

## ДЕЛЕНИЕ КАПЕЛЬ ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ ХОЛЕСТЕРИК – СМЕКТИК А

О.Д.Лаврентович, Ю.А.Настишин

Обнаружен эффект спонтанного деления свободно взвешенных в изотропной матрице капель жидкого кристалла при переходе холестерик – смектик *A*, который обусловлен аномальным увеличением площади поверхности капель в предпереходной области. Указано на возможность существования отрицательной поверхностной энергии границы раздела холестерик – смектик *A*.

1. Известно, что капля жидкости, погруженная в другую жидкость, в отсутствии смешивания и внешних полей принимает форму шара. Этот пример является простейшей иллюстрацией положительного значения коэффициента поверхностного натяжения<sup>1</sup>. Для капель жидкого кристалла (ЖК) ситуация усложняется из-за наличия анизотропии поверхностного натяжения и ненулевой упругой энергии объемных искажений. Поэтому наблюдаются не только сферические капли, но и такие, как тактоидные<sup>2</sup>, или в форме двух соединенных шаровых сегментов<sup>3</sup>. Однако при всевозможных описанных в литературе изменениях формы капли ЖК сохраняют свою связность.

В настоящей работе сообщается об экспериментальном наблюдении эффекта деления капель ЖК, который происходит при фазовом переходе холестерик – смектик *A* и связан с изменением формы капель от сферической до цилиндрической в предпереходной области.

2. Капли ЖК (смесь холестерилпелargonата (ХП) и нонилоксибензойной кислоты (НОБИ 7 : 3 по весу) диспергировались в глицерине, содержащем 0,1% лецитина. Вдали от точки перехода капли холестерической фазы имеют неупорядоченную текстуру (рис. 1, *a*). Форма их сферическая или сплюснутая, если капли касаются стекол кюветы. С понижением температуры, за 1 – 2°С до перехода, форма капель изменяется. Вначале образуется несколько небольших выступов (как правило, два, но иногда и больше) (рис. 1, *b*). Развитие выступов по мере приближения к точке фазового перехода приводит к образованию цилиндрических форм (рис. 1, *в*, *г*). Слои холестерика в таких вытянутых каплях ориентированы всюду перпендикулярно поверхности – это видно из рис. 1, *в*, *г* благодаря резкому росту шага спира-

ли в предпереходной области. На рис. 1, г становится заметным и появление в различных местах холестерических капель смектической фазы, слои которой ориентированы параллельно поверхности. Увеличиваясь, смектические участки принимают вид шаровых секторов, с радиальной структурой (рис. 1, д) <sup>4</sup>, а затем сливаются друг с другом, стремясь образовать капли сферической формы (рис. 1, е, ж). Однако из-за предпереходного вытягивания капель не все смектические участки успевают слиться. В результате образуется несколько отдельных "дочерних" капель смектика A (рис. 1, з). При дальнейшем понижении температуры изменений в системе не происходит; при нагреве в холестерической фазе может происходить слияние "дочерних" капель (не обязательно вблизи точки перехода). Отметим также, что изменений формы и деления капель нет, если в глицериновой матрице отсутствует лецитин. Кроме того, для чистого ХП, без примесей НОБК, деление также не происходит, а форма капель меняется мало.

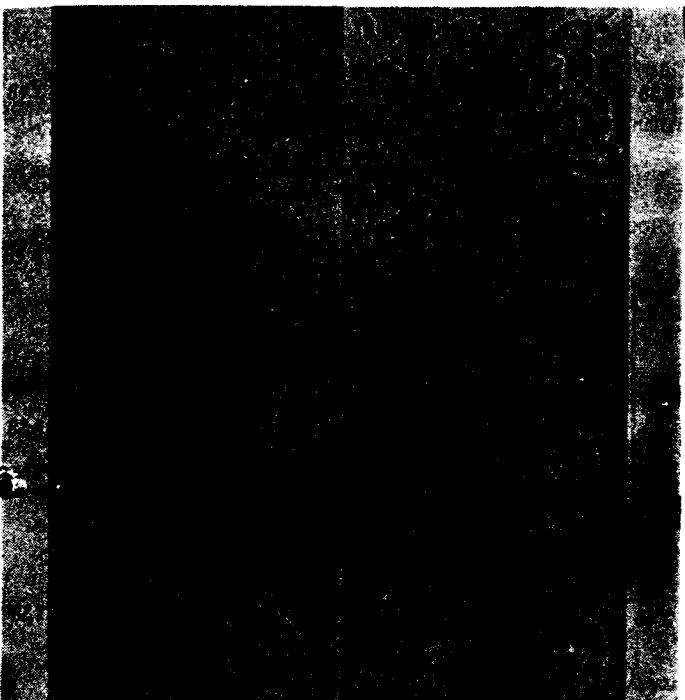


Рис. 1. Эволюция формы капель ЖК при переходе холестерик – смектик A. Справа и слева указаны значения температуры. Размер капель на рис. а – 60 и 50 мкм. Стрелками на рис. г, д указаны области смектической фазы в холестерической капле

3. Как следует из анализа рис. 1, деление капель является следствием предпереходного увеличения площади поверхности капель (рис. 1, б – г), из-за которого смектические зародыши удалены друг от друга. Сам эффект вытягивания капель связан с уменьшением коэффициента поверхностного натяжения на границе капля – матрица. Действительно, переход от рис. 1, а к рис. 1, в сопровождается изменением двух вкладов в свободную энергию капель. Первый, объемный, связан в основном с увеличением флюктуаций смектического порядка и равен<sup>1)</sup>  $\Delta F_V = \frac{1}{2} K_2(q' - q)^2 V$ ; второй вклад вносит поверхность:  $\Delta F_S = \sigma' S' - \sigma S$ , где  $q$  – волновое число холестерической спирали,  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения границы капля – матрица,  $S$  – площадь поверхности капли (все величины – для капель из рис. 1, а);  $q'$ ,  $\sigma'$  и  $S'$  – соответствующие величины для рис. 1, в;  $K_2$  – упругая константа кручения,  $V$  – объем капли. Из условия  $\Delta F_V + \Delta F_S = 0$  следует, что  $\sigma' < \sigma$ , точнее,

$$k\sigma' = \sigma - \frac{1}{6} K_2(q' - q)^2 R, \quad (1)$$

<sup>1)</sup> На важность этого вклада наше внимание обратил В.М.Филев.

где  $k = S'/S$ ,  $R$  – радиус капли из рис. 1, а. Причину уменьшения  $\sigma'$  по сравнению с  $\sigma$  можно качественно объяснить, исходя из рассмотрения деталей строения границы раздела капля – матрица.

Прежде всего необходимо учесть, что эта граница содержит переходный слой ("мембрану"). В его формировании участвуют главным образом молекулы лецитина – поверхностно-активного вещества. Молекулы лецитина, как известно из многочисленных исследований аналогичных систем, обеспечивают нормальную граничную ориентацию молекул ЖК (см., например, <sup>3–5</sup>). Спиральная закрученность холестерической фазы приводит к частичному нарушению нормальной ориентации; поэтому для капель из рис. 1, а

$$\sigma \approx \sigma_0 + \sigma_{\parallel} + \Delta\sigma/2, \quad (2)$$

где  $\sigma_0$  – коэффициент поверхностного натяжения на границе матрица – "мембрана",  $\Delta\sigma = \sigma_{\perp} - \sigma_{\parallel} > 0$ ,  $\sigma_{\perp}$  и  $\sigma_{\parallel}$  – соответствующие коэффициенты для границы "мембрана" – ЖК при ориентации молекул ЖК перпендикулярно и параллельно нормали к границе. По порядку величин  $\sigma$ ,  $\sigma_0$ ,  $\sigma_{\parallel} \sim 10^{-2} \div 10^{-3}$  (Н/м) (см., например, <sup>5</sup>). Логично ожидать, что вблизи точки перехода ориентирующее действие "мембраны" способствует зарождению у поверхности капель тонкого слоя смектической фазы (рис. 2). Поэтому для капель из рис. 1, в

$$\sigma' \approx \sigma_0 + \sigma_{\parallel} + \sigma_{ns}, \quad (3)$$

где  $\sigma_{ns}$  – энергия единицы поверхности раздела холестерик – смектик А.

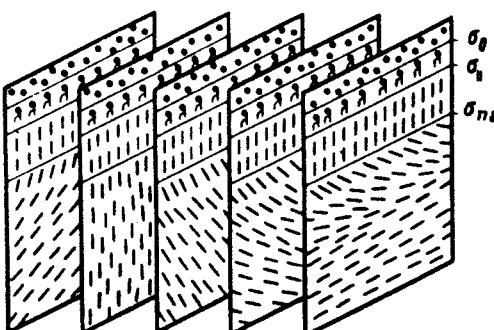


Рис. 2. Грубая модель поверхности капли ЖК вблизи перехода холестерик – смектик А. Кружками обозначены молекулы глицерина, палочками – молекулы ЖК и символом  $\text{I}$  – молекулы лецитина

Как следует из соотношений (1) – (3), уменьшение  $\sigma'$  по сравнению с  $\sigma$  можно объяснить вкладом  $\Delta\sigma$ , если  $\Delta\sigma \sim \sigma_0$ ,  $\sigma_{\parallel} \sim \frac{\Delta F}{S}V \sim 10^{-2} \div 10^{-3}$  (Н/м) и  $\Delta\sigma > k\sigma_{ns}$ .

4. Величина  $\sigma_{ns}$  представляет особый интерес для обсуждения. Для геометрии системы из рис. 2

$$\sigma_{ns} \approx \frac{1}{4} (K_2 + K_3)q^2(\zeta - \lambda), \quad (4)$$

где  $K_3$  – константа продольного изгиба,  $\lambda$  – глубина проникновения деформаций директора в смектик А,  $\zeta$  – расстояние, на котором спадает до нуля параметр порядка смектика. Выражение (4) аналогично выражению для энергии поверхности металл – сверхпроводник <sup>6</sup>, что есть проявление сходства в описании фазовых превращений холестерик – смектик А и металл – сверхпроводник в магнитном поле <sup>7, 8</sup>. В зависимости от соотношения  $k = \lambda/\zeta$  величина  $\sigma_{ns}$  будет либо положительной, либо отрицательной. Как свидетельствуют точные расчеты <sup>6, 7</sup>, критическое значение  $k$  есть  $1/\sqrt{2}$ . Оцененное в работе <sup>8</sup> значение  $k$  для чистого (беспримесного) ХП как раз и совпадает с критическим<sup>2)</sup>. В описываемой ситуации  $k$  должно быть больше критического, так как, во-первых, наличие примесных молекул НОБК в ХП способствует снижению  $\zeta$ , а во-вторых, для

<sup>2)</sup> В работе <sup>9</sup> приведены экспериментальные данные в пользу того, что для чистого ХП  $k > 1/\sqrt{2}$ .

тонких смектических слоев у поверхности капель можно ожидать увеличения  $\lambda$ . Если  $K_2 + K_3 \approx 10^{-11}$  Н,  $q \approx 2 \cdot 10^7$  м<sup>-1</sup>,  $\lambda \approx 10$ ,  $\zeta \approx 10^{-7}$  м, то  $\sigma_{ns} \approx (-10^{-4})$  Н/м. Следовательно, величина  $\sigma_{ns}$  может также способствовать вытягиванию капель в предпереходной области. В дальнейшем было бы важно подтвердить возможность существования отрицательной поверхностной энергии границы раздела холестерик – смектик *A* точными количественными данными, как теоретическими, так и экспериментальными.

В заключение выражаем глубокую благодарность Е.И.Кацу, М.В.Курику, В.М.Филеву и С.В.Шияновскому за обсуждение результатов работы.

#### Литература

1. Ландау Л.Д., Либшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1974, гл. XV.
2. Bernal J.D., Fankuchen I. J. Gen. Physiol., 1941, 25, 111.
3. Курик М.В., Лаврентович О.Д. ЖЭТФ, 1983, 85, 511.
4. Курик М.В., Лаврентович О.Д. Укр. физ. ж., 1983, 28, 452.
5. Ивков В.Г., Берестовский Г.Н. Динамическая структура липидного бислоя. М.: Наука, 1981, гл. 3.
6. де Жен П. Сверхпроводимость металлов и сплавов. М.: Мир, 1968, гл. VI.
7. de Gennes P.G. Solid State Comm., 1970, 10, 753.
8. Вигман П.Б., Филев В.М. ЖЭТФ, 1975, 69, 1466.
9. Курик М.В., Руденко А.А. Письма в ЖЭТФ, 1978, 4, 480.

Институт физики  
Академии наук УССР

Поступила в редакцию

27 июля 1984 г.