

Инверсная мода эффекта ионной модификации поверхностного сцепления в каплях нематика

В. Я. Зырянов¹⁾, М. Н. Крахалев, О. О. Прищепа, А. В. Шабанов

Институт физики им. Л.В. Киренского, Красноярский научный центр, Сибирского отд. РАН, 660036 Красноярск, Россия

Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 28 августа 2008 г.

Обнаружено, что эффект ионной модификации поверхностного сцепления в каплях жидкого кристалла может реализовываться в инверсном режиме. Исследовались капли нематика 4-н-пентил-4'-цианобифенила, легированные ионным сурфактантом цетил-триметил-аммоний бромистым, которые были диспергированы в поливинилового спирте. В исходном состоянии капли нематика имеют радиальную структуру с однородным гомеотропным сцеплением, характерным для используемого сурфактанта. При воздействии постоянного электрического поля граничные условия становятся тангенциальными на участке поверхности, освободившейся от катионов. Это приводит к трансформации ориентационной структуры, которая может проходить по различным сценариям. Для новых состояний нематических капель проведен анализ особенностей распределения поля директора и численный расчет их текстурных картин.

PACS: 61.30.–v

Введение. Исследования локальных переходов Фредерикса [1–4] заложили основу для формирования нового подхода к управлению жидкими кристаллами (ЖК). В этом случае переориентация директора происходит за счет воздействия внешних сил не на объем жидкого кристалла, а на межфазную границу, изменяя поверхностное сцепление молекул ЖК с подложкой. Для практических приложений особенно актуальны варианты электрически контролируемых границ раздела. Переориентация слоя нематического ЖК за счет электроуправляемой перестройки граничных условий была успешно реализована при использовании сегнетоэлектрических ЖК полимеров в качестве покрытий на подложках оптической ячейки [5].

В работе [6] предложен ионно-сурфактантный метод модификации поверхностного сцепления, реализованный на примере капсулированного полимером жидкого кристалла (КПЖК) с ионообразующей примесью поверхностно-активного вещества (сурфактанта). В исходном состоянии ориентационная структура капель ЖК определялась тангенциальным (планарным) сцеплением молекул нематика с полимерной матрицей. Под действием электрического поля граничные условия менялись на гомеотропные (нормальные) на том участке поверхности капли, где концентрировались поверхностно-активные ионы. В результате такой перестройки

межфазной границы исходная биполярная структура капель нематика трансформировалась в монополярную.

В данной работе рассмотрена возможность реализации инверсного режима эффекта ионной модификации поверхностного сцепления, который может проявиться при высокой концентрации сурфактанта.

Образцы и методы исследования. Исследовались КПЖК пленки, изготовленные методом эмульгирования жидкого кристалла в растворе полимера с последующим испарением растворителя [7]. Для этого был использован нематический ЖК 4-н-пентил-4'-цианобифенил (5СВ) и водный раствор поливинилового спирта (PVA), пластифицированного глицерином (G1). В нематик предварительно добавлялся катионный сурфактант цетил-триметил-аммоний бромистый (СТАВ). Соотношение компонентов 5СВ:PVA:G1:СТАВ составляло 1:19:6:0.1 по весу. Отметим, что здесь концентрация сурфактанта в 10 раз больше, чем в работе [6].

Известно, что на поверхности поливинилового спирта, в том числе с добавкой глицерина, нематик 5СВ ориентируется тангенциально [7]. Сурфактант, растворяясь в жидком кристалле, распадается на ионы брома Br^- и цетил-триметил-аммония СТА^+ . Ионы брома не оказывают заметного влияния на граничные условия [6]. Ионы СТА^+ , адсорбируясь на границе раздела, при определенной концентрации могут сформировать наноразмерный слой, задающий гомеотропную ориентацию молекул ЖК [8].

¹⁾e-mail: zyr@iph.krasn.ru

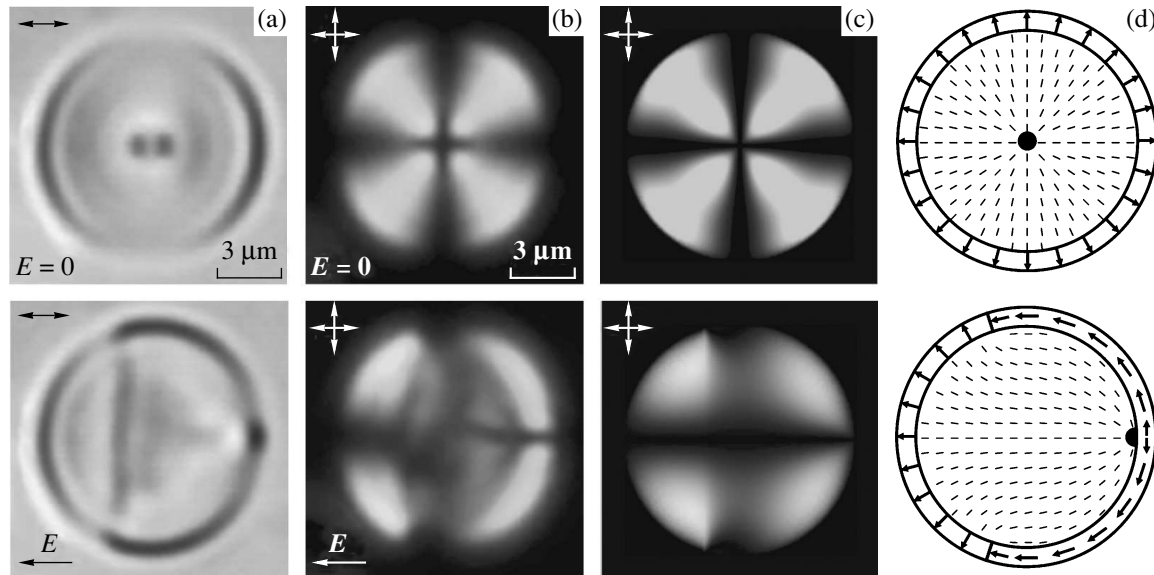


Рис.1. Трансформация радиальной конфигурации директора (верхний ряд) под действием постоянного электрического поля в структуру, имеющую бужум и поверхностный кольцеобразный дефект (нижний ряд). Фотографии капель нематика при выключенном анализаторе (a) и в скрещенных поляризаторах (b). Расчетные конфигурации директора ЖК (d) и соответствующие текстуры капель в скрещенных поляризаторах (c). Двойные стрелки показывают ориентацию поляризаторов (a–c). Стрелки в оболочке капель (d) показывают используемую в расчетах топологию поля директора на поверхности капель

Образцы композитных пленок толщиной около 30 мкм располагались на стеклянной подложке с электродами, позволяющими приложить постоянное электрическое поле вдоль плоскости пленки. Размер капель ЖК составлял в среднем $7 \div 11$ мкм. Часть исследованных образцов подвергалась деформации одноосного растяжения с целью изучения особенностей структурных превращений в каплях удлиненной формы. Текстуры картины капель наблюдались с помощью поляризационного оптического микроскопа POLAM P-113 и регистрировались цифровой фотокамерой в геометрии скрещенных поляризаторов, а также при выключенном анализаторе. Для используемых материалов обыкновенная компонента показателя преломления ЖК $n_{\perp lc}$ примерно равна показателю преломления полимера n_p . Это удобно для анализа ориентации директора нематика на границе раздела с полимером. При наблюдении с выключенным анализатором граница капли практически не видна там, где свет поляризован перпендикулярно директору. И наоборот, межфазная граница за счет сильного светорассеяния отчетливо проявляется в виде темной линии там, где директор нематика параллелен поляризации света.

Экспериментальные исследования сопровождались численными расчетами конфигураций дирек-

тора в каплях ЖК и соответствующих текстурных картин. Расчет ориентационных структур проводился с использованием известного метода минимизации энергии упругих искажений поля директора в объеме ЖК [9], адаптированного для исследования капель эллипсоидальной формы с неоднородными граничными условиями [10, 11]. Вклад внешнего электрического поля в ориентацию объема ЖК не учитывался, поскольку при большой концентрации ионной добавки поле пространственно разделенного заряда ионов практически полностью блокирует воздействие внешнего поля [12]. Форма капель и граничные условия задавались в соответствии с экспериментальными данными. Расчет текстурных картин ЖК капель в скрещенных поляризаторах проводился с использованием теоретической модели [13].

Результаты и обсуждение. Во всех исследованных образцах композитных пленок в каплях нематика исходно формировалась радиальная структура (рис.1–3, верхние ряды) с объемным дефектом-ежом [14] в центре капли. Характерная для нее текстурная картина в скрещенных поляризаторах имеет фигуру мальтийского креста. Это означает, что используемой концентрации гомеотропного сурфактанта достаточно для образования на всей поверхнос-

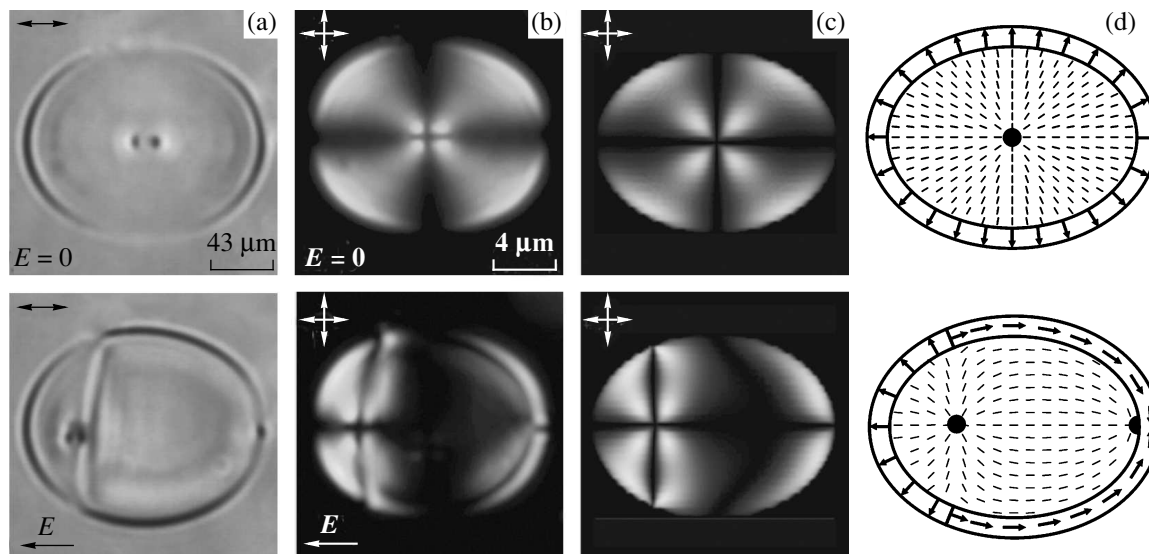


Рис.2. Трансформация радиальной конфигурации (верхний ряд) в структуру, имеющую объемный дефект-еж, буджум и поверхностный кольцеобразный дефект (нижний ряд). Расположение фотографий, расчетных данных и обозначения аналогичны рис.1

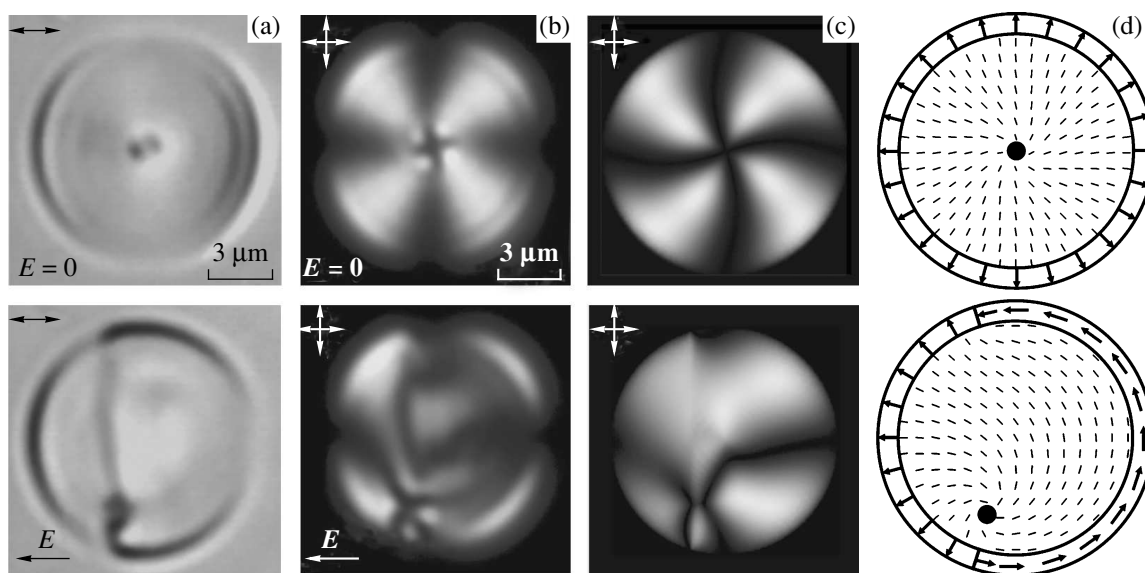


Рис.3. Трансформация радиальной конфигурации (верхний ряд) в структуру с дефектом-ежом и поверхностным кольцеобразным дефектом (нижний ряд). Расположение фотографий, расчетных данных и обозначения аналогичны рис.1

ти наноразмерного слоя ионов STA^+ , блокирующего тангенциальное ориентирующее воздействие полимерной матрицы.

Соответствующую схему распределения директора в объеме капле (см. рис.1d–3d, верхние ряды, где показано центральное сечение капли параллельно плоскости пленки) и их текстурные картины (рис.1c–3c, верхние ряды) можно получить, используя в расчетах условие однородной гомеотропной

ориентации директора по всей поверхности капли. В некоторых каплях наблюдался изгиб полос погасания (рис.3b, верхний ряд), свидетельствующий о закрученности линий директора. В этом случае в процедуре расчетов необходимо учесть небольшую хиральность структуры нематика.

При воздействии электрического поля текстурные картины капле резко изменяются (рис.1–3, нижние ряды). При этом наблюдаемые изменения

могут проходить по трем различным сценариям, приводя в конечном итоге к формированию трех ранее неизвестных структур, специфика которых определяется особенностями азимутального распределения директора на участке поверхности с тангенциальным сцеплением.

1. *Переход радиальной конфигурации в структуру, имеющую точечный поверхностный дефект-буджум [14] и линейную поверхностную дисклинацию, замкнутую в кольцо (рис.1, нижний ряд).* В этом случае на правой стороне поверхности сначала формируется небольшой участок тангенциального сцепления, опоясанный областью с плавным переходом ориентации директора от тангенциальной к гомеотропной. В центре участка тангенциального сцепления образуется точечный поверхностный дефект силой $m = -1/2$ [15]. В отличие от буджума [14], линии директора не входят в такой дефект, а отклоняются от него по траекториям, близким к гиперболом. Затем область с тангенциальной ориентацией директора увеличивается, а дефект-еж из центра капли передвигается к образовавшемуся поверхностному дефекту и сливается с ним. В результате на поверхности возникает буджум, который играет роль источника поля директора. При этом тангенциальное сцепление занимает более половины поверхности капли. Края этой области расположены там, где в верхней и нижней части снимка (см. рис.1а, нижний ряд) на границе капли резко обрывается темная линия, соответствующая сильному светорассеянию. Две области с различной ориентацией директора на полимерной стенке разделены поверхностным дефектом в виде кольца, перпендикулярного плоскости пленки, которое на рис.1а проявляется как темная вертикальная линия слева от центра капли. Вышеописанная структура может сформироваться в каплях круглой формы, но вероятность ее появления увеличивается для вытянутых капель, когда электрическое поле направлено перпендикулярно их длинной оси.

Результатирующее распределение директора можно смоделировать, если в расчетной процедуре использовать соответствующие граничные условия (см. рис.1d, нижний ряд). Следует подчеркнуть, что в данном случае директор должен исходить из буджума в разные стороны, что соответствует его роли источника. Как видно (см. рис.1с, нижний ряд), текстура капли, полученная с использованием расчетной конфигурации, в общих чертах совпадает с экспериментальной картиной (см. рис.1b, нижний ряд), подтверждая корректность проведенного анализа.

2. *Переход радиальной конфигурации в структуру, имеющую еж, буджум и поверхностный кольце-*

образный дефект (рис.2, нижний ряд). Такая трансформация наиболее часто происходит в каплях вытянутой формы, если электрическое поле направлено вдоль их длинной оси. В начале процесса на правой стороне поверхности образуется буджум. Вблизи буджума на границе раздела тангенциального и гомеотропного сцепления формируется кольцевой поверхностный дефект, который постепенно перемещается в левую половину капли. Еж сдвигается в плоскость образовавшегося кольцеобразного дефекта. На этом структурное преобразование завершается. Следует отметить, что буджум в данном случае играет роль стока, и это необходимо учитывать при моделировании конфигурации. То есть, поле директора в области тангенциального поверхностного сцепления должно со всех сторон сходиться к буджуму (см. рис.2d, нижний ряд), и тогда расчетная картина (рис.2с, нижний ряд) соответствует экспериментальной (рис.2b, нижний ряд).

3. *Переход радиальной конфигурации в структуру, имеющую еж и поверхностный кольцеобразный дефект (рис.3, нижний ряд).* Качественно иное развитие событий наиболее часто происходит в радиальных каплях с исходной закрученностью линий директора. Здесь на стыке тангенциального и гомеотропного сцеплений также образуется поверхностная дисклинация в виде кольца. Еж передвигается из центра капли в плоскость образовавшегося кольцевого дефекта и смещается к поверхности, не доходя до нее. Анализ фотографий показывает, что в тангенциальной зоне поверхности формируется бездефектное, близкое к однородному распределение директора. В расчетах мы попытались учесть эту особенность, задав на поверхности направление директора против часовой стрелки во всех сечениях капли параллельных центральному сечению, показанному на рис.3d в нижнем ряду. Результирующая текстура (рис.3с, нижний ряд) не во всех чертах совпадает с экспериментальной картиной (рис.3b, нижний ряд), но их основные элементы (расположение ежа, направление исходящих из него полос погасания) согласуются.

Все вышеописанные процессы обратимы. Следует особо отметить, что в одной и той же капле круглой формы при одних и тех же условиях эксперимента могут происходить все три варианта структурных превращений, отличающихся спецификой азимутального распределения директора на участке поверхности с тангенциальным сцеплением. Причины, определяющие реализацию того или иного сценария трансформации, требуют специального изучения. По-видимому, решающую роль в этом играют тепловые флуктуации директора, создающие опреде-

ленные искажения радиальной структуры в момент включения поля. Однако, как показано выше, варьируя параметры материала или условия эксперимента, можно существенно изменить баланс вероятностей происходящих событий.

Заключение. Характерное отличие двух способов реализации эффекта электроуправляемой ионной модификации межфазной границы заключается в следующем. В *нормальной моде эффекта* [6] *исходная ориентация ЖК определяется полимерной матрицей*, а под действием электрического поля на соответствующей части поверхности капли формируется слой поверхностно-активных ионов толщиной около 10 нм, блокирующий ориентирующее воздействие полимера. В работе [6] исходная тангенциальная ориентация ЖК менялась в локальной области межфазной границы на гомеотропную, присущую используемому сурфактанту. Однако принципиально возможна и обратная перестройка граничных условий, например, для композиции гомеотропно ориентирующего полимера и ионного сурфактанта с тангенциальным сцеплением.

Для *инверсной моды эффекта*, рассмотренной в данной работе, *исходная структура капель ЖК определяется наноразмерным слоем поверхностно-активных ионов*, который образуется на всей межфазной границе за счет высокой концентрации сурфактанта. Под действием электрического поля ионы покидают соответствующую область поверхности, где восстанавливаются граничные условия, характерные для полимерной матрицы. Выбирая различные комбинации ориентирующей способности полимера и сурфактанта, здесь также можно реализовать другие варианты перестройки граничных условий и, соответственно, разнообразные сценарии ориентационно-структурных превращений. Более того, как показывает проведенное исследование, результирующие конфигурации директора и, следовательно, оптические свойства КПЖК пленок весьма чувствительны к ряду материальных и структурных параметров среды: концентрации сурфактанта, хиральности ЖК, анизотропии капель и т.д.

Следует подчеркнуть, что ионно-сурфактантный метод применим к управлению не только капельными дисперсиями жидких кристаллов. Предварительные исследования показали, что данный подход эффективен также и для пористых, и для слоисто структурированных ЖК материалов.

Все вышеперечисленное определяет актуальность проведения детальных исследований особенностей эффекта электроуправляемой ионной модификации поверхностного сцепления и соответствующих ориентационно-структурных превращений в различных ЖК средах, а также создания на основе данного явления новых функциональных материалов для оптоэлектроники и нанопластики.

Работа выполнена при поддержке грантов: Российского фонда фундаментальных исследований # 08-03-01007, # НШ-3818.2008.3, # МК-3624.2007.2, # РНП.2.1.1.1814, Фонда содействия отечественной науке, № 8.1 РАН, № 33 СО РАН, ККФН № 18G003, МБНФ им. К.И. Замаева.

1. E. Dubois-Violette and P. G. De Gennes, *J. de Phys. Lett.* **36**, L-255 (1975).
2. G. Ryschenkow and M. Kleman, *J. Chem. Phys.* **64**, 404 (1976).
3. Л. М. Блинов, Н. Н. Давыдова, А. А. Сонин и др., *Кристаллография* **29**, 537 (1984).
4. Л. М. Блинов, Е. И. Кац, А. А. Сонин, *Успехи физ. наук* **152**, 449 (1987).
5. L. Komitov, B. Helgee, J. Felix, and A. Matharu, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 023502 (2005).
6. В. Я. Зырянов, М. Н. Крахалев, О. О. Прищепа, А. В. Шабанов, *Письма в ЖЭТФ* **86**, 440 (2007).
7. P. S. Drzaic, *Liquid crystal dispersions*, Singapore: World Scientific, 1995, p. 430.
8. Ж. Коньяр, *Ориентация нематических жидких кристаллов и их смесей*, Мн.: Издательство "Университетское", 1986 [J. Cognard, *Alignment of Nematic Liquid Crystals and Their Mixtures*, Gordon and Breach, Science Publishers, Paris, 1982].
9. S. Zumer and J. W. Doane, *Physical Review A* **34**, 3373 (1986).
10. О. О. Прищепа, А. В. Шабанов, and В. Я. Зырянов, *Phys. Rev. E* **72**, 031712 (2005).
11. О. О. Прищепа, А. В. Шабанов, В. Я. Зырянов и др., *Письма в ЖЭТФ* **84**, 723 (2006).
12. A. V. Barannik, V. I. Lapanik, V. S. Bezborodov et al., *J. Info. Display* **13**, 273 (2005).
13. R. Ondris-Crawford, E. P. Boyko, B. G. Wagner et al., *J. Appl. Phys.* **69**, 6380 (1991).
14. Г. Е. Воловик, О. Д. Лаврентович, *ЖЭТФ* **85**, 1997 (1983).
15. M. Kleman and J. Friedel, *Journ. Phys. (Fr.)* **30**, Suppl. C4, 43 (1969).