

## О возможности нарушения принципа Кюри-Неймана в анизотропных средах с дисимметрией

О. А. Скалдин<sup>\*+1)</sup>, Ю. И. Тимиров<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, 450075 Уфа, Россия

<sup>+</sup> Уфимский государственный авиационно-технический университет, 450000 Уфа, Россия

Поступила в редакцию 20 июля 2009 г.

После переработки 7 октября 2009 г.

Методом двойного лучепреломления исследована динамика дефектов, их взаимное превращение и аннигиляция в каплях нематохолестерической смеси при действии квазистатических электрических полей. Выше порогового поля образуются три основные и независимые конфигурации распределения директора: статическое, динамические с правой и левой закруткой холестерических слоев вокруг оси, параллельной полю. Обсуждаются возможные механизмы наблюдаемых процессов. Показывается, что явная симметрия причин (НХЖК и поля) не влечет однозначно за собой соответствующую симметрию индуцируемых структур и механических процессов. Установлено также, что имеет место анизотропное распределение в ориентации вращающихся спиральных структур относительно нормали НХЖК слоя.

PACS: 61.30.–v

Физика образования и динамика дефектов упорядоченности структурных элементов традиционно является одной из наиболее актуальных областей физики конденсированного состояния. В первую очередь это связано с определяющим влиянием и ролью дефектов в различного рода процессах (фазовые превращения, переход к хаосу и т.п.). Особенно интересно и важно становится, когда среды, в которых реализуются эти процессы, являются физически многофункциональными благодаря многообразию их свойств, например, жидкие кристаллы (ЖК). Последние являются собой уникальные модельные системы, в которых реализуются аналоги типа текстур  $^3\text{He-A}$  в сфере [1]. Сфера или капля – трехмерный контейнер, в котором могут образовываться как сингулярные, так и несингулярные структурные особенности, например, ежи, буджумы, монополи и солитоны, доменные стенки и дисклинации [2, 3]. Первые исследования капель показали большое разнообразие наблюдаемых структур различной симметрии как статического, так и динамического типа [4, 5]. Одним из них является эффект Лемана [6], развивающийся в поле градиента температур. Наличие проводимости расширяет возможности наблюдения и изучения неустойчивостей и структурных превращений в электрическом поле с образованием объемных и поверхностных дефектов [7]. Учет же ориентации и энергии сцепления молекул, к примеру, нематохолестерика на границе раздела фаз, приводит к тому, что поле индуцирует

непрерывный каскад ориентационных переходов [8–10]. Интерес представляют и работы по исследованию топологических структур и ориентационных переходов в ЖК каплях, заключенных в полимерную матрицу [11, 12] или в отдельные полимерные капсулы [13]. В нематохолестерических каплях также возможна ситуация, когда соотношение периода холестерической закрутки  $P$  и радиуса каплей  $R$  влияет на характер образования периодических структур. В частности, в [14] показывается, что при  $P > R$  наблюдаются стационарные двухзаходные спиральные структуры с закруткой, соответствующей хиральности допанта. Таким образом, за редким исключением, изучаются в основном стационарные системы и ориентационные конфигурации. Существует, однако, и другая не менее важная причина, определяющая актуальность данных исследований. Это вопросы симметрии зарождающихся неравновесных структур и их связь с симметрией причин, воздействия и свойств среды. Подобные проблемы носят глобальный характер, а именно, нарушение симметрии правого и левого как в микромире – области элементарных частиц [15], так и в мегамире – анизотропия распределения правых и левых галактик в пространстве [16]. В настоящей работе исследуется динамика и топология дефектов, а также анализируется симметрия зарождающихся структур в каплях нематохолестерических жидких кристаллов (НХЖК) в окрестности точки просветления в постоянных или квазистатических электрических полях в ситуации, когда

<sup>1)</sup> e-mail: scala@anrb.ru

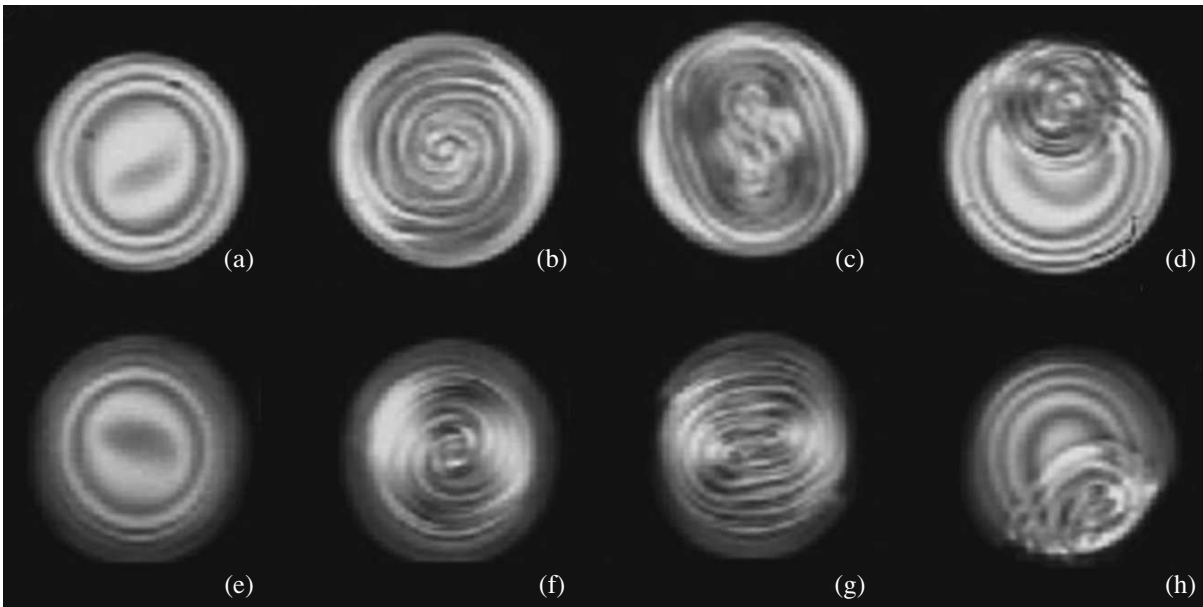


Рис.1. Динамика текстур капель с левой (a)–(d) и правой (e)–(h) закруткой двухзаходных спиралей от зарождения до аннигиляции поверхностных дефектов – полного цикла ( $\times 300$ )

ориентация директора НХЖК от слоя к слою имела строго выделенное направление и не зависела внутри капли от ее геометрии. В этом случае на поверхности или в центре капли не должны возникать точечные дефекты, но на ее поверхности возможно формирование систем стенок Кано-Гранжана (КГ), изображение которых в микроскопе должно наблюдаться в виде колец, соосных с направлением волнового вектора НХЖК (рис.1а,е).

В качестве изучаемой среды была выбрана смесь НХЖК, приготовленная на основе 4-*n*-метоксифенил-лиден-*n*-бутиланилина (нематический ЖК МББА), и холестерилхлорида (холестерический ЖК) в массовом соотношении 1 : 0.028 с диэлектрической анизотропией  $\epsilon_\alpha < 0$ . НХЖК помещался в ЖК ячейку между двумя стеклянными подложками с проводящими ИТО (оксид индия и олово) покрытиями, имеющими натертый полиимидный слой на поверхности для создания планарных граничных условий. Толщина ЖК слоя составляла  $d = 40$  мкм, горизонтальные размеры ячейки составляли  $15 \times 22$  мм. Электрическое поле прикладывалось нормально к слою НХЖК, а его частота  $f \geq 10$  Гц. Все измерения проводились в окрестности температуры перехода нематик-изотропная фаза с использованием термостатика HCS-250 (Instec, USA) с температурной стабилизацией  $\pm 0.010^\circ\text{C}$ . Система капель формировалась следующим образом. Ячейка перегревалась до полного перехода НХЖК в изотропную фазу, а потом медленно с разной скоростью охлаждалась до их

образования, после чего температура стабилизировалась. Таким образом, система капель находилась во взвешенном состоянии в изотропной фазе. Размер капель, изученных в данной работе, был  $R \leq 40$  мкм, что лимитировано толщиной слоя ЖК. Период закрутки холестерической спирали для данного НХЖК соответствовал  $P \simeq 8$  мкм. Для изучения динамики переориентации молекул в каплях НХЖК ниже применен метод двойного лучепреломления, который был реализован на основе поляризационного микроскопа Axiolab (Zeiss, Germany), а изображение капель регистрировалось камерой VX44 (PCO Inc., Germany) с разрешением  $720 \times 576$  пикселей и оцифровывалось внешней платой Pinnacle 700-USB (USA).

Следует отметить, что, как и предсказывалось, в каплях формируются и четко определяются линии КГ [17], которые обусловлены присутствием в смеси холестерического допанта и отвечают за оптическую картину капель. Оптическое вращение плоскости поляризации в центральных зонах КГ – левое, хотя на самом деле молекулы холестерического допанта-холестерилхлорида обладают правой хиральностью. В данном случае этот эффект является следствием особенности взаимодействия молекул нематической матрицы, именно МББА, с хиральным допантом и наблюдается при небольших концентрациях холестерилхлорида [18], который исчезает, давая правое вращение, как это и положено, при молярных концентрациях более 50%.

Рассмотрим структурные превращения в этих каплях при приложенном внешнем поле  $E$ . Здесь выше порога ориентационной неустойчивости, величина которого  $U_n$  не зависит от частоты приложенного поля, реализуются три возможных варианта: бездефектная переориентация молекул в слоях и образование статической конической спирали; генерация стенок инверсии в ориентации молекул от центрального слоя НХЖК. В таких структурах с течением времени вдоль координаты  $Z$  грани цилиндров, образованные линиями КГ, поворачиваются (ось  $Z$  перпендикулярна слою ЖК), образуя спиральную структуру в плоскости образца.

Причем, поворот может быть как левым, так и правым (рис.1). Первый случай связан, как было указано выше, с наличием в каплях надмолекулярной левоспиральной структуры и при распространении деформации по оси  $Z$  ведет к левому вращению возникающих от центра капли радиальных дисклинационных линий (оси цилиндров, рис.1a) с топологическим зарядом  $s = +2$ , которые при их выходе на поверхность схлопываются, образуя  $\chi^+$  (или  $\chi^-$ ) дефект. Этот дефект вращается, генерируя ориентационные моменты, формирующие в первой зоне КГ двухзаходные спирали, которые постепенно приводят к ее разрыву и вытесняют остальные зоны КГ к поверхности капли (рис.1b), и в конце концов заполняют весь объем капли (рис.1c). В момент разрыва первой зоны КГ возникают два дефекта  $\tau^-$  и  $\tau^+$  или  $\lambda^-$  и  $\lambda^+$ , которые выталкиваются на поверхность капли и располагаются по периметру. Одновременно с их выталкиванием  $\chi^+$  (или  $\chi^-$ ) дефект распадается на два дефекта  $\tau^-$  и  $\tau^+$  или  $\lambda^-$  и  $\lambda^+$ . С течением времени вновь образовавшиеся дефекты, отталкиваясь друг от друга, вытесняются на поверхность и аннигилируют с дефектами, имеющимися на поверхности (рис.1c,d), что завершает данный цикл превращений. При этом ориентация молекул в слоях переходит в исходное состояние с образованием стенок КГ, и цикл повторяется вновь.

Особо отметим процесс уничтожения остальных стенок КГ: он идет именно путем их выталкивания на поверхность, а не разрыва. При выталкивании постепенно их толщина уменьшается, и они захлопываются на поверхности, при схлопывании энергия каждого  $m$ -го кольца КГ изменяется на величину энергии закрутки спирали на  $2\pi$ , таким образом, при выталкивании  $m$ -го кольца энергия закрутки уменьшается на  $mK_{22}q_0^2$ ,  $(m-1)$ -го —  $(m-1)K_{22}q_0^2$  и т.д. Генерация вращающихся НХЖК спиралей имеет отдаленный аналог эффекта Лемана [4, 6], но здесь природа их образования иная. Аналогичен процесс

и в правовращающейся спирали (рис.1e-h). Однако здесь следует подчеркнуть, что явная симметрия причин (симметрия НХЖК и поля) не влечет за собой однозначно симметрию вызываемых ими действий, то есть симметрия НХЖК  $\propto 1/2$ , переменного электрического поля  $m \cdot \infty/m$ , а симметрия спиральных структур  $2/m$ . Причем относительное число правозаходных спиральных структур больше. В связи с этим была поставлена задача определения функции распределения вероятности появления левых и правых спиралей от скорости охлаждения и перехода изотропной жидкости в состояние системы взвешенных капель в изотропном расплаве, так как сам переход в реальном случае является квазиравновесным, что соответствует малым скоростям охлаждения. На рис.2 представлены зависимости процентного соотношения

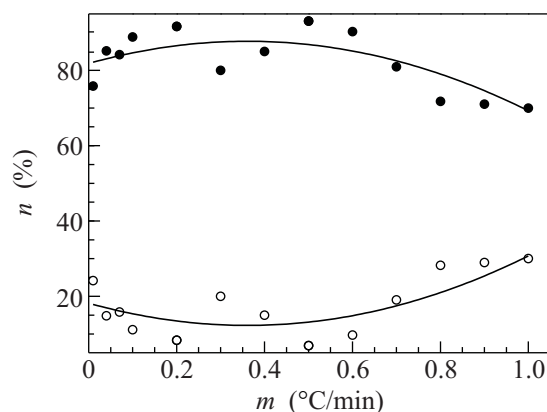


Рис.2. Распределение в процентном отношении образования капель с правыми (●) и левыми (○) спиральными структурами в зависимости от скорости охлаждения слоя НХЖК и перехода через точку просветления ( $E = \text{const}$ )

появления правых и левых спиральных структур от скорости перехода через точку просветления (были исследованы от 150 до 200 капель для каждого значения скорости охлаждения). Следует также отметить, что при относительно больших скоростях перехода — порядка одного градуса в минуту — доля левозаходных спиралей начинает расти и составлять приблизительно 1 к 2.

Теперь обсудим причины образования левовинтовых и правовинтовых спиральных структур с точки зрения феноменологической теории возникновения конической деформации ХЖК в полях развитой Лесли [19], с учетом того, что критическое поле  $E_c \sim K_{33}q_0^2$  при  $q_0 > 2\pi/R$ . Последнее соответствует реальному случаю, так как  $q_0 \approx 8$  мкм. Отсюда, следуя монографии Чандрасекхара [20], уравнения состояния НХЖК допускают решения типа  $n_x \approx \cos q_0 z$ ,

$n_y \approx \sin q_0 z$ ,  $n_z \approx \theta \cos q_0 z$ , где  $q_0$  – волновой вектор исходного геликоида,  $\theta \sim \pm f(z) \exp(\pm \alpha|x| + \omega t)$ ,  $\theta$  – угол директора с  $Z$ ,  $|x|$  – модуль  $x$ ,  $\omega$  – угловая скорость вращения спиралей,  $\theta \gg 1$ . Действительно, при  $t = 0$  это решение соответствует двум типам инверсных стенок, приведенных на рис.1.

Рассмотрим основные динамические характеристики описанных процессов в зависимости от величины приложенного напряжения. На рис.3а приведены

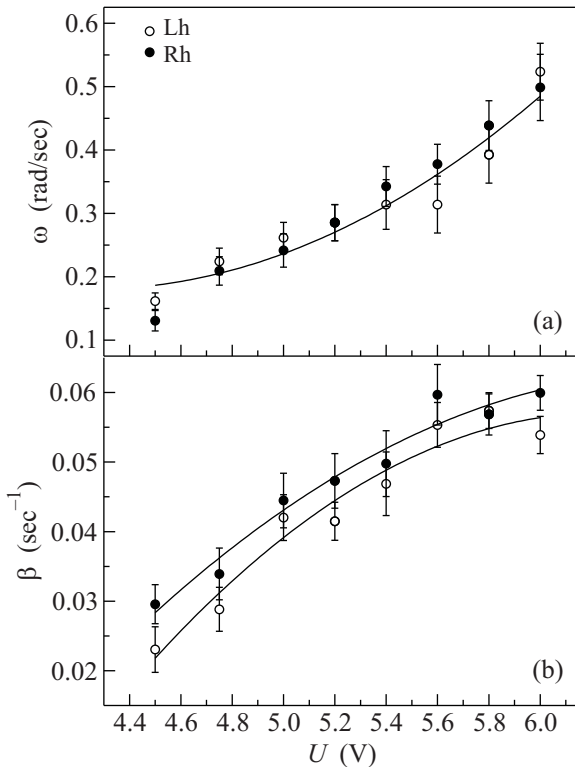


Рис.3. Зависимости угловой скорости вращения  $\omega$  при закрутке спирали от  $\pi$  до  $2\pi$  (а), угловой скорости сближения дефектов  $\beta$  на поверхности капли от приложенного напряжения  $U$  к слою НХЖК (б)

зависимости частот вращения левых и правых спиралей. В том и в другом случаях частоты вращения  $\omega$  пропорциональны квадрату поля:  $\omega \sim E^2$ , что указывает на связь угловой скорости вращения с эффектом Фредерикса, благодаря которому моменты дестабилизации директора пропорциональны  $(E)^2$ . Важна зависимость скорости аннигиляции для  $(\lambda^+, \lambda^-)$ ,  $(\tau^+, \tau^-)$  пар дефектов на поверхности сферы. При образовании обоих типов спиралей расстояние между дефектами  $l = 2\pi\alpha R$ , где  $\alpha = \beta t$  – угол, изменяется линейно от времени, а угловая скорость сближения дефектов  $\beta$  аппроксимируется слабой корневой зависимостью от поля  $E$  (рис.3б). Заметим, что аннигиляция дефектов на сферах НХЖК описывает-

ся законом типа  $l \sim t$  и отличается от аналогичных процессов, наблюдаемых на нематических сферах, а именно,  $l \sim t^2$  [21]. Полное же время, определяющее период  $T$  цикла исходная  $\rightarrow$  исходная ситуация для обоих типов спиральных структур, зависимость которой приведена на рис.4, достаточно хорошо описывается законом  $T \sim E^{-1}$ .

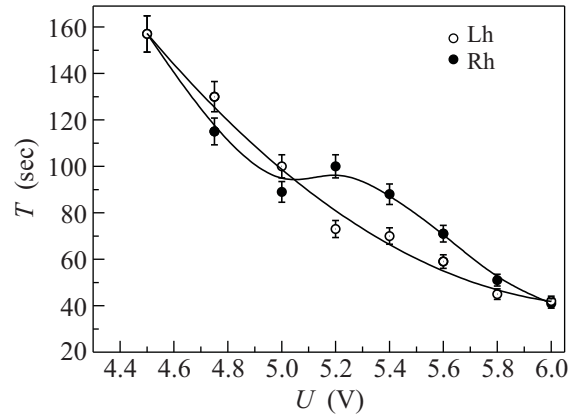


Рис.4. Зависимости времени полного периода  $T$  превращений от зарождения правых (●) и левых (○) спиральных структур до аннигиляции поверхностных дефектов и перехода в исходное состояние

Итак, в данной работе проиллюстрирована возможность преобразования энергии квазистатических электрических полей в периодическое механическое движение. Важно и другое следствие этой работы – это наблюдение нарушения принципов симметрии (принципа Кюри-Неймана [22]): симметрия среды и воздействия не всегда определяет симметрию макроструктур и ее механических свойств. В данном случае симметрия спиральных структур  $2/m$  не является подгруппой пересечения групп симметрии среды  $\infty/2$  и электрического поля  $m \cdot \infty/m$ . Также следует отметить, что спиральные структуры хотя и имеют симметрию  $2/m$ , тем не менее, имеет место анизотропное распределение в ориентации вращающихся двузаходных спиралей относительно нормали слоя НХЖК. Кроме того, здесь подтверждается закон сохранения топологических зарядов  $s_i$ , и если обычно для капель  $\sum s_i = 2$ , то в случае однородной ориентации директора в слоях НХЖК всегда  $\sum s_i = 0$ .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант # 08-02-97008.

1. М. В. Куриц, О. Д. Лаврентович, Письма в ЖЭТФ **35**, 362 (1982).
2. Г. Е. Воловик, О. Д. Лаврентович, ЖЭТФ **85**, 1997 (1983).

3. М. В. Курик, О. Д. Лаврентович, УФН **154**, 381 (1988).
4. O. Lehmann. Ann. Phys. **2**, 649 (1900).
5. Ю. В. Вульф, Журнал московского общества изучения и распространения физических наук **1-2**, 1 (1915).
6. Patrick Oswald and Alain Dequidt, Phys. Rev. Lett. **100**, 217802 (2008).
7. F. Xu, H. S. Kitzerow, and P. P. Crooker, Phys. Rev. A **46**, 6535 (1992).
8. J. Bezić and S. Žumer, Liq. Cryst. **11**, 593 (1992).
9. J. Bajc and S. Žumer, Phys. Rev. E **55**, 2925 (1997).
10. J. Bajc, J. Bezić, and S. Žumer, Phys. Rev. E **51**, 2176 (1995).
11. H.-S. Kitzerow and P. P. Crooker, Liq. Cryst. **13**, 31 (1993).
12. O. O. Prishchepa, A. V. Shabanov, and V. Ya. Zyryanov, Phys. Rev. E **72**, 031712 (2005).
13. Jugal K. Gupta, Jacob S. Zimmerman, Juan J. de Pablo et al., Langmuir **25**, 9016 (2009).
14. F. Xu and P. P. Crooker, Phys. Rev. E **56**, 6853 (1997).
15. К. Хуанг. *Кварки, лептоны и калибровочные поля*, М.: Мир, 1985; Хамермеш, *Теория групп и ее применение к физическим проблемам*, М.: Едиториал, 2002.
16. Michael J. Longo, astro-ph.CO, arXiv:0904.2529v1, 2009 [<http://arxiv.org/abs/0904.2529v1>].
17. П. Ж. де Жен, *Физика жидких кристаллов*, М.: Мир, 1977 [P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1974].
18. В. А. Беляков, А. С. Сонин, *Оптика холестерических жидких кристаллов*, М.: Наука, 1982.
19. F. M. Leslie, Proc. Roy. Soc. A **307**, 359 (1968).
20. С. Чандрасекар, *Жидкие кристаллы*, М.: Мир, 1980 [S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge, 1977].
21. А. Н. Чувывров, А. П. Крехов, Н. Х. Гильманова, Ю. А. Лебедев, ЖЭТФ **89**, 2052 (1985).
22. П. Кюри, *Избранные труды*, М.-Л.: Наука, 1966; М. П. Шаскольская, *Кристаллография*, М.: Высшая школа, 1976.