Письма в ЖЭТФ, том 117, вып. 7, с. 537 – 542 © 2023 г. 10 апреля

Последовательность трехмерных (3D), двумерных (2D) и одномерных (1D) структур, образующихся из холестерического жидкого кристалла при изменении хиральности

К. Д. Бакланова[+], *В. К. Долганов*[+], *Е. И. Кац*[*], *П. В. Долганов*[+1)]

[+]*Институт физики твердого тела им. Ю. А. Осипьяна РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

[*]*Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

Поступила в редакцию 21 февраля 2023 г.
После переработки 1 марта 2023 г.
Принята к публикации 1 марта 2023 г.

В работе изучается образование модулированных структур в хиральных жидких кристаллах. Для различных хиральных нематиков, которые при низкой температуре образуют обычную холестерическую фазу (с закруткой в одном направлении), мы обнаружили, что при высокой температуре в окрестности фазового перехода в изотропную жидкость наблюдается универсальная последовательность структурных превращений. Планарный холестерик трансформируется при коротком шаге спирали в трехмерные (3D) фазы с кубической симметрией (Голубые Фазы), в двумерную (2D) структуру при промежуточном шаге спирали и в одномерную (1D) структуру в плоскости образца при большом шаге. Структуры обладают периодическим ориентационным и трансляционным порядком на масштабах существенно больше молекулярных масштабов. Оптические измерения проведены на упорядоченных структурах, полученных вблизи температуры перехода в изотропную фазу. Возможные причины образования структур обсуждаются на основе существующих экспериментальных данных и теоретических подходов.

DOI: 10.31857/S1234567823070091, EDN: kbzcaa

Фрустрация является причиной появления большого числа необычных структур. Хиральные нематики – наиболее богатая система, где могут образовываться структуры, индуцированные фрустрациями [1–3]. Стабильные и метастабильные конфигурации наблюдаются в том числе в системах конечного размера из-за конкуренции между хиральностью, упругостью и поверхностным сцеплением. Их изучение важно как с фундаментальной точки зрения, так и в связи со многими техническими приложениями. Исследования в этом направлении представляют общефизический интерес, в частности, в таких областях физики, как фазовые переходы в средах с многокомпонентным параметром порядка, топологические дефекты и фрустрации. Наиболее простая хиральная структура – холестерический жидкий кристалл, который имеет геликоидальное упорядочение, образованное поворотом средней ориентации длинных осей молекул (так называемого **n**-директора). Период структуры (шаг спирали p) существенно больше характерного молекулярного масштаба. Более сложные структуры могут быть получены из холестерической фазы при высоких температурах. Несмотря на то, что скачок ориентационного параметра порядка при этих переходах мал, локальный ориентационный порядок и макроскопическая структура могут существенно отличаться. Наиболее известные фазы, образующиеся из холестерика, – это так называемые Голубые Фазы (BP) [4–7]. Их структура оставалась загадочной в течение многих десятилетий и оказалась довольно интересной и сложной. Голубые Фазы образованы упорядоченной структурой дефектов (дисклинаций) из-за пространственной фрустрации локального молекулярного упорядочения (так называемой двойной закрутки, которая не может непрерывно заполнить трехмерное пространство). Кубические ячейки Голубых Фаз содержат несколько миллионов молекул. Модулированные структуры с двойной закруткой, образованные периодически упорядоченными дефектами, могут наблюдаться также в других системах, в частности, в кубических хиральных магнетиках [8]. Отметим, что хиральность магнетиков определяется величиной и знаком взаимодействия Дзялошинского–Мориа [8, 9].

Данная статья посвящена хиральным структурам с упорядочением различной размерности, образующимся из холестерика вблизи перехода в изотропную жидкость. Последовательность трехмерных

1)e-mail: pauldol@issp.ac.ru

(3D), двумерных (2D) и одномерных (1D) структур образуется при увеличении шага холестерика. Исследования были выполнены на жидкокристаллических смесях нехирального нематика и хирального вещества. Образцы приготовлены из жидкого кристалла E7 с широким температурным интервалом нематической фазы и хирального вещества CB15 (Synthon Chemicals). В холестерической фазе имеется фотонная запрещенная зона для света правой круговой поляризации. Холестерический жидкий кристалл капиллярным образом вводился в ячейку с планарным сцеплением на поверхности. Мы использовали коммерческие ячейки производства Instec Inc. с ориентирующим слоем, благоприятствующим однородной планарной ориентации молекул на поверхности, самодельные планарные и клиновидные ячейки. Толщина ячеек варьировалась от 9 до 50 мкм. В клиновидных ячейках, в частности, определялся шаг спирали холестерика методом Кано–Гранжана [1]. Мы использовали поляризационный оптический микроскоп Olympus BX51, оборудованный видеокамерой и волоконным спектрометром Avantes. Наблюдения проводились в проходящем и отраженном свете, с линейной и круговой поляризацией света.

Нами исследовалось образование различных структур в зависимости от шага холестерика. Все исследованные смеси образуют холестерическую фазу. Изменяя содержание хирального вещества, мы изменяли величину шага холестерика p и спектральное положение фотонной запрещенной зоны $\lambda_B = pn$, где n – средний показатель преломления [3]. На рисунке 1a показана зависимость шага холестерика p и волнового числа $q = 2\pi/p$ от концентрации хиральной добавки X. Сплошные символы – результаты, полученные методом клина Кано–Гранжана для холестерика с шагом $p > 0.3$ мкм (рис. 1b). Полые символы – величины, определенные из измерений спектров селективного отражения холестерика с коротким шагом $p < 0.7$ мкм, рис. 1c. Данные, полученные двумя методами на одной и той же смеси, хорошо согласуются друг с другом (рис. 1a). Линейное увеличение q при увеличении X типично для смесей нематика с хиральными добавками [10]. Три структуры с 3D, 2D и 1D упорядочением образовывались из холестерика при нагреве вблизи перехода в изотропную фазу. В работе описываются их оптические и структурные особенности.

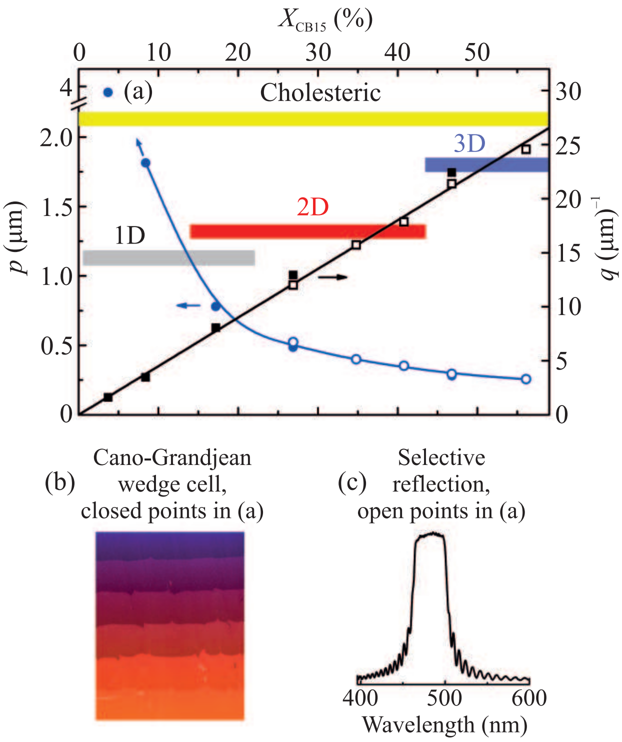

Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Зависимость шага спирали p и волнового числа холестерика $q = 2\pi/p$ от содержания хиральной добавки X в нематическом жидком кристалле. Сплошные символы – данные, полученные методом Кано–Гранжана (рис. 1b). Полые символы – данные, полученные из измерения спектров селективного отражения (рис. 1c). Во всех смесях планарный холестерик существует при низкой температуре (желтая полоса). Различные структуры с трехмерным (3D), двумерным (2D) и одномерным (1D) упорядочением образуются вблизи перехода в изотропную фазу при изменении шага холестерической спирали: трехмерные Голубые Фазы (синяя полоса), двумерная структура (красная полоса), одномерная полосчатая структура (серая полоса)

Трехмерные структуры (3D). В хиральных веществах с малым шагом холестерика (p меньше примерно 0.32 мкм, правая часть диаграммы рис. 1a) вблизи перехода в изотропную жидкость холестерик трансформируется в трехмерные структуры: Голубая Фаза I (BPI) и Голубая Фаза II (BPII) [4–7]. На рисунке 2a, b показаны фотографии поликристаллического образца BPI и монокристаллического образца BPII. Локальное молекулярное и макроструктурное упорядочение в Голубых Фазах существенно отличаются от холестерика. Локальный минимум энергии соответствует двойной закрутке – повороту ориентации длинных осей молекул в двух перпендикулярных направлениях. Образование макроскопической кубической структуры происходит из-за геометрических фрустраций [3]. Цилиндры с двойной закруткой не могут заполнить трехмерное пространство. Одним из способов избежать фрустрации является образование топологических дефектов (дискли-

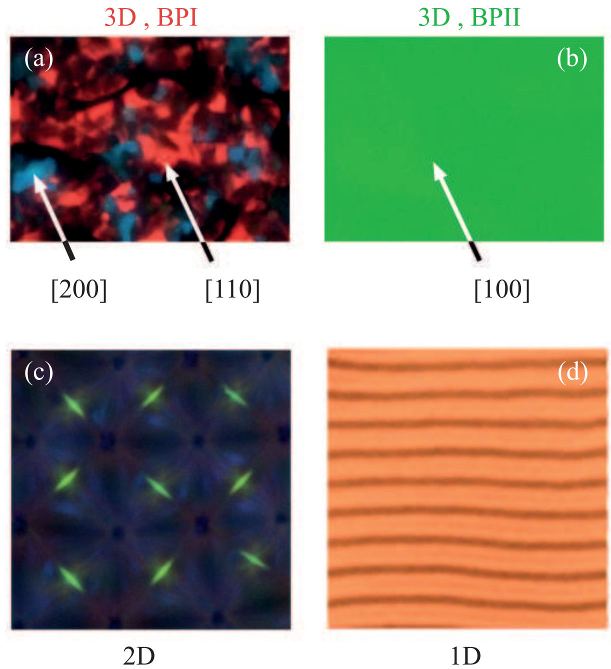

Рис. 2. (Цветной онлайн) Фотографии трехмерных (3D), двумерной (2D) и одномерной (1D) структур. (a) – Поликристаллическая текстура BPI; (b) – монокристаллическая пленка BPII. Упорядоченные 2D (c) и 1D (d) структуры. Шаг спирали холестерика $p = 0.29$ мкм (3D), $p = 0.352$ мкм (2D) и $p = 4$ мкм (1D). Фотографии сняты в отражении (a)–(c) и в пропускании (d). Горизонтальный размер фотографий 60 мкм (a)–(c) и 23 мкм (d)

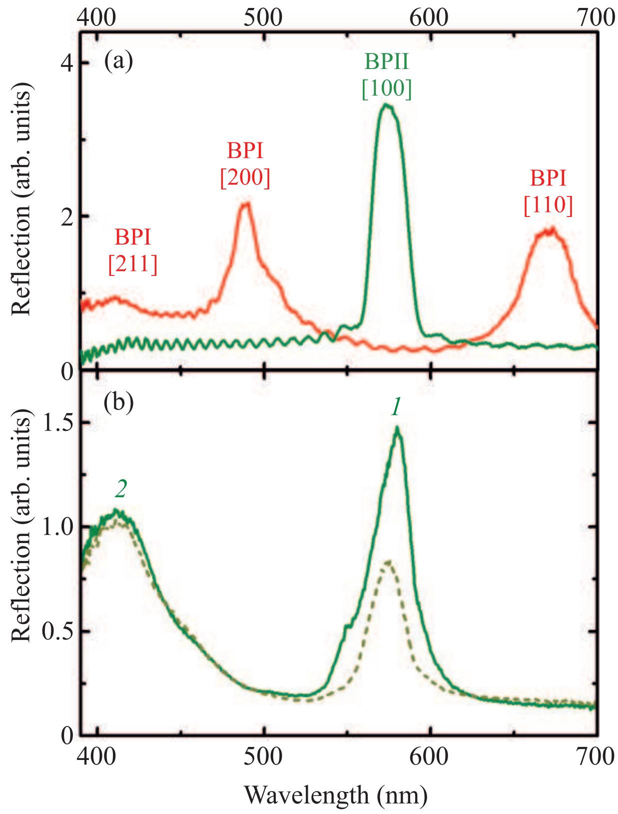

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Спектры отражения поликристаллической пленки BPI с отражениями [110], [200], [211] и монокристаллической пленки BPII с отражением [100]. (b) – Спектры отражения двумерной структуры в свете правой круговой поляризации (сплошная кривая) и левой круговой поляризации (пунктирная кривая). В каждом спектре видны две полосы (*1* и *2*). Отношение длин волн максимумов двух полос в каждом спектре около 1.4. Шаг спирали холестерика $p = 0.29$ мкм (a) и $p = 0.352$ мкм (b)

наций с силой $-1/2$), располагающихся между областями с двойной закруткой. В результате образуются регулярные кубические ячейки. Макроскопические кубические фазы также могут рассматриваться как структуры, образованные набором Фурье-гармоник с различным периодом и ориентацией. В настоящее время установлено, что BPI имеет объемноцентрированную кубическую ячейку (пространственная группа O^8), BPII имеет простую кубическую ячейку (пространственная группа O^2), размер элементарных ячеек составляет несколько сотен нанометров. "Фоговая" фаза (BPIII) образуется в веществах с малым шагом спирали и макроскопически изотропна [7]. В отличие от холестерика, где имеется единственная полоса селективного отражения, в трехмерных Голубых Фазах BPI и BPII могут наблюдаться отражения от различных кристаллических плоскостей. Спектры отражения BPI и BPII (рис. 2a, b) показаны на рис. 3a. В полидоменной структуре BPI (рис. 2a) различные цвета соответствуют кристаллическим плоскостям (110) и (200), ориентированным параллельно плоскости пленки. Дифракция разрешается от указанных на рис. 3a плоскостей. Монодоменный образец BPII имеет единичный пик отражения [100].

При увеличении температуры наблюдается последовательность переходов холестерик–BPI–BPII–BPIII. На фазовой диаграмме температура – концентрация хиральной добавки при уменьшении хиральности (увеличении шага спирали холестерика) вблизи перехода в изотропную жидкость Голубые Фазы появляются в последовательности BPIII–BPII–BPI, т.е. макроскопически изотропная структура – простая кубическая – объемноцентрированная кубическая [7]. Подобного типа последовательность соответствует общей фазовой диаграмме и последовательности фаз, следующей из теории Ландау слабой кристаллизации [4, 11]. Нами продолжена и обобщена эта последовательность переходов при уменьшении хиральности, включающая в себя не только трехмерные 3D фазы, но и структуры меньшей размерности (2D и 1D).

Двумерная структура (2D). Ситуация со структурами, образующимися при большем шаге спирали (p больше, чем примерно 0.32 мкм), более сложная. Ранее в литературе описывалось образование различных необычных текстур [12–26], в том числе в свободно подвешенных пленках [27–29]. Однако не всегда ясно, соответствуют ли эти текстуры одним и тем же или различным структурам. Отчасти причина состоит в том, что измерения проводились на неупорядоченных образцах. Нам удалось получить двумерную упорядоченную структуру вблизи перехода в изотропную фазу [30]. Медленный нагрев холестерика (как правило, со скоростью около 0.1 °/мин) позволил получить области с регулярно упорядоченной системой доменов (рис. 2c). Спектры отражения двумерной структуры в правой и левой круговой поляризации показаны на рис. 3b. Вытянутые зеленые домены (рис. 2c) сохраняют ориентацию планарного холестерика вблизи поверхности и имеют ту же длину волны отражения света, что и холестерик (около 575 нм в нашем случае, рис. 3b). Широкая полоса при меньших длинах волн связывается с двойными отражениями от областей, где ось холестерика образует угол примерно 45° по отношению к плоскости образца [30]. Обнаружено, что упорядоченные двумерные области легче образуются, когда холестерическая фаза имеет планарную ориентацию вблизи поверхности. Двумерная структура стабильна при высокой температуре (в температурном интервале около 1 °C вблизи перехода холестерик–изотропная жидкость) и может сохраняться как метастабильная структура при низкой температуре (вдалеке от перехода). Шаг холестерика существенно меньше, чем период квадратной решетки и толщина пленки. Иногда мы наблюдали образование другой текстуры, образованной большими доменами с изогнутыми границами (рис. 4). Внутри больших доменов в отражении видна точечная особенность (рис. 4a). Ее цвет и длина волны отражения соответствуют планарному холестерику. В ряде случаев большие домены образуют пространственно упорядоченные группы (рис. 4c). Особенности этой структуры довольно интересны и напоминают текстуру конфокальных доменов в смектических жидких кристаллах [1]. Объяснение этих текстур (связанное с тем обстоятельством, что на масштабах больше шага спирали холестерик в ряде случаев можно рассматривать эквивалентным смектику, см., например, [3]) может быть предметом дальнейших теоретических исследований.

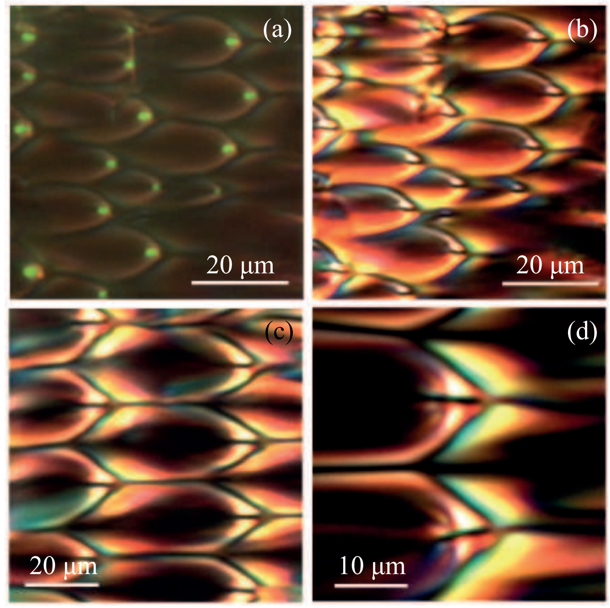

Рис. 4. (Цветной онлайн) Текстура, образованная из холестерика с шагом $p = 0.352$ мкм. Картина напоминает текстуру конфокальных доменов в смектических жидких кристаллах. Отражение (a), пропускание (b)–(d), поляризаторы скрещены. Домены могут образовывать пространственно упорядоченные группы (c). (d) – Два домена показаны в увеличенном масштабе

Одномерная структура (1D). При большом шаге холестерика (p больше 1 мкм) образуется одномерная полосчатая структура (рис. 2d). Период решетки – примерно половина шага холестерической спирали. Изогнутые полосчатые и более сложные структуры образуются из капель холестерика [31]. В наших экспериментах мы также наблюдали подобные структуры. Имеется несколько объяснений образования полосчатых структур в холестерике [31–34].

Обсудим теперь причины образования модулированных структур, сделав упор на двумерное квадратное упорядочение. Некоторые оптические особенности нашей двумерной структуры напоминают конфокальные домены [12–15]. Конфокальные домены были впервые обнаружены в смектических жидких кристаллах, и их структуру объяснили Фридель, Гражан [35, 36] и Брэгг [37] как образованную комплементарными (сопряженными) дефектами в виде эллипса и гиперболы. Розенблат и соавторы [13] предложили модель конфокальной структуры с двумя сопряженными параболами для объяснения текстур, наблюдавшихся в смектической и холестерической фазах. Существенный вклад в понимание конфокальных холестерических доменов внесли, в частности, Булиган [12, 38] и Яда, Ямамото и Йокояма

[39, 40]. Одним из главных результатов Булигана [12] было то, что структуры на противоположных сторонах жидкокристаллической пленки сдвинуты на половину периода двумерного упорядочения. Нами также обнаружена эта особенность у двух поверхностей в нашей двумерной структуре.

Двумерные и особенно одномерные структуры часто образуются в электрическом поле. В частности, их образование связано с эффектом Хельфриха–Юро [1, 3]. Детальные исследования индуцированных полем двумерной и одномерной структур провели Сенюк, Смалюх, и Лаврентович [17] с использованием флюоресцентной конфокальной поляризованной микроскопии. Двумерные структуры имели квадратную решетку в плоскости холестерической пленки. Образование доменов зависело от поверхностного сцепления на границах ячейки. В одномерной структуре наблюдались периодически расположенные параболические дефекты в вертикальном сечении пленки с центрами изгиба в фокусе параболы ($\lambda^{+1/2}$ дисклинация) и вблизи поверхности ($\lambda^{-1/2}$ дисклинация) [17]. Однако в этих экспериментах двумерная и одномерная структуры были индуцированы электрическим полем с переходом от двумерной к одномерной при увеличении поля. В нашем случае переход между двумерной и одномерной структурами происходит спонтанно при увеличении шага холестерика без приложения внешних сил.

В недавних работах Селинджер [41] и Лонг и Селинджер [42] предложили новый подход для объяснения множества различных модулированных структур в хиральных нематиках и роль фрустрации в их образовании. Основной результат работ [41, 42] – то, что хиральный нематик имеет тенденцию образовывать локальную конфигурацию с двойной закруткой из-за так называемого слагаемого седловидного изгиба в упругой энергии (модуль Франка K_{24}). Поскольку эта структура не может заполнить трехмерное пространство, она должна быть фрустрирована. Поэтому обычный холестерик образуется как один из вариантов снятия фрустраций. Как показано в [41, 42], очень слабое ориентационное сцепление на границе или свободные поверхности позволяют также избежать фрустраций. Возможно, что похожий механизм может реализовываться в наших экспериментах вблизи фазового перехода в изотропную фазу. В результате двумерная структура заменяет трехмерные Голубые Фазы при большом шаге холестерика.

В заключение, вблизи перехода в изотропную жидкость три различные структуры могут образовываться из холестерической фазы: трехмерные (3D) Голубые Фазы при коротком шаге спирали, двумерная (2D) структура в плоскости пленки при промежуточном шаге и одномерная (1D) структура при большом шаге. Следует отметить, что все эти структуры и их последовательность могут быть получены с использованием одного и того же нематического вещества с различной величиной хиральной добавки в ячейках одной и той же толщины, используя коммерческие ячейки, самодельные ячейки и даже ячейки без специальной обработки поверхности. Это позволяет предположить, что наблюдаемые явления связаны с универсальными свойствами хиральных материалов. В настоящее время упорядочение конфокальных доменов – наиболее подходящая модель для объяснения особенностей наблюдаемых двумерных структур, а фрустрация может рассматриваться как причина их образования.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФТТ РАН.

1. M. Kleman and O. D. Lavrentovich, *Soft Matter Physics: An Introduction*, Springer, N.Y. (2003).
2. I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, WILEY-VCH, Weinheim (2003).
3. P. Oswald and P. Pieranski, *Nematic and Cholesteric Liquid Crystals: Concepts and Physical Properties Illustrated by Experiments*, Taylor and Francis, Boca Raton (2005).
4. С. А. Бразовский, С. Г. Дмитриев, ЖЭТФ **69**, 979 (1975).
5. S. Meiboom and M. Sammon, Phys. Rev. A **24**, 468 (1981).
6. V. A. Belyakov and V. E. Dmitrienko, Sov. Phys. Usp. **28**, 535 (1985).
7. D. C. Wright and N. D. Mermin, Rev. Mod. Phys. **61**, 385 (1989).
8. В. А. Чижиков, ЖЭТФ **159**, 656 (2021).
9. V. E. Dmitrienko, E. N. Ovchinnikova, J. Kokubun, and K. Ishida, Pis'ma v ZhETF **92**, 424 (2010).
10. S.-W. Ko, S.-H. Huang, A. Y.-G. Fuh, and T.-S. Lin, Opt. Express **17**, 15926 (2009).
11. E. I. Kats, V. V. Lebedev, and A. R. Muratov, Phys. Rep. **228**, 1 (1993).
12. Y. Bouligand, Journal de Physique **33**, 715 (1972).
13. Ch. S. Rosenblatt, R. Pindak, N. A. Clark, and R. B. Meyer, Journal de Physique **38**, 1105 (1977).
14. W. J. Benton, E. W. Toor, C. A. Miller, and T. Fort, Le journal de Physique **40**, 107 (1979).
15. A. M. Donald, C. Viney, and A. P. Ritter, Liq. Cryst. **1**, 287 (1986).
16. R. Meister, M.-A. Hallé, H. Dumoulin, and P. Pieranski, Phys. Rev. E **54**, 3771 (1996).

17. B. I. Senyuk, I. I. Smalyukh, and O. D. Lavrentovich, Phys. Rev. E **74**, 011712 (2006).
18. G. Agez, R. Bitar, and M. Mitov, Soft Matter **7**, 2841 (2011).
19. B. Zappone, C. Meyer, L. Bruno, and E. Lacaze, Soft Matter **8**, 4318 (2012).
20. A. Bobrovsky, O. Sinitsyna, S. Abramchuk, I. Yaminsky, and V. Shibaev, Phys. Rev. E **87**, 012503 (2013).
21. R. S. Zola, L. R. Evangelista, Y.-C. Yang, and D.-K. Yang, Phys. Rev. Lett. **110**, 057801 (2013).
22. A. Nych, J.-I. Fukuda, U. Ognysta, S. Zumer, and I. Muševič, Nat. Phys. **13**, 1215 (2017).
23. H. K. Bisoyi, T. J. Bunning, and Q. Li, Adv. Mater. **30**, 1706512 (2018).
24. A. Jullien, A. Scarangella, U. Bortolozzo, S. Residori, and M. Mitov, Soft Matter **15**, 3256 (2019).
25. M. O. Lavrentovich and L. Tran, Phys. Rev. Research **2**, 023128 (2020).
26. W.-S. Wei, J. Jeong, P. J. Collings, and A. G. Yodh, Soft Matter **18**, 4360 (2022).
27. J.-C. Loudet, P. V. Dolganov, P. Patrício, H. Saadaoui, and P. Cluzeau, Phys. Rev. Lett. **106**, 117802 (2011).
28. A. Choudhary, S. Kumar, A. Bawa, S. P. Singh, A. K. Thakur, Rajesh, and A. M. Biradar, Phys. Rev. E **105**, 044706 (2022).
29. П. В. Долганов, В. К. Долганов, Е. И. Кац, Письма в ЖЭТФ **115**, 236 (2022).
30. P. V. Dolganov, R. D. Baklanova, and V. K. Dolganov, Phys. Rev. E **106**, 014703 (2022).
31. X. Du, F. Yang, Y. Liu, H. F. Gleeson, and D. Luo, Langmuir **39**, 1611 (2023).
32. I. Rault and P. E. Cladis, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **15**, 1 (1971).
33. P. E. Cladis and M. Kleman, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **16**, 1 (1972).
34. О. О. Прищепа, В. С. Сутормин, М. Н. Крахалев, А. А. Иваненко, А. Д. Шефер, В. Я. Зырянов, Жидкие кристаллы и их практическое использование **22**, 111 (2022).
35. G. Friedel and F. Grandjean, Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr. **33**, 409 (1910).
36. G. Friedel, Ann. Phys. **18**, 273 (1922).
37. W. Bragg, Trans. Faraday Soc. **29**, 1056 (1933).
38. Y. Bouligand, Journal de Physique **34**, 603 (1973).
39. M. Yada, J. Yamamoto, and H. Yokoyama, Langmuir **18**, 7438 (2002).
40. M. Yada, J. Yamamoto, and H. Yokoyama, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **409**, 119 (2004).
41. J. V. Selinger, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **13**, 49 (2022).
42. C. Long and J. V. Selinger, Soft Matter **19**, 519 (2023).