Письма в ЖЭТФ, том 105, вып. 1, с. 43 – 46

Раскрутка спиральной структуры капель холестерика с гомеотропным поверхностным сцеплением

*М. Н. Крахалев[+*1)], А. П. Гардымова[*], А. В. Емельяненко[×], Д.-Х. Лю[○2)], В. Я. Зырянов[+]*

[+]*Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036 Красноярск, Россия*

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

[×]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, 119991 Москва, Россия*

[○]*Department of Chemical Engineering, National Cheng Kung University, 70101 Tainan, Taiwan*

Поступила в редакцию 10 ноября 2016 г.
После переработки 29 ноября 2016 г.

Исследованы капли холестерика, диспергированного в полимере с гомеотропным поверхностным сцеплением. В каплях формируется конфигурация директора с биполярным распределением оси геликоида. Экспериментально обнаружена раскрутка спиральной структуры (увеличение шага геликоида) при уменьшении размера капель. Проведен анализ данной зависимости для капель жидкого кристалла с различной концентрацией хиральной добавки. Предложено эмпирическое соотношение, хорошо описывающее корреляцию шага спирали и размера капель в исследованных образцах.

DOI: 10.7868/S0370274X17010118

1. Хиральные жидкие кристаллы (ЖК) представляют большой интерес, как с научной, так и технологической точек зрения. Они используются в качестве модельных объектов для экспериментальных исследований топологических свойств в области физики [1–3], биофизики [4] и материаловедении [5]. Капли хиральных ЖК в результате комбинации факторов замкнутой поверхности и стремления директора **n** (единичный вектор, направленный вдоль преимущественной ориентации длинных осей молекул ЖК) формировать закрученную структуру показывают уникальные ориентационно-структурные, оптические и проч. свойства [6–13]. В последнее время капли хиральных ЖК, в особенности хиральных нематиков (холестерических жидких кристаллов (ХЖК)), все более широко используются в различных областях материаловедения. Например, в оптике и фотонике капли ХЖК применяли в качестве резонаторов для создания микролазеров [14, 15], фотомеханических [16] и термомеханических устройств [17]. Оптические и диэлектрические свойства ХЖК материалов, а также их отклик на внешние воздействия зависят от того, какая конфигурация директора **n** реализуется внутри капель [18], которая, в свою очередь, определяется граничными условиями (ориентацией директора на границе капли), материальными параметрами ХЖК, а также соотношением шага спирали ХЖК p_0 и размера капли d. Так, при тангенциальных граничных условиях в каплях ХЖК формируется закрученная биполярная конфигурация при $d/p_0 < 1.5$, структура с радиальным дефектом при $d/p_0 > 3$ и переходная при промежуточном соотношении [19].

Шаг спирали и, как следствие, характеристики ХЖК материала можно контролировать температурой [8, 20, 21], оптическим излучением [22], электрическим (магнитным) полем [21, 23]. Параметры отклика (например, значение порогового поля) определяются, в том числе, шагом спирали p, формирующимся в исходном состоянии, который, в общем случае, не совпадает с шагом спирали p_0, наблюдаемым в объемном ХЖК (собственный шаг спирали). Данное расхождение обусловлено влиянием ограничивающих поверхностей, на которых директор **n** имеет заданную ориентацию. Так, в плоской ячейке с гомеотропными граничными условиями (директор **n** ориентирован перпендикулярно границе раздела), заполненной слоем холестерика толщиной L, при соотношении $L/p_0 < 1$ спираль ХЖК раскручивается и реализуется однородная нематическая структура [24, 25]. При $L/p_0 > 1$ формируется закрученная конфигурация директора, но шаг спирали p оказывается больше собственного шага спирали p_0 и зависит от толщины слоя L [24–27]. Аналогичный эффект раскрутки спирали наблюдается в полостях цилиндри-

1)e-mail: kmn@iph.krasn.ru
2)Jui-Hsiang Liu

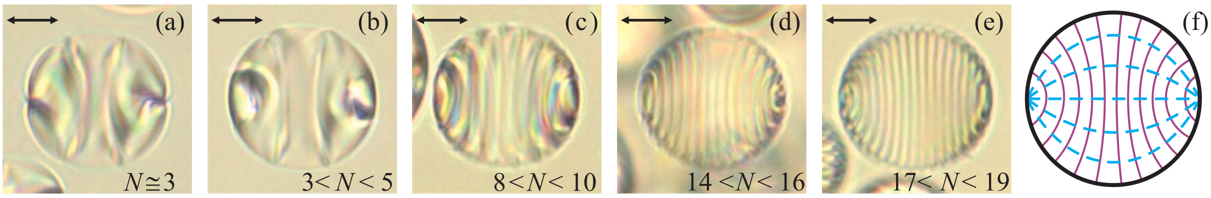

Рис. 1. (Цветной онлайн) Фотографии капель ХЖК, сделанные без анализатора, для концентраций C: 3.0 % (a), (b); 4.5 % (c); 6.7 % (d); 7.7 % (e). N – число интервалов между линиями оптической текстуры. Размер капель ХЖК 17 мкм (a), 18–19 мкм (b)–(e). (f) – Схематическое представление структуры с биполярным распределением оси ХЖК для $N \approx 12$, расстояние между сплошными линиями соответствует половине шага спирали, штриховыми линиями показана ориентация оси геликоида в различных участках капли. Направление поляризатора показано двойными стрелками

ческой формы [28–30], в этом случае величина отклонения шага спирали от собственного имеет сложную, в ряде случаев, немонотонную, зависимость [29, 30].

Влияние поверхностного сцепления на шаг спирали в каплях ХЖК изучено недостаточно. Так, в [10] было показано, что шаг спирали в структуре с радиальным дефектом близок к собственному шагу спирали p_0. В каплях ХЖК со слабым сцеплением, например в каплеобразных зародышах термотропного холестерика, образующихся при охлаждении изотропной фазы, закрученная структура оказывается недеформированной с шагом спирали p_0 [17]. По аналогии с плоским слоем [24, 25] можно предположить, что в каплях с сильным гомеотропным сцеплением межфазная граница окажет существенное влияние на шаг спирали. Однако детального анализа хиральности структуры в таких ХЖК каплях не проводилось. Так, в работе [12] отмечается, что в каплях с $d/p_0 < 0.7$ наблюдается незакрученная радиальная структура, а в [31] показано, что шаг спирали в сфероидальных включениях холестерического ЖК полимера в изотропном полимере на 10 % больше, чем в объемном хиральном ЖК полимере. В настоящей работе мы представляем результаты исследований хиральности структуры в ХЖК каплях с гомеотропным сцеплением.

2. Исследовался холестерический ЖК на основе нематика E7 (Merck), допированного холестерилацетатом в концентрациях $C = 3.0$, 4.5, 6.7, 7.7 % (по весу). Собственный шаг спирали p_0 для всех концентраций был измерен методом капли [32]. Величина собственного шага p_0 демонстрирует классическую линейную зависимость от C^{-1} с закручивающей способностью $\beta = 6.1$ мкм$^{-1}$.

Для получения капель с гомеотропным сцеплением ХЖК диспергировался в полимере полиизобутилметакрилат (ПиБМА) (Sigma Aldrich), задающим для нематика E7 гомеотропные граничные условия [33]. Образцы композитных пленок изготавливались по технологии TIPS [34] с весовым соотношением компонент ХЖК : ПиБМА = 60 : 40. Размер капель d (видимый диаметр капель в плоскости образца) задавался скоростью охлаждения и находился в диапазоне 5–30 мкм. Исследования проводились с помощью поляризационного оптического микроскопа Axio Imager.A1m (Carl Zeiss) при температуре $t = 25\,^\circ$C.

В исследуемых образцах наблюдается ряд различных оптических текстур, в том числе капли с периодически расположенными линиями (рис. 1). Такие капли наиболее часто встречаются при соотношении $d/p_0 > 2.5$. Форма линий близка к дугам окружностей, перпендикулярным границе капли, что соответствует ориентационной структуре с биполярным распределением оси ХЖК [6, 35], характерной для капель с гомеотропным сцеплением. Наблюдаемые линии соответствуют одинаковой ориентации директора относительно направления наблюдения в центральном сечении капли, и, следовательно, расстояние между линиями равно расстоянию, на котором директор поворачивается на π (полшага спирали $p/2$). То есть, такие структуры оказываются удобными для определения шага спирали в капле. Необходимо отметить, что значение шага спирали зависит от положения точки измерений. Например, шаг, измеренный вдоль биполярной оси, окажется меньше шага спирали, измеренного вблизи экваториальной области границы. Удобно анализировать относительный хиральный параметр $N = 2d/p$ [9], показывающий число π-поворотов директора вдоль биполярной оси. В общем случае, N – нецелое число, что осложняет его оценку. Поэтому для определения N выбирались капли, где крайние линии текстуры выходят на биполярные полюса, что соответствует условию целых N (рис. 1a).

Зависимость N от d для всех исследуемых концентраций C хиральной добавки является нелинейной, при этом значение $N < N_0 = 2d/p_0$ и разница между ними тем больше, чем меньше размер капли d (рис. 2). Данный факт означает, что шаг спирали p

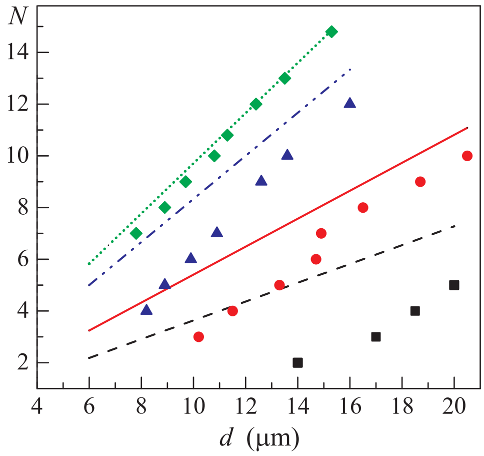

Рис. 2. (Цветной онлайн) Экспериментальные зависимости $N(d)$ для концентраций C хиральной добавки 3.0 % (■), 4.5 % (•), 6.7 % (▲) и 7.7 % (⧫). Линиями показаны зависимости $N_0 = 2d/p_0$ для концентраций 3.0 % (– – –), 4.5 % (—), 6.7 % (· · – – ··) и 7.7 % (· · · · ·)

существенно зависит от d.

На рис. 3 представлены зависимости N от d, построенные в координатах $N \cdot d$ и d^2. Анализируя дан-

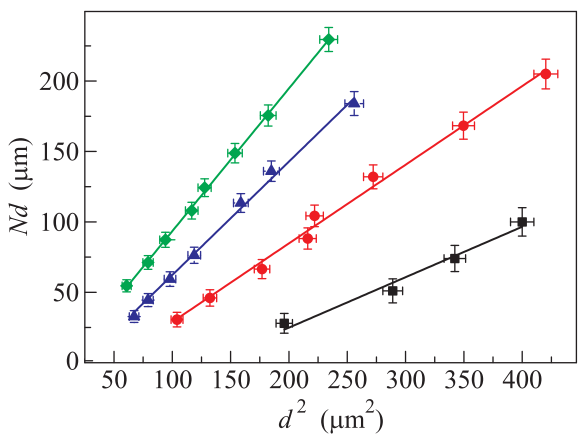

Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимости величин $N \cdot d$ от d^2 для концентраций хиральной добавки 3.0 % (■), 4.5 % (•), 6.7 % (▲) и 7.7 % (⧫) и линейные аппроксимации соответствующих экспериментальных данных

ные, можно предложить для расчета значений N следующее соотношение:

$$N = a \cdot d - b/d. \tag{1}$$

Значения коэффициента a здесь можно определить из условия, что при достаточно большом размере капли второе слагаемое становится пренебрежимо малым, т.е. количество π-поворотов директора на диаметре капли задается преимущественно собственным шагом спирали: $N_0 = a \cdot d = 2d/p_0$, откуда $a = 2/p_0$. Это хорошо согласуется с экспериментом, если сравнить данные в третьем и четвертом столбцах приведенной ниже табл. 1, из которой также следует, что коэффициент b монотонно уменьшается с увеличением концентрации хиральной добавки (уменьшением собственного шага спирали p_0).

Таблица 1. Собственный шаг спирали p_0 при различных концентрациях С хиральной добавки, а также значения коэффициентов a и b

C, %	p_0, мкм	$2/p_0$, мкм$^{-1}$	a, мкм$^{-1}$	b, мкм
3.0	5.5 ± 0.3	0.36 ± 0.02	0.36 ± 0.04	46.7 ± 12.9
4.5	3.7 ± 0.2	0.54 ± 0.03	0.56 ± 0.02	26.9 ± 5.2
6.7	2.4 ± 0.1	0.83 ± 0.04	0.81 ± 0.02	18.3 ± 3.9
7.7	2.0 ± 0.1	1.00 ± 0.05	1.01 ± 0.01	7.9 ± 1.7

Выражение (1) можно представить как

$$\frac{2\pi d}{p} = \frac{2\pi d}{p_0} - \frac{\pi b}{d}, \tag{2}$$

где $q = 2\pi/p$ – амплитуда волнового вектора вдоль биполярной оси капли ХЖК. Тогда (2) примет вид:

$$q = q_0 - \frac{\pi b}{d^2} = q_0 \left(1 - \frac{\pi b}{q_0 d^2}\right). \tag{3}$$

Следует отметить, что сходное выражение для амплитуды волнового вектора q_l в плоском слое ХЖК при гомеотропных граничных условиях с осью спирали, параллельной подложкам, получено в [25]:

$$q_l = q_0 \left(1 - \frac{|1 + 2\log(2qr)|}{4\gamma q_0 L}\right), \tag{4}$$

где $\gamma = K_2/K$, $K = K_1 = K_3$, K_i – константы упругости, r – радиус сингулярного линейного дефекта, L – толщина слоя ХЖК. Сравнение (3) и (4) показывает, что с уменьшением размера ХЖК капли q уменьшается (шаг спирали увеличивается) быстрее в сравнении с q_l (шагом спирали) в плоском слое соразмерной толщины. Различие в характере зависимостей (3), (4) от размерного параметра, по-видимому, является следствием того, что ориентационная структура в рассматриваемых каплях имеет осевую симметрию, таким образом, граница капли оказывает раскручивающее влияние на спираль ХЖК по двум направлениям, в то время как в плоском слое – только по одному направлению.

3. Таким образом, проведенные ранее исследования влияния ограничивающих поверхностей на шаг холестерической спирали в основном касались ХЖК слоев и цилиндрических капилляров [21, 24–30]. Следовало ожидать, что аналогичные явления будут наблюдаться и для капель холестерика с гомеотропным сцеплением. Экспериментальные наблюдения в данной работе убедительно продемонстрировали эффект раскрутки спирали холестерика в каплях. Предложенное эмпирическое соотношение (1) хорошо аппроксимирует экспериментальные данные по зависимости числа поворотов спирали от размера капель ХЖК для всех исследованных образцов с различной концентрацией хиральной добавки. Полученные результаты важны как для анализа топологических структур в капельных ансамблях ХЖК, так и для потенциальных применений холестериков в различных устройствах оптоэлектроники и фотоники, поскольку шаг спирали является важнейшим структурным параметром, определяющим оптические и электрооптические характеристики ХЖК ячеек.

Работа выполнена частично при поддержке РФФИ и Правительства Красноярского края (грант # 16-42-240704 р_а). А.В.Е. благодарен РНФ (грант # 16-43-03010) за поддержку работы по теоретическому анализу структуры капель ЖК. Работа Д.-Х.Л. поддержана Министерством науки и технологий Тайваня (контракт # MOST105-2923-E-006-007).

1. U. Tkalec, M. Ravnik, S. Copar, S. Zumer, and I. Musevic, Science **333**, 62 (2011).
2. М. В. Курик, О. Д. Лаврентович, УФН **154**, 381 (1988).
3. T. Machon and G. P. Alexander, Proc. Natl Acad. Sci. **110**, 14174 (2013).
4. C. F. Soon, W. I. W. Omar, R. F. Berends, N. Nayan, H. Basri, K. S. Tee, M. Youseffi, N. Blagden, and M. C. T. Denyer, Micron **56**, 73 (2014).
5. I. I. Smalyukh, Y. Lansac, N. A. Clark, and R. P. Trivedi, Nat. Mater. **9**, 139 (2010).
6. Y. Bouligand and F. Livolant, J. Phys. (Paris) **45**, 1899 (1984).
7. J. Bezic and S. Zumer, Liquid Crystals **11**, 593 (1992).
8. М. В. Курик, О. Д. Лаврентович, Письма в ЖЭТФ **35**, 362 (1982).
9. D. Sec, T. Porenta, M. Ravnik, and S. Zumer, Soft Matter **8**, 11982 (2012).
10. S. Candau, P. le Roy, and F. Debeauvais, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **23**, 283 (1973).
11. D. Sec, S. Copar, and S. Zumer, Nat. Commun. **5**, 3057 (2014).
12. T. Orlova, S. J. Aßhoff, T. Yamaguchi, N. Katsonis, and E. Brasselet, Nat. Commun. **6**, 7603 (2015).
13. F. Xu and P. P. Crooker, Phys. Rev. E **56**, 6853 (1997).
14. M. Humar and I. Musevic, Opt. Express **18**, 26995 (2010).
15. D. J. Gardiner, S. M. Morris, P. J. W. Hands, C. Mowatt, R. Rutledge, T. D. Wilkinson, and H. J. Coles, Opt. Express **19**, 2432 (2011).
16. Y. Yang, P. D. Brimicombe, N. W. Roberts, M. R. Dickinson, M. Osipov, and H. F. Gleeson, Opt. Express **16**, 6877 (2008).
17. J. Yoshioka, F. Ito, Y. Suzuki, H. Takahashi, H. Takizawa, and Y. Tabe, Soft Matter **10**, 5869 (2014).
18. V. V. Presnyakov, V. F. Shabanov, V. Ya. Zyryanov, and L. Komitov, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **367**, 369/[3157] (2001).
19. Y. Zhou, E. Bukusoglu, J. A. Martinez-González, M. Rahimi, T. F. Roberts, R. Zhang, X. Wang, N. L. Abbott, and J. J. de Pablo, ACS Nano **10**, 6484 (2016).
20. K. Tang, M. M. Green, K. S. Cheon, J. V. Selinger, and B. A. Garetz, J. Am. Chem. Soc. **125**, 7313 (2003).
21. В. А. Беляков, Письма в ЖЭТФ **76**, 99 (2002).
22. C. Ruslim and K. Ichimura, J. Phys. Chem. B **104**, 6529 (2000).
23. P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford Science Publications, 2nd edn. (1993), 597 p.
24. Б. Я. Зельдович, Н. В. Табирян, Письма в ЖЭТФ **34**, 428 (1981).
25. W. J. A. Goossens, J. Phys. (Paris) **43**, 1469 (1982).
26. P. E. Cladis and M. Kleman, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **16**, 1 (1972).
27. Б. Я. Зельдович, Н. В. Табирян, ЖЭТФ **83**, 998 (1982).
28. R. J. Ondris-Crawford, M. Ambrozic, J.W. Doane, and S. Zumer, Phys. Rev. E **50**, 4773 (1994).
29. H. Matthias, S. L. Schweizer, R. B. Wehrspohn, and H.-S. Kitzerow, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. **9**, S389 (2007).
30. M. Ambrozic and S. Zumer, Phys. Rev. E **54**, 5187 (1996).
31. J. Pierron, V. Tournier-Lasserve, P. Sopena, A. Boudet, P. Sixou, and M. Mitov, J. Phys. II France **5**, 1635 (1995).
32. G. Solladie and R. G. Zimmermann, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **23**, 348 (1984).
33. A. Xie and D. A. Higgins, Appl. Phys. Lett. **84**, 4014 (2004).
34. P. S. Drzaic, *Liquid Crystal Dispersion*, World Scientific, Singapore (1995), 429 p.
35. H.-S. Kitzerow and P. P. Crooker, Liquid Crystals **13**, 31 (1993).