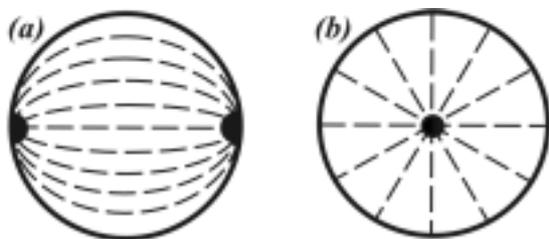


ИССЛЕДОВАНИЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ ОРИЕНТАЦИОННЫХ СТРУКТУР В КАПЛЯХ НЕМАТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА С ВАРЬИРУЕМЫМ ПОВЕРХНОСТНЫМ СЦЕПЛЕНИЕМ¹

О.О. Прищепа, В.Я. Зырянов*

Рассматриваются неравновесные ориентационные структуры, возникающие в каплях нематика, диспергированного в полимерной матрице, в том числе при модификации граничных условий за счет добавки гомеотропного сурфактанта. Обнаружено, что данные структуры образуются в интервале концентраций сурфактанта $0 \div 1.3\%$ наряду со стабильными конфигурациями директора. Посредством анализа текстурных картин таких капель с использованием поляризационного оптического микроскопа были идентифицированы соответствующие схемы распределения поля директора. Обсуждаются возможные сценарии трансформации неравновесных структур в стабильные конфигурации.

В настоящее время капсулированные полимером жидкие кристаллы (КПЖК) являются весьма перспективным материалом для развития элементной базы современной микроэлектроники и информационных технологий. В нем сочетаются полезные качества, присущие как полимерам, так и жидким кристаллам (ЖК), что позволяет разработать на их основе гибкие дисплеи и другие оптоэлектронные устройства. КПЖК представляют собой полимерную пленку с диспергированными в ней каплями ЖК. Оптические и электрооптические свойства такого материала определяются в основном ориентационным упорядочением (конфигурацией) директора внутри капель ЖК, которое, в свою очередь, зависит от граничных условий, морфологии капли и внешних воздействий. Так, в работе [1] при исследовании ориентационных переходов под действием электрического поля было показано, что пороговые характеристики оптического отклика существенно зависят от исходной конфигурации директора. Изменение поверхностного сцепления можно осуществлять различными методами, в том числе допируя композит сурфактантами. Например, в работе [2] добавка лецитина в качестве сурфактанта позволила реализовать плавную перестройку граничных условий от планарных к гомеотропным за счет изменения температуры для случая капель ЖК, диспергированных в глицерине. Исследования капель нематического ЖК 5ЦБ с добавкой лецитина, диспергированных в поливинилбутирале,



проведены в работах [3, 4]. При этом в диапазоне концентраций сурфактанта $0 \div 1.3\%$ обнаружены и детально описаны новые стабильные конфигурации директора, которые являются промежуточными между биполярной (рис. 1а) и радиальной (рис. 1б) структурами.

В данной работе мы представляем результаты экспериментальных исследований неравновесных ориентационных структур, образующихся в нематических ЖК каплях, диспергированных в полимерной матрице, в том числе при вариации граничных условий за счет добавки гомеотропного сурфактанта (лецитина).

Эксперимент

Объектом исследования в данной работе был хорошо известный нематик 4-н-пентил-4'-цианобифенил (5ЦБ), имеющий температуры переходов Кристалл-(22 °С)-Нематик-(35 °С)-Изотропная жидкость. При $T = 22\text{ °C}$ и $\lambda = 0.589\text{ мкм}$ показатели преломления 5ЦБ $n_{||} = 1.725$ и $n_{\perp} = 1.534$ [5]. Константы упругости ЖК 5ЦБ: $K_{11} = 6.2 \cdot 10^{-12}\text{ Н}$, $K_{22} = 3.1 \cdot 10^{-12}\text{ Н}$, $K_{33} = 8.3 \cdot 10^{-12}\text{ Н}$ [6]. В качестве матрицы был выбран полимер поливинилбутираль (ПВБ) марки 1ПП. Данный полимер прозрачен в видимой области спектра и обеспечивает планарное сцепление с молекулами мезоморфных производных алкилцианобифенилов [7]. Показатель преломления ПВБ $n_p = 1.492$ при $T_c = 22\text{ °C}$ и $\lambda = 0.589\text{ мкм}$.

Изменение граничных условий в композиции ЖК-полимер осуществлялось за счет добавки лецитина – поверхностно-активного вещества, относящегося к классу фосфолипидов. В ЖК-каплях, допированных лецитином, молекулы сурфактанта располагаются длинной осью перпендикулярно поверхности так, что их полярные фрагменты направлены в сторону границы раздела, а неполярные алкильные цепи – в объем капли. Вследствие этого молекулы лецитина задают гомеотропную ориентацию молекулам ЖК на границе раздела.

¹ Работа выполнена при поддержке грантов: РФФИ №05-03-32852, ККФН №15G230, №8.1 Президиума РАН, №2.10.2 ОФН РАН, интеграционного №18 СО РАН.

* © О.О. Прищепа, В.Я. Зырянов, Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 2005; p_oksana@iph.krasn.ru

Образцы КПЖК-пленок были приготовлены по методу SIPS (solvent induced phase separation) с общим для всех компонентов растворителем этиловым спиртом. Содержание 5ЦБ составляло 55 %, а концентрации ПВБ и лецитина варьировались в пределах $43.7 \div 45.0$ % и $0 \div 1.3$ % (по весу), соответственно. Морфологические параметры – размер, форма и взаимное расположение капель – контролировались посредством изменения скорости испарения спирта. Капли ЖК располагались монослойно с разбросом по размеру в диапазоне $3 \div 17$ мкм. Исследование полученных КПЖК-пленок проводилось с помощью поляризационного микроскопа (ПОЛАМ Р-113) в геометрии скрещенных поляризаторов, при выключенном анализаторе и в неполяризованном свете.

Результаты

При исследовании полученных образцов в ансамбле капель чистого (без примеси лецитина) нематика были обнаружены неравновесные структуры, текстурные картины которых в исходном состоянии показаны на рис. 2. В геометрии скрещенных поляризаторов (рис. 2а) полосы погасания в таких каплях образуют крест, ориентация которого остается неизменной при повороте образца. Из-за этого исследуемую структуру можно ошибочно идентифицировать как радиальную конфигурацию директора [3]. Однако наблюдение капли ЖК с выключенным анализатором (рис. 2b) показывает, что ее текстура существенно отличается от радиальной. В данной геометрии наблюдения отчетливо видны границы раздела компонентов или дефекты ЖК, где реализуется большой градиент показателя преломления, обуславливая интенсивное рассеяние света. Так, например, на рис. 2b наиболее резко видны верхний и нижний края капли. Это означает, что здесь директор нематика ориентирован тангенциально к поверхности капли и параллельно либо под небольшим углом к плоскости рисунка. В этом случае для света показанной поляризации реализуется максимальный для данной структуры градиент показателя преломления, близкий к $(n_{||} - n_p)$. Для участков границы капель с ортогональной ориентацией директора и поляризации света градиент показателя преломления $(n_{\perp} - n_p)$ минимален, что приводит к уменьшению светорассеяния и, следовательно, визуальному размытию границы. Как видно (рис.2b), это условие реализуется здесь в левой и правой областях капли. Для сравнения на рис. 2c показана текстура капли в неполяризованном свете. Видно, что граница капли в этом случае проявляется практически одинаково резко по всей окружности.

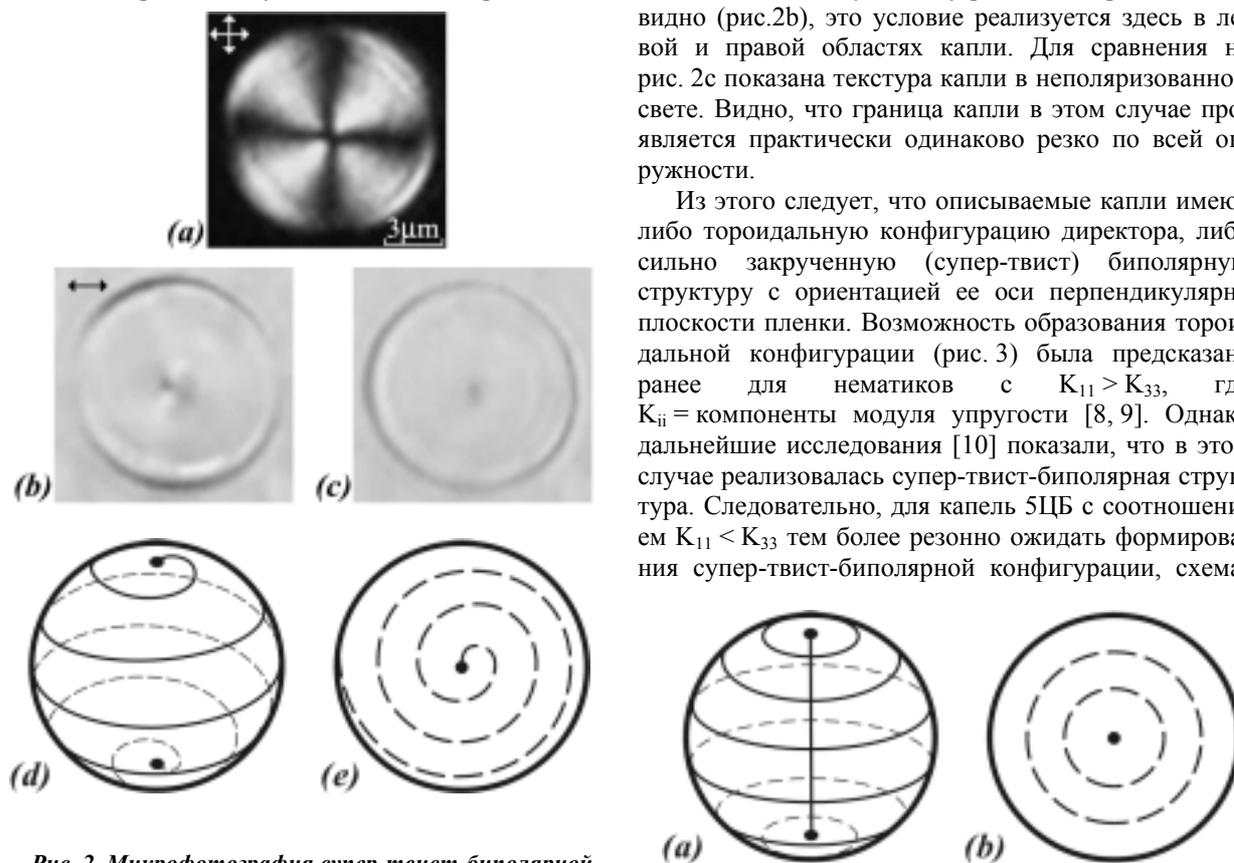


Рис. 2. Микрофотография супер-твист-биполярной капли в геометрии скрещенных поляризаторов (а), без анализатора (b), в неполяризованном свете (с) (на данном и последующих рисунках направление стрелок соответствует ориентации поляризаторов). Схема конфигурации директора супер-твист-биполярной капли: вид сбоку (d), вид сверху (e)

Из этого следует, что описываемые капли имеют либо тороидальную конфигурацию директора, либо сильно закрученную (супер-твист) биполярную структуру с ориентацией ее оси перпендикулярно плоскости пленки. Возможность образования тороидальной конфигурации (рис. 3) была предсказана ранее для нематиков с $K_{11} > K_{33}$, где K_{ii} = компоненты модуля упругости [8, 9]. Однако дальнейшие исследования [10] показали, что в этом случае реализовалась супер-твист-биполярная структура. Следовательно, для капель 5ЦБ с соотношением $K_{11} < K_{33}$ тем более резонно ожидать формирования супер-твист-биполярной конфигурации, схема-

тическое изображение поля директора для которой показано на рис. 2d,e.

В этом варианте структурного упорядочения директор ориентирован тангенциально в любой точке на поверхности капли, однако в отличие от обычной биполярной структуры линии директора направлены не вдоль меридианов, соединяющих два полюса капли, а под некоторым углом α к ним [11, 12]. Граница между твист-биполярной и супер-твист-биполярной структурой условна и определяется величиной угла α . При небольшой его величине линии директора лишь слегка изогнуты (рис. 4с). Если рассматривать такую каплю вдоль оси симметрии в скрещенных поляризаторах, то будет наблюдаться фигура креста, полосы которого немного изогнуты и повернуты относительно поляризаторов (рис. 4а). Если угол $\alpha \rightarrow 90^\circ$, то можно говорить о реализации супер-твист-биполярной конфигурации. При этом линии директора, выходя из одного полюса, описывают несколько витков вокруг оси симметрии капли, прежде чем достигнуть второго полюса (рис. 2d). Следует особо подчеркнуть, что в супер-твист-биполярной структуре (рис. 2d) отсутствует линейная дисклинация, характерная для тороидальной структуры (рис. 3а). Это объясняется уменьшением величины угла α при перемещении от поверхности капли к ее оси симметрии [11, 12], то есть в таких каплях сильно закрученная структура ($\alpha \rightarrow 90^\circ$) реализуется лишь в пристеночной области объема. При удалении от границы капли структура постепенно раскручивается и становится обычной биполярной ($\alpha \rightarrow 0$) вблизи оси ее симметрии.

При исследовании стабильности супер-твист-биполярных структур было выявлено, что с течением времени (более месяца) они трансформируются в классические биполярные. При этом, как следует из регулярных наблюдений ансамбля капель, могут реализоваться два сценария превращения: либо через промежуточную слабо закрученную биполярную конфигурацию (рис. 4) с последующим поворотом оси симметрии в плоскость пленки, либо через сложную многодефектную структуру (рис. 5). Механизм трансформации, соответствующий последнему случаю, является одним из наглядных примеров демонстрации закона сохранения суммы топологических зарядов в нематиках [2]. На рис. 6 представлена схема такой трансформации, где для каждой ориентационной структуры указаны соответствующие значения S величины топологических зарядов.

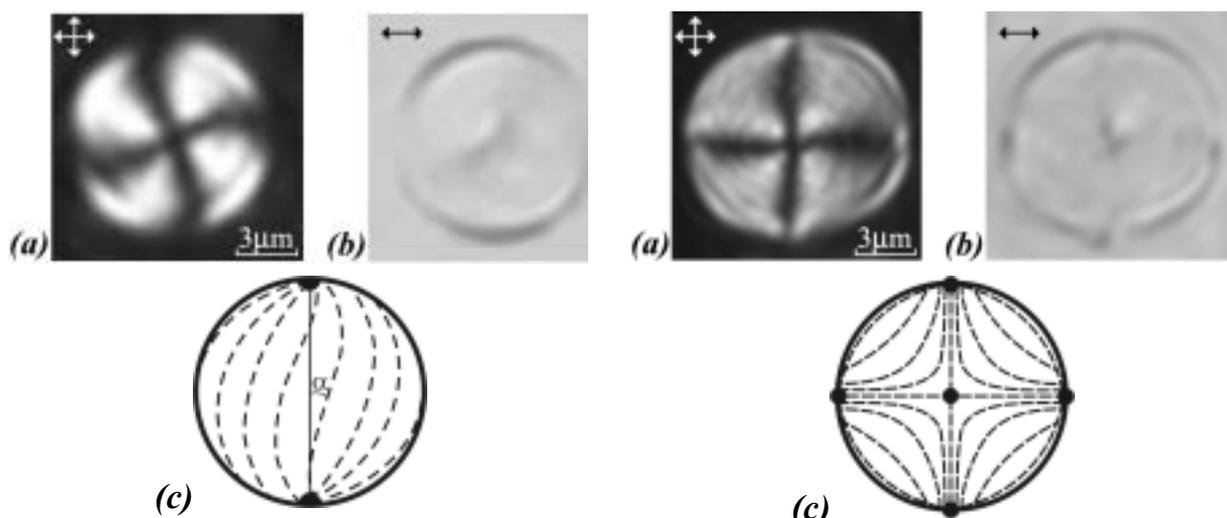


Рис. 4. Микрофотография твист-биполярной капли в геометрии скрещенных поляризаторов (а), без анализатора (b). Схема конфигурации директора, вид сбоку (с)

Рис. 5. Микрофотография капли с многодефектной структурой в геометрии скрещенных поляризаторов (а), без анализатора (b). Схема конфигурации директора, вид сверху (с)

При добавлении в нематик 0.3 % лецитина образуются капли, структура которых на периферии похожа на супер-твист-биполярную конфигурацию. Здесь видны четыре полосы погасания, формирующие крест (рис. 7а), а при наблюдении в поляризованном свете (рис. 7b) также максимально резко проявляются верхняя и нижняя части окружности капли. Однако, в отличие от супер-твист-биполярной структуры, центральная часть капель в скрещенных поляризаторах (рис. 7а) выглядит как темное пятно и остается неизменной при повороте образца. Это может быть лишь в единственном случае, когда директор в центральной области капли ориентирован гомеотропно по отношению к плоскости пленки (директор ЖК направлен вдоль оси зрения). При этом в экваториальной области капли реализуется тороидальное (либо близкое к нему) упорядочение директора, которое при удалении от поверхности испытывает твист-деформацию, переходя в центральное ядро с однородной гомеотропной ориентацией директора. Схема ориентационного упорядочения директора в твист-тороидальной капле, полученная на основе этих выводов, показана на рис. 7d, e.

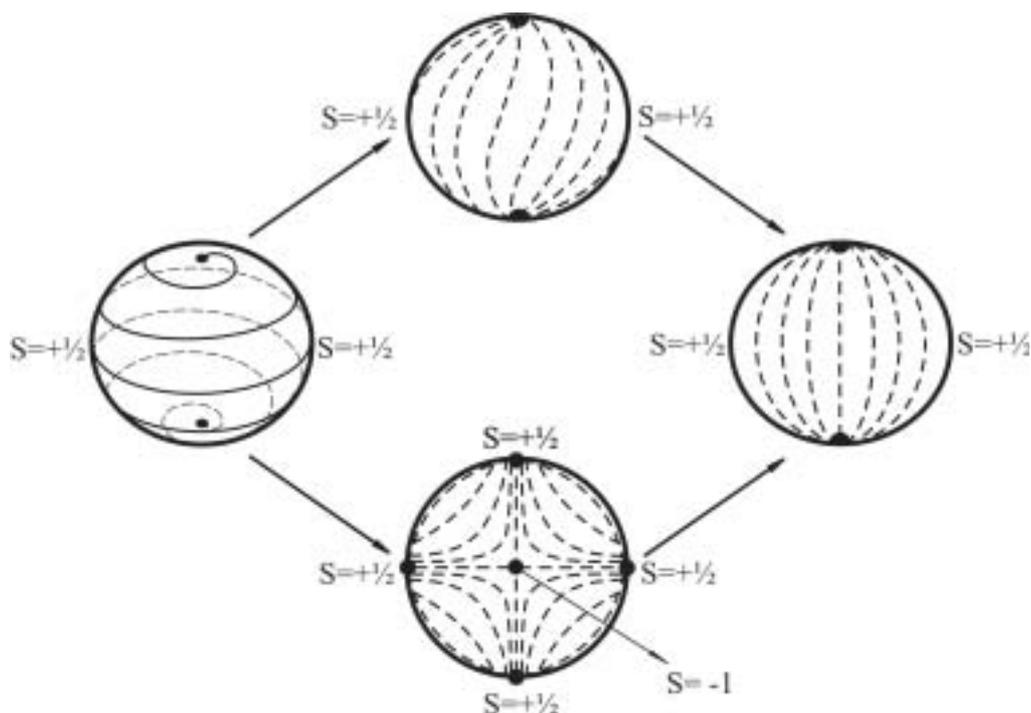
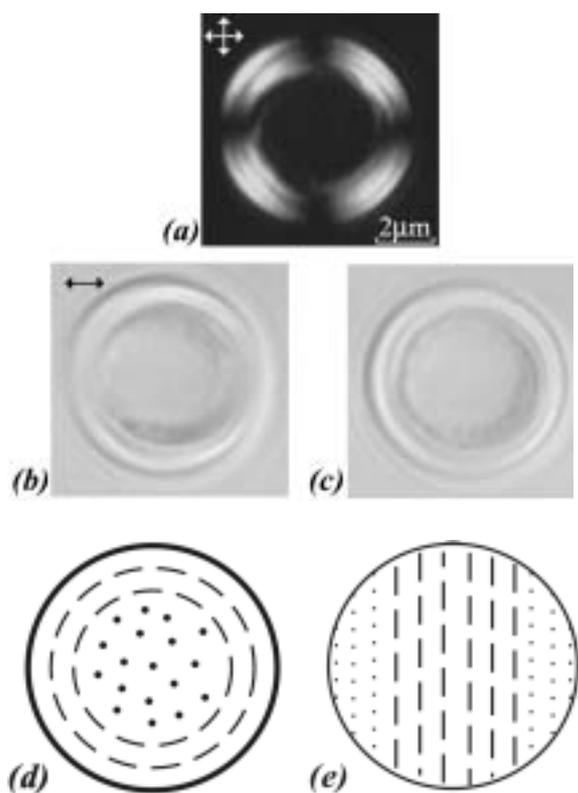


Рис. 6. Схема двух сценариев превращения супер-твист-биполярной структуры в классическую биполярную



Данная структура, так же как и супер-твист-биполярная, является нестабильной, превращаясь в обычную биполярную. Этот процесс протекает достаточно долго (несколько месяцев), что осложняет задачу проведения непрерывных наблюдений за изменением структуры и установления подробной схемы трансформации. Тем не менее, нам удалось выявить в исследуемом образце, где изначально сформировались твист-тороидальные конфигурации, капли, имеющие текстурную картину, показанную на рис. 8а. Такая конфигурация, по-видимому, является переходной между твист-тороидальной и биполярной. Видно, что центральная область капли также выглядит как темное пятно (рис. 8а), но здесь уже проявляются полюса (рис. 8b), как и у биполярной конфигурации (рис. 9). Дальнейшее наблюдение за исследуемой КПЖК пленкой показало, что постепенно число твист-тороидальных капель уменьшается. Через несколько месяцев ансамбль капель составляют в основном классические биполярные (рис. 9) и небольшое число капель с переходной конфигурацией (рис. 8). Таким образом, предполагаемая схема трансформации твист-тороидальной структуры выглядит следующим образом (рис. 10).

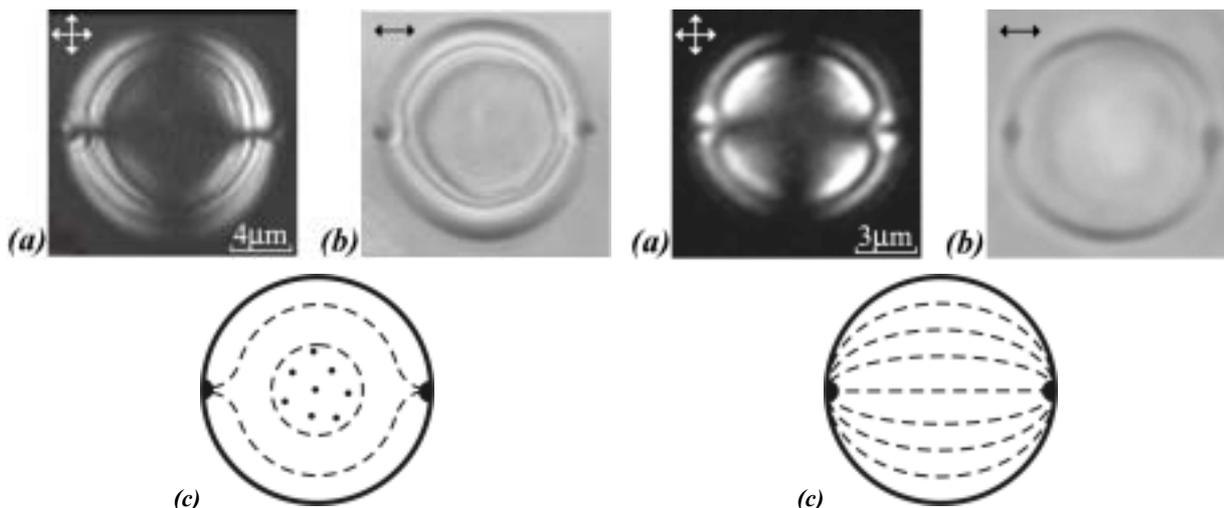


Рис. 8. Микрофотография капли, имеющей структуру промежуточную между твист-тороидальной и биполярной в геометрии скрещенных поляризаторов (а), без анализатора (b). Схема конфигурации директора, вид сверху (c)

Рис. 9. Микрофотография биполярной капли в геометрии скрещенных поляризаторов (а), без анализатора (b). Схема конфигурации директора, вид сверху (c)

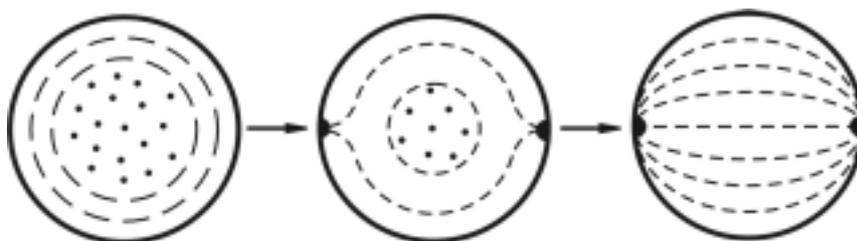


Рис. 10. Схема трансформации твист-тороидальной структуры в биполярную

Обсуждение результатов

Закономерно возникает вопрос о причинах формирования ориентационных структур (рис. 2, 7), казалось бы, заведомо невыгодных по суммарной упругой энергии капли. Ответ здесь, по-видимому, следует искать в особенностях пленкообразования гетерофазной структуры. Известно [13], что для большинства способов диспергирования ЖК в полимере, включая растворный метод, применяемый в настоящей работе, характерно образование ЖК капель, имеющих форму сплюснутого в плоскости пленки эллипсоида. И чем больше размер капли, тем она более деформирована. В начальный момент процесса фазового разделения ЖК и полимера при испарении общего растворителя зародыш капли мал и форма его близка к сферической. Последующая конденсация ЖК в каплю вызывает увеличение ее объема. При этом размер капли увеличивается преимущественно в плоскости пленки, а не перпендикулярно ей, поскольку энергия поверхностного натяжения полимера на границе с воздухом существенно больше таковой на границе с ЖК. Расширяясь в плоскости пленки, капля растягивает полимерную стенку вдоль ее видимой окружности. Это, соответственно, приводит к локальному увеличению энергии тангенциального сцепления с осью легкого ориентирования, направленной вдоль окружности капли. Резко выраженная азимутальная анизотропия поверхностного сцепления ЖК и полимера в указанной области капли делает невозможным образование здесь точечной поверхностной дисклинации типа «бужум», но способствует формированию бездефектных граничных условий с тороидальной симметрией. А бужумы в каплях чистого нематика (рис. 2) образуются на короткой оси эллипсоида, перпендикулярной плоскости пленки, где сила поверхностного сцепления азимутально вырождена. При добавлении лецитина (рис. 7) молекулы гомеотропного сурфактанта концентрируются в тех местах границы раздела, где энергия тангенциального сцепления минимальна, т.е. вблизи короткой оси эллипсоида капли, образуя здесь участки поверхности с гомеотропным сцеплением. В результате формирование таких граничных условий в крупных каплях свежеприготовленных образцов обуславливает образование супер-твист-биполярной (в чистом нематике) или твист-тороидальной (в нематике с лецитином) структуры, хотя ее упругая энергия и не является минимально возможной для рассматриваемых капель. Действительно, в

исследованных нами образцах неравновесные структуры (рис. 2, 7) образуются лишь в тех областях пленок, где капли имеют максимальный размер.

Надмолекулярная структурная организация полимеров не является стабильной [14]. С течением времени, от нескольких часов до нескольких лет, происходят различные релаксационные процессы, которые могут проявиться, например, в самоорганизации макромолекул в кристаллические кластеры [14], в одноосной ориентации макромолекул при соответствующем внешнем воздействии [15] и т.д. В нашем случае такое воздействие на полимерные стенки обусловлено упругими силами искаженного поля директора ЖК. Стремясь уменьшить энергию упругих деформаций директора, нематик посредством межмолекулярных взаимодействий постепенно переориентирует макромолекулы полимера так, что, в конечном итоге, модифицированные граничные условия соответствуют конфигурации директора с минимумом упругой энергии для рассматриваемых капель ЖК. Временной интервал происходящих трансформаций, составляющий в нашем случае несколько месяцев, типичен для релаксационных процессов в полимерах.

Здесь уместно обратить внимание на результаты исследования [16] стабильности электрооптических характеристик КПЖК пленок, функционирующих при повышенной (более 50 °С для поливинилбутиральной матрицы) температуре. Было показано, что если при таких условиях держать образец под действием ориентирующего электрического поля, то после его выключения и охлаждения пленки капли нематика остаются в ориентированном состоянии. Данный эффект может быть объяснен аналогичным образом и показывает возможность существенного ускорения вышеописанных процессов трансформации конфигурации директора в каплях ЖК при повышении температуры.

Вышеизложенные результаты работы имеют и немаловажный прикладной аспект, а именно в общем случае нельзя гарантировать стабильность макроскопических электрооптических характеристик свежеприготовленных КПЖК пленок, в основном определяемых ориентационной структурой нематических капель. Однако их дрейф можно минимизировать, используя температурный отжиг композитных материалов на заключительной стадии их изготовления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковальчук А.В. Структурные превращения в каплях нематика во внешнем электрическом поле/ А.В. Ковальчук, М.В. Курик, О.Д. Лаврентович, В.В. Серган // ЖЭТФ. – 1988. – Т.94, вып.5. – С.350-364.
2. Воловик Г.Е. Топологическая динамика дефектов: буджумы в каплях нематика/ Г.Е. Воловик, О.Д. Лаврентович // ЖЭТФ. – 1983. – Т.85. – № 6. – С.1997-2010.
3. Прищепа О.О. Трансформация конфигурации директора в каплях нематического жидкого кристалла при изменении граничных условий/ О.О. Прищепа, А.В. Шабанов, В.Я. Зырянов // Письма в ЖЭТФ. – 2004. – Т.79. – № 6. – С.315-319.
4. Prischepa O.O. Director configurations within nematic droplets doped by lecithin/ O.O. Prischepa, A.V. Shabanov, V.Ya. Zyryanov // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2005. – V.438. – P.141[1705]-150[1714].
5. Зырянов В.Я. Измерение показателей преломления жидкого кристалла с использованием перестраиваемого источника когерентного инфракрасного излучения/ В.Я. Зырянов, В.Ш. Эпштейн // ПТЭ. – 1987. – Т.2. – С.164-166.
6. Bunning J.D. The Frank constants of nematic 5CB at atmospheric pressure/ J.D. Bunning, T.E. Faber and P.L. Sherrell // J. Physique. – 1981. – V.42. – P.1175-1182.
7. Коньяр Ж. Ориентация нематических жидких кристаллов и их смесей / Пер. с англ. под ред. В.И. Науменко, А.З. Абдулина; Ж. Коньяр. – Минск: Университетское, 1986. – С.104.
8. Dubois-Violette E. Emulsions nematiques. Effets de champ magnetiques et effets piezoelectriques/ E. Dubois-Violette, O. Parodi // J. Phys. (Paris) Colloq. – 1969. – V.30. – P.C 4-57.
9. Drzaic P.S. A new director alignment for droplets of nematic liquid crystal with low bend-to-splay ration/ P.S. Drzaic // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1988. – V.154. – P.289-306.
10. Drzaic P.S. A case of mistaken identity: spontaneous formation of twisted bipolar droplets from achiral nematic materials/ P.S. Drzaic // Liq. Cryst. – 1999. – V.26. – P.623-627.
11. Williams R.D. Two transitions in tangentially anchored nematic droplets/ R.D. Williams // J. Phys. A. – 1986. – V.19. – P.3211-3222.
12. Xu F. Director configurations of nematic-liquid-crystal droplets: Negative dielectric anisotropy and parallel surface anchoring/ F. Xu, H.-S. Kitzerow and P.P. Crooker // Phys. Rev. E. – 1994. – V.49. – No 4. – P.3061-3068.
13. Drzaic P.S. Droplet shape and reorientation fields in nematic droplets/polymer films /P.S. Drzaic, A. Muller // Liq.Cryst. – 1989. – V.5. – No 5. – P.1467-1475.
14. Сперанская Т.А. Оптические свойства полимеров/ Т.А. Сперанская, Л.И. Тарутина. – Л: Химия, 1976.
15. Родин Ю.П. Постоянные магнитные поля и физико-механические свойства полимеров/ Ю.П. Родин // Механика композитных материалов. – 1991. – № 3. – С.490-503.

16. Баранник А.В. Стабильность светопропускания оптических модуляторов на основе капсулированных полимером нематических жидких кристаллов/ А.В. Баранник, С.Л. Сморгон, В.Я. Зырянов, В.Ф. Шабанов // Оптический журнал. – 1997. – Т.64. – №5. – С.99-101.

STUDY OF NONEQUILIBRIUM ORIENTATIONAL STRUCTURES IN NEMATIC LIQUID CRYSTAL DROPLETS WITH VARIABLE SURFACE ANCHORING

O.O. Prishchepa, V.Ya. Zyryanov

Nonequilibrium orientational structures have been considered which arise in the nematic droplets dispersed in polymer matrix, including under modification of the boundary conditions due to the addition of the homeotropic surfactant. It has been found these structures appear in the range of surfactant concentration $0 \div 1.3\%$ together with the stable director configurations. The appropriate schemes of the distribution of director field have been identified by means of analysis of the textural patterns using the optical polarizing microscope. Possible scenarios of the transformation of non-equilibrium structures into the stable configurations have been discussed.