

Трансформация конфигурации директора в каплях нематического жидкого кристалла при изменении граничных условий

О. О. Прищепа, А. В. Шабанов, В. Я. Зырянов¹⁾

Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения РАН, 660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 31 декабря 2003 г.

После переработки 12 февраля 2004 г.

Исследована трансформация конфигурации директора в биполярных каплях нематика, диспергированных в полимерной матрице, при изменении граничных условий от планарных к гомеотропным. Представлены характерные текстурные картины капель с различной концентрацией гомеотропного сурфактанта и проведена идентификация их ориентационной структуры. Выявлен предсказанный ранее (Г.Е. Воловик, О. Д. Лаврентович, ЖЭТФ 85, 1997 (1983)) сценарий превращения ориентационной структуры нематических капель из биполярной в радиальную без образования дополнительных дисклинаций. Показано, что, используя расчетный метод минимизации энергии упругих деформаций директора в объеме капли и вводя неоднородные граничные условия, можно получить ориентационные структуры, аналогичные наблюдаемым.

PACS: 61.30.–v

Введение. Топологический анализ является весьма эффективным инструментом для изучения пространственно неоднородных структур в ориентационно упорядоченных системах, в том числе различных конфигураций директора и дисклинаций в жидких кристаллах (ЖК). Проведенная в [1, 2] классификация топологически устойчивых дефектов в каплях нематических ЖК показала, что для планарной (тангенциальной) ориентации молекул нематика на границе раздела характерна биполярная конфигурация директора с двумя точечными дефектами (буджумами), расположенными на противоположных сторонах поверхности капель. В случае нормального (гомеотропного) сцепления нематика равновесной структурой является радиальное упорядочение директора с точечным дефектом (ежом) в центре капли, что и соответствует известным экспериментальным наблюдениям [3, 4].

Из теоретического рассмотрения [2] капель нематика с изменяющимися граничными условиями следуют два возможных сценария взаимопревращения биполярной и радиальной конфигураций. В первом случае один из буджумов биполярной структуры постепенно рассасывается, а другой буджум превращается в еж, который затем отрывается от поверхности и уходит в центр капли. Во втором случае оба буджума изменяются одинаково, но взаимопревращение структур происходит с образованием дополнительных, в том числе линейных, дисклинаций.

Для экспериментальных исследований в [2] был выбран нематик с примесью лецитина, диспергированный в глицерине, в котором вариацией температуры в диапазоне нематической фазы можно было изменять поверхностное сцепление молекул ЖК от гомеотропного к планарному. Наблюдения показали, что в этом случае реализуется второй сценарий трансформации структур с образованием дополнительных дисклинаций. Однако, учитывая специфику исследованного композита, представляющего собой дисперсию сферических капель ЖК в изотропно-жидкой матрице [2], нельзя утверждать, что наблюдаемый сценарий взаимопревращения ориентационных структур должен быть универсальным и для других объектов, например, интенсивно исследуемых в последнее время пленок капсулированных полимером жидких кристаллов (КПЖК). В то же время изменение граничных условий посредством вариации температуры не является единственным подходом к изучению данной проблемы, возможен прямой способ, а именно: изготовить серию образцов с различной концентрацией требуемого поверхностно-активного вещества и провести сравнительный анализ их структурной организации. Исходя из этого данная работа была нацелена на детальное исследование конфигураций директора в каплях нематика, диспергированных в полимерной матрице, при изменении граничных условий за счет вариации концентрации соответствующего сурфактанта.

Эксперимент. Исследуемым жидкокристаллическим веществом служил хорошо известный нематик

¹⁾e-mail: zyr@iph.krasn.ru

4-н-пентил-4'-цианобифенил (5ЦБ), имеющий температуры переходов кристалл $\xrightleftharpoons{22^\circ\text{C}}$ нематик $\xrightleftharpoons{35^\circ\text{C}}$ изотроп. При $T = 22^\circ\text{C}$ и $\lambda = 0.589\text{ мкм}$ показатели преломления 5ЦБ: $n_{\parallel} = 1.725$ и $n_{\perp} = 1.534$ [5]. В качестве матрицы использовался полимер поливинилбутираль (ПВБ) марки 1ПП. Данный полимер прозрачен в видимой области спектра и обеспечивает планарное сцепление с молекулами мезоморфных производных алкилцианобифенилов [6]. Показатель преломления ПВБ: $n_p = 1.492$ при $T_c = 22^\circ\text{C}$ и $\lambda = 0.589\text{ мкм}$.

Гомеотропная ориентация ЖК на границе раздела создавалась с помощью лецитина – поверхностно-активного вещества, относящегося к классу фосфолипидов. В каплях ЖК с примесью лецитина молекулы сурфактанта располагаются длинной осью перпендикулярно поверхности так, что его полярные группы направлены в сторону границы раздела, а неполярные фрагменты (гибкие алкильные цепи) – в объем ЖК. Вследствие такого структурного упорядочения молекулы лецитина задают гомеотропную ориентацию молекулам ЖК на границе раздела.

Методом SIPS (solvent induced phase separation) с использованием общего для всех компонентов растворителя – этилового спирта была изготовлена серия образцов с содержанием ЖК 55 %, с концентрациями ПВБ и лецитина, варьируемыми в пределах $41.5 \div 45.0\%$ и $0 \div 3.5\%$ (по весу), соответственно. Скорость испарения спирта регулировалась так, чтобы морфологические параметры исследуемых образцов композитной пленки были одинаковыми. Капли ЖК были расположены монослойно с разбросом по размеру в диапазоне $4 \div 16\text{ мкм}$.

Исследования текстурных картин КПЖК пленок с помощью поляризационного микроскопа проводились как в геометрии скрещенных поляризаторов, так и в плоско поляризованном свете при выключенном анализаторе. Наблюдения показали, что в композитной пленке без лецитина все капли имеют текстуру, типичную для биполярной конфигурации директора (рис.1а). В скрещенных поляризаторах видны две симметрично расположенные полосы погасания в форме гипербол (рис.2а), которые исходят из полюсов капли (точечных дефектов), постепенно расширяясь. В геометрии с одним поляризатором точечные дефекты отчетливо просматриваются в виде темных пятен, что обусловлено резкой оптической неоднородностью вблизи дефектов для света любой поляризации и, следовательно, его интенсивным локальным рассеянием. По этой же причине здесь хорошо видны участки границы капли, где поляризация света совпадает с локальной ориентацией директора и реа-

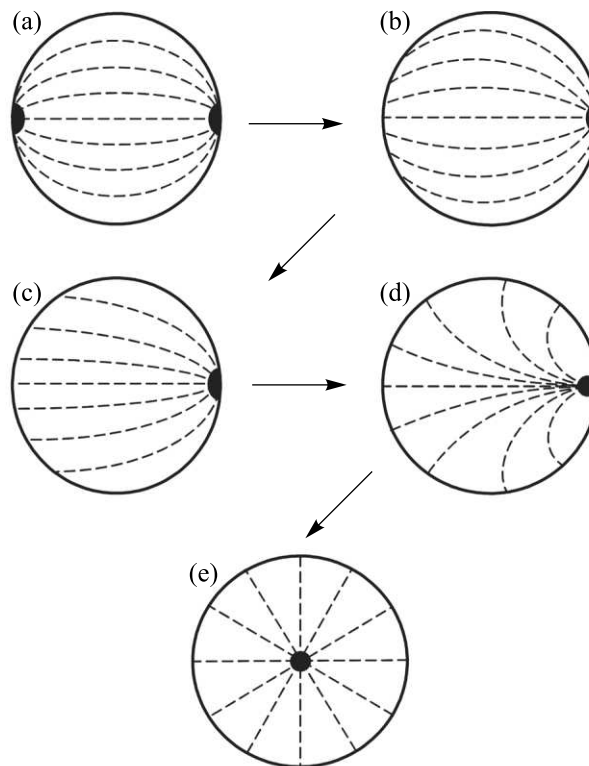


Рис.1. Последовательность конфигураций директора, образующихся в каплях нематика с различным содержанием лецитина. Направление стрелок соответствует увеличению содержания сурфактанта. (а) структура биполярной капли; (б) капля с распавшимся левым буджомом; (с) монополярная капля; (д) структура поверхностного ежа; (е) радиальная структура

лизуется большой градиент показателя преломления $n_{\parallel} - n_p$. Напротив, участки границы с ортогональным расположением директора и поляризации света видны наименее отчетливо, поскольку здесь градиент показателя преломления $n_{\perp} - n_p$ минимален.

Последовательность конфигураций директора, образующихся в каплях нематика при увеличении доли лецитина в композиции схематично показана на рис.1. В образцах КПЖК пленки с 0.08% лецитина в большей части ансамбля капель (около 70%) один из буджумов рассасывается, что, например, хорошо видно в левой области капли на рис.2б. Вблизи распавшегося буджума полоса погасания не сужается, а наоборот, расширяется. В остальной области капли текстурная картина имеет вид, сходный с биполярной структурой. Распределение поля директора в таких каплях можно представить конфигурацией, показанной на рис.1б. Необходимо отметить, что в этом случае граничные условия уже неоднородны. Здесь в левой области капли директор ориентирует-

Место для тонового рисунка

Рис.2. Текстуры картины каплей нематического ЖК 5CB, диспергированного в поливинилбутирале, с различной концентрацией лецитина C_{lec} . Слева представлены микрофотографии в геометрии скрещенных поляризаторов (показаны белыми стрелками), справа – фотографии, сделанные в поляризованном свете (направление поляризатора указано черными стрелками). (a) биполярная капля с осью симметрии, направленной под углом $\alpha = 11^\circ$ к поляризатору, $C_{lec} = 0\%$; (b) капля с распавшимся левым буджомом, $\alpha = 11^\circ$, $C_{lec} = 0.08\%$; (c) монополярная капля, $\alpha = 0^\circ$, $C_{lec} = 0.1\%$; (d) капля со структурой поверхностного ежа, $\alpha = 0^\circ$, $C_{lec} = 2.0\%$; (e) капля с радиальной структурой, $C_{lec} = 2.6\%$

ся гомеотропно. При перемещении вдоль по поверхности к оставшемуся точечному дефекту ориентация директора становится наклонной, а затем переходит в планарную.

В образцах с более высоким содержанием лецитина область гомеотропной и наклонной ориентаций директора увеличивается, линии директора распрямляются еще больше (рис.1c), так, что, по сути, структура становится монополярной. В работе [2] такая трансформация структуры трактуется как "непрерывное уничтожение дефекта, сопровождающееся обращением в бесконечность размера его ядра". В скрещенных поляризаторах в геометрии, представленной на рис.2c, в капле с такой конфигурацией директора видна одна полоса погасания, выходящая справа из точечного дефекта, которая сильно расширяется и заполняет практически всю левую половину капли. Текстура правой половины капли и здесь аналогична биполярной структуре.

Повышение концентрации лецитина приводит к образованию каплей со структурой поверхностного ежа (рис.1d) и радиальной структурой (рис.1e). Появление каплей с новой структурой и увеличение их числа происходит постепенно. При этом в одном и том же образце КПЖК пленки могут одновременно наблюдаться капли с различной конфигурацией директора (рис.1a-e), что, по-видимому, обусловле-

но как неоднородностью распределения лецитина в объеме пленки, так и другими факторами: формой каплей, структурой переходного слоя на поверхности каплей и т.д.

В последовательности ориентационных структур от монополярной (рис.1c) до поверхностного ежа (рис.1d) преобразование поля директора происходит плавно. Следует быть внимательным при идентификации данных структур, текстуры картины которых в общих чертах похожи. Наиболее отчетливо различия этих текстур видны в геометрии наблюдения, показанной на рис.2c и 2d. Здесь в монополярной капле видна лишь одна полоса погасания. В капле с поверхностным ежом (рис.2d) наблюдаются три полосы погасания. Центральная полоса идет вдоль оси симметрии капли, но она гораздо уже, чем в монополярной структуре. Две боковых полосы исходят из точечного дефекта под углом примерно в 50° к оси симметрии по обе стороны от нее. Из-за этого в скрещенных поляризаторах такие капли имеют конусообразный вид (ранее фотографии подобных текстур были представлены в [7]), хотя на самом деле они круглые. Появление трех вышеописанных полос погасания становится понятным из рассмотрения соответствующей конфигурации директора на рис.1d. При выключенном анализаторе границы капли, прилежащие к дефекту, хорошо видны для монополярной

структуры, если поляризация света параллельна оси симметрии (рис.2с). Наоборот, в капле с поверхностным ежом границы наиболее отчетливо наблюдаются для света, поляризованного перпендикулярно оси симметрии (рис.2д).

Расчет конфигурации директора. Задача определения конфигурации директора посредством минимизации ориентационной части свободной энергии

$$F = \frac{1}{2} \int K[(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + (\nabla \times \mathbf{n})^2] dV \quad (1)$$

объема ЖК при заданных граничных условиях в ряде простых геометрий, например, в плоскопараллельных ячейках, решается аналитически. Здесь \mathbf{n} – директор нематика, K – константа упругости. Для капельных структур проблема усложняется, поэтому в этих случаях эффективно применяют метод численного расчета поля директора [8].

Расчет описанных выше переходных структур (рис.1б,с) мы проводили в рамках трехмерной модели с использованием методики, развитой ранее [9, 10] для исследования переходов Фредерикса в биполярных нематических каплях с жестко фиксированными полюсами. Поставленная задача решалась в одноконстантном приближении с модулем упругости $K = (K_{11} + K_{22} + K_{33})/3$. Значения K_{ii} были взяты из [11]. Минимум F (1), записанной в декартовой системе координат, находился вариационным методом с использованием граничных условий, соответствующих наблюдаемым в эксперименте.

Так, например, чтобы получить конфигурацию директора, соответствующую текстуре рис.2б, мы задавали жесткое планарное сцепление для всех точек на поверхности капли, X -координаты которых находятся в интервале $-0.8R \leq X \leq +R$. Азимутальное направление директора в этой части поверхности соответствовало биполярной конфигурации с дефектами в точках $-R$ и $+R$ по оси X . На оставшейся части поверхности с координатами $-R \leq X < -0.8R$ граничные условия не задавались, то есть ориентация директора здесь, так же, как и во всем объеме капли, определялась, исходя из условия минимизации свободной энергии. В итоге мы получили распределение поля директора (рис.3), сходное с конфигурацией, представленной на рис.1б. Здесь также вблизи точки $-R$ реализуется гомеотропная ориентация директора на поверхности, которая при удалении от оси симметрии становится наклонной и затем плавно переходит в планарную.

Далее полученную информацию мы использовали для расчета соответствующих текстурных картин в скрещенных поляризаторах, применяя известный те-

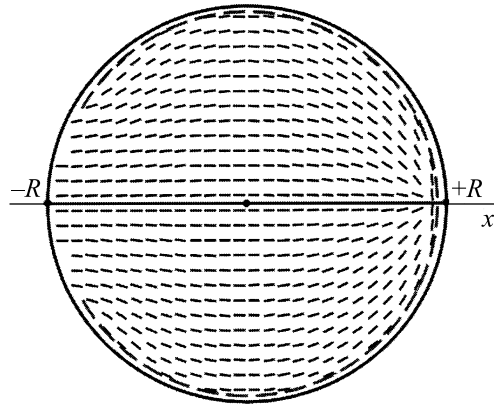


Рис.3. Конфигурация директора в диаметральном сечении сферической капли нематика, проходящем через ось ее симметрии, полученная в результате теоретического расчета в рамках 3D модели при использовании неоднородных граничных условий. Штриховой линией вблизи поверхности показана область с заданной планарной ориентацией директора

оретический подход, описанный в [12]. Как видно (рис.4), теоретически рассчитанная текстура хорошо

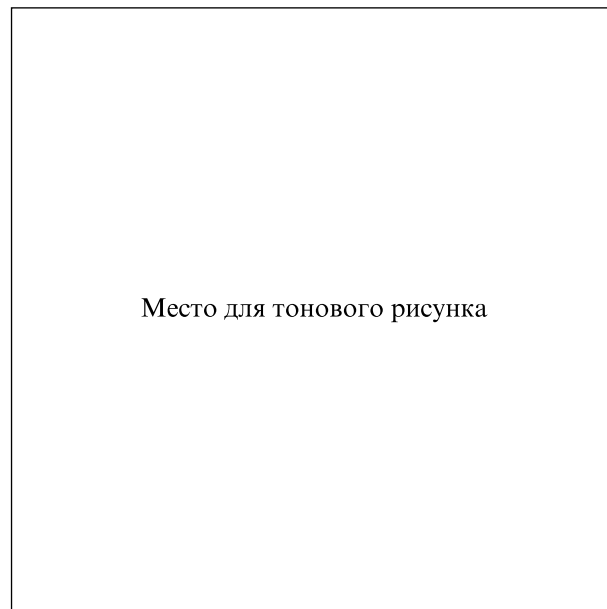


Рис.4. Теоретически рассчитанная текстура сферической капли нематика в скрещенных поляризаторах для конфигурации директора, показанной на рис.3, и угла ориентации оси симметрии капли 11° по отношению к поляризатору

согласуется с микрофотографией нематической капли (рис.2б), сделанной для такого же угла наклона α оси симметрии капли к поляризатору.

Заключение. Таким образом, в образцах КПЖК пленок с различным содержанием лецитина был выявлен ряд ориентационных структур капель нематика, промежуточных между биполярной и радиальной конфигурациями директора. Полученные данные свидетельствуют о том, что в этом случае изменение поверхностного сцепления от планарного к гомеотропному приводит к постепенному преобразованию биполярной структуры нематических капель в радиальную через последовательность равновесных конфигураций директора без образования дополнительных дисклинаций, как это и было предсказано ранее в рамках топологического анализа [1, 2]. Понятно, что вышеописанный подход дает возможность наблюдать лишь равновесные конфигурации директора в различных образцах, в то время как инициируемые температурой изменения границы [2] позволяют посмотреть процесс реструктуризации капель в динамике. Однако не следует забывать, что при изменении температуры во втором случае меняются не только граничные условия, но и модули упругости, сильно влияющие на распределение поля директора, что усложняет интерпретацию результатов такого эксперимента.

Следует особо подчеркнуть, что в нематических каплях с промежуточными конфигурациями директора реализуется неоднородное поверхностное сцепление. Использование неоднородных граничных условий, соответствующих реальным, в численном расчете позволило нам получить конфигурации ди-

ректора и текстурные картины капель нематика, аналогичные наблюдаемым в эксперименте.

Работа выполнена при частичном финансировании по грантам Президиума РАН # 8.1 и ОФН РАН # 2.10.2, интеграционному проекту СО РАН # 18, молодежному проекту СО РАН # 14.

1. Г. Е. Воловик, Письма в ЖЭТФ **28**, 65 (1978).
2. Г. Е. Воловик, О. Д. Лаврентович, ЖЭТФ **85**, 1997 (1983).
3. R. B. Meyer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **16**, 355 (1972).
4. S. Candau, P. LeRoy, and F. Debeauvais, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **23**, 283 (1973).
5. В. Я. Зырянов, В. Ш. Эпштейн, ПТЭ **2**, 164 (1987).
6. Ж. Коньяр, *Ориентация нематических жидких кристаллов и их смесей*, Мн.: Издательство "Университетское", 1986 [J. Cognard, *Alignment of Nematic Liquid Crystals and Their Mixtures*, Eds. Gordon and Breach, Science Publishers, Paris, 1982].
7. О. Д. Лаврентович, Письма в ЖТФ **14**, 166 (1988).
8. S. Zumer and J. W. Doane, *Phys. Rev.* **A34**, 3373 (1986).
9. А. В. Шабанов, В. В. Пресняков, В. Я. Зырянов и др., Письма в ЖЭТФ **67**, 696 (1998).
10. A. V. Shabanov, V. V. Presnyakov, V. Ya. Zyryanov et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **321**, 245 (1998).
11. J. D. Bunning, T. E. Faber, and P. L. Sherrell, *J. Physique* **42**, 1175 (1981).
12. R. Ondris-Crawford, E. P. Boyko, B. G. Wagner et al., *J. Appl. Phys.* **69**, 6380 (1991).