

# Топологические превращения в каплях нематохолестерика при развитой электроконвекции<sup>1</sup>

Тимиров Ю.И., Гареева Е.Р., Скалдин О.А.

Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, Уфа

Экспериментально изучены динамика и взаимопревращение дефектов в нематохолестерических каплях в зависимости от соотношения радиуса капли  $R$  к шагу спирали  $P$  в электрическом поле. Показано, что в зависимости от соотношения  $R/P$  и приложенного напряжения могут реализованы различные ориентационно-структурные превращения. В частности, когда соотношение  $R/P < 1$  наблюдаются капли с одним разрушенным буджумом. Приложение переменного электрического напряжения приводит к вращению последнего. В случае  $R/P \sim 1$  динамика вращения дисклинационной линии трансформируется в процесс периодического распада буджума (с топологическим индексом  $S = 1$ ) на два поверхностных дефекта. В случае, когда  $R/P > 1$ , наблюдается процесс слияния двух поверхностных дефектов с топологическим индексом  $1/2$  в объемный дефект типа «еж» с  $S = 1$ . Обсуждаются механизмы наблюдаемых процессов.

## 1. Введение

В последние годы значительный интерес исследователей вызывает изучение и использование в электрооптических устройствах анизотропных дисперсных сред, представляющих собой взвеси капель жидких кристаллов в полимерных матрицах (капсулированные полимером жидкие кристаллы — КПЖК) [1–5]. Это связано с рядом нетривиальных физических свойств жидких кристаллов (ЖК) в малых объемах с замкнутой геометрией, что позволяет, например, уменьшить времена отклика КПЖК ячеек на воздействие электрического поля, упрощать оптические схемы считывания (без применения поляризаторов), создавать гибкие ЖК устройства большой площади и т.д. Кроме того, в КПЖК проявляются более сложные и разнообразные ориентационные процессы, чем в электрооптических ячейках на основе однородных слоев ЖК; наблюдаются различные топологические дефекты [2, 6, 7], которые играют важную роль в протекании различных процессов (фазовые превращения, пластические деформации и т.п.). Многообразие неоднородных распределений в КПЖК чрезвычайно велико и их природа тесно связана с характером упорядочения ЖК. Свойство, дающее возможность создавать требуемую ориентационную структуру КПЖК посредством формирования соответствующих граничных условий, служит

основой для функционирования всех современных электрооптических ЖК устройств. Исследования локальных переходов Фредерикса [8] заложили основу для формирования нового подхода к управлению ЖК. Так в работе [9] впервые наблюдался локальный переход Фредерикса для плоского слоя нематика, где в качестве возмущающего внешнего фактора выступало изменение температуры. Капли нематика с изменяющимися граничными условиями за счет вариации температуры рассматривались в работах [6, 7, 10]. В работах [11–14] изучены неравновесные ориентационные структуры КПЖК, возникающие при модификации граничных условий за счет добавки гомеотропного сурфактанта в каплях нематика, диспергированного в полимерной матрице. В [6] теоретически предсказан и экспериментально продемонстрирован сценарий трансформации директора сферических капель нематика, диспергированных в изотропной жидкости. В работе [15] был предложен и реализован новый метод управления ориентационной структурой капель ЖК, основанный на модификации поверхностного сцепления ионообразующих сурфактантами под действием электрического поля, который наиболее актуален для практических приложений.

Таким образом, дисперсные системы на основе ЖК активно исследуются. Однако, в основном изучаются равновесные ориентационные переходы, в то время, как динамика структурных превращений и дефектообразования в закритичной области неустойчивости капель представлена незначитель-

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-02-97039) и финансовой поддержке компании ОПТЭК.

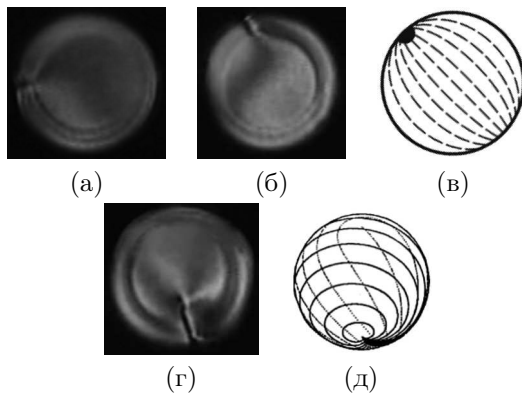


Рис. 1. Изображения капль с одним разрушенным буджом— (а), (б), где (в) схематическое изображение распределения поля директора, (г) вращающаяся линия и (д) схема распределение поля директора для нее ( $R = 50$  мкм)

но. В связи с этим, целью данной работы является исследование динамики циклических процессов распада и слияния дефектов в каплях нематохолестерика, инициируемых переменным электрическим полем.

## 2. Методика эксперимента

Исследуемые образцы представляют собой смесь на основе нематического ЖК — *n*-(4-метоксибензилиден)-4-бутиланилин и холестерического ЖК — холестерилхлорид в пропорции 1 : 0.0017 и 1 : 0.0022 весовых долей. Для определения шага спирали полученных смесей был использован метод, представленный в [16], со значениями равновесных шагов  $P = 72$  мкм и  $P = 54$  мкм соответственно. ЖК-ячейка размещалась на термостолке HCS250 (Instec, США) с термостабилизацией лучше  $0.01^\circ$  C. Термостолк располагался на вращающемся предметном столке поляризационно-оптического микроскопа AxioImager A1.m (Carl Zeiss, Германия). Для получения капль в изотропном окружении, расположенная в термостолке ЖК-ячейка перегревалась для полного перехода ЖК в изотропное состояние. Затем ячейка медленно остужалась до появления зародышей мезофазы, которые далее укрупнялись до образования ЖК-капль нужного размера. Величина получаемых капль регулировалась либо охлаждением — для увеличения размеров, либо нагреванием для их уменьшения. Измерения размеров капль проводились в программном пакете AxioVision Rel.4.7 (Carl Zeiss, Германия) со встроенной системой определения размеров объекта. Точность определения размеров капль была

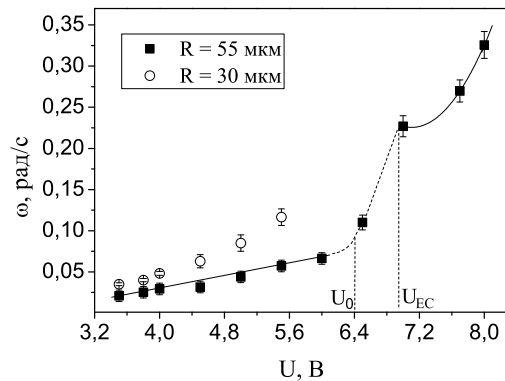


Рис. 2. Зависимость угловой скорости вращения буджума от приложенного напряжения  $U$  для  $P = 72$  мкм

порядка  $\sim 1$  мкм. Полученные с помощью видеокамеры PCO VX-440 (Instec, Германия) экспериментальные изображения и последовательности видеозаписей оцифровывались с помощью фрейм-граббера Pinnacle USB-700 (Pinnacle System, Германия) с разрешением  $720 \div 576$  пикселей и записывались на жесткий диск для дальнейшей обработки. К ЖК-слою прикладывалось переменное электрическое напряжение  $U_c$  частотой  $f = 50$  Гц.

## 3. Циклические процессы распада буджума

Рассмотрим структурные превращения в каплях с шагом  $P$  равновесного геликоида в диапазоне  $54 \leq P \leq 72$  мкм и  $R > 25$  мкм, где образуются капль с одним разрушенным буджом (рис. 1(а), 1(б)). Состояния этих капль становятся нестационарными, т.е. они начинают вращаться при достижении порогового значения  $U \sim 1.5$  В. При напряжении выше 7 В оптическая картина становится более сложной — появляется дисклинационная линия (рис. 1(г)), которая продолжает вращаться.

Для этих капль (рис. 1) были определены угловые скорости вращения  $\omega$  как функции приложенного напряжения  $U$  с учетом их радиусов  $R$ . Как видно из графиков (рис. 2), угловая скорость вращения дефекта растет с напряжением, причем, в каплях с меньшим радиусом скорость вращения выше. Кроме того, можно выделить две области на кривой зависимости  $\omega(U)$  (рис. 2) для капль с  $R \gtrsim 50$  мкм, которые разделены точкой перегиба  $U_0 \approx 6.4$  В. При напряжении  $U_{EC} \lesssim 6.8$  В вращение капль может быть связано с электромеханическим эффектом [17], когда угловая скорость  $\omega \sim E$ ,

$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{\nu_e E}{3\gamma_1} \sim U, \quad (1)$$

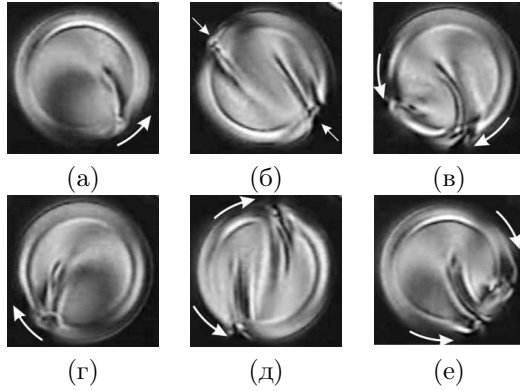


Рис. 3. Изображения циклического движения капля при напряжении  $U = 5.5$  В (а)–(е). Стрелками показаны поверхностные дефекты и направления их движения ( $R = 50$  мкм)

где  $\nu_e$  — коэффициент электромеханического сцепления;  $\gamma_1$  — динамический коэффициент вязкости НХЖК. Как видно из выражения (1), угловая скорость  $\omega \sim E$ , а значит также  $\omega \sim U$ , что достаточно хорошо согласуется с экспериментом (рис. 2). При значениях  $6.4 \leq U \leq 6.8$  имеет место переходная область включения электроконвективного механизма, а далее угловая скорость  $\omega \propto U^2$ . Из уравнения Навье–Стокса с учетом электрических сил получаем следующее [18]

$$\eta \Delta v = E \delta q, \quad (2)$$

где  $\eta$  — обычный коэффициент вязкости;  $v$  — конвективная скорость;  $\delta q$  — аккумулярованный связанный объемный заряд в ЖК за счет анизотропии проводимости. С учетом уравнения Пуассона

$$\operatorname{div} \tilde{\mathbf{E}} = \frac{1}{\varepsilon} \delta q, \quad (3)$$

из (2) следует

$$v \sim E^2 \sim U^2. \quad (4)$$

А поскольку в циклическую частоту  $\omega$  имеется вклад скорости электроконвективного движения, то для нее из выражения (4) качественно получаем

$$\omega \sim v \sim U^2. \quad (5)$$

Последнее также хорошо согласуется с экспериментальной зависимостью (рис. 2). Как было сказано выше, в этом случае трансформация структуры капли приводит к вращению уже дисклинационной линии (рис. 1(г)), при этом равновесный шаг холестерической спирали  $P = 72$  мкм, а радиус капли  $R \approx 25$  мкм.

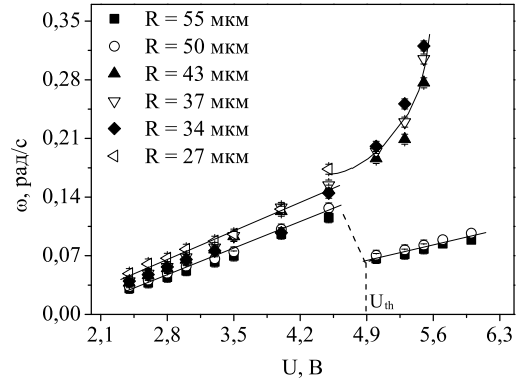


Рис. 4. Зависимость периода циклического распада буджума от приложенного напряжения  $U$  для капля с различными радиусами  $R$  и шага спирали  $P = 54$  мкм

Если уменьшить шаг спирали до 54 мкм, то в каплях размером  $R \gtrsim 50$  мкм начинается процесс периодического распада буджума на два поверхностных дефекта (рис. 3(б)). Здесь же (рис. 3) приводится последовательность фаз движения поверхностных дефектов от распада (рис. 3(б, д)) до слияния (рис. 3(в, е)), которое завершает цикл превращений (рис. 3(а–е)). Порог начала этого процесса приблизительно  $U_{th} \approx 5$  В (рис. 4). Следует отметить, что в отличие от схемы перехода от «ежа» к биполярной капле в чистом нематике, в случае капля слабого нематохолестерика (рис. 3(а–е)) итоговая конфигурация биполярной капли является скрученной.

Именно благодаря этой скрученности в исследуемых каплях, вероятнее всего, и образуется пара стенок, изображенных на рис. 3(б, д). Для этого случая, а именно, процесса периодического распада буджума на два поверхностных дефекта, были определены зависимости угловой скорости от величины приложенного напряжения (рис. 4), которые коррелируют с зависимостями, изображенными на рис. 2. А именно, в области напряжений  $U \lesssim U_{th}$  (рис. 4), где циклическое движение структурой особенности — дефектов, стенок, дисклинационных линий и т. д. предположительно обусловлены электромеханическим эффектом, эти зависимости подобны. По мере приближения к пороговым значениям электрического поля, развитие электроконвекции в каплях  $R/P \simeq 1$  инициирует процесс периодического распада и разрушения буджума на два поверхностных дефекта с последующим их слиянием. На рис. 4 этому соответствует скачок  $\omega$  ( $R \gtrsim 50$  мкм), в сторону ее уменьшения, для более же мелких капля при  $U \gtrsim U_{th}$  характерен нелинейный рост скорости вращения дисклинационной линии и отсут-

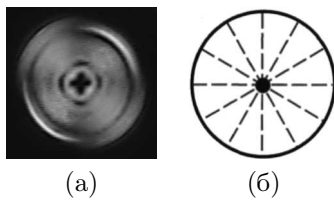


Рис. 5. Изображение равновесного состояния капли НХЖК с шагом  $P = 54$  мкм при  $U = 5.5$  В; в центре находится «еж» — (а); схема распределения поля директора в капле с «ежом» — (б)

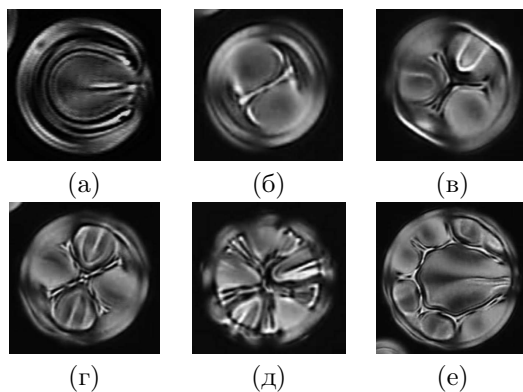


Рис. 6. Наблюдаемые структуры в каплях НХЖК в смесях с шагом  $54 \div 25$  мкм, для капель с диаметром  $94 \div 224$  мкм

ствии процессов деления объемного дефекта.

#### 4. Экспериментальное моделирование распада «ежа» на два поверхностных дефекта

По сравнению со статическими равновесными переходами в каплях НХЖК спектр динамических нестационарных структур значительно шире. Здесь существенное значение имеет соотношение толщины слоя, размера капель и величины равновесного шага спирали, индуцированного холестерическим допантом. В частности, соотношение  $R/P$  было значительно больше 1. В данном разделе рассматривается динамика структурных превращений капель, в которых восстановление временной динамики ориентационных превращений крайне затруднено, что связано с появлением в объеме капли электроконвективных вихрей. Однако, в этой ситуации возможно изучение циклических процессов рождения и схлопывания линий, дисклинаций, дефектов.

Изображение равновесного состояния капли до начала развития динамических процессов приведено на рис. 5(а). Дальнейшее увеличение приложен-

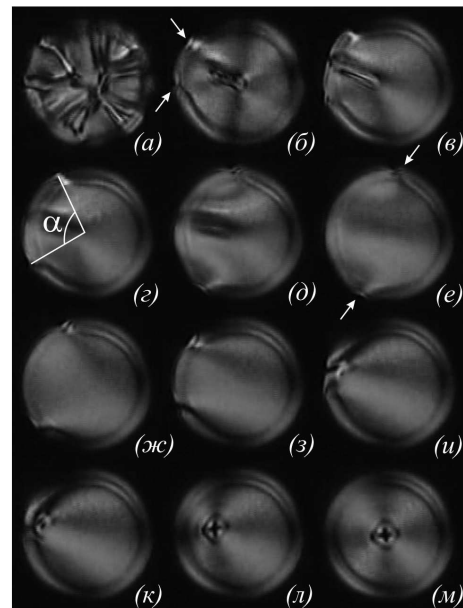


Рис. 7. Изображения последовательности промежуточных структур при скачкообразном изменении приложенного напряжения от 9.5 В до 5.5 В в разные моменты времени для капли с радиусом  $R = 62$  мкм. (а) полиструктура соответствующая напряжению 9.5 В; (б) структура капли после переключения напряжения до 5.5 В, где стрелками показаны формирующиеся дефекты на границе цилиндрической капли; (б–е) расхождение пары дефектов (стрелками указано крайнее положение пары дефектов); (ж–и) слияние; (к–м) переход «ежа» в центр капли

ного напряжения инициирует образование различных полиструктур в зависимости от диаметра капли. На рис. 6 изображены характерные виды полиструктур с различным количеством стенок и дефектов. В частности, наблюдаются полиструктуры с одним и более лучами, в том числе, и нестационарные (рис. 6(б, г, е)). Причем, наличие определенного количества лучей связано с устойчивой и неустойчивой конфигурациями электроконвективных вихрей, развивающихся в теле капли, и их размерами по отношению к диаметру капель.

Для более детального понимания изучаемых периодических превращений и экспериментального моделирования процесса была исследована релаксация поля директора от сложных конфигураций его распределения (рис. 6(д)) до равновесного состояния ориентационного поля капли (рис. 5(а)). Это делалось следующим образом: выбиралась, например, пятилучевая структура (рис. 6(д)), которой соответствовало напряжение 9.5 В, затем

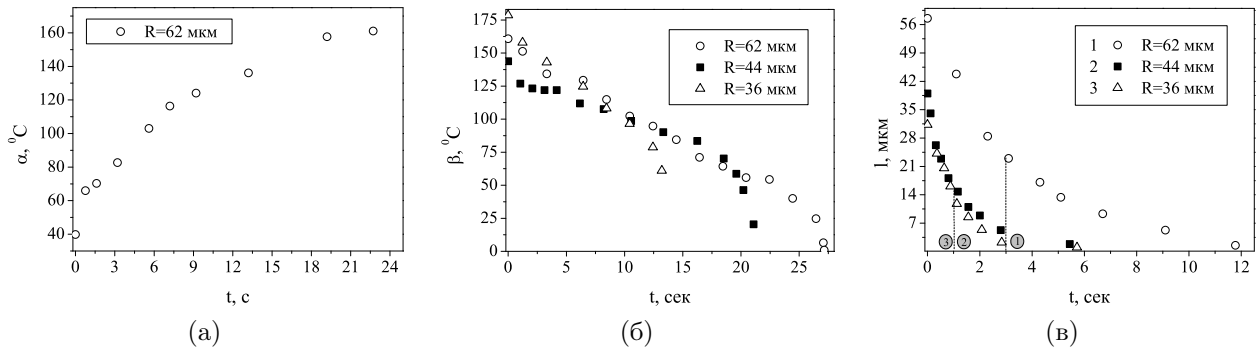


Рис. 8. Временная динамика расхождения, слияния поверхностных дефектов и переход «ежа» к центральному расположению. (а) зависимость угла расхождения дефектов от времени для случая рис. 7(б–е); (б) обратный процесс — зависимость угла начала схождения до момента слияния от времени (рис. 7(е–и)); (в) зависимости расстояния локализации дефекта относительно центра в различные моменты времени для случая представленного на рис. 7(и–м)

напряжение изменялось скачком типа ступеньки до 5.5 В (конечное равновесное состояние капли (рис. 5)). Переход к этому квазиравновесному состоянию занимает определенное время, за которое происходит ряд структурных превращений в каплях. В частности, наличие стенок и дефектов в каплях инициирует процесс релаксации и аннигиляции, так что сумма топологических индексов всех дефектов

$$\sum_{i=1}^N S_i \Rightarrow 1,$$

и в конце процесса итоговая конфигурация с  $S = 1$  соответствует наличию в центре капли «ежа».

На рис. 7 показана последовательность промежуточных структур, зафиксированных через определенный временной интервал. В момент изменения скачком напряжения, лучевая структура быстро релаксирует до состояния одной дисклинационной линии (рис. 7(б, в)), которая диссипируя формирует на границе капли пару дефектов (рис. 7(б)),двигающихся в противоположные стороны по поверхности до диаметрального расположения (рис. 7(б–е)). В течение этого времени идет релаксация внутреннего упругого напряжения капли, которая и приводит к разбеганию этой пары дефектов. Состояние капли на рис. 7(е) (стрелками указано это положение) является началом обратного движения дефектов до их слияния рис. 7(и). После чего дефект, двигаясь к центру, занимает равновесносимметричное положение.

Для описания распада объемного и слияния поверхностных дефектов была изучена временная динамика их движения для трех процессов: расхождение (рис. 7(б–е)), слияние (рис. 7(е–и)) и переход к объемному расположению дефекта (рис. 7(к–м)). На рис. 8 изображены соответствующие временные

зависимости, отражающие выше означенные процессы. Для первого случая — процесса расхождения дефектов (рис. 8(а)), построена зависимость центрального угла  $\alpha$  от времени  $t$ , которая описывает процесс торможения дефектов при стремлении  $\alpha \approx 180^\circ$  С. После достижения точки разворота  $\alpha \approx 180^\circ$  С процесс начинает идти в обратную сторону до их слияния. Этому соответствуют зависимости углов  $\beta(t)$  для различных размеров капель (рис. 8(б)). В целом, зависимости рис. 8(а) и рис. 8(б) являются взаимодополняемыми в релаксационном смысле.

Проанализируем влияние процесса релаксации поля директора в фазах разбегания и слияния дефектов (рис. 7(б–и)). Для этого оценим характерные времена релаксации поля директора, связанные с упругими напряжениями. Это можно сделать по известной формуле [19]:

$$\tau_d = \frac{\gamma_1 \cdot d^2}{\pi^2 \cdot K}, \tag{6}$$

где  $\gamma_1 = 0.077$  Нс/м<sup>2</sup> — динамическая вязкость ЖК;  $K = 5.5 \cdot 10^{-12}$  Н — среднее значение константы упругости (значения параметров приведены из [18]);  $d = 25$  мкм — толщина слоя. Для данных значений параметров получим  $\tau_d \approx 1$  с время релаксации. Тогда как, согласно зависимости (рис. 8(б)) эти характерные времена динамики движения дефектов зависят от размера капель, а не от толщины слоя  $d$ . Это подтверждается качественными расчетами  $\tau_D$  с использованием того же самого выражения (6), где вместо толщины слоя  $d$  подставляем значения диаметров  $R$  капель и, соответственно, получаем:  $\tau_{D=122 \text{ мкм}} \approx 21$  с,  $\tau_{D=88 \text{ мкм}} \approx 11$  с,  $\tau_{D=72 \text{ мкм}} \approx 8$  с, что вполне соотносится с зависимостями рис. 8(б). Теперь рассмотрим последнюю фазу — движение дефекта к

центру капли (рис. 7(и-м)), которой соответствует ряд зависимостей расстояния локализации дефекта относительно центра в различные моменты времени (рис. 8(в)). Эти зависимости по своему характеру являются релаксационными  $e^{-t/\tau_d}$  и связаны с нивелированием упругих напряжений, образовавшихся вследствие смещения «ежа» из центра. Оценки времен для случая экспоненциальной релаксации из рис. 8(в) дают: (1)  $\tau_{R=62 \text{ мкм}} \approx 3 \text{ с}$ , (2)  $\tau_{R=44 \text{ мкм}} \approx 1 \text{ с}$ , (3)  $\tau_{R=36 \text{ мкм}} \approx 1 \text{ с}$ , что говорит в пользу релаксации обычного типа, определяемой толщиной слоя ЖК.

## 5. Заключение

Таким образом, из полученных данных следует, что для капель нематохолестерика в зависимости от размера выше порога динамической неустойчивости характерны периодические процессы зарождения и схлопывания структурных стенок. Этот процесс связан с распадом разрушенного буджума на два поверхностные дефекта с последующим их слиянием, что завершает период превращений.

Также установлено, что в каплях с размерами много больше толщины слоя, в так называемых перетяжках, при воздействии переменного поля сначала возникает осцилляция линейного дефекта, затем образование структурной стенки и его периодического движения, дальнейшее увеличение напряжения приводит к появлению осциллирующих двух-, трех-, четырех-, пяти-, шестилучевых полиструктур.

Показано, что при переключении от напряжений, когда образуются полиструктуры, до напряжений выше порога динамической устойчивости возникает деление объемного дефекта-ежа на два поверхностных с последующим слиянием этих дефектов в один, который вновь переходит в объем. Весь сложный процесс релаксации можно разбить на два этапа: 1) деление объемного заряда на два поверхностных и, соответственно, обратный ему процесс — слияние; 2) возвращение объемного дефекта в равновесное состояние — в центр капли. Времена распада и слияния (процесс 1) существенно зависят от размера капель и не вписываются, по порядку величины, в обычную схему процесса ориентационной релаксации поля директора, время которой составляет порядка 1 с. Случай 2 — возвращение объемного дефекта в центр, достаточно хорошо согласуется с представлениями об ориентационной релаксации поля директора определяемой толщиной образца.

## Список литературы

[1] Жарков Г.М., Сонин А.С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск: Наука, 1994. 224 с.

- [2] Crawford G.P. and Zumer S. Liquid Crystals in Complex Geometries. London, Taylor & Francis Publ. 1996. P. 584.
- [3] Ковальчук А.В., Курик М.В., Лаврентович О.Д. Капсулированные нематические жидкие кристаллы: новый класс устройств отображения информации // Зарубежная радиоэлектроника. 1989. № 5. С. 44.
- [4] Жаркова Г.М., Сонин А.С. Электрооптические полимерные ЖК-композиты // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 1993. Т. 35, № 10. С. 17.
- [5] Klosowicz S.J., Zmija J. Optics and electrooptics of polymer-dispersed liquid crystals: physics, technology, and application // Optical Engineering. 1995. V. 34, № 12. P. 3440.
- [6] Воловик Г.Е., Лаврентович О.Д. Топологическая динамика дефектов: буджумы в каплях нематика // ЖЭТФ. 1983. Т. 85, Вып. 6. С. 1997.
- [7] Курик М.В., Лаврентович О.Д. Дефекты в жидких кристаллах: гомотопическая теория и экспериментальные исследования // УФН. 1988. Т. 154, Вып. 3. С. 381.
- [8] Dubois-Violette E. and De Gennes P.G. Local Frederiks transitions near a solid/nematic interface // J. de Phys. Lett. 1975. V. 36. L-255.
- [9] Ryschenkow G., Kleman M. Surface defects and structural transitions in very low anchoring energy nematic thin films // J.Chem.Phys. 1976. V. 64, № 1. P. 404.
- [10] Сутормин В.С., Крахалев М.Н., Прищепа О.О. Температурно индуцированные изменения конфигурации директора в каплях нематика, диспергированного в поливинилпирролидоне // Журнал Сибирского федерального университета. Математика и физика. 2009. Т. 2, № 3. С. 352–359.
- [11] Прищепа О.О., Зырянов В.Я. Исследование неравновесных ориентационных структур в каплях НЖК с варьируемым поверхностным сцеплением // Вестник Краснодарского государственного университета. 2005. Вып. 4. С. 82–88.
- [12] Прищепа О.О., Шабанов А.В., Зырянов В.Я. Трансформация конфигурации директора в каплях нематического ЖК при изменении граничных условий // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 79. С. 315–319.
- [13] Prischepa O.O., Shabanov A.V., Zyryanov V.Ya. Director configurations within nematic droplets doped by lecithin // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2005. V. 438. P. 141–150.

- [14] Prischepa O.O., Shabanov A.V., Zyryanov V.Ya. Director configurations in nematic droplets with inhomogeneous boundary conditions // *Phys. Rev. E*. 2005. V. 72. P. 031712.
- [15] Зырянов В.Я., Крахалев М.Н., Прищепа О.О. Шабанов А.В. Ориентационно-структурные превращения в каплях нематика, обусловленные ионной модификацией межфазной границы под действием электрического поля // *Письма в ЖЭТФ*. 2007. Т. 86, вып. 6. С. 440–445.
- [16] Скалдин О.А., Тимиров Ю.И., Лебедев Ю.А. О влиянии поверхностной энергии сцепления немато-холестерика на определение шага спирали // *Письма в ЖТФ*. 2010. Т. 36, вып. 19. С. 23–30.
- [17] Madhusudana N.V. & Pratibha R. An experimental investigation of electromechanical coupling in cholesteric liquid crystals // *Liquid Crystals*. 1989. V. 5. P. 1827–1840.
- [18] Блинов Л.М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1978. С. 384.
- [19] де Жен П.Ж. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977. С. 400.