Письма в ЖЭТФ, том 109, вып. 7, с. 487 – 491 © 2019 г. 10 апреля

# Тороидальная конфигурация холестерика в каплях с гомеотропным сцеплением

М. Н. Крахалев[+*1)], В. Ю. Рудяк[×], А. П. Гардымова[*], В. Я. Зырянов[+]

[+]Институт физики им. Л. В. Киренского, Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН", 660036 Красноярск, Россия

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

[×]МГУ им. М. В. Ломоносова, Физический факультет, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 7 февраля 2019 г.
После переработки 7 февраля 2019 г.
Принята к публикации 7 февраля 2019 г.

Исследованы ориентационные структуры, формирующиеся в каплях холестерика с гомеотропным поверхностным сцеплением, методами поляризационной оптической микроскопии и компьютерного моделирования. Обнаружено, что при отношении размера капель к шагу холестерической спирали в диапазоне от 1.4 до 2.9 формируется осесимметричная тороидальная структура холестерика, содержащая топологический линейный дефект в виде экваториально расположенного поверхностного кольца. Подробно рассмотрены особенности тороидальной структуры в каплях холестерика и их оптические текстуры для различных схем наблюдения.

DOI: 10.1134/S0370274X19070105

В холестерических жидких кристаллах (ХЖК) в свободном состоянии поле директора **n** (единичный вектор, ориентированный вдоль преимущественной ориентации длинных осей молекул) формирует геликоидальную структуру, характеризующуюся собственным шагом спирали $p_0$, на котором директор поворачивается на угол $2\pi$. Взаимодействие ХЖК с ограничивающими поверхностями приводит к формированию разнообразных структур в зависимости от граничных условий и соотношения шага спирали и толщины ХЖК слоя [1]. В случае, когда ХЖК находится в замкнутой полости, ее геометрия накладывает на структуру ЖК дополнительные условия вдобавок к перечисленным выше факторам [2, 3]. В свою очередь, формирующаяся в таких полостях структура влияет на оптические [4–7], фотомеханические [7, 8], термомеханические [9, 10], гидродинамические (*microswimmer*) [11] и пр. свойства капель ХЖК.

В случае тангенциального сцепления, на поверхности капель формируются дефекты с суммарным поверхностным топологическим зарядом, равным эйлеровой характеристике поверхности (+2). Так, в зависимости от соотношения шага спирали и диаметра капли, могут сформироваться закрученная биполярная конфигурация [12–14], структура с $\chi^{+2}$ дислокацией или структура с диаметральной $\chi^{+1}$ дисклинацией [12–18]. Биполярная конфигурация формируется в случае относительно большого шага спирали, с уменьшением которого поверхностные точечные дефекты сближаются и в конечном итоге структура переходит в конфигурацию с $\chi^{+2}$ дислокацией [12, 14].

В случае гомеотропного сцепления на поверхности капли должно происходить нарушение геликоидального упорядочения или/и граничных условий. В результате в каплях могут сформироваться структуры с различной комбинацией точечных и линейных дефектов в объеме и вблизи поверхности [19, 20], структура с линейным поверхностным дефектом в виде двойной закрученной спирали [15, 21, 22], структура вложенных чаш [15] и другие слоеподобные структуры [23, 24]. Формирование структур с точечными дефектами в объеме позволяет, с одной стороны, сохранить гомеотропную ориентацию на всей поверхности капли, с другой стороны, реализовать закрутку директора в объеме. Количество и тип точечных дефектов зависит от отношения диаметра капли $d$ и собственного шага спирали $p_0$, при этом выполняется закон сохранения суммарного топологического заряда дефектов [19, 20]. При относительно больших $d/p_0$ чаще наблюдаются слоистые структуры без точечных дефектов, что способствует меньшей деформации закрутки (геликоида) ХЖК. Так,

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

в структуре с биполярным распределением оси геликоида при $d/p_0 > 5$ формирующийся в каплях шаг спирали близок к собственному шагу спирали $p_0$ [25]. В этом случае на поверхности капли возникает закрученный кольцевой дефект [22], позволяющий одновременно и сохранять гомеотропную ориентацию директора практически на всей поверхности капли, и реализовать закрученную структуру в объеме.

Данная работа посвящена исследованию ориентационной структуры в каплях ХЖК, формирующейся при гомеотропных граничных условиях для значений соотношения $d/p_0$, находящихся между значениями, характерными для закрученной радиальной структуры с точечным дефектом и конфигурации с биполярным распределением оси геликоида. Исследования сочетали экспериментальные методы и компьютерное моделирование.

Экспериментальные исследования проводились для ХЖК на основе нематика E7 (Merck), допированного холестерилацетатом (Sigma Aldrich) в концентрации 3.0 % (по весу). При данной концентрации собственный шаг спирали $p_0 = 5.5$ мкм [25]. Для получения капель с гомеотропным сцеплением ХЖК диспергировался в полимере полиизобутилметакрилат (ПиБМА) (Sigma Aldrich). Образцы композитных пленок изготавливались по технологии TIPS [26] с весовым соотношением компонентов ХЖК : ПиБМА = 60 : 40. Размер капель $d$ (видимый диаметр капель в плоскости образца) задавался скоростью охлаждения и находился в диапазоне 2–30 мкм. Исследования проводились с помощью поляризационного оптического микроскопа Axio Imager.A1m (Carl Zeiss) при температуре $t = 25\,^\circ$C.

Численное моделирование проводили в рамках теории эластического континуума Франка, учитывающей упругую энергию искажения поля директора, поверхностную энергию взаимодействия ЖК с межфазной границей и энергию дисклинаций [27]:

$$F = \int_V \left( \frac{K_{11}}{2} (\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + \frac{K_{22}}{2} (\mathbf{n} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{n} + q_0)^2 + \right. \\ \left. + \frac{K_{33}}{2} \left[\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n}\right]^2 \right) dV + \frac{W}{2} \int_\Omega [1 - \cos^2 \gamma] d\Omega + \\ + F_{\mathrm{def}}, \qquad (1)$$

где $K_{11}$, $K_{22}$ и $K_{33}$ – константы упругости поперечного изгиба, кручения и продольного изгиба, $\mathbf{n}$ – поле директора в капле, $W$ – энергия поверхностного сцепления в расчете на единицу площади, $\gamma$ – угол между директором и нормалью к поверхности, $q_0 = 2\pi/p_0$ – равновесное волновое число закрутки холестерика, $F_{\mathrm{def}}$ – суммарная энергия точечных и линейных дефектов. Оптимизация поля директора проводилась по методу отжига Монте-Карло с критерием Метрополиса. В расчетах использовали сферическую каплю с размером сетки $48 \times 48 \times 48$. Использовались соотношение значений $K_{11} : K_{22} : K_{33} = 1 : 0.6 : 1.25$, соответствующее нематической смеси E7, и значение линейной плотности энергии дисклинаций $f^{\mathrm{line}}_{\mathrm{core}} = 2.75 K_{11}$. Поверхностная энергия сцепления задавалась через безразмерный параметр $\mu = WR/K_{11} = 200$, что соответствует сильному сцеплению (здесь и далее $R$ – радиус капли). Равновесный шаг холестерической спирали брался равным $p_0 = 5.5$ мкм.

При гомеотропных граничных условиях в каплях нематика формируется радиальная конфигурация директора с объемным точечным дефектом-ежом в центре капли [26]. В каплях холестерика с малым $d/p_0$ также формируется незакрученная радиальная конфигурация [28]. В исследуемой системе такая структура наблюдается в каплях диаметром менее 3 мкм. С увеличением размера капель происходит закрутка радиальной структуры, одновременно с этим происходит смещение точечного дефекта из центра капли. Для капель диаметром 5 мкм и более ($d/p_0 \cong 1$) точечный дефект оказывается расположенным вблизи границы капли. Такая картина может наблюдаться в отдельных каплях диаметром до 15 мкм ($d/p_0 \cong 2.7$).

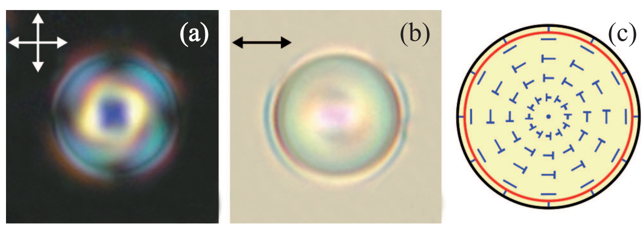


Рис. 1. (Цветной онлайн) Фотографии капли с тороидальной структурой холестерика, когда ось симметрии капли перпендикулярна плоскости образца, сделанные в геометрии скрещенных поляризаторов (a) и с выключенным анализатором (b). (c) – Схематическое представление линий директора в центральном сечении капли. Направления поляризаторов здесь и далее обозначены двойными стрелками, красная линия обозначает кольцевой поверхностный дефект. Диаметр капли 11 мкм, собственный шаг спирали холестерика $p_0 = 5.5$ мкм

В диапазоне размеров капель от 8 до 16 мкм наблюдается осесимметричная конфигурация (рис. 1), которая во многом подобна структуре торона в плоском слое холестерика [29]. Такая тороидальная конфигурация холестерика в каплях характеризуется наличием поверхностного кольцевого дефекта, плоскость которого совпадает с центральным сечением капли и ориентирована перпендикулярно оси симметрии капли, что хорошо видно в случае, когда ось симметрии капли лежит в плоскости образца (рис. 2). Особенностью тороидальной конфигурации

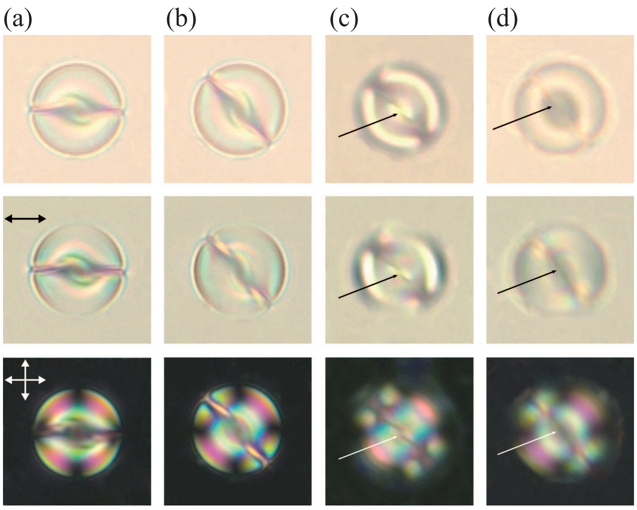


Рис. 2. (Цветной онлайн) Фотографии капли с тороидальной структурой холестерика, когда ось симметрии капли лежит в плоскости композитной пленки. Ось симметрии капли перпендикулрна поляризатору (a) и ориентирована к нему под углом 45° в случае, когда микроскоп сфокусирован на центр капли (b), на участок кольцевого дефекта, расположенного выше (c) и ниже (d) центра капли. Фотографии сделаны в неполяризованном свете (верхний ряд), в схеме с выключенным анализатором (средний ряд) и в скрещенных поляризаторах (нижний ряд). Одинарными стрелками показано положение кольцевого дефекта. Диаметр капли 11 мкм

капли холестерика является то, что полный поворот директора вдоль диаметра для любого направления в плоскости кольцевого дефекта (в экваториальном сечении капли) не зависит от ее размера и равен $\pi$. В оптической текстуре это проявляется в отсутствии дополнительных линий, связанных с эффектом линзирования.

Расчеты подтверждают стабильность тороидальной конфигурации поля директора холестерика в вышеуказанном диапазоне размеров (рис. 3). Соответствующая глобальному минимуму энергии структура характеризуется высокой степенью осевой симметрии (рис. 3a). На поверхности в экваториальном сечении капли расположен кольцевой дефект. Для более детального анализа топологии полученной структуры мы рассчитали распределение волнового вектора $\mathbf{q}(\mathbf{r})$ холестерика, направление которого совпадает с локальным направлением оси холестерической спирали. Расчет проводился путем интерполяции локального поля директора невозмущенной холестерической спиралью. В каждом узле сетки рассчитывались шаг спирали $2\pi/|\mathbf{q}|$ и направление вектора $\mathbf{q}/|\mathbf{q}|$ закрутки, наилучшим образом описывающие локальное распределение директора с учетом 26 ближайщих соседей. На рис. 3b показаны принципиальные сечения полученного таким образом поля $\mathbf{q}$ плоскостями, проходящими через ось симметрии структуры и перпендикулярно ей. Для удобства направления поля показаны векторами единичной длины, а $|\mathbf{q}|$ показан цветовой картой (см. врезку). Рассчитанные методом матриц Джонса [30] изображения тороидальной структуры холестерика в скрещенных поляризаторах (рис. 3c) соответствуют наблюдаемым в эксперименте картинам (рис. 1a, 2a).

Гомеотропное сцепление в каплях холестерика способствует формированию структуры, имеющей различные значения модуля волнового вектора $|\mathbf{q}|$ в объеме капли. Для тороидальной структуры холестерика в большей части объема капли практически отсутствуют деформации кручения. Так, относительная длина волнового вектора $|\mathbf{q}|/|\mathbf{q}_0|$ не превышает значения $1/3$ не только вблизи границы капли, но и в центральной области, наиболее удаленной от межфазной границы (рис. 3b). Существенная деформация кручения реализуется лишь вблизи кольцевого дефекта, где локальный шаг спирали оказывается близким к собственному шагу спирали. В каплях большего размера (при больших $d/p_0$) расхождение между значениями волнового вектора холестерика в свободном состоянии $\mathbf{q_0}$ и волнового вектора $\mathbf{q}$, формирующегося в капле, оказывается больше, что кардинально отличает данную структуру от слоистой структуры с биполярным распределением оси геликоида [25], в которой с увеличением диаметра капли период структуры стремится к периоду холестерика в свободном состоянии. При этом с увеличением $d/p_0$ характер распределения волнового вектора в общих чертах не изменяется, однако контурные линии (рис. 3b), соответствующие значениям $|\mathbf{q}|/|\mathbf{q}_0|$, равным $1/6$, $2/6$ и $4/6$, оказываются смещенными ближе к кольцевому дефекту. Такое изменение относительной длины волнового вектора сопровождается увеличением энергии упругих деформаций, связанных, в первую очередь, с деформацией кручения. С другой стороны, стабильность тороидальной структуры холестерика с увеличением $d/p_0$ можно объяснить наличием кольцевого поверхностного дефекта, относительная длина которого (длина дефекта, деленная

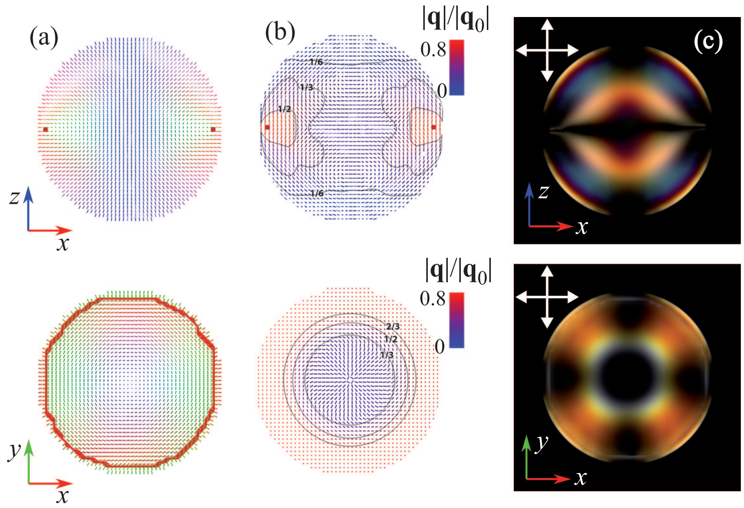

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Рассчитанная конфигурация директора в капле с тороидальной структурой холестерика, имеющей кольцевой поверхностный дефект в центральном сечении. Распределение поля директора раскрашено в соответствии с направлением по отношению к осям: красный – $Ox$, зеленый – $Oy$, синий – $Oz$, кольцевой дефект обозначен жирной красной линией. (b) – Поле волнового вектора $\mathbf{q}$ холестерической спирали, раскрашенное в соответствии с относительной длинной $|\mathbf{q}|/|\mathbf{q}_0|$, контурными линиями обозначены границы областей с соотношением $|\mathbf{q}|/|\mathbf{q}_0| < 1/6$, $|\mathbf{q}|/|\mathbf{q}_0| < 2/6$ и $|\mathbf{q}|/|\mathbf{q}_0| < 4/6$. (c) – Смоделированные оптические текстуры в геометрии скрещенных поляризаторов. Диаметр капли 11.8 мкм

на диаметр капли), а, следовательно, и поверхностная энергия, в случае осесимметричной структуры не увеличивается.

В качестве заключения, обнаружена и подробно исследована осесимметричная тороидальная структура холестерика в каплях с гомеотропными граничными условиями. Данная структура формируется в каплях ХЖК для значений соотношения $1.4 < d/p_0 < 2.9$, которые находятся между значениями, характерными для закрученной радиальной структуры и конфигурации с биполярным распределением оси геликоида. Тороидальная структура холестерика характеризуется кольцевым поверхностным дефектом, расположенным в экваториальной плоскости, который увеличивает вклад поверхностной энергии в полную свободную энергию системы. Таким образом, изменение энергии сцепления ХЖК на границе раздела будет влиять на баланс энергий, связанных с упругими деформациями и длиной дефекта. В этом случае тороидальная структура капель холестерика может иметь высокую чувствительность к изменениям на межфазной границе, что позволит использовать системы с такими структурами в качестве высокочувствительных сенсоров.

Авторы благодарят Российский научный фонд (проект # 18-72-10036) за поддержку исследований. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова, поддержанного проектом RFMEFI62117X0011.

1. P. Oswald and P. Pieranski, *Nematic and cholesteric liquid crystals: concepts and physical properties illustrated by experiments*, Taylor & Francis, Boca Raton (2005), 618 p.
2. Г. Е. Воловик, Письма в ЖЭТФ **28**, 65 (1978).
3. M. Kleman and O. D. Lavrentovich, *Soft matter physics: an introduction*, Springer, N.Y. (2003), 637 p.
4. H.-S. Kitzerow, Liquid Crystals **16**, 1 (1994).
5. Y. Geng, J.-H. Jang, K.-G. Noh, J. Noh, J. P. F. Lagerwall, and S.-Y. Park, Adv. Opt. Mater. **6**, 1700923 (2018).
6. M. Humar and I. Muševič, Opt. Express **18**, 26995 (2010).
7. G. Cipparrone, A. Mazzulla, A. Pane, R. J. Hernandez, and R. Bartolino, Adv. Mater. **23**, 5773 (2011).
8. G. Tkachenko and E. Brasselet, Nat. Commun. **5**, 3577 (2014).
9. J. Yoshioka, F. Ito, Y. Suzuki, H. Takahashi, H. Takizawa, and Y. Tabe, Soft Matter **10**, 5869 (2014).
10. J. Yoshioka and F. Araoka, Nat. Commun. **9**, 432 (2018).
11. T. Yamamoto and M. Sano, Soft Matter **13**, 3328 (2017).
12. F. Xu and P. P. Crooker, Phys. Rev. E **56**, 6853 (1997).

13. J. Bezić and S. Žumer, Liquid Crystals **11**, 593 (1992).
14. Y. Zhou, E. Bukusoglu, J. A. Martínez-González, M. Rahimi, T. F. Roberts, R. Zhang, X. Wang, N. L. Abbott, and J. J. de Pablo, ACS Nano **10**, 6484 (2016).
15. Y. Bouligand and F. Livolant, J. Phys. (Paris) **45**, 1899 (1984).
16. S. Candau, P. Le Roy, and F. Debeauvais, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **23**, 283 (1973).
17. D. Seč, T. Porenta, M. Ravnik, and S. Žumer, Soft Matter **8**, 11982 (2012).
18. A. Darmon, M. Benzaquen, S. Čopar, O. Dauchot, and T. Lopez-Leon, Soft Matter **12**, 9280 (2016).
19. G. Posnjak, S. Čopar, and I. Muševič, Sci. Rep. **6**, 26361 (2016).
20. G. Posnjak, S. Čopar, and I. Muševič, Nat. Commun. **8**, 14594 (2017).
21. H.-S. Kitzerow and P. P. Crooker, Liquid Crystals **13**, 31 (1993).
22. M. N. Krakhalev, A. P. Gardymova, O. O. Prishchepa, V. Yu. Rudyak, A. V. Emelyanenko, J.-H. Liu, and V. Ya. Zyryanov, Sci. Rep. **7**, 14582 (2017).
23. D. Seč, S. Čopar, and S. Žumer, Nat. Commun. **5**, 4057 (2014).
24. J. Pierron, V. Tournier-Lasserve, P. Sopena, A. Boudet, P. Sixou, and M. Mitov, J. Phys. II France **5**, 1635 (1995).
25. М. Н. Крахалев, А. П. Гардымова, А. В. Емельяненко, Д.-Х. Лю, В. Я. Зырянов, Письма в ЖЭТФ **105**, 43 (2017).
26. P. S. Drzaic, *Liquid crystal dispersions*, World Scientific, Singapore (1995), 429 p.
27. V. Yu. Rudyak, A. V. Emelyanenko, and V. A. Loiko, Phys. Rev. E **88**, 052501 (2013).
28. T. Orlova, S. J. Aßhoff, T. Yamaguchi, N. Katsonis, and E. Brasselet, Nat. Commun. **6**, 8603 (2015).
29. P. J. Ackerman and I. I. Smalyukh, Phys. Rev. X **7**, 011006 (2017).
30. R. Ondris-Crawford, E. P. Boyko, B G. Wagner, J. H. Erdmann, S. Zumer, and J. W. Doane, J. Appl. Phys. **69**, 6380 (1991).