Письма в ЖЭТФ, том 84, вып. 11, с. 723 – 728

Пороговое поле Фредерикса в биполярных каплях нематика с сильным поверхностным сцеплением

О. О. Прищепа, А. В. Шабанов, В. Я. Зырянов[1]*, А. М. Паршин, В. Г. Назаров*

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

Поступила в редакцию 19 октября 2006 г.

Разработан численный метод расчета конфигурации директора в эллипсоидальных каплях нематического жидкого кристалла (ЖК) с сильным тангенциальным поверхностным сцеплением при воздействии однородного магнитного поля произвольной ориентации. Получено соотношение для определения величины порога Фредерикса, соответствующего началу переориентации центральной области капли при ортогональном расположении вектора поля и биполярной оси. Рассмотрено влияние нарушения условия ортогональности на пороговый характер ориентационного процесса. Магнитооптическим методом исследована переориентация ансамбля биполярных капель нематического ЖК 5ЦБ, капсулированного в поливинилбутирале. Проведен сравнительный анализ расчетных данных и измеренных значений порогового поля.

PACS: 61.30.–v

Введение. Пленки капсулированных полимером жидких кристаллов (КПЖК) [1, 2] привлекают внимание исследователей вследствие широких перспектив их использования в оптоэлектронике и дисплейной технике. Основу этих пленок составляет полимерная матрица, в которой капсулирован ЖК. В сравнении с гомогенными слоями ЖК композитные пленки характеризуются гораздо более сложным проявлением различных ориентационных эффектов, происходящих под действием внешних полей (электрического, магнитного и др.).

В случае тангенциального сцепления молекул ЖК с поверхностью полимера в каплях нематиков формируется биполярная конфигурация директора с двумя поверхностными точечными дефектами – буджумами [3]. При воздействии внешнего поля возможны два сценария трансформации биполярной структуры в зависимости от энергии поверхностного сцепления молекул нематика и полимерной матрицы. При слабом сцеплении ориентационный переход в капле ЖК сопровождается передвижением полюсов (буджумов) [3]. В сферических каплях этот процесс беспороговый, однако в реальных структурах капли имеют эллипсоидальную форму, что приводит к пороговому характеру их переориентации. Соотношение для определения порогового поля в каплях нематика с подвижными полюсами получено аналитически в работах [3, 4].

Для сильного поверхностного сцепления характерна жесткая фиксация полюсов, а переход Фредерикса проявляется в переориентации центральной части капли с изменением симметрии ее биполярной структуры [5, 6]. Такая трансформация происходит пороговым образом даже в каплях сферической формы. Пороговое поле для этого случая определено расчетным методом в работе [6], но его сопоставление с экспериментальными данными, полученными из электрооптических измерений, показало, что они отличаются примерно в два раза. Причиной такого расхождения явилось несовершенство компьютерной модели, не учитывающей эллипсоидальную форму реальных капель ЖК. Кроме того, в интерпретации экспериментов, связанных с переориентацией капель электрическим полем, остается нерешенной проблема корректного учета сложного распределения напряженности поля в гетерофазной среде с большой анизотропией диэлектрической проницаемости ЖК-составляющей. В этом плане возможность упростить задачу дает использование магнитного поля, поскольку оно однородно вследствие малости градиента диамагнитной восприимчивости χ на межфазных границах используемых компонентов, а также анизотропии $\triangle\chi$ нематических ЖК по сравнению со средним значением χ.

В задачу настоящей работы входило: разработка методики расчета ориентационной структуры эллипсоидальных капель нематика с сильным поверхностным сцеплением при однородном воздействии внешнего поля; вычисление величины порогового поля для капель нематика в реальных образцах КПЖК пленок; измерение пороговых характеристик перехода Фредерикса магнитооптическим методом и сравни-

[1]e-mail: zyr@iph.krasn.ru

тельный анализ полученных теоретических и экспериментальных данных.

Эксперимент. Образцы КПЖК пленок приготавливались по растворной технологии [1, 2]. Смесь ЖК и полимера в весовом соотношении 1 : 1 растворялась в этаноле. Использовался широко известный нематический ЖК 4-н-пентил-4'-цианобифенил (5ЦБ) с температурой просветления $T_c = 34\,^\circ$C. Полимерным компонентом являлся поливинилбутираль (ПВБ), обеспечивающий сильное тангенциальное сцепление с молекулами 5ЦБ [5]. Полученный гомогенный раствор выливался на стеклянную подложку. Последующее испарение растворителя приводило к фазовому разделению компонентов с образованием ансамбля капель ЖК в полимерной пленке. Варьируя состав композиции, толщину пленки и скорость испарения этанола, можно изменять морфологию КПЖК структуры.

В каждом из исследуемых образцов имелся определенный разброс капель по размерам (рис.1a). Как видно, в плоскости пленки капли ЖК имеют круглую форму. Внутри капель наблюдаются текстурные картины, характерные для биполярной конфигурации директора. Полюса структуры (точечные дефекты) локализованы на противоположных сторонах видимой окружности капли, проявляясь в виде темных точек при наблюдении с использованием поляризационного микроскопа при выключенном анализаторе (рис.1a).

Для определения поперечного размера капель ЖК образцы охлаждались в жидком азоте и ломались посредством изгиба. На рис.1b представлена характерная картина поперечного излома пленки с многослойным расположением капель ЖК, наблюдаемая с использованием оптического микроскопа. Из сравнения рис.1a и b следует, что капли ЖК имеют форму сплюснутых в плоскости пленки эллипсоидов с осями $a < b = c$. Для исследованных образцов отношение минимальной оси капель a к максимальной оси c в среднем составляет $a/c = 0.7$. В образцах с монослойным расположением капель максимальные оси эллипсоидов ориентированы преимущественно в плоскости пленки. Для образцов с многослойным ансамблем капель становится заметной девиация максимальных осей от плоскости пленки (рис.1b). Расположение полюсов в исследуемых каплях согласуется с известным условием достижения минимума упругой энергии при совпадении биполярной оси с максимальной осью эллипсоидальной полости [3].

Для проведения магнитооптических измерений образец помещался в постоянное магнитное поле, направленное перпендикулярно плоскости КПЖК пленки. Используемая установка позволяла варьировать напряженность поля в пределах $0 \div 24$ кЭ. В качестве источника света использовался He–Ne-лазер, луч которого падал нормально на образец, частично рассеивался, а его прямо проходящая составляющая регистрировалась фотодиодом.

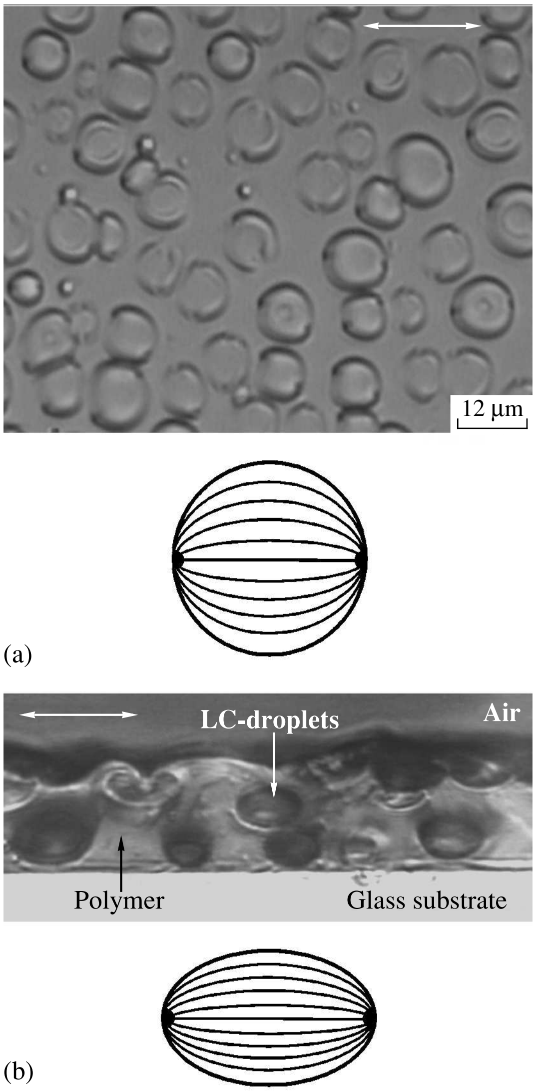

Рис.1. Текстура КПЖК пленки в поляризованном свете (направление поляризации указано стрелкой) и схема биполярной конфигурации директора в каплях нематика в плоскости пленки (a). Микрофотография поперечного излома пленки с многослойным расположением капель ЖК и схема соответствующей конфигурации директора (b)

Измерения производились при температуре $T = 28^\circ$C. При данной температуре анизотропия диамагнитной восприимчивости ЖК 5ЦБ $\triangle\chi = 1.085 \cdot 10^{-7}$ [7], а компоненты модуля упругости $K_{11} = 4.7\cdot$

$\cdot 10^{-12}$ Н, $K_{22} = 2.45\cdot 10^{-12}$ Н, $K_{33} = 6.05\cdot 10^{-12}$ Н [8]. Показатели преломления ЖК 5ЦБ для света, поляризованного параллельно и перпендикулярно директору, составляют $n_{\parallel} = 1.711$, $n_{\perp} = 1.537$, а показатель преломления чистого полимера ПВБ $n_p = 1.490$ ($\lambda = 0.589$ нм).

Под действием магнитного поля директор ЖК стремится повернуться вдоль силовых линий, то есть перпендикулярно плоскости композитной пленки. При указанном соотношении показателей преломления ЖК и полимера это приводит к ослаблению светорассеяния в композитной пленке и, следовательно, к увеличению интенсивности прямо проходящего света.

Теория. Равновесная конфигурация директора в капле нематика при воздействии магнитного поля рассчитывалась с использованием известной процедуры минимизации свободной энергии ЖК [9], записанной в одноконстантном приближении:

$$F = \frac{1}{2}\int\{K[(\mathrm{div}\,\mathbf{n})^2 + (\mathrm{rot}\,\mathbf{n})^2] - \triangle\chi(\mathbf{n}\cdot\mathbf{H})^2\}\mathrm{dV}. \quad (1)$$

Здесь $\mathbf{n}$ – единичный вектор, описывающий поле директора, $\mathbf{H}$ – вектор напряженности магнитного поля. Минимизация F производилась в трехмерной модели капли ЖК в декартовой системе координат. Константа упругости определялась как средняя величина от трех компонент: $K = (K_{11} + K_{22} + K_{33})/3$. Использовалось условие сильного сцепления молекул ЖК с поверхностью капсулы.

Ось X совпадает с короткой осью a эллипсоида капли, а ось Z направлена вдоль биполярной оси, совпадающей с максимальной осью c (рис.2). Отношение длин осей $a/c = 0.7$ взято таким же, как в эксперименте. Вектор напряженности магнитного поля $\mathbf{H}$ лежит в плоскости XZ в общем случае под углом φ к оси X. Ось Y направлена перпендикулярно плоскости рисунка, а начало координат совпадает с центром капли. Линии директора на поверхности капсулы совпадают с меридианами, проходящими через два полюса капли. Такой выбор граничных условий и направления поля соответствует проводимому эксперименту. Поскольку вектор поля $\mathbf{H}$ в эксперименте направлен перпендикулярно плоскости пленки, то угол φ задает отклонения биполярных осей капель от плоскости пленки, которые становятся заметными в случае образцов с многослойным расположением капель (рис.1b).

Поле директора определялось в узлах трехмерной сетки, разделяющей объем капли на 100 равных интервалов по осям X, Y, Z. На рис.2 для наглядности конфигурация директора показана с меньшим числом интервалов.

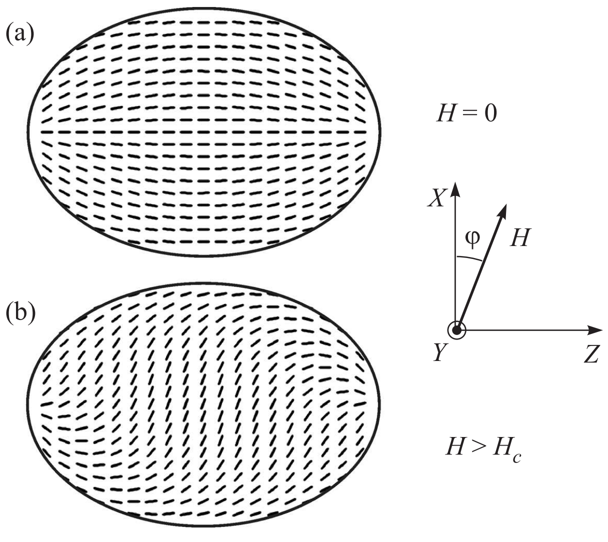

Рис.2. Расчетное распределение поля директора в центральном сечении XZ биполярной капли нематика в исходном состоянии (a) и при воздействии магнитного поля, превышающего пороговое значение $H > H_c$ (b)

Результаты. Расчеты показали, что в отсутствие поля в объеме эллипсоидальной капли формируется биполярная конфигурация директора (рис.2a). При малом значении поля H, направленного перпендикулярно биполярной оси ($\varphi = 0$), симметрия ориентационной структуры капли сохраняется. Ориентация директора в плоскости XY, а также вдоль оси Z остается ортогональной вектору $\mathbf{H}$. Однако в остальных областях объема капли, где директор был исходно неортогонален действующему полю, угол его наклона к плоскости YZ увеличивается.

При достижении порогового значения поля

$$H_c = \frac{A}{R}\sqrt{\frac{K}{\triangle\chi}} \quad (2)$$

начинается переориентация директора в плоскости XY и вдоль оси Z (рис.2b) с изменением симметрии ориентационной структуры капли. При этом возникает характерный S-образный изгиб линий директора. Радиус R в данном случае определяет размер капли в плоскости пленки, $R = c/2$. Параметр A, определяемый из расчетов, существенно зависит от анизометрии капли.

Пороговый характер процесса переориентации наглядно прослеживается на рис.3 для зависимости угла θ между направлением директора в центре капли и

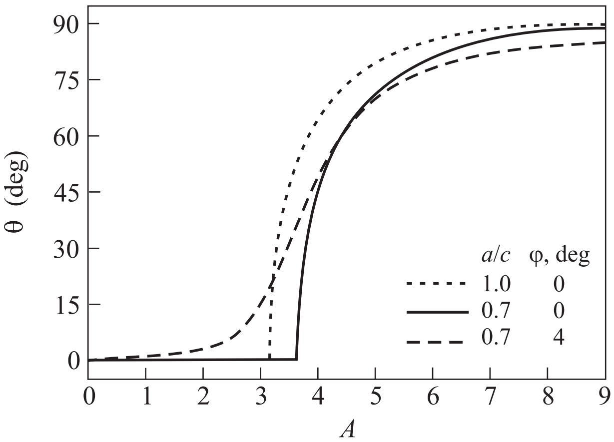

Рис.3. Расчетные зависимости угла ориентации директора θ в центре капли нематика от нормированного значения поля A. Представлены данные для капли сферической формы (пунктирная линия), а также эллипсоидальной формы для углов девиации биполярной оси от плоскости пленки $\varphi = 0^\circ$ (сплошная линия) и $\varphi = 4^\circ$ (штриховая линия)

осью Z. Здесь по абсциссе отложено нормированное значение магнитного поля

$$A = H \cdot R\sqrt{\frac{\triangle\chi}{K}}. \tag{3}$$

Видно, что при увеличении поля вплоть до $A = 3.64$ ориентация директора в центре капли остается неизменной. При превышении порогового значения начинается резкая переориентация директора вдоль по полю с выходом на насыщение $\theta \to 90^\circ$ в области $A > 9$. Таким образом, из расчетов следует, что значение $A = 3.64$ определяет величину порогового поля H_c (2) для сплюснутых эллипсоидальных капель с соотношением осей $a/c = 0.7$.

Для сравнения на рис.3 представлена зависимость $\theta(A)$, рассчитанная для капли сферической формы ($a/c = 1.0$). В этом случае пороговое поле определяется значением $A = 3.16$. Отсюда следует, что неучет эллипсоидальности формы капель ЖК приведет к занижению величины порогового поля примерно на 13%.

На рис.4 показаны зависимости светопропускания от напряженности магнитного поля для КПЖК пленок, отличающихся по размеру капель. Для трех исследованных образцов (рис.4a–c) эти зависимости имеют ярко выраженный пороговый вид, позволивший оценить величину порогового поля с точностью ± 1 кЭ. При анализе экспериментальных данных необходимо иметь в виду, что величина порогового поля обратно пропорциональна размерному параметру капель ЖК. Следовательно, в изучаемых образцах наименьшая величина поля потребуется для переориентации капель с максимальным размером. Таким образом, начало подъема на кривых светопропускания (определяющее экспериментальное значение порогового поля) соответствует каплям с максимальной величиной радиуса $R_{\max}$.

Следует отметить, что для кривых светопропускания КПЖК пленок с большим размером капель (рис.4c,d) прослеживается осциллирующее поведение, обусловленное интерференцией световых волн, прямо проходящих через капли ЖК и в промежутках между ними. Данный эффект был обнаружен и детально изучен ранее [5, 6, 10]. Для исследованных пленок достигнуть области насыщения светопропускания не удалось из-за ограниченных возможностей используемого электромагнита, поэтому на рис.4c,d виден лишь один интерференционный максимум.

Наличие горизонтального участка в начале кривых светопропускания характерно лишь для КПЖК пленок с монослойным расположением капель, в которых их длинные оси параллельны плоскости пленки (рис.4a–c). Для композитной пленки с многослойным расположением капель светопропускание начинает увеличиваться уже при малых значениях поля (рис.4d), а излом кривой в области порога размывается. Анализ поперечного сечения данного образца (рис.1b) показывает заметное отклонение длинных осей капель от плоскости пленки, составляющее в среднем 4°. На рис.3 штриховой линией показана зависимость угла ориентации директора, рассчитанная для угла девиации биполярной оси $\varphi = 4^\circ$. Качественное сходство формы экспериментальной (рис.4d) и теоретической (рис.3) зависимостей убедительно объясняет отсутствие порогового характера кривой светопропускания для таких образцов девиацией длинных осей капель от плоскости пленки. Отсюда также следует, что аналогичная трансформация пороговых зависимостей может проявиться и для образцов с идеально планарной ориентацией биполярных осей всех капель в случае отклонения вектора $\mathbf{H}$ от нормали к плоскости пленки.

В завершение на рис.5 приведена зависимость порогового поля от радиуса капель, рассчитанная по формуле (2) при $A = 3.64$ в сравнении с экспериментальными значениями H_c, взятыми из рис.4a-c с учетом того, что они относятся к каплям с максимальным размером $R_{\max}$. Как видно, в пределах погрешности измерений наблюдается хорошее согласие экспериментальных и расчетных значений.

Меньшая величина измеренных значений порогового поля может объясняться тем, что и в образцах с монослойным ансамблем капель существуют

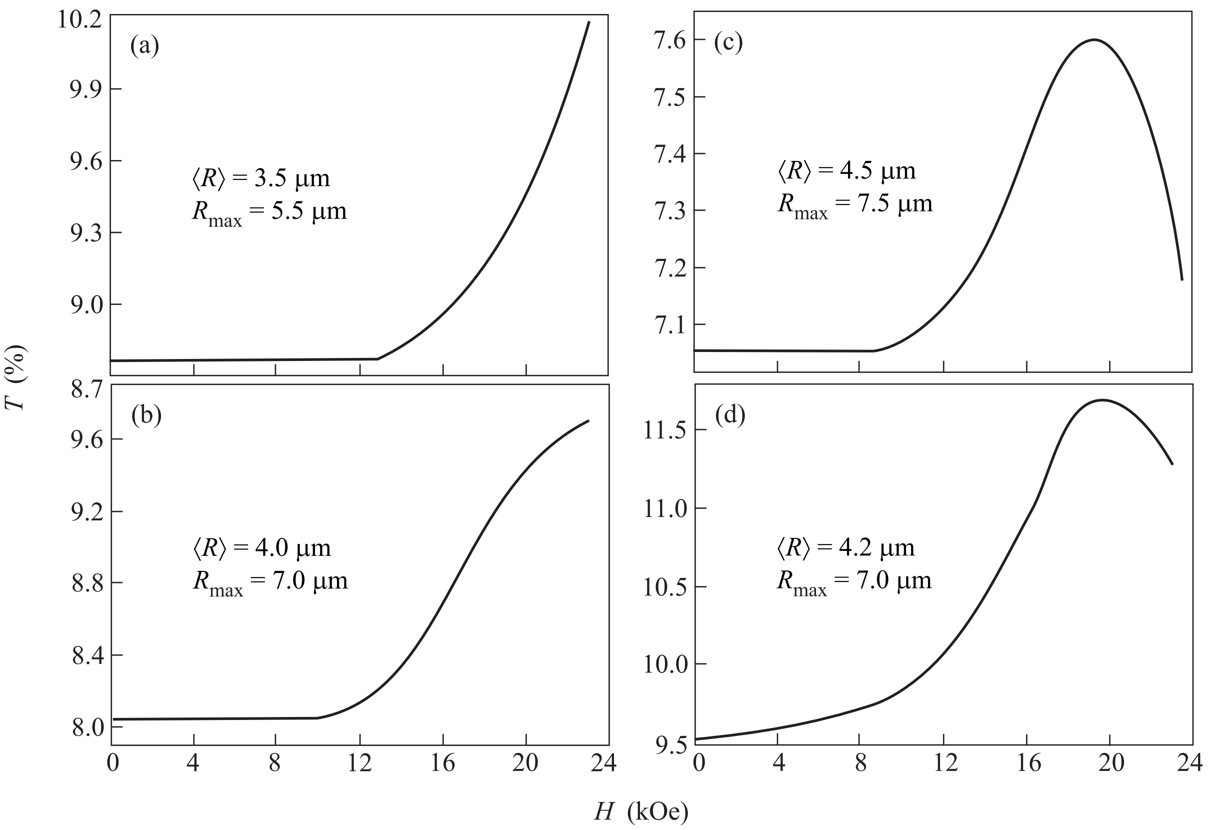

Рис.4. Экспериментальные зависимости светопропускания КПЖК пленок от величины напряженности магнитного поля. $\langle R \rangle$ – радиус капель в плоскости пленки, усредненный по всему ансамблю. $R_{\max}$ – соответствующий радиус капель максимального размера

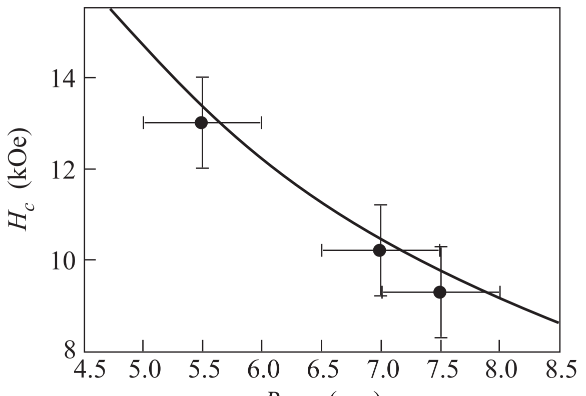

Рис.5. Зависимость величины порогового поля от радиуса капель $R_{\max}$. Сплошная кривая рассчитана по формуле (2) для значения $A = 3.64$. Точки – экспериментальные значения

небольшие отклонения длинных осей капель от плоскости пленок (менее 1°), которые визуально незаметны. Однако и такие малые девиации осей приводят к небольшому сглаживанию порогового излома кривой светопропускания со смещением его в область меньшего поля.

Заключение. В данной работе развит численный метод, позволяющий решить задачу по определению трансформации конфигурации директора в эллипсоидальной капле нематического ЖК в общем виде, учитывая и анизотропию формы капли, и девиацию биполярной оси от нормали к вектору действующего поля. Модель достоверно описывает пороговый характер переориентации реальных КПЖК пленок под действием магнитного поля, а также объясняет отсутствие порогового поведения зависимостей светопропускания в пленках с многослойным расположением капель нематика.

Необходимо отметить, что аналогичная картина исчезновения порога Фредерикса была выявлена и исследована ранее [11] при переориентации однородного слоя нематика в случае неортогональной ориентации поля и директора. Специфика ориентационного процесса в рассматриваемых нами ЖК дисперсиях заключается в том, что для получения пороговой зависимости светопропускания пленки требуется ортогональность поля и биполярных осей капель.

Развитый подход применим не только для КПЖК пленок, но и для капельных ЖК дисперсий других типов. Особое значение он имеет для изучения ориентационных процессов в субмикро- и нанодисперсных ЖК материалах, поскольку экспериментальные наблюдения за трансформацией ориентационной структуры с использованием оптической микроскопии невозможны для таких масштабов структурирования.

Работа выполнена при поддержке грантов: НШ-6612.2006.3, Российского фонда фундаментальных исследований # 05-03-32852, РНП.2.1.1.1814, № 8.1 и 2.10.2 РАН, № 33 и 67 СО РАН, №16G072 ККФН, МБНФ им. К.И. Замараева.

---

1. Г. М. Жаркова, А. С. Сонин *Жидкокристаллические композиты*, Новосибирск: Наука, 1994, p.214.
2. G. P. Crawford and S. Zumer, *Liquid Crystals in Complex Geometries*, London, Taylor and Francis Publ. Ltd., 1996, p. 584.
3. А. В. Ковальчук, М. В. Курик, О. Д. Лаврентович и др., ЖЭТФ **94**, 350 (1988).
4. B. G. Wu, J. H. Erdmann, and J. W. Doane, Liq. Cryst. **5**, 1453 (1989).
5. А. В. Шабанов, В. В. Пресняков, В. Я. Зырянов и др., Письма в ЖЭТФ **67**, 696 (1998).
6. A. V. Shabanov, V. V. Presnyakov, V. Ya. Zyryanov et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. **321**, 245 (1998).
7. M. J. Bradshaw, E. P. Raynes, J. D. Bunning et al., J. Physique **46**, 1513 (1985).
8. J. D. Bunning, T. E. Faber, and P. L. Sherrell, J. Physique **42**, 1175 (1981).
9. S. Zumer and J. W. Doane, Phys. Rev. A **34**, 3373 (1986).
10. А. В. Конколович, В. В. Пресняков, В. Я. Зырянов и др., Письма в ЖЭТФ **71**, 710 (2000).
11. A. Rapini and M. Papoular, J. Phys. (France) **30** Colloq.C4, 54 (1969).