

**FORMATION OF CYLINDRICAL NEMATIC-CHOLESTRIC MIXTURE DROPLETS
IN AN ISOTROPIC ENVIRONMENT**

*Yulay Il'darovich Timirov *, Elena Rafailovna Basyrova, Nailya Mavletovna Khaydarova,
Maxim Vil'evich Khazimullin, Oleg Alekseevich Skaldin*

Institute of Molecules and Crystals Physics, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences,
Prospekt Oktyabrya 151, Ufa, 450075, Russia

* timirov@anrb.ru

ABSTRACT

The conditions for the formation of cylindrical liquid-crystal drops in an isotropic environment during the isotropic liquid-liquid crystal phase transition are studied. It is shown that the addition of orthoxylene to a mixture of nematic and cholesteric liquid crystals makes it possible to obtain a stable system of cylindrical droplets at a certain temperature in the phase transition region. It has been found that orthoxylene changes the wettability of the polymer surface by the liquid crystal phase. This leads to a change in the shape of the meniscus and, as a consequence, in the orientational structure of the droplets. The results obtained provide a basis for further experimental studies of the orientational structure and topological defects in cylindrical layers of nematic liquid crystals and nematic-cholesteric mixtures.

KEYWORDS

Liquid crystal; droplets; orientational structures.

**ФОРМИРОВАНИЕ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ НЕМАТОХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КАПЕЛЬ В ИЗОТРОПНОМ ОКРУЖЕНИИ**

*Юлай Ильдарович Тимиров *, Елена Рафаиловна Басырова, Наиля Мавлетовна Хайдарова,
Максим Вильевич Хазимуллин, Олег Алексеевич Скалдин*

Институт физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Россия, 450075, Уфа, Проспект Октября, 151

*timirov@anrb.ru

АННОТАЦИЯ

Исследованы условия формирования цилиндрических жидкокристаллических капель в изотропном окружении при фазовом переходе изотропная жидкость – жидкий кристалл. Показано, что добавление ортоксилла в смесь нематического и холестерического жидкого кристалла позволяет получить устойчивую систему цилиндрических капель при определенной темпе-

ратуре в области фазового перехода. Обнаружено, что ортоксилол изменяет смачиваемость полимерной поверхности жидкокристаллической фазой. Это приводит к изменению формы мениска и, как следствие, ориентационной структуры капель. Полученные результаты обеспечивают основу для дальнейших экспериментальных исследований ориентационной структуры и топологических дефектов в цилиндрических слоях нематических и нематохолестерических жидких кристаллов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Жидкий кристалл; капли; ориентационные структуры; топологические дефекты.

Введение

Исследование структуры и физических свойств дисперсных систем на основе жидких кристаллов (ЖК) является одной из актуальных задач физики конденсированных сред. Интерес к этим объектам обусловлен необычными, а в ряде случаев уникальными электрооптическими и механическими свойствами жидких кристаллов по сравнению с традиционными оптическими материалами. Капли ЖК, образующие такие системы, обладают многочисленными ориентационными конфигурациями, содержащие топологические дефекты [1–3]. Ориентационной структурой ЖК-капель можно манипулировать изменением материальных параметров ЖК, граничных условий и внешних воздействий (электрические, механические, тепловые, магнитные и световые воздействия). Это открывает возможности создания новых функциональных композитных материалов на основе дисперсных ЖК-систем для оптоэлектроники, дисплейной и информационных технологий [4–7]. В настоящее время наиболее полно исследованы структуры и свойства систем ЖК-капель в полимерной матрице [1, 5, 7–9], пористых стеклах и пленках [10]. В последнее время активно изучаются ЖК-капли в изотропных жидкостях [11–14], что вызвано возможностью управления топологической структурой капель изменением граничных условий при помощи поверхностно-активных [15] или фоточувствительных материалов [16].

Топологические дефекты в ЖК-каплях возникают естественным образом, благодаря несовместности граничных условий на кри-

волинейных границах. Самый простой случай сферических нематических капель достаточно хорошо исследован [11]. Установлено, что в зависимости от упругих свойств ЖК и типа граничных условий – нормальных или тангенциальных, – в каплях возможно появление двух поверхностных точечных дефектов и диаметральной дисклинационной линии. Контакт капли с твердой границей приводит к более богатому конфигурационному многообразию. В частности, в сидячих на подложках нематических каплях, окруженных изотропной жидкостью, возможно появление закрученной структуры, объемных точечных дефектов или замкнутых дисклинаций [17]. В ограниченных двумя твердыми поверхностями цилиндрических каплях с соотношением размеров $\Gamma = 2R/H > 0,5$ (где R и H – радиус и высота капли) и нормальной ориентацией на границах возможны несколько различных конфигураций с точечными дефектами и дисклинационными кольцами. Более того, недавно было продемонстрировано [18], что дисклинационное кольцо может перейти в точечный дефект при изменении соотношения размеров цилиндрической капли, а тип дефекта зависит от кривизны боковых поверхностей.

Интерес к топологическим свойствам цилиндрических ЖК-капель обуславливает поиск новых систем цилиндрических жидкокристаллических капель. В данной работе мы изучаем способ получения системы цилиндрических капель и их структуру в смеси ЖК и низкомолекулярного углеводорода, образующейся при фазовом переходе жидкий кристалл – изотропная жидкость.

1. Методика исследований

Для экспериментальных исследований использовались нематический ЖК *n*-(4-метоксибензилиден)-4-бутиланилин МББА (ТСИ, Япония), холестерический жидкий кристалл холестерилхлорид (Реахим, Россия) и низкомолекулярный углеводород ортоксилол. Ячейки состояли из двух стеклянных подложек с проводящим ITO-слоем, покрытых тонкими (≈ 25 нм) полимерными слоями поливинилового спирта (ПВС, молекулярный вес 13000–23000). Толщина плоскопараллельных ячеек задавалась майларовыми прокладками и составляла $d = 40$ – 50 мкм.

Ячейки заполнялись жидким кристаллом МББА (образец А), нематохолестерической смесью МББА, ортоксилола с объемной концентрацией $c = 3\%$ (образец В) и холестерилхлорида с весовой концентрацией $0,05\%$; для полученной смеси был рассчитан шаг спирали [19], который составил $P = 238$ мкм. Также использовалась смесь (как в образце В) с добавлением микроскопических стеклянных шариков диаметром 3 мкм в весовой концентрации $0,02\%$ (образец С).

При проведении исследований ячейка помещалась в термостолит HCS-250 (Instec, США), обеспечивающим стабилизацию температуры с точностью $0,01$ °С. Микрофотографии ЖК-капель были получены при

помощи поляризационно-оптического микроскопа AxioImager A1.m (Carl Zeiss, Германия) и цифровой видеокамеры CL600x2 (Optronis, Германия) с пространственным разрешением 1024×1024 точек. Размеры, структурные особенности и скорость вращения капель были получены на основе анализа цифровых изображений с использованием библиотеки компьютерного зрения OpenCV.

2. Результаты

При комнатной температуре во всех образцах наблюдалась вырожденная в плоскости подложек планарная ориентация жидкого кристалла. При нагреве ориентация жидкого кристалла в окрестности фазового перехода становилась гомеотропной (ЖК ориентирован перпендикулярно подложкам), которая через $\Delta T_h = 0,14$ °С (для образца В) сменялась шпирен-текстурой. При более высоких температурах происходил фазовый переход первого рода жидкий кристалл – изотропная жидкость. Последовательность ориентационных и фазовых превращений образца В показана на рис. 1. В ячейке с МББА переход в изотропную фазу происходил при $T_c \approx 46$ °С, а его ширина составляла $\Delta T_{NI} = 0,3$ °С. В образцах с ортоксилолом температура фазового перехода была ниже $T_c \approx 32$ – 36 °С, однако ширина перехода увеличилась в 4 раза до $\Delta T_{NI} = 1,2$ °С.

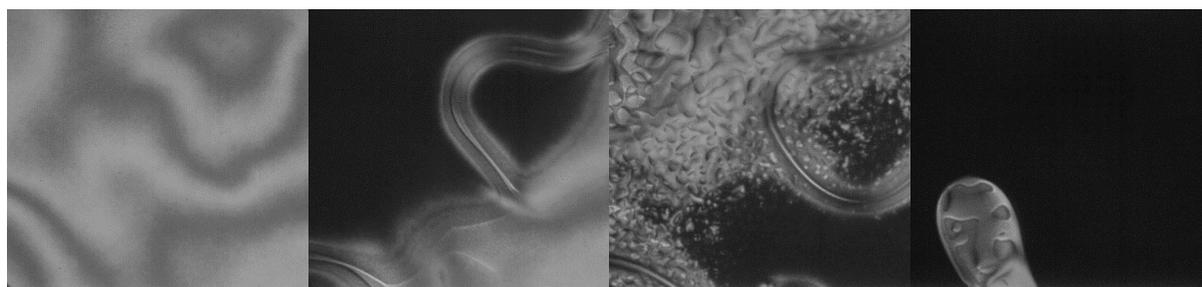


Рис. 1. Поляризационно-микроскопические изображения в геометрии скрещенных поляризаторов образца В (слева направо) при температурах $T = 31,56$ °С (вырожденная планарная ориентация), $T = 31,70$ °С (переход в гомеотропную ориентацию), $T = 31,84$ °С (разрушение гомеотропной ориентации) и $T = 33,10$ °С (переход в изотропную фазу)

Fig. 1. Polarizing microscopy images in the geometry of crossed polarizers of sample B at temperatures $T = 31,56$ °С (degenerate planar orientation), $T = 31,70$ °С (transition to the homeotropic orientation), $T = 31,84$ °С (destruction of the homeotropic orientation) and $T = 33,10$ °С (transition to the isotropic phase)

Для получения жидкокристаллических капель образцы нагревались до изотропного состояния, а затем температура ячеек уменьшалась линейно со скоростью 0,01 °С/мин. При определенной температуре в ячейках образовывались зародыши нематической фазы (рис. 2). После появления размер капель быстро увеличивался (рис. 3, справа), однако, когда диаметр капель становился сравнимым с толщиной ячейки, увеличение радиуса было практически линейным в со-

ответствии с изменением температуры слоя (рис. 3, слева). Стабилизация температуры в линейной области приводила к остановке роста капель и позволяла получить систему капель примерно одинакового размера с дисперсией в пределах 20% (рис. 3, справа). В зависимости от выбранного значения температуры стабилизации среднее значение отношения диаметра к высоте цилиндрических капель $\Gamma = 2R/d$ варьировалось в диапазоне от 2 до 4.

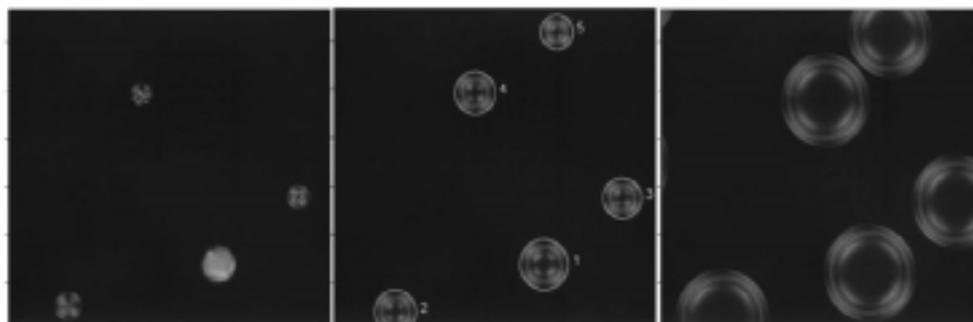


Рис. 2. Поляризационно-микроскопические изображения ЖК-капель в изотропном окружении при различных температурах слоя $T = 33,22$ °С, $T = 33,18$ °С, $T = 32,94$ °С (слева направо)

Fig. 2. Polarizing microscopy images of LC droplets in an isotropic environment at different layer temperatures $T = 33.22$ °C, $T = 33.18$ °C, $T = 32.94$ °C (left to right)

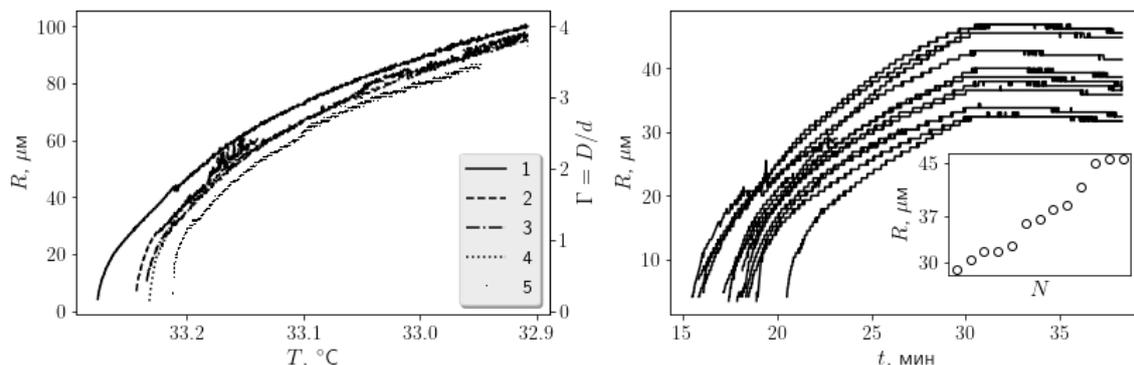


Рис. 3. Радиус капель и соотношение размеров $\Gamma = 2R/d$ при линейном изменении температуры в ячейке В (слева) и зависимость радиусов капель от времени при стабилизации температуры (в момент времени $t = 30$ мин) в ячейке С (справа). Во вставке – радиусы капель после стабилизации температуры ячейки (N – номер капли)

Fig. 3. Droplet radius and aspect ratio $\Gamma = 2R/d$ with a linear temperature change in cell B (left) and dependence of droplet radii on time with temperature stabilization (at time $t = 30$ min) in cell C (right). The inset shows the drop radii after stabilization of the cell temperature (N is the droplet number)

Поляризационно-оптическая картина капель отличалась для свободно-взвешенных капель и капель, сформировавшихся на подложках. В объеме образовывались капли с биполярной структурой, содержащие два диаметрально-противоположных точечных дефекта на полюсах (рис. 4, 1 ряд). Ориентация в пространстве линии, соединяющей дефекты, была случайной. На подложках формировались сидячие капли с радиально-симметричной структурой, содержащей закрученный крест, ветви которого составляли угол 45° относительно направления поляризаторов (рис. 4, 2 ряд). В образце С наблюдались капли с нарушенной радиальной симметрией, вызванной присутствием микрочастиц (рис. 4, 3 ряд).

По мере роста капель, когда их высота становилась равной толщине ЖК слоя формировались цилиндрические капли с одинаковой для данной ячейки радиально-симметричной структурой. Как показывает анализ микроскопических изображений, во всех образцах цилиндрические капли содержали

центральную область с гомеотропной ориентацией (гомеотропное ядро) и область искаженной ориентации в окрестности боковых поверхностей цилиндра (рис. 4, последняя колонка). В ячейке с МББА (образец А) ориентация была гомеотропной практически во всей капле, за исключением узкой области вблизи мениска (рис. 4, 1 ряд, 5 колонка). В образце В наблюдался прямой темный крест, ограниченный кольцом с радиусом $R_r \sim 0,5 R$ (рис. 4, 2 ряд, 5 колонка). Это соответствует искаженной ориентации во всей капле, кроме небольшого гомеотропного ядра в ее центре. Структура капель образца С была аналогична образцу В, однако центральный крест имел более широкие ветви и был слегка деформирован (рис. 4, 3 ряд, 5 колонка), что вызвано присутствием стеклянных шариков, возмущающих ориентацию ЖК в капле. Заметим, что со временем размер гомеотропного ядра в ячейках В и С уменьшался и через 10 дней после заполнения ячейки центральный крест практически исчезал.

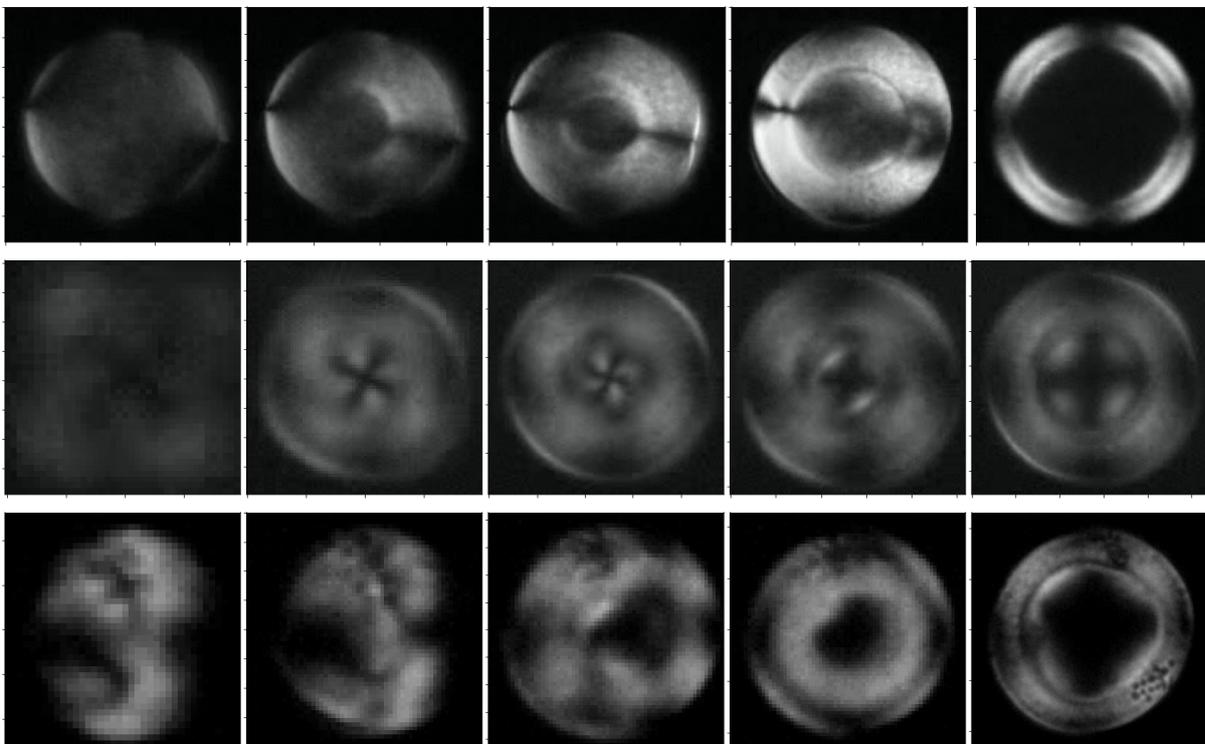


Рис. 4. Микроскопические изображения капель в процессе роста до цилиндрической перетяжки: в слое МББА (1 ряд), в нематохолестерической смеси (2 ряд), и в смеси с микрочастицами (ряд 3)

Fig. 4. Microscopic images of droplets in the process of growth to a cylindrical bridge: in the MBBA layer (row 1), in the nematic-cholesteric mixture (row 2), and in the mixture with microparticles (row 3)

Отличия в структуре капель в ячейках связаны со сцеплением директора на подложках и с формой мениска капли. На рис. 4 (4 колонка) показаны моменты касания подложек сферических и сидячих капель. Предполагая сферичность мениска капель, и, определяя видимый радиус R_v капель из полученных изображений, можно оценить контактный угол при помощи выражения:

$$\gamma = \arctan\left(2 \frac{r}{1-r^2}\right), \text{ для } r < 1$$

$$\gamma = \arccos(1-r), \text{ для } 1 \leq r \leq 2,$$

где $r = d/R_v$. Заметим, что $r = 1$ для $\gamma = 90^\circ$, $r = 2$ для $\gamma = 180^\circ$, а для $\gamma \geq 90^\circ$ видимый радиус капли равен действительному радиусу капли $R_v = R$. Для $\gamma \leq 90^\circ$ величина $r < 1$ и $r \rightarrow 0$ при полном смачивании. Используя это выражение и измерения видимых радиусов нескольких капель в момент касания подложек, для каждого образца были получены следующие оценки контактных углов γ :

образец А:

$$R_v = (78,0 \pm 18,2) \text{ мкм}, \gamma = (55,7 \pm 11,5)^\circ,$$

образец В:

$$R_v = (35,4 \pm 6,0) \text{ мкм}, \gamma = (120,5 \pm 7,6)^\circ, \quad (1)$$

образец С:

$$R_v = (21,4 \pm 2,0) \text{ мкм}, \gamma = (142,6 \pm 16,7)^\circ.$$

Эти данные показывают, что добавление ортоксиллола в МББА изменяет условия смачивания жидкокристаллической и изотропной фаз на подложках с поливиниловым спиртом и, следовательно, определяет ориентационную структуру капель.

3. Обсуждение

Наблюдения процессов формирования капель при охлаждении ЖК слоя из изотропной фазы показали, что в такой системе возможно формирование цилиндрических жидкокристаллических капель. Однако, в слое с МББА (образец А) в доступной для наблюдения области ($\approx 1 \times 1$ мм) при медленном остужении образца удается получить лишь небольшое количество капель (5–7), размер которых быстро увеличивается, благодаря узкому фазовому переходу $\Delta T_{NI} \approx 0,3$ °С. Это

соответствует оценкам контактного угла (1), что свидетельствует о хорошей смачиваемости полимерной поверхности ЖК фазой.

Добавление ортоксиллола в смесь МББА с холестерилхлоридом увеличивает ширину ΔT_{NI} в 4 раза и изменяет условия смачиваемости – поверхность становится фобной для ЖК фазы с контактным углом $\gamma = 120,5^\circ$. Варьирование температуры стабилизации ЖК слоя в области фазового перехода позволило получить капли со средним соотношением размеров в диапазоне $\Gamma = 2-4$ (для толщины ячейки ~ 35 мкм), причем размер капель практически не изменялся в течении 30 мин. Поверхностная плотность капель в образцах с ортоксиллолом была заметно больше: в разных экспериментальных реализациях в области наблюдений регистрировалось 15–30 капель.

Увеличение контактного угла в образцах со смесями приводит к изменению формы капель, мениск которых становится выпуклым в отличие от образца с МББА, где он вогнут. Изменение кривизны боковой границы определяет ориентационную структуры капли: размер гомеотропного ядра в капле уменьшается, а область искаженной ориентации – увеличивается практически до половины радиуса капли. К сожалению, несмотря на присутствие кольца на микроскопических изображениях капель (рис. 4), установить его дисклинационную природу в рамках данного экспериментального исследования не представляется возможным – для этого необходим теоретический анализ возможных конфигураций директора в цилиндрических каплях разной формы.

Добавление микроскопических частиц в нематохолестерическую смесь практически не изменило величину контактного угла и ориентационную структуру капель. Это показывает возможность использования микрочастиц для визуализации потоков в каплях при исследовании динамических эффектов в таких системах.

Заметим, что фобность полимерной поверхности в ЖК-смесях может быть вызвана

способностью ортоксилола растворять полимеры. Заполнение ячеек с подложками, покрытыми поливиниловым спиртом приводит к постепенному растворению ориентирующего покрытия и увеличению контактного угла ЖК-капель. Об этом косвенно свидетельствует уменьшение размеров гомеотропного ядра в каплях образцов В и С в течение нескольких дней после заполнения ячеек, что может быть вызвано увеличением контактного угла. Однако это предположение требует дальнейших исследований.

Таким образом, результаты данного исследования показывают возможность формирования устойчивой системы цилиндрических капель ЖК в окружении изотропной фазы с контролируемыми в определенном диапазоне размерами при помощи добавления ортоксилола в ЖК. В дальнейшем это позволит провести детальные исследования ориентационной структуры цилиндрических капель в зависимости от формы мениска, в том числе и при воздействии внешнего электрического поля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Crawford G. P., Zumer S. *Liquid Crystals in Complex Geometries*. London: Taylor & Francis Publ., 1996. P. 584.
2. Воловик Г. Е., Лаврентович О. Д. Топологическая динамика дефектов: буджумы в каплях нематика // ЖЭТФ. 1983. Т. 85, № 6 (12). С. 1997–2010.
3. Kurik M. V., Lavrentovich O. D. Defects in liquid crystals: homotopy theory and experimental studies // *Sov. Phys. Usp.* 1988. V. 31 (3). P. 196–224. DOI: 10.1070/PU1988v03n03ABEH005710.
4. Graighea H. G., Cheng J., Hackwood S. New display based on electrically induced index-matching in an inhomogeneous medium // *Appl. Phys. Lett.* 1982. V. 40, Iss. 1. Article number 22. DOI: 10.1063/1.92904.
5. Жаркова Г. М., Сонин А. С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск: Наука, 1994. 214 с.
6. Drzaic P. S. *Liquid Crystal Dispersions*. Singapore: World Sci., 1995. P. 425.
7. Polymer Dispersed Liquid Crystals for Display Application / J. W. Doane et al. // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics*. 1988. V. 165, No. 1. P. 511–532. DOI: 10.1080/00268948808082211.
8. Klosowicz S. J., Zmija J. Optics and electro-optics of polymer-dispersed liquid crystals: physics, technology, and application // *Optical Engineering*. 1995. V. 34, No. 12. P. 3440–3450. DOI: 10.1117/12.213241.
9. Friedericksz threshold field in bipolar nematic droplets with strong surface anchoring / O. O. Prishchepa et al. // *JETP Lett.* 2007. V. 84. P. 607–612. DOI: 10.1134/S0021364006230081.
10. Optically controlled transmission of porous polyethylene terephthalate films filled with nematic liquid crystal / D. Semerenko et al. // *Opt. Lett.* 2010. V. 35, No. 13. P. 2155–2157. DOI: 10.1364/OL.35.002155.
11. Sengupta A. *Topological microfluidics: nematic liquid crystals and nematic colloids in microfluidic environment*. Switzerland: Springer Science & Business Media, 2013. 153 p.
12. Cascade “Melting” of a Linear Disclination in Chiral Nematic Droplets / O. A. Skaldin et al. // *JETP Lett.* 2018. V. 107. P. 695–698. DOI: 10.1134/S0021364018110139.
13. О механизмах вращательной динамики капель киральных жидких кристаллов в электрическом поле / О. А. Скалдин [и др.] // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2018. Т. 153, № 2. С. 304–312. DOI: 10.7868/S0044451018020128.
14. Electric field induced generation and dynamics of defects in drops of nematic cholesterics / Y. I. Timirov et al. // *Phys. Solid State* 2015. V. 57. P. 1912–1916. DOI: 10.1134/S1063783415090310.
15. Sumer Z., Striolo A. Manipulating molecular order in nematic liquid crystal capillary bridges via surfactant adsorption: guiding principles from dissipative particle dynamics simulations // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018. V. 20, No. 48. P. 30514–30524.
16. Photoinduced orientational structures of nematic liquid crystal droplets in contact with polyimide coated surface / S. A. Shvetsov et al. // *Journal of Molecular Liquids*. 2018. V. 267. P. 222–228. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.01.054.
17. Spherical-cap droplets of a photo-responsive bent liquid crystal dimer / J. Yoshioka et al. // *Soft matter*. 2019. V. 15, No. 5. P. 989–998. DOI: 10.1039/c8sm01751d.
18. Defect transitions in nematic liquid-crystal capillary bridges / P. W. Ellis et al. // *Physical Review E*. 2018. V. 97, No. 4. Article number 040701. DOI: 10.1103/PhysRevE.97.040701.
19. Skaldin, O. A., Timirov Y. I., Lebedev Y. A. Effect of anchoring energy on results of helix pitch determination in nematocholesteric liquid crystals // *Tech. Phys. Lett.* 2010. V. 36. P. 885–888. DOI: 10.1134/S1063785010100044.