

Ориентационные структуры в каплях нематика с коническими граничными условиями

В.Ю. Рудяк⁺¹⁾, М.Н. Крахалев^{ ×}, О.О. Прищеп^{* ×}, В.С. Сутормин^{*}, А.В. Емельяненко⁺,
В.Я. Зырянов^{*}*

⁺*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет, 119991 Москва, Россия*

^{*}*Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036 Красноярск, Россия*

[×]*Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия*

¹⁾e-mail: vurdizm@gmail.com

В данной работе рассмотрены капли нематика сплюснутой формы, капсулированные в полимере, задающем конические граничные условия. Расчеты по методу расширенного эластического континуума Франка показали возможность образования ряда различных структур в таких каплях при варьировании размера капель. Экспериментальные исследования методом поляризационной оптической микроскопии образцов композитных пленок подтверждают результаты расчетов, демонстрируя образование в рассматриваемой системе следующих ориентационных структур: радиал-биполярной структуры с закрученным дефектом-ежом и двумя гиперболическими буджумами, аксиал-биполярной структуры с кольцевой дисклинацией и двумя радиальными буджумами и структуры с дефектом-ежом, гиперболическим буджумом и радиальным буджумом. Такое разнообразие возможных топологий капель обусловлено сложным балансом между энергиями упругости поля директора, дисклинаций и сцепления с поверхностью, обеспеченным коническими граничными условиями.

PACS: 61.30.Pq, 61.30.Dk, 61.30.Eb, 61.30.Hn, 61.30.Jf

Композитный жидкокристаллический материал может представлять собой ансамбль капель жидкого кристалла (ЖК), окруженных изотропной средой [1-6]. Оптические свойства таких материалов определяются, в первую очередь, ориентационной структурой, формирующейся в каплях ЖК, которой можно легко управлять внешними воздействиями. Например, воздействие электрического поля приводит к изменению ориентационной структуры в каплях ЖК, что сказывается на оптических свойствах всего материала [7-9].

Конфигурацию директора в каплях можно также модифицировать светом [10], изменением температуры [11, 12], потоком [13] или составом жидкости, окружающей капли ЖК [14, 15].

Ориентационная структура капель зависит от свойств ЖК материала (константы упругости), геометрии капли (форма, размер), граничных условий (ориентация директора на межфазной границе, энергия сцепления), приложенного электрического или магнитного поля [9]. На сегодняшний день хорошо изучены капли нематика сферической и эллипсоидальной формы с тангенциальными и гомеотропными граничными условиями. Так, при тангенциальном сцеплении в каплях могут сформироваться биполярная [16], закрученная биполярная [17], тороидальная [18] структуры. При гомеотропных граничных условиях в каплях реализуется радиальная [16] или аксиальная конфигурации [19]. Менее изучены капли с коническими граничными условиями, в которых директор ориентирован под углом к нормали к поверхности капли $0^\circ < \theta_0 < 90^\circ$. Так, в каплях сферической формы, диспергированных в жидкой матрице, может сформироваться структура с двумя радиальными буджумами и кольцевым дефектом, а в определенном интервале углов наклона директора θ_0 может реализоваться структура с парой радиальной-гиперболический буджумы и точечный дефект в объеме [11]. Конические условия сцепления могут сформироваться, например, как промежуточные между гомеотропными и тангенциальными в результате внешнего воздействия на окружающую каплю ЖК среду [15, 20-22]. При этом происходит плавное изменение ориентационной структуры от радиальной до биполярной. Трансформация структуры сопровождается изменением оптических свойств капель, за счет чего такие системы могут быть использованы, например, для создания высокочувствительных сенсоров [23, 24].

В данной работе изучается структура жидкокристаллических капель с коническими граничными условиями, имеющих форму сплюснутого эллипсоида вращения. Такая геометрия капель наиболее распространена в пленках капсулированного полимером жидкого кристалла (КПЖК), дающих наиболее широкие возможности для практического применения композитных ЖК-материалов. Структура ЖК-капель исследовалась методами компьютерного моделирования и поляризационной оптической микроскопии.

Численное моделирование проводилось в рамках теории эластического континуума Франка, учитывающей энергию искажения поля директора, энергию взаимодействия ЖК с поверхностью и энергию дисклинаций [25]. Оптимизация поля директора проводилась по методу отжига Монте Карло с критерием Метрополиса. Учет энергии взаимодействия ЖК с границей капли был адаптирован на случай конических граничных условий:

$$F = \int_V \left[\frac{K_{11}}{2} (\operatorname{div} \bar{n})^2 + \frac{K_{22}}{2} (\bar{n} \cdot \operatorname{rot} \bar{n})^2 + \frac{K_{33}}{2} [\bar{n} \times \operatorname{rot} \bar{n}]^2 \right] dV + \frac{W}{2} \int_{\Omega} [1 - \cos^2(\theta - \theta_0)] d\Omega + F_{def},$$

где \bar{n} – поле директора в капле, K_{11} , K_{22} и K_{33} – константы упругости поперечного изгиба, кручения и продольного изгиба, W – энергия сцепления в расчете на единицу площади, θ – угол между директором и нормалью к поверхности, θ_0 – предпочитаемый угол наклона директора. В расчетах было использовано соотношение значений $K_{11}:K_{22}:K_{33} = 1:0.5:1.3$, соответствующее нематике 5ЦБ [26], значение линейной плотности энергии дисклинаций $f_{\text{core}} = 10K_{11}$ [25]. Для удобства ниже используется безразмерный характеристический параметр WR/K_{11} , где $R = \sqrt[3]{R_x R_y R_z}$ – приведенный радиус капли, R_x , R_y и R_z – полуоси эллипсоида капли.

Для экспериментальных исследований ориентационных структур капель нематика с коническими граничными условиями изготавливались пленки капсулированного полимером жидкого кристалла на основе полимера полиизобутил метакрилата (ПиБМА) (Sigma) и нематической смеси ЛН-396 (Белорусский государственный технологический университет) [27]. Образцы композитных пленок изготавливались по технологии фазового разделения TIPS [9] с весовым соотношением компонент ЛН-396 : ПиБМА = 60 : 40. Вследствие особенностей фазового разделения в процессе изготовления композитной пленки капли ЖК приобретают форму сплюснутого эллипсоида с короткой осью, перпендикулярной плоскости пленки [9, 28]. Видимый диаметр капель в плоскости образца d находился в диапазоне 8 – 40 мкм. Исследования проводились с помощью поляризационного оптического микроскопа Axio Imager.A1m (Carl Zeiss) при температуре $t = 25$ °С. На границе капли угол между директором и нормалью к поверхности $\theta_0 = 40^\circ \pm 4^\circ$.

Результаты численного моделирования и экспериментальные данные показали, что в каплях, имеющих форму сплюснутого эллипсоида, при конических граничных условиях могут сформироваться несколько ориентационных структур, характеризующихся различными комбинациями и взаимным расположением поверхностных и объемных топологических дефектов структуры.

Как известно, в сферических [29] и сплюснутых [25] каплях с гомеотропными граничными условиями ($\theta_0 = 0^\circ$) при достаточно высокой энергии сцепления с поверхностью наблюдается радиальная структура с точечным дефектом-ежом в центре капли. В сплюснутых каплях с углом конусности $\theta_0 = 40^\circ$, при условии достаточной силы сцепления на границе, может наблюдаться закрученная радиал-биполярная структура

(**tRB**) с точечным дефектом в центре капли и двумя гиперболическими буджумами, расположенными на короткой оси эллипсоида (Рис. 1). Закрутка структуры при ненулевом угле конусности позволяет избежать формирования на поверхности капли дополнительного линейного дефекта, который в условиях сильного поверхностного сцепления становится энергетически невыгоден. Вследствие симметрии, оптические текстуры, наблюдаемые в поляризационном оптическом микроскопе, не изменяются при повороте образца относительно поляризаторов (Рис. 1 *c-e*).

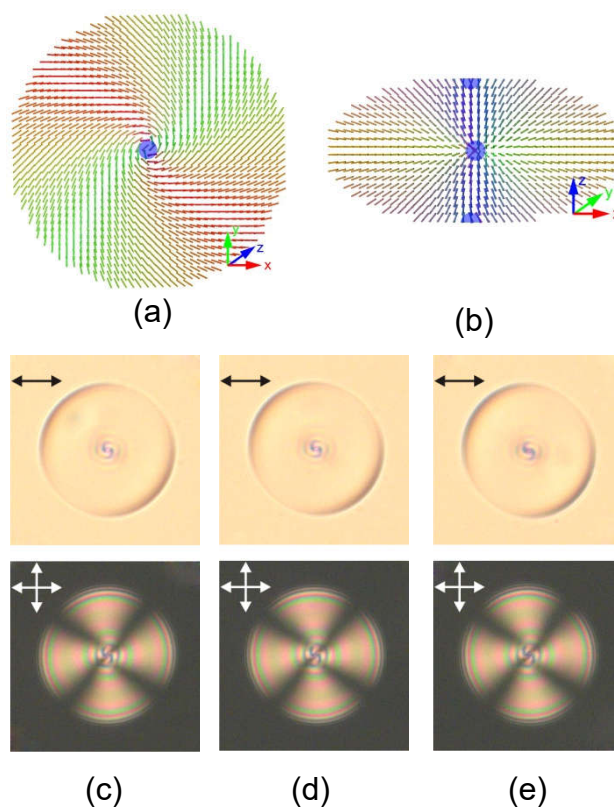


Рисунок 1. Закрученная радиал-биполярная структура с точечным дефектом-ежом в центре капли и двумя гиперболическими буджумами на поверхности (**tRB**). Рассчитанные конфигурации директора в плоскости, проходящей через центр перпендикулярно (*a*) и вдоль (*b*) короткой оси сплюснутого эллипсоида. Расчет проводился для $WR/K_{11} = 500$. Фотографии соответствующей капли нематика с точечным дефектом в центре, сделанные в геометрии с выключенным анализатором и скрещенных поляризаторах для углов поворота образца относительно поляризатора 0° (*c*), 45° (*d*) и 90° (*e*). Размер капли $d = 24$ мкм. Здесь и далее поле директора раскрашено в соответствии с направлением по отношению к осям: красный – Ox , зеленый – Oy , синий – Oz , точечные дефекты в объеме (ежи) обозначены синими кругами, а на поверхности (буджумы) – полукругами, направления поляризаторов обозначены двойными стрелками.

Структуры с парой радиальных буджумов и кольцевой дисклинацией на поверхности, плоскость которой проходит через центр капли (аксиал-биполярные структуры), образуются при меньших значениях безразмерного параметра WR/K_{11} . При этом наиболее стабильными оказываются два варианта ориентации кольцевой дисклинации на поверхности: дисклинация лежит на экваторе капли (Рис. 2) (AB_0) и перпендикулярна плоскости экватора капли (Рис. 3) (AB_{90}). В случае структуры AB_0 биполярная ось близка к короткой оси эллипсоида (Рис. 2 *b*). Вследствие этого, оптические текстуры капли практически не изменяются при повороте образца относительно поляризаторов (Рис. 2 *c-e*). Во втором случае (AB_{90}) биполярная ось совпадает с длинной осью капли (Рис. 3 *b*). Поэтому оптические текстуры весьма сильно зависят от ориентации биполярной оси структуры относительно поляризаторов (Рис. 3 *c-e*).

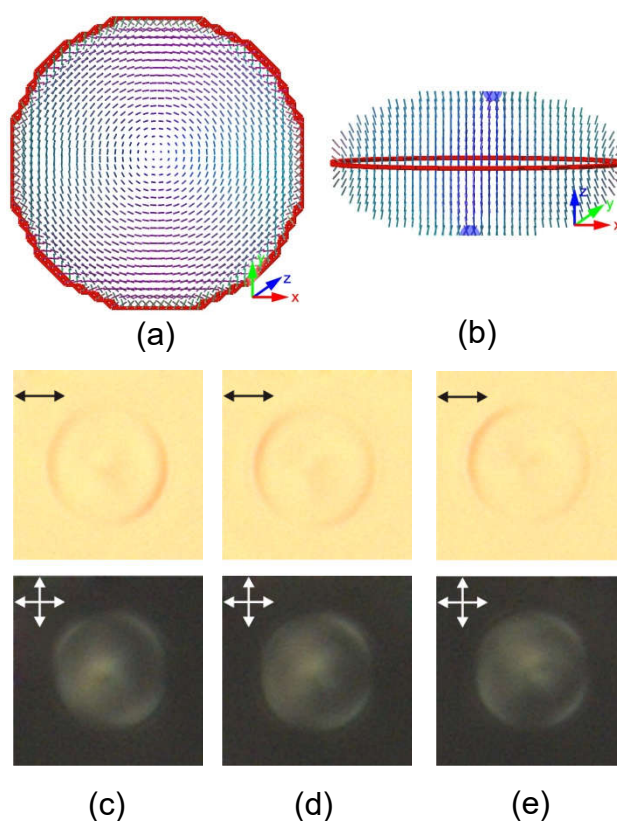


Рисунок 2. Аксиал-биполярная структура для случая, когда поверхностная кольцевая дисклинация лежит на экваторе капли (AB_0). Рассчитанные конфигурации директора в плоскости, проходящей через центр перпендикулярно (*a*) и вдоль (*b*) короткой оси сплюснутого эллипсоида. Расчет проводился для $WR/K_{11} = 250$. Здесь и далее линейные дисклинации обозначены толстой красной линией. Фотографии соответствующей капли нематика, сделанные в геометрии с выключенным анализатором и скрещенных поляризаторах для углов поворота образца относительно поляризатора 0° (*c*), 45° (*d*) и 90° (*e*). Размер капли $d = 12$ мкм.

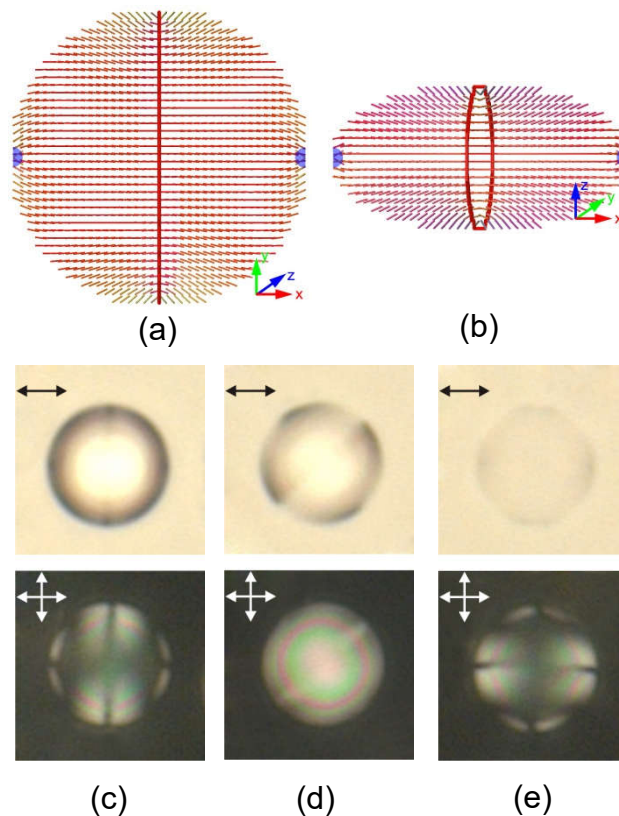


Рисунок 3. Аксиал-биполярная структура для случая, когда поверхностная кольцевая дисклинация лежит перпендикулярно плоскости экватора (AB_{90}). Рассчитанные конфигурации директора в плоскости, проходящей через центр перпендикулярно (*a*) и вдоль (*b*) короткой оси сплюснутого эллипсоида. Расчет проводился для $WR/K_{11} = 250$. Фотографии соответствующей капли нематика, сделанные в геометрии с выключенным анализатором и скрещенных поляризаторах для случая, когда биполярная ось ориентирована параллельно (*c*), под углом 45° (*d*) и 90° (*e*) к направлению поляризатора. Размер капли $d = 12$ мкм.

При более высоких значениях безразмерного параметра WR/K_{11} наблюдаются два вида структур. Первая структура (**sRB**), показанная на Рис. 4, имеет радиальный и гиперболический буджумы, расположенные в диаметрально противоположных точках экваториального сечения капли, и объемный точечный дефект, расположенный вблизи гиперболического буджума.

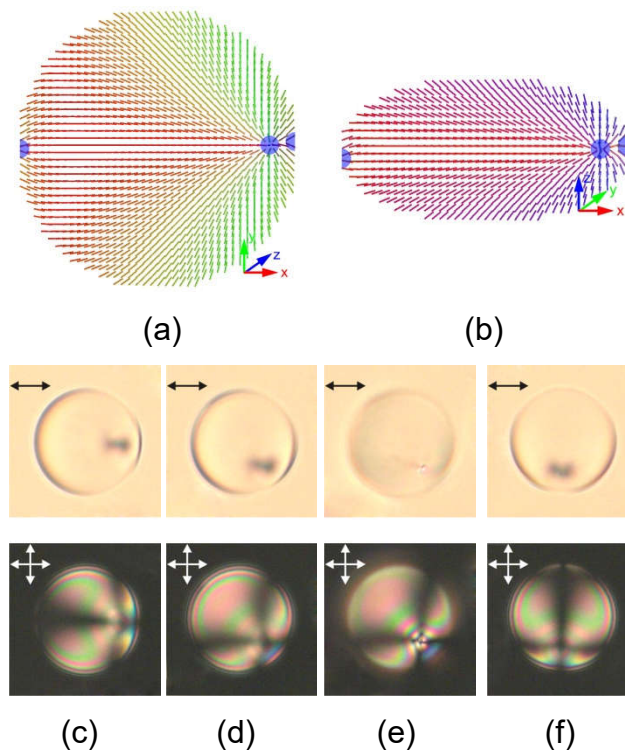


Рисунок 4. Структура с гиперболическим и радиальным бужумами, а также точечным дефектом в объеме (**sRB**). Рассчитанные конфигурации директора в плоскости, проходящей через центр перпендикулярно (a) и вдоль (b) короткой оси сплюснутого эллипсоида. Расчет проводился для $WR/K_{11} = 300$. Фотографии капли нематика имеющего структуру с радиальным бужумом и пару «объемный точечный дефект – гиперболический бужум», сделанные в геометрии с выключенным анализатором и скрещенных поляризаторах, для случая, когда проекция биполярной оси ориентирована параллельно (c), под углом 45° (d, e) и 90° (f) к направлению поляризатора. Микроскоп сфокусирован на объемном дефекте (e), на внешних границах капли – (c, d, f). Размер капли $d = 20$ мкм.

Вторая структура (**sAB**), имеющая два радиальных бужума и поверхностную кольцевую дисклинацию, существенно смещенную в сторону одного из бужумов, показана на Рис. 5. Такая структура стабилизируется за счет уменьшения длины поверхностной дисклинации, компенсирующего дополнительное искажение поля директора. В обоих случаях вследствие ориентации биполярной оси структуры в плоскости КПЖК пленки оптические текстуры капель заметно изменяются при повороте образца относительно поляризаторов (Рис. 4 c-e и Рис. 5 c-e).

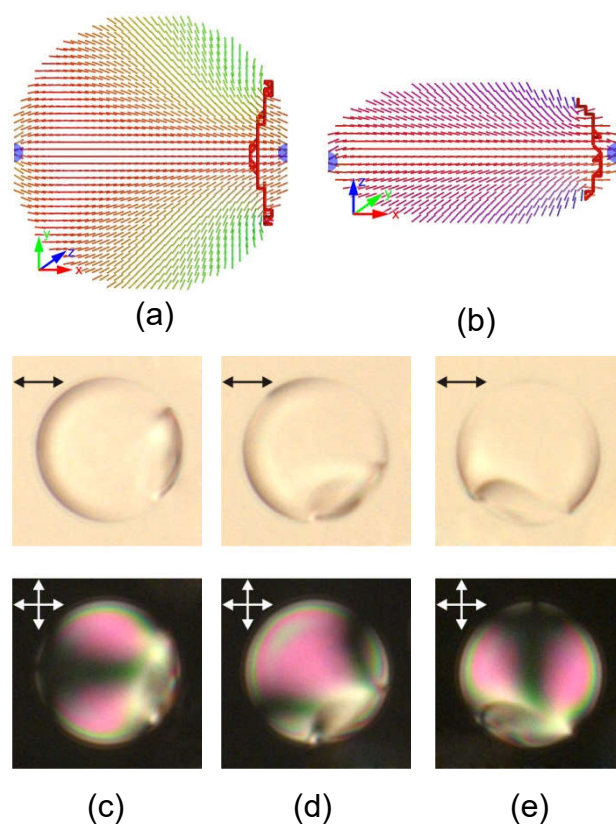


Рисунок 5. Структура с двумя радиальными буждумами и смещенным кольцевым дефектом (**sAB**). Рассчитанные конфигурации директора в плоскости, проходящей через центр перпендикулярно (a) и вдоль (b) короткой оси сплюснутого эллипсоида. Расчет проводился для $WR/K_{11} = 300$. Фотографии капли нематика, имеющего структуру с двумя буждумами и смещенным кольцевым дефектом, сделанные в геометрии с выключенным анализатором и в скрещенных поляризаторах, для случая, когда биполярная ось ориентирована параллельно (c), под углом 45° (d) и 90° (e) к направлению поляризатора. Размер капли $d = 23$ мкм.

Чтобы понять причины образования такого большого количества различных структур в исследуемых образцах, мы проанализировали соотношения различных вкладов энергии для всех полученных вариантов структуры капель. На Рис. 6 показаны вклады энергии сцепления, дисклинаций и трех видов упругой деформации в полную свободную энергию системы для приведенных выше конфигураций капель при $WR/K_{11}=300$ (все энергии приведены в безразмерном виде, F_{total} – полная энергия системы, F_{sd} – сумма поверхностной энергии и энергии поверхностных дисклинаций, F_{el} – энергия эластических деформаций, F_{splay} – энергия поперечного изгиба, F_{twist} – энергия кручения, F_{bend} – энергия продольного изгиба). Как видно из Рис. 6а, состояния **AB₀**, **sAB**, **tRB** и **sRB** имеют практически одинаковую свободную энергию F_{total} , а состояние **AB₉₀** незначительно выше по энергии. Таким образом, в образцах может реализовываться

любое из этих состояний при $WR/K_{11}=300$. Изменение силы сцепления с поверхностью или размера капли приведет к изменению значения соотношения WR/K_{11} , что сделает более выгодным лишь некоторые структуры, поскольку при этом F_{sd} будет изменяться пропорционально WR/K_{11} , в то время как изменения F_{el} будут незначительными и носить лишь характер локальной подстройки. Например, при уменьшении величины WR/K_{11} наиболее выгодными могут оказаться аксиал-биполярные конфигурации **AB₀** и **AB₉₀**. И, наоборот, при больших значениях WR/K_{11} наиболее выгодными окажутся конфигурации **tRB** и **sRB**. В эксперименте это означает, что вероятность формирования той или иной конфигурации зависит от размера капель. Так, в исследуемых КПЖК пленках в каплях размером менее 15 мкм встречаются капли, имеющие только аксиал-биполярная структура. В каплях большего размера, помимо высокосимметричной аксиал-биполярной структуры наблюдается конфигурация со смещенной кольцевой дисклинацией, у которой степень смещения тем больше, чем больше размер капли. В каплях размером более 20 мкм наблюдаются структуры с точечными дефектами в объеме капли.

Дополнительным фактором, определяющим стабильность структур, является соотношение констант упругости (Рис. 6б). Так, структура с двумя гиперболическими бужумами и точечным дефектом в центре капли (**tRB**) будет преобладать в нематиках с большим K_{11} (splay-деформация), в то время как структура со смещенным объемным точечным дефектом (**sRB**) будет более выгодна в нематиках с малым K_{11} .

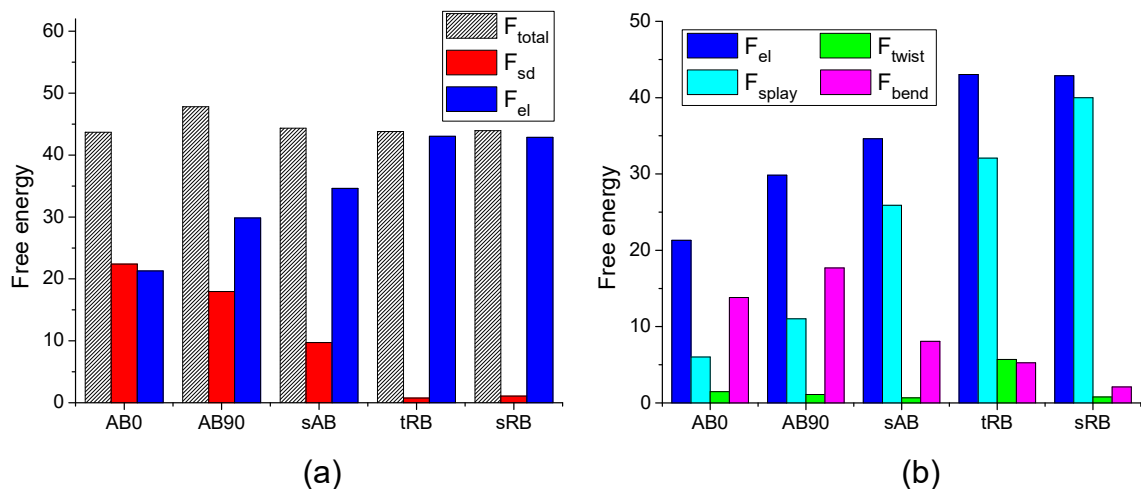


Рисунок 6. Безразмерная свободная энергия системы (F_{total}) для различных конфигураций и вклады энергий взаимодействия с поверхностью и поверхностных дисклинаций (F_{sd}) и упругих деформаций (F_{el}) для $\theta_0 = 40^\circ$, $WR/K_{11}=300$ (a). Безразмерная энергия упругих деформаций различных структур (F_{el}) и вклады splay (F_{splay}), twist (F_{twist}) и bend (F_{bend}) деформаций (b).

Таким образом, в данной работе проведены теоретические и экспериментальные исследования капель нематика с коническими граничными условиями, имеющих форму сплюснутого эллипсоида. Показано, что использование простого поверхностного потенциала вида Рапини с коническими условиями сцепления в расчетах поля директора приводит к существенному разнообразию возможных структур в рассматриваемых каплях. При угле наклона директора к нормали поверхности $\theta_0 = 40^\circ$ в сплюснутых каплях формируется ряд конфигураций, различающихся типом топологических дефектов и их взаимным расположением. Анализ вкладов эластической и поверхностной энергий в различных типах структуры показал, что при соотношении энергии сцепления с поверхностью, радиуса капли и константы упругости $WR/K_{11}=300$ исследуемые структуры становятся практически эквивалентными по свободной энергии. Как следствие, возможно одновременное формирование таких структур в одном образце, что подтверждено экспериментальными наблюдениями.

Обнаружена ранее не наблюдавшаяся структура с двумя гиперболическими буджумами и объемным точечным дефектом. Стабильность структуры и отсутствие линейных дефектов на поверхности достигается путем возникновения деформации кручения в объеме. Структура с высокосимметричной аксиал-биполярной конфигурацией ранее наблюдалась в КПЖК пленках и эмульсиях [11, 27, 30, 31]. Низкосимметричная структура с радиальным буджумом, гиперболическим буджумом и смещенным точечным дефектом, а так же структура с парой радиальных буджумов и смещенным кольцевым дефектом ранее наблюдались в эмульсиях капель нематика в процессе изменения граничных условий от нормальных к тангенциальным и обратно [11, 15, 20]. В этом случае изменение положения объемного точечного дефекта или кольцевого дефекта объяснялось изменением угла наклона директора по отношению к нормали на поверхности капли. Результаты нашего исследования показывают более сложную зависимость положения дефектов и симметрии структуры от свойств материала, включающих в себя размер капли, величину энергии сцепления и соотношение констант упругости нематика. Полученные результаты могут быть использованы для разработки и развития функциональных материалов и устройств на основе капельных дисперсий нематика, например, сенсорных.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Правительства Красноярского края (грант 16-42-240704 р_а). М.Н. Крахалев и В.С. Сутормин благодарны РФФИ (грант 16-32-00164) за поддержку работ по экспериментальному исследованию и анализу ориентационных структур капель нематика. В.Ю. Рудяк и А.В. Емельяненко благодарны

РФФИ (гранты 15-02-08269 и 15-59-32410) за поддержку работы по теоретическому анализу структур капель ЖК.

1. M. Urbanski, C.G. Reyes, J.H. Noh, A. Sharma, Y. Geng, V.S.R. Jampani and J.P.F. Lagerwall, *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 133003 (2017).
2. T. Lopez-Leon and A. Fernandez-Nieves, *Colloid Polym Sci* **289**, 345 (2011).
3. H.-S. Kitzerow and P.P. Crooker, *Liquid Crystals* **16**, 1 (1994).
4. A. Darmon, M. Benzaquen, S. Copar, O. Dauchot and T. Lopez-Leon, *Soft Matter* **12**, 9280 (2016).
5. L. Tran, M.O. Lavrentovich, D.A. Beller, N. Li, K.J. Stebe, and R.D. Kamien, *PNAS* **113**, 7106 (2016).
6. E. Pairam, J. Vallamkondu, V. Koning, B.C. van Zuiden, P.W. Ellis, M.A. Bates, V. Vitelli, and A. Fernandez-Nieves, *PNAS* **110**, 9295 (2013).
7. J.W. Doane, N.A. Vaz, B.-G. Wu, and S. Zumer, *Applied Physics Letters* **48**, 269 (1986).
8. L. Bouteiller and P. Le Barny, *Liquid Crystals* **21**, 157 (1996).
9. P.S. Drzaic. *Liquid Crystal Dispersion*. World Scientific, Singapore (1995). 429 p.
10. J. Chen, E. Lacaze, E. Brasselet, S.R. Harutyunyan, N. Katsonis, and B.L. Feringa, *J. Mater. Chem. C* **2**, 8137 (2014).
11. Г.Е. Воловик, О.Д. Лаврентович, *ЖЭТФ* **85**, 1997 (1983).
12. T. Orlova, S.J. Aβhoff, T. Yamaguchi, N. Katsonis and E. Brasselet, *Nat. Commun.* **6**, 7603 (2015).
13. A. Fernandez-Nieves, D.R. Link, M. Marquez, and D.A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 087801 (2007).
14. H.G. Lee, S. Munir, and S.-Y. Park, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 26407 (2016).
15. J.K. Gupta, J.S. Zimmerman, J.J. de Pablo, F. Caruso, and N.L. Abbott, *Langmuir* **25**, 9016 (2009).
16. S. Candau, P. Le Roy, and F. Debeauvais, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **23**, 283 (1973).
17. P.S. Drzaic, *Liquid Crystals* **26**, 623 (1999).
18. J. Jiang and D.-K. Yang, *Liquid Crystals*, (In press) (DOI: 10.1080/02678292.2017.1301582).
19. J.H. Erdmann, S. Zumer, and J.W. Doane, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1907 (1990).
20. D.S. Miller, X. Wang, and N.L. Abbott, *Chem. Mater.* **26**, 496 (2014).
21. A.V. Dubtsov, S.V. Pasechnik, D.V. Shmeliova, and S. Kralj, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 151606 (2014).

22. A.V. Dubtsov, S.V. Pasechnik, D.V. Shmeliova, D.A. Semerenko, A. Iglic and S. Kralj, *Liquid Crystals*, (In press) (DOI: 10.1080/02678292.2017.1336676).
23. M. Khan, S.-Y. Park, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **127**, 241 (2015).
24. U. Manna, Y.M. Zayas-Gonzalez, R.J. Carlton, F. Caruso, N.L. Abbott, and D.M. Lynn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 14011 (2013).
25. V.Yu. Rudyak, A.V. Emelyanenko, and V.A. Loiko, *Phys. Rev. E* **88**, 052501 (2013).
26. G.P. Chen, H. Takezoe, A. Fukuda, *Liquid Crystals* **5**, 341 (1989).
27. M.N. Krakhalev, O.O. Prishchepa, V.S. Sutormin and V.Ya. Zyryanov, *Liquid Crystals* **44**, 355 (2017).
28. O.O. Прищепа, А.В. Шабанов, В.Я. Зырянов, А.М. Паршин, И.Г. Назаров, *Письма в ЖЭТФ* **84**, 723 (2006).
29. S. Kralj, S. Zumer, *Phys. Rev. A* **45**, 2461 (1992).
30. N.V. Madhusudana and K.R. Sumathy, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **92**, 179 (1983).
31. Y.-K. Kim, S.V. Shiyanovskii and O.D. Lavrentovich, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 404202 (2013).