</sup>

$$f = 8\chi_a H^2 \exp\left(-\frac{2r}{\xi_H}\right), \quad (29)$$

где  $\chi_a$  — анизотропия диамагнитной восприимчивости НЖК,  $H$  — напряженность магнитного поля,  $\xi_H = H^{-1} (K_{22}/\xi_a)^{1/2}$  — длина когерентности магнитного поля.

В тонких образцах НЖК ( $d < b$ ) могут наблюдаться стенки и в отсутствие поля<sup>109</sup>. Изучение таких стенок также дает возможность оценить энергию сцепления.

Чрезвычайно разнообразны дефекты, возникающие в сферических объемах жидких кристаллов. Экспериментально эта ситуация может быть осуществлена во взвешенных в изотропной жидкости каплях жидкого кристалла. Граничные условия регулируются изменением состава жидкости от тангенциальных (МББА в чистом глицерине) до конических и нормальных (МББА

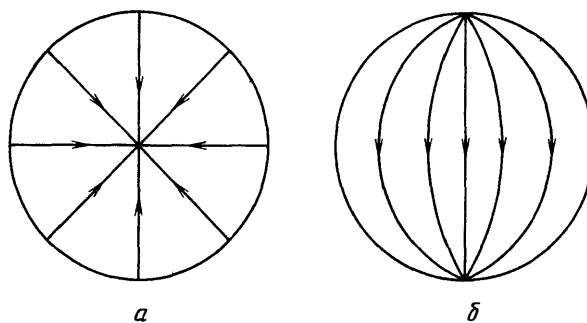


Рис. 13. Дефекты во взвешенных в изотропной жидкости каплях нематика<sup>115</sup>.  
а - Еж. б - Буджум

в смеси глицерина с лецитином)<sup>110,111</sup>. Наиболее типичными дефектами в каплях нематиков и холестериков являются ежи, которые могут располагаться как в объеме, так и на поверхности каплей и представляют собой (в холестериках) аналог магнитного монополя (рис. 13, а)<sup>98,112,113</sup>, а также чисто поверхностные дефекты — буджумы (рис. 13, б)<sup>98,114</sup>. При изменении граничных условий возможны взаимные превращения буджумов и ежей с образованием (или исчезновением) пары поверхностных дисклинаций. Так, например, при изменении ориентации на поверхности капли НЖК от нормальной к тангенциальной еж превращается в буджум (см. рис. 13)<sup>115</sup>.

## 5. ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫ СИЛЫ

### 5.1. Влияние ван-дер-ваальсовых сил на равновесные свойства

Ван-дер-ваальсово (дисперсионное) взаимодействие, имеющее, как было впервые показано Ф. Лондоном<sup>116</sup>, электромагнитную флуктуационную природу, является универсальным, присущим всем микро- и макрообъектам. К характерным особенностям ван-дер-ваальсовых сил относятся степенной закон их убывания с расстоянием  $r$  и наличие двух предельных режимов, различающихся показателями степени при  $r$ , а именно, нормального режима и режима запаздывания<sup>117–120</sup>. Так, например, сила взаимодействия между двумя плоскими диэлектриками, разделенными вакуумом или диэлектрической средой в нормальном режиме (при  $r \ll \lambda_0$ , где  $\lambda_0$  — характеристическая длина волны спектра поглощения), убывает как  $r^{-3}$ , а в режиме запаздывания ( $r \gg \lambda_0$ ) как  $r^{-4}$ <sup>117</sup>. В терминах макроскопической теории дисперсионные силы определяются диэлектрическими проницаемостями  $\epsilon_{ij}$  взаимодействующих тел<sup>117,120–122</sup>. В зависимости от соотношения диэлектрических проницаемостей ван-дер-ваальсовы силы могут быть силами притяжения или отталкивания, однако чаще всего наблюдается первый случай.

Анизотропное дисперсионное взаимодействие в жидких кристаллах существенным образом влияет на свойства мезофазы, так как короткодействующие силы между молекулами жидких кристаллов относительно невелики. Например, ван-дер-ваальсово взаимодействие может приводить к образованию холестерической<sup>123–126</sup> и смектических фаз<sup>126</sup>. Дисперсионные силы могут также перенормировать упругие модули нематика, стремясь уменьшить  $K_{22}$  и увеличить  $K_{11}$  и  $K_{33}$ <sup>126</sup>. Дисперсионное взаимодействие делает неустойчивой плоскую дисклинацию в НЖК в области, лежащей вне сферы конечного радиуса, проведенной вокруг дисклинационного ядра<sup>127</sup>.

При контакте нематика с изотропными подложками ван-дер-ваальсово взаимодействие вносит сравнимый с короткодействующими силами сцепления (порядка нескольких эрг/см<sup>2</sup>) вклад в поверхностную энергию<sup>128,129</sup>, причем в зависимости от соотношения диэлектрических проницаемостей стабилизируется та или иная ориентация директора вблизи подложки. Ван-дер-ваальсовы силы могут задавать однородную ориентацию директора в жидкокристаллических слоях толщиной до  $10^{-2}$  см<sup>130</sup>.

Анизотропия жидкого кристалла, находящегося между изотропными подложками, приводит к ряду новых интересных эффектов. Так, например, для двух подложек, разделенных слоем холестерика, возникает сильно зависящая от температуры квазипериодическая добавка к силе дисперсионного взаимодействия<sup>131</sup>.

При контакте НЖК с подложками, вырезанными из одноосных кристаллов, за счет анизотропии дисперсионного взаимодействия возникает крутящий ван-дер-ваальсов момент, стремящийся сориентировать молекулы нематика вдоль этой оси<sup>132,133</sup>. В случае, если в плоскости кристаллической подложки имеется несколько элементов симметрии, как, например, у одиннадцати классов симметрии кристаллических подложек, расколотых по пло-

скостям спайности ( $C_1 - C_6$ ,  $C_8$ ,  $C_{2v} - C_{6v}$ ), становится возможным получение сложной, комбинированной ориентации директора. Так, в каплях нематиков на сколах, принадлежащих различным поверхностным классам симметрии, получаются картины распределения директора с симметрией, соответствующей симметрии скола<sup>73,74,76</sup>. На рис. 14 изображены капли НЖК, находящиеся на сколах кристаллов  $\text{NaCl}$  ( $C_{4v}$ ) и  $\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $C_{3v}$ ), представляющие собой соответственно четырех- и шестисегментные планарные гетерогенные картины \*). Низкосимметричные сколы ( $C_1$ ,  $C_8$ ) ориентируют нематики, как правило, гомеотропно<sup>74,76</sup>.



Рис. 14. Ориентация капель нематика на сколах твердых кристаллов<sup>74</sup>.  
а — Скол  $\text{NaCl}$  ( $C_{4v}$ ), б — Скол  $\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $C_{3v}$ )

Простой подход к описанию ван-дер-ваальсова взаимодействия в системе анизотропная одноосная подложка — аморфная экранирующая пленка нематика предложен в<sup>135</sup>. Показано, что при условии  $A/K \ll \delta \ll \lambda_0$ , где  $A$  — константа Гамакера ( $A \sim 10^{-13}$  эрг),  $K$  — модуль упругости НЖК в одноконстантном приближении, имеет место нормальный режим, и дисперсионную свободную энергию НЖК можно записать как

$$F_d = \int_0^\infty U(z) dz; \quad (30)$$

Здесь  $U(z) = A/z^3$  — дисперсионный потенциал,  $z$  — координата, перпендикулярная подложке. В дальнейшем при описании локальных переходов Фредерикса будет использоваться потенциал в виде (30).

Ван-дер-ваальсовы силы определяют не только ориентацию жидкокристаллической пленки, но и ее равновесную толщину на поверхности твердого тела. Как хорошо известно, если жидкость находится на границе раздела с твердым телом, то ее равновесная форма, толщина и т. д. определяются условием равновесия

$$\gamma_{тп} - \gamma_{тж} = \gamma_{жп} \cos \theta, \quad (31)$$

где  $\gamma_{тп}$ ,  $\gamma_{тж}$ ,  $\gamma_{жп}$  — коэффициенты поверхностного натяжения на границах раздела твердое тело — пар, твердое тело — жидкость и жидкость — пар соответственно,  $\theta$  — контактный угол \*\*). В зависимости от соотношения величин  $\gamma_{тп}$ ,  $\gamma_{тж}$  и  $\gamma_{жп}$  возможны явления смачивания ( $\cos \theta > 0$ ), несмачивания ( $\cos \theta < 0$ ) и полного смачивания ( $\cos \theta = 0$ ). В последнем случае край жидкости непрерывным образом переходит в образующуюся на твердой стенке пленку. Толщина такой пленки имеет порядок  $10^{-5} \div 10^{-6}$  см и определяется радиусом действия ван-дер-ваальсовых сил. Если  $\gamma_{тп} > \gamma_{тж} + \gamma_{жп}$ , то ни при какой форме капли равновесие невозможно и капля растягивается по поверхности твердого тела. Этот случай обычно называется растеканием<sup>136</sup>. Удобно ввести коэффициент растекания

$$\Gamma = \gamma_{тп} - (\gamma_{тж} + \gamma_{жп}). \quad (32)$$

\*) Распределение поля директора в капле НЖК на кристаллической подложке может быть рассчитано минимизацией на ЭВМ функционала свободной энергии с учетом граничных условий, отражающих связанные с элементами симметрии скола направления легкого ориентирования<sup>76,134</sup>.

\*\*) Уравнение (31) в одинаковой мере справедливо для изотропных и анизотропных систем. В последнем случае все коэффициенты поверхностного натяжения, фигурирующие в формуле (31), зависят еще и от ориентации данной поверхности относительно главных осей.

Обычно, если мы имеем дело с летучей жидкостью, такой, что для взятых по отдельности жидкости, твердого тела и пара было бы  $\Gamma > 0$ , то адсорбция пара на поверхности твердого тела так меняет все коэффициенты поверхностного натяжения, чтобы обеспечить равновесие ( $\Gamma = 0$  и  $\cos \theta = 1$ ). Это — случай полного смачивания. Однако, если жидкость нелетучая и  $\Gamma > 0$ , то такой механизм равновесия уже невозможен и жидкость растекается. Оба случая (летучая жидкость с  $\Gamma = 0$  и нелетучая жидкость с  $\Gamma > 0$ ) различаются по равновесной толщине пленки. Для полного смачивания равновесная толщина пленки определяется ван-дер-ваальсовыми силами и равна<sup>136</sup>

$$l_1^* = \left( \frac{A}{6\pi\rho g} \right)^{1/4}, \quad (33)$$

где  $A$  — константа Гамакера,  $\rho$  — плотность жидкости,  $g$  — ускорение свободного падения. Для растекающейся нелетучей жидкости равновесная толщина зависит уже от коэффициента растекания  $\Gamma$ :

$$l_2^* = \frac{1}{2} \left( \frac{A}{\pi\Gamma} \right)^{1/2}. \quad (34)$$

Формулы (33) и (34), как уже отмечалось выше, в одинаковой мере справедливы для пленок изотропных жидкостей и нематиков. Однако в последнем случае предполагается, что ориентация директора на свободной поверхности нематика и на границе раздела с твердым телом одинакова. Если эти ориентации различаются, например, составляют между собой угол  $\varphi$ , то при уменьшении толщины пленки увеличивается энергия Франка  $E$ . В грубом приближении (все модули Франка равны, и толщина пленки  $l$  столь мала, что  $(\nabla\varphi)^2 \sim \varphi^2/l^2$ ) имеем

$$E = \frac{K\varphi^2}{2l^2}. \quad (35)$$

Полная свободная энергия пленки с учетом вкладов сил Ван-дер-Ваальса, Франка, поверхностного натяжения и тяжести имеет следующий вид:

$$F = \int \left[ -\Gamma + \frac{1}{2} \gamma_{жп} \left( \frac{dz}{dx} \right)^2 + U(z) + G(z) + E(z) \right] dx, \quad (36)$$

где  $z(x)$  — уравнение поверхности пленки (для простоты не учитываем зависимость от второй координаты  $y$ ),  $U(z) = A/12\pi z^2$  — энергия Ван-дер-Ваальса,  $E(z) = K\varphi^2/2z^2$  — энергия Франка,  $G(z) = (1/2)\rho g z^2 + \rho g z h$  — гравитационная энергия, а параметр  $h$  играет роль лагранжева множителя, определяемого, например, из условия фиксации объема растекающейся капли. Минимизация (36) дает первый интеграл

$$\frac{1}{2} \gamma_{жп} \left( -\frac{dz}{dx} \right)^2 = U(z) + E(z) + G(z) - \Gamma. \quad (37)$$

Равновесная толщина капли  $l$  определяется из следующих двух условий. Во-первых, в центре капли имеем  $dz/dx = 0$ , откуда из (37)

$$U(l) + E(l) + G(l) = \Gamma. \quad (38)$$

Второе условие фиксирует объем капли. Проще всего воспользоваться следующей механической аналогией. Уравнение (37) соответствует закону сохранения энергии частицы: координата —  $z$ , время —  $x$ , масса —  $\gamma_{жп}$ , потенциальная энергия —  $(U + E + G)$ , полная энергия —  $\Gamma$ . Растекание капли при этом соответствует обращению в бесконечность периода колебаний частицы. Для этого  $\Gamma$  должна равняться максимуму потенциала, т. е.

$$\frac{\partial}{\partial z} [U(z) + E(z) + G(z)]_{z=l} = 0. \quad (39)$$

Из (38) и (39) можно исключить лагранжев множитель  $h$  и найти явное выражение для  $l$ .

В случае изотропной жидкости или пленки нематика с однородной ориентацией отсюда получается выражение (34) для равновесной толщины пленки. Для нематика с несимметричными граничными условиями  $E(l) \gg U(l) + G(l)$ , и равновесная толщина

$$l_3^* = \frac{K\Phi^2}{2\Gamma}. \quad (40)$$

## 5.2. Локальные переходы Фредерикса

Локальными переходами Фредерикса называются изменения объемной ориентации директора, происходящие из-за конкуренции ориентирующего действия различных поверхностных сил. В качестве одной из таких сил часто выступают силы ван-дер-ваальсова взаимодействия между жидким кристаллом и твердой подложкой. Название «локальный переход Фредерикса» предложено де Женом и Дюбуа-Виолетт<sup>137</sup> по аналогии с переходами Фредерикса во внешних полях. Локальный — потому, что противоборство ориентирующих сил осуществляется в относительно небольшой приповерхностной области. Рассмотрим несколько примеров.

а) Локальный переход Фредерикса может происходить в нематике, находящемся в контакте с тонкой аморфной пленкой (толщиной  $\delta \sim 10^{-6}$  см), экранирующей дисперсионное поле кристаллической подложки, при условии, что короткодействующие силы сцепления НЖК с пленкой и ван-дер-ваальсово поле подложки стабилизируют различную ориентацию директора, например соответственно планарную и гомеотропную (рис. 15). Критическая энергия сцепления НЖК с экранирующей пленкой  $W_c$ , при которой происходит ориентационный переход первого рода из первоначальной гомеотропной ориентации в планарную, может быть определена из условия равенства свободных энергий  $F(\theta = 0)$  и  $F(\theta = \pi/2)$ <sup>137</sup>:

$$F\left(\theta = \frac{\pi}{2}\right) = W_c - \int_0^\infty U(z) dz = F(\theta = 0) = 0. \quad (41)$$

Если условие (41) не выполнено, то в зависимости от толщины пленки возможны одна или две точки ориентационного перехода второго рода при изменении  $W$ . Так, при  $\delta < \tilde{\delta}$ , где  $\tilde{\delta}$  — некоторая критическая толщина экранирующей пленки, имеется один переход второго рода из гомеотропной ориентации в наклонную при  $W = W_c$  ( $W_c > W$ ), и переход из наклонной ориентации в планарную является принципиально недостижимым. При  $\delta > \tilde{\delta}$  происходят два перехода второго рода при  $W = W'$  и  $W = W''$  ( $W_c < W''$ ) соответственно из гомеотропной в наклонную и из наклонной в планарную ориентации<sup>137</sup>. Отметим, что на значения величин  $W$  и  $W''$  может оказать влияние учет вклада от упругих модулей второго порядка<sup>138</sup>. Описанный локальный переход Фредерикса впервые наблюдался в слое НЖК, экранированном от стеклянной подложки тонкой углеродной пленкой определенной толщины, причем  $W$  изменялась в зависимости от температуры<sup>109</sup>. В локальный переход Фредерикса достигался в нематиках, контактирующих с лэнгмюровскими пленками, экранирующими дисперсионное поле подложки; в данном случае варьировалась не  $W$ , а толщина пленки  $\delta$ . Критические

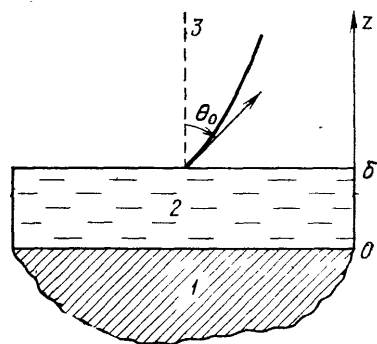


Рис. 15. Возможная геометрия локального перехода Фредерикса<sup>137</sup>.

1 — кристаллическая подложка, 2 — аморфная экранирующая пленка, 3 — слой НЖК

толщины  $\delta_c$  ориентационного перехода имели порядок  $10^{-6}$  см, причем для НЖК с  $\varepsilon_a > 0$  с увеличением электрической поляризации лэнгмюровской пленки наблюдался рост  $\delta_c$  и, наоборот, для нематиков с  $\varepsilon_a < 0$  — уменьшение, что связано с влиянием приповерхностного электрического поля лэнгмюровских пленок на ориентацию НЖК (см. раздел 2.2).

б) Ориентационный переход из планарной текстуры НЖК в гомеотропную может происходить при уменьшении толщины слоя нематика до величин, много меньших  $\lambda_0$  (см. раздел 5.1). В этом случае короткодействующие силы сцепления (энергия  $W$ ) задают планарную ориентацию директора, а ван-дер-ваальсовы силы подложек — гомеотропную. Толщина слоя НЖК, при которой происходит локальный переход Фредерикса, определяется из сравнения свободных энергий для различных ориентации<sup>130</sup>:

$$d_c = \left( \frac{\hbar \omega_0}{\gamma_{\text{жт}}} \right)^{1/2} \quad (42)$$

здесь  $\gamma_{\text{жт}}$  — коэффициент поверхностного натяжения между твердой подложкой и НЖК,  $\omega_0$  — характерная частота, соответствующая  $\lambda_0$ ,  $\hbar$  — постоянная Планка. По уменьшению параметра порядка в планарно ориентированном слое НЖК, находящемся в кварцевом клине, установлено, что на толщинах  $d_c \sim 10^{-6}$  см происходит локальный переход Фредерикса<sup>140</sup>. Экспериментальное значение  $d_c$  совпадает с теоретическим, рассчитанным по формуле (42).

в) По-видимому, аналогичную физическую природу имеет так называемый спонтанный переход Фредерикса — самопроизвольное нарушение однородной гомеотропной ориентации НЖК при превышении некоторой критической толщины ячейки. В данном случае дисперсионное поле подложек задает гомеотропную ориентацию, а короткодействующие силы сцепления — планарную. В отличие от описанного в предыдущем разделе локального перехода, спонтанный эффект Фредерикса является ориентационным переходом второго рода<sup>141–144</sup>.

г) Ориентационный переход может наблюдаться в ячейках НЖК со смешанной ориентацией директора<sup>26,50,145,146</sup>. Например, если на одной из подложек задана планарная ориентация (жесткое сцепление), а на другой — гомеотропная (конечное  $W_1$ ), то при этом во всей ячейке для толщин, меньших некоторой критической  $d_c$ , будет иметь место планарная ориентация. При  $d > d_c = (K_{11} + K_{13})/W_1$  произойдет ориентационный переход<sup>145</sup>. В случае конечной энергии сцепления ( $W$ ) для планарной ориентации ситуация более сложная. Теперь имеются две критические толщины слоя НЖК:  $d_c^r$ , ниже которой нематик ориентирован гомеотропно, и  $d_c^p$ , ниже которой стабильна планарная ориентация<sup>146</sup>. При  $K_{11} \approx K_{33}$  и  $W_1 > W_2$  ниже  $d_c^r$  образец ориентирован гомеотропно, а при  $W_1 < W_2$  и  $d < d_c^r$  — планарно. Если  $K_{11} \ll K_{33}$  и  $W_1 \neq W_2$ , то критическая толщина существует лишь при  $W_1 > W_2$ . В этом случае для  $d < d_c^r$  устойчива гомеотропная ориентация, а при  $W_1 < W_2$  НЖК находится в искаженном состоянии для любой толщины ячейки. Если  $K_{11} \gg K_{33}$  и  $W_1 \neq W_2$ , то жидкий кристалл принимает планарную ориентацию при  $W_1 < W_2$  и  $d_c < d_c^p$ . В обратном случае ( $W_1 > W_2$ ) нематик находится в искаженном состоянии при любой толщине ячейки.

д) Интересен локальный переход Фредерикса в НЖК, находящемся на натертой в одном направлении стеклянной подложке, экранированной лэнгмюровскими пленками. Как уже отмечалось, рельеф, образующийся при натирании стекла, ориентирует НЖК планарно, а лэнгмюровские пленки — гомеотропно. По-видимому, в данном случае деформация подложки передается, все более ослабевая, по слоям лэнгмюровской пленки, как это имеет место для смектика А, и, таким образом, при увеличении толщины пленки гомеотропная ориентация становится все более энергетически вы-



годной<sup>139</sup>. Экспериментально описанный локальный переход наблюдался в виде плавного изменения наклона директора при увеличении толщины лэнгмюровской пленки от  $2,5 \cdot 10^{-8}$  до  $2 \cdot 10^{-7}$  см<sup>139</sup>. Вопрос о критической толщине требует в данном случае рассмотрения на молекулярном уровне.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы сознательно не включили в обзор очень важный вопрос о роли поверхности в разнообразных электро- и магнитооптических эффектах, наблюдаемых в жидких кристаллах. Этому вопросу посвящена обширная литература (см., например,<sup>10,15</sup>), в которой, в частности, подробно анализируется влияние конечной энергии сцепления  $W$  молекул жидкого кристалла со стенкой на характер искажений поля директора под действием возмущений различной природы (электрическое и магнитное поля, световая волна, гидродинамический поток и т. д.).

В прикладном аспекте представляет наибольший интерес влияние поверхности на переход Фредерикса и, в частности, на так называемый твист-эффект, используемый в большинстве конструкций индикаторов информации. Теоретически показано, что крутизна контрастной кривой увеличивается при уменьшении  $W$ . Кроме того, предсказаны различные гистерезисные эффекты на кривой «внешнее напряжение — контраст», позволяющие реализовать бистабильные переключатели. Времена переключения должны удлиниться с уменьшением  $W$  за счет увеличения эффективной толщины ячейки (см. о роли экстраполяционной длины на рис. 3). К сожалению, надежных экспериментов, подтверждающих эти выводы, к настоящему моменту нет, что вызвано пока еще невысокой воспроизводимостью технологии управления поверхностными свойствами.

В обзор не включен также ряд интересных проблем, пока еще недостаточно изученных и требующих решения в ближайшем будущем. Так, нет еще понимания специфики взаимодействия высокоупорядоченных смектических фаз с твердой поверхностью, не говоря уже о дискотических полимерных и лиотропных фазах. Особый интерес представляет в этом отношении голубая фаза холестерических жидких кристаллов. Дело в том, что согласно современным представлениям (см. обзор<sup>7</sup> и цитированную там литературу) голубая фаза представляет собой кубическую структуру дисклинаций. Дисклинации имеют конечную объемную плотность, и поэтому энергия границ дисклинаций, т. е. поверхностная, имеет такой же порядок величины, что и объемная. Именно поверхностная энергия делает голубую фазу стабильной и определяет ее свойства.

Еще плохо изучены эффекты поверхностной поляризации, а также взаимодействие жидких кристаллов с активными поверхностями. Речь идет, например, о твердых поверхностях, испытывающих фазовые переходы, границе раздела жидкого кристалла с фоточувствительным материалом и т. д.

Заслуживает также специального обсуждения вопрос о поверхностных волнах. Широкий набор материальных параметров и типов упорядочения в жидких кристаллах дает принципиальную возможность наблюдать различные типы поверхностных волн от лэнгмюровских (с законом дисперсии  $\omega \sim q^{3/2}$ , где  $\omega$  — частота,  $q$  — волновой вектор), свойственных обычным изотропным жидкостям, до рэлеевских (с законом дисперсии  $\omega \sim q$ ), характерных для твердых тел.

Исключительный интерес представляет также изучение свободно подвешенных пленок жидких кристаллов с заданной толщиной вплоть до одного молекулярного монослоя. Фактически речь идет о совершенно новом объекте в физике конденсированного состояния. Само существование таких свободно подвешенных пленок является характерным свойством именно слоистых жидких кристаллов. Свободно подвешенные мономолекулярные пленки, например, изотропной жидкости невозможны, так как при этом имеется про-

игрыш в энергии поверхностного натяжения, который в смектиках компенсируется выигрышем, связанным с наличием параметра порядка.

Как уже отмечалось во введении, по своим свойствам свободно подвешенные пленки являются объектом, промежуточным между идеальными двумерными и трехмерными системами<sup>19</sup>. Ибо, с одной стороны, мономолекулярная свободная пленка является истинно двумерной, однако, с другой стороны, она «живет» в реальном трехмерном пространстве, в котором, в частности, допустимы ее изгибовые (трехмерные) колебания. Спектр этих колебаний отличается также и от изгибовых волн в твердотельных мембранах (подробности см. в<sup>19</sup>).

И, наконец, подчеркнем, что понятие поверхности раздела можно с полным правом относить и к более сложным гетерогенным жидкокристаллическим системам (мицеллярные растворы, золи, мембраны, поры, капсулированные системы и эмульсии и т. д.). Изучение физики таких систем только начинается, и поверхностные эффекты будут играть ключевую роль в формировании объемных свойств композиционных материалов.

Благодарим А. С. Сонины за полезные обсуждения.

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова

АН СССР

Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау

АН СССР, Черноголовка (Московская обл.)

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адамсон А. Физическая химия поверхностей/Пер. с англ.— М.: Мир, 1979.
2. Дерягин Б. В., Чураев Н. В. Смачивающие пленки.— М.: Наука, 1984.
3. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. Поверхностные силы.— М.: Наука, 1985.
4. Пикин С. А., Инденбом В. Л.//УФН. 1978. Т. 125. С. 251.
5. Кац Е. И.//УФН. 1984. Т. 142. С. 99.
6. Блинов Л. М., Береснев Л. А.//Ibidem. Т. 143. С. 391.
7. Беляков В. А., Дмитриенко В. Е.//УФН. 1985. Т. 146. С. 369.
8. Зельдович Б. Я., Табирян Н. В.//Ibidem. Т. 147. С. 633.
9. Де Жен П. Физика жидких кристаллов/Пер. с англ.— М.: Мир, 1977.
10. Блинов Л. М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов.— М.: Наука, 1978.
11. Матвеев В. Н., Кирсанов Е. А.//Усп. химии. 1986. Т. 55. С. 1319.
12. Guyon E., Urbach W.//Non-Emissive Electro-optic Displays/Eds A. R. Kmetz, F. K. Villison.— New York; London: Plenum Press, 1976.— P. 121.
13. Blinov L. M.//Advances in Liquid Crystals Research and Applications/Ed. L. Batta.— Budapest: Pergamon Press; Akadémia Kiadó, 1980.— V. 2. P. 1083.
14. Nehring J., Kmetz A. R., Sheffer T. J.//J. Appl. Phys. 1976. V. 47. P. 850.
15. Чигринов В. Г.//Кристаллография. 1982. Т. 27. С. 404.
16. Блинов Л. М., Сонин А. А.//ЖЭТФ. 1984. Т. 87. С. 476.
17. Cognard J.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst. Suppl. Ser. A. 1982. V. 5. P. 1.
18. Pindak R., Young C. Y., Meyer R. B., Clark N. A.//Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. P. 1193.
19. Кац Е. И., Лебедев В. В. //Кристаллография. 1986. Т. 31. С. 23.
20. Rapini A., Poular M. J.//J. de Phys. Colloq. 1969. T. 30. P. C4-54.
21. Piesik B., Koswig H. D.//Abstracts of the Reports of the 2nd Liquid Crystals Conference of the Socialist Countries.— Sunny Beach, PRB, 1977.— P. 293.
22. Барник М. И., Блинов Л. М., Коркишко Т. В., Уманский Б. А., Чигринов В. Г.//ЖЭТФ. 1983. Т. 85. С. 176.
23. Yang K. H., Rosenblatt C.//Appl. Phys. Lett. 1983. V. 43, pt. 1. P. 62.
24. Yang K. H.//J. de Phys. 1983. T. 44. P. 1051.
25. Yakoyama H., van Sprang H. A.//J. Appl. Phys. 1985. V. 57. P. 4520.
26. Barbero G., Madhusudana N. V., Palierne J. F., Durand G.//Phys. Lett. Ser. A. 1984. V. 103. P. 385.
27. Nehring J., Saupe A.//J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 337.
28. Saupe A.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1973. V. 24. P. 441.
29. Oldano C., Barbero G.//J. de Phys. Lett. 1985. T. 46. P. L-451.
30. Barbero G., Bartolino R., Meuti M.//Ibidem. 1984. V. 45. P. L-449.
31. Naemura S.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1981. V. 68. P. 183.

32. Naemura S.//J. de Phys. Colloq. 1979. Т. 40. Р. C3-514.
33. Rivier D., Levy Y., Guyon G.//J. de Phys. Lett. 1979. Т. 40. Р. L-215.
34. Sprokel G. J., Santo R., Swalen J. D.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1981. V. 68. Р. 29.
35. Sprokel G. J.//Ibidem. Р. 39.
36. Komitov L., Petrov A. G.//Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1983. V. 76. Р. 137.
37. Yang K. H.//J. Appl. Phys. 1982. V. 53. Р. 6742.
38. Уманский Б. А., Блинов Л. М., Барник М. И.//Кристаллография. 1982. Т. 27. С. 729.
39. Василевская А. С., Казначеев А. В., Сонин А. С.//ЖЭТФ. 1983. Т. 85. С. 943.
40. Rosenblatt C.//J. de Phys. 1984. Т. 45. Р. 1087.
41. Кирьянов В. А.//Электрохимия. 1979. Т. 15. С. 446.
42. Яблонский С. В., Блинов Л. М., Пикин С. А.//Письма ЖЭТФ. 1984. Т. 40. С. 226.
43. Yablonsky S. V., Blinov L. M., Pikin S. A.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1985. V. 127. Р. 381.
44. Чувывров А. Н., Сонин А. С., Закирова А. Д.//ФТТ. 1976. Т. 18. С. 3084.
45. Dershansky A. I., Petrov A. G.//Acta Phys. Polon. Ser. A. 1979. V. 55. Р. 747.
46. Лачинов А. Н., Чувывров А. Н., Сонин А. С.//ФТТ. 1982. Т. 24. С. 255.
47. Guyot-Sionnest P., Hsiung H., Shen Y. R.//Phys. Rev. Lett. 1986 V. 57. Р. 2963.
48. Meyer R. B., Pershan P. S.//Sol. State Commun. 1973. V. 13. Р. 989
49. Dershansky A. I., Petrov A. G., Mitov M. D.//J. de Phys. 1978. Т. 39. Р. 273.
50. Barbero G., Barberi R.//Ibidem. 1983. Т. 44. Р. 609
51. Glogarova M., Fousek J., Lejcek L., Paval J.//Ferroelectrics. 1984. V. 58. Р. 161.
52. Zoher H., Coper K.//Zs. phys. Chem. 1928. Bd 132. S. 295.
53. Chatelain P. //Bull. Soc. Fr. Min. 1937. Т. 60. Р. 300.
54. Chatelain P.//Ibidem. 1943. Т. 66. Р. 105.
55. Berreman D. W.//Phys. Rev. Lett. 1972. V. 28. Р. 1683.
56. Goodman H. A., Meyerhofer D., Digiovanni S.//IEEE. Trans. Electron. Dev. 1976. V. 23. Р. 1176.
57. Kanel H. V., Litster J. D., Melngalis J., Smith H. I.//Phys. Rev. Ser. A. 1981. V. 24. Р. 2713.
58. Barbero G.//Nuovo Cimento Lett. 1980. V. 29. Р. 553.
59. Suimura A., Kawamura T.//Japan J. Appl. Phys. 1984. V. 23. Р. 137.
60. Курчаткин С. П., Севастьянов В. П., Филиппенко В. Я.//Письма ЖТФ. 1981. Т. 7. С. 1192.
61. Mada H.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1979. V. 51. Р. 43.
62. Hiltrop K., Stegemeyer H.//Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1978. Bd 82. S. 884.
63. Hiltrop K., Stegemeyer H.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1978. V. 49. Р. 61.
64. Hiltrop K., Stegemeyer H.//Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1981. Bd 85. S. 582.
65. Albrecht O., Gruler H., Sackman E.//J. de Phys. 1978. Т. 39. Р. 301.
66. Komitov L., Petrov A. G.//Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1983. V. 79. Р. 623.
67. Hinov H. P.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1984. V. 111. Р. 57.
68. Blodgett K. B., Langmuir I.//Phys. Rev. 1937. V. 51. Р. 964.
69. Сривастава В. К.//Физика тонких пленок/Под ред. Дж. Хааса, М. Х. Франкомба, Р. У. Гофмана.— М.: Мир, 1977.— Т. 7. С. 340.
70. Блинов Л. М., Давыдова Н. Н., Лазарев В. В., Юдин С. Г.//ФТТ. 1982. Т. 24. С. 2686.
71. Блинов Л. М.//Усп. химии. 1983. Т. 3. С. 1263.
72. Sonin A. A., Blinov L. M., Yudin S. G.//Intern. School «Liotropics and Biomembranes»: Abstracts.— Sofia, 1984.— Р. 144.
73. Grandjean F.//Bull. Soc. Fr. Min. 1916. Т. 39. Р. 164.
74. Tikhomirova N. A., Guinsberg A. V.//<sup>13</sup> — V. 1. Р. 651.
75. Декорирование поверхности твердых тел/Под ред. Л. Д. Кисловского.— М.: Наука. 1976.
76. Коркишко Т. В., Чигринов В. Г., Галиулин Р. В., Сонин А. А., Тихомирова Н. А.//Кристаллография, 1987. Т. 32. С. 452.
77. Тихомирова Н. А., Донцова Л. И., Пикин С. А., Гинзберг А. В., Адоменас П. В.//Кристаллография. 1978. Т. 23. С. 1239.
78. Glogarova M., Janovics V., Tikhomirova N. A.//J. de Phys. Colloq. 1979. Т. 40. Р. C3-502.

79. Тихомирова Н. А., Донцова Л. И., Пикни С. А., Шувалов Л. А. Письма ЖЭТФ. 1979. Т. 29. С. 37.
80. Sheng P.//Phys. Rev. Ser. A. 1982. V. 26. P. 1610.
81. Maier W., Saupe A.//Zs. Naturforsch. 1960. Bd 15a. S. 287.
82. Horn R. G., Israelashvili J. N., Perez E.//J. de Phys. 1981. T. 42. P. 39.
83. Ninham B.//Pure and Appl. Chem. 1981. V. 53. P. 2135.
84. Als-Nielsen J., Christensen F., Pershan P. S.//Phys. Rev. Lett. 1982. V. 48. P. 1107.
85. Pershan P. S., Als-Nielsen J.//Ibidem. 1984. V. 52. P. 759.
86. Rosenblatt C.//Ibidem. V. 53. P. 791.
87. Parsons J. D.//Phys. Rev. Lett. 1978. V. 41. P. 877.
88. Miyano K.//Ibidem. 1979. V. 43. P. 51.
89. Miyano K.//J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 4108.
90. Mada H., Kobayashi S.//Appl. Phys. Lett. 1979. V. 35. P. 4.
91. Mada H., Kobayashi S.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1981. V. 66. P. 57.
92. Van Sprang H. A.//J. de Phys. 1983. T. 44. P. 421.
93. Дерягин Б. В., Поповский Ю. М., Алтоиз Б. А.//ДАН СССР. 1982. Т. 262. С. 853.
94. Chiarelli P., Faetti S., Fronzoni L.//J. de Phys. 1983. T. 44. P. 1061.
95. Heincamp S., Pelcovits R. A., Fontes E., Yi Chen E., Pin-dak R., Meyer R. B.//Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 1017.
96. Kleman M.//Advances in Liquid Crystals/Ed. G. H. Brown.— New York: Academic Press, 1975.— V. 1. P. 267.
97. Demus D., Richter L.//Textures of Liquid Crystals — Leipzig: Deutsch. Verlag Grundstoffindustrie, 1978.
98. Воловик Г. Е.//Письма ЖЭТФ. 1978. Т. 28. С. 65.
99. Kleman M., Williams C.//Phil. Mag. 1973. V. 28. P. 725.
100. Vitek B., Kleman M.//J. de Phys. 1975. T. 36. P. 59.
101. Meyer R. B.//Phil. Mag. 1973. V. 27. P. 405.
102. Meyer R. B.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1972. V. 16. P. 335.
103. De Gennes P. G.//Sol. State Commun. 1970. V. 8. P. 213.
104. Helfrich W.//Phys. Rev. Lett. 1968. V. 21. P. 1518.
105. Brochard F.//J. de Phys. 1972. V. 33. P. 607.
106. Leger L.//Sol. State Commun. 1972. V. 11. P. 1499.
107. Leger L.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1973. V. 24. P. 33.
108. De Gennes P. G.//J. de Phys. 1971. T. 32. P. 789.
109. Ryschenko G., Kleman M.//J. Chem. Phys. 1976. V. 64. P. 404.
110. Курик М. В., Лаврентович О. Д.//Письма ЖЭТФ. 1982. Т. 35. С. 362.
111. Kurik M. V., Lavrentovich O. D.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst. Lett. 1982. V. 72. P. 239.
112. Candau S., le Roy P., Debeauvais F.//Ibidem. 1973. V. 23. P. 283.
113. Курик М. В., Лаврентович О. Д.//ЖЭТФ. 1983. Т. 85. С. 511.
114. Pisarski R. D., Stein D. L.//J. de Phys. 1980. T. 41. P. 345.
115. Воловик Г. Е., Лаврентович О. Д.//ЖЭТФ. 1983. Т. 85. С. 1997.
116. London F.//Zs. Phys. 1930. Bd 60. S. 491.
117. Дзялошинский И. Е., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П.//УФН. 1961. Т. 73. С. 381.
118. Tabor D. F. R. S., Winterton R. H. S.//Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1969. V. 312. P. 435.
119. Israelashvili J. N., Tabor D. R. F. S.//Ibidem. 1972. V. 331. P. 19.
120. Israelashvili J. N.//Ibidem. P. 39.
121. Бараш Ю. С., Гинзбург В. Л.//УФН. 1975. Т. 116. С. 5.
122. Бараш Ю. С., Гинзбург В. Л.//УФН. 1984. Т. 143. С. 345.
123. Goossens W. J. A.//Phys. Lett. Ser. A. 1970. V. 31. P. 413.
124. Goossens W. J. A.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1971. V. 12. P. 237.
125. Кац Е. И.//ЖЭТФ. 1977. Т. 73. С. 212.
126. Дзялошинский И. Е., Дмитриев С. Г., Кац Е. И.//ЖЭТФ. 1975. Т. 68. С. 2335.
127. Каменский В. Г., Кац Е. И.//ЖЭТФ. 1976. Т. 71. С. 2168.
128. Okano K., Murakami J.//J. de Phys. Colloq. 1979. T. 40. P. C3-525.
129. Bernasconi J., Strassler S., Zeller H. R.//Phys. Rev. Ser. A. 1980. V. 22. P. 276.
130. Кац Е. И.//ЖЭТФ. 1976. Т. 70. С. 1394.
131. Кац Е. И.//ЖЭТФ. 1971. Т. 60. С. 1172.
132. De Gennes P. G.//C. R. Ac. Sci., Paris. Ser. B. 1970. T. 271. P. 469.
133. Smith E. R., Ninham B. W.//Physica. 1973. V. 66. P. 111.
134. Press M. J., Arrott A. S.//Phys. Rev. Lett. 1974. V. 33. P. 403.
135. Dubois-Violette E., de Gennes P. G.//J. Colloid. and Interface Sci. 1976. V. 57. P. 403.
136. De Gennes P. G.//C. R. Ac. Sci., Paris. Ser. B. 1985. T. 300. P. 129.

137. Dubois-Violette E., de Gennes P. G.//J. de Phys. Lett. 1975. Т. 36. P. L-255.
138. Н и н о в Н. Р.//Ibidem. 1977. Т. 38. P. I-215.
139. Б л и н о в Л. И., Д а в ы д о в а Н. Н., С о н и н А. А., Ю д и н С. Г.//Кристаллография. 1984. Т. 29. С. 537.
140. Д љ а ч е н к о А. М., Т о м а ш е в с к и й И. Е.//УФЖ. 1982. Т. 27. С. 1650.
141. Ч у в ы р о в А. Н.//Кристаллография. 1980. Т. 25. С. 326.
142. С о н и н А. А., К а з н а ч е е в А. В.//ФТТ. 1984. Т. 26. С. 807.
143. К а з н а ч е е в А. В., С о н и н А. С.//ФТТ. 1983. Т. 25. С. 917.
144. С о н и н А. А.//ФТТ. 1984. Т. 26. С. 3101.
145. Ч и г р и н о в В. Г.//Кристаллография. 1982. Т. 27. С. 1148.
146. B a r b e r o G., B a r t o l i n o R.//Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1983. V. 99. P. 89.