

УДК 538.911

СВЕТОИНДУЦИРОВАННАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ОРИЕНТАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ В ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ МИКРОКАПЛЯХ

С. А. Швецов^{1,2}, А. А. Грузденко^{1,2}, А. В. Емельяненко¹, Н. И. Бойко¹

В данной работе реализованы и изучены светоиндуцированные ориентационные переходы при изменении граничных условий в каплях холестерического (хирального нематического) жидкого кристалла. Данный эффект происходит за счет фотоизомеризации примеси азобензольного дендримера, растворенной в жидком кристалле и адсорбированной на его поверхности. Выявлена последовательность ориентационных переходов, происходящих в каплях при облучении низкоинтенсивным (~ 1 мВт/см²) ультрафиолетом.

Ключевые слова: холестерические жидкие кристаллы, микроразмерные системы, ориентационные переходы.

Введение. Последнее время большое внимание уделяется пространственно-ограниченным жидкокристаллическим системам в различных научных и технологических областях [1, 2]. Микроразмерные капли могут быть использованы для электрооптической модуляции [3], модового преобразования световых пучков [4], а также в качестве микрорезонаторов [5, 6] и даже химических сенсоров [7].

Жидкие кристаллы в ограниченной геометрии часто используются для изучения топологических дефектов [8]. Ориентационные структуры в холестерических жидких кристаллах (ХЖК) особенно сложны для изучения из-за того, что такие структуры включают в себя и ориентацию директора \mathbf{n} , вектора преимущественной ориентации мезогенных молекул, и распределение оси холестерической спирали \mathbf{t} . В случае сферических капель ХЖК реализуются разнообразные ориентационные структуры [9]. Определенная структура холестерической капли обычно зависит от энергии поверхностного

¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991 Россия, Москва, Ленинские горы, 1; e-mail: shvetsov@polly.phys.msu.ru.

² ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53.

сцепления и отношения диаметра капли D к шагу недеформированной холестерической спирали p_0 , т.е. расстоянию вдоль оси спирали, при котором директор поворачивается на угол 2π . При $D/p_0 < 1$ ориентационная структура капли ХЖК близка к нематической. Холестерическая капля имеет закрученную радиальную (с точечным дефектом в центре) или закрученную биполярную структуру. Увеличение отношения D/p_0 ведет к значительной перестройке ориентационной структуры.

В случае планарного сцепления ось закрутки холестерика стремится ориентироваться радиально [10–12]. При достаточно больших значениях отношения D/p_0 (~ 4) поверхностные точечные дефекты преобразуются в дефектную χ -линию, которая соединяет центр капли с поверхностью. Здесь целесообразно упомянуть исследование [13], показывающее, что χ -линия не является устойчивой конфигурацией, а этот дефект имеет более сложную структуру из λ и τ дисклинаций. Структуры капель ХЖК с гомеотропным сцеплением гораздо менее изучены. При соотношении $D/p_0 \sim 1$ реализуется набор фрустрированных топологических состояний [14, 15]. При дальнейшем возрастании D/p_0 ось холестерика \mathbf{t} ориентируется преимущественно вдоль некоторого направления, формируя структуру с закрученной дефектной линией на поверхности [14, 16].

Ориентационные структуры в холестерических каплях могут быть изменены электрическими [17], магнитными [18] и световыми полями [15, 19, 20]. Воздействие света обусловлено так называемыми молекулярными моторами, т.е. примесными молекулами, способными изменять свою пространственную конфигурацию и варьировать макроскопические свойства среды. В частности, в работах [15, 19, 20] для изменения шага холестерической спирали под действием ультрафиолета (УФ) используются хиральные фоточувствительные добавки.

В настоящей работе мы изучаем преобразования структуры холестерических капель при светоиндуцированной модуляции граничных условий. Ранее было показано, что азобензольные полимеры, растворенные в нематической матрице и адсорбированные на границу жидкий кристалл – изотропная жидкость, создают фоточувствительный слой, способный изменять граничные условия под действием света [21–24]. Здесь данный подход используется для преобразования структуры холестерических капель.

Образцы и метод исследования. Нематический жидкий кристалл MLC-6816 (Merck) (рис. 1(а)) легировали 0.1% (по весу) хирального соединения Sorb-4 (рис. 1(б)) для формирования закрученной структуры с шагом $p_0 = 6$ мкм. Жидкий кристалл был также легирован 0.1% (по весу) карбосиланового дендримера G5, высокомолекулярного соединения с дендритной структурой и азобензольными терминальными фрагментами [23].

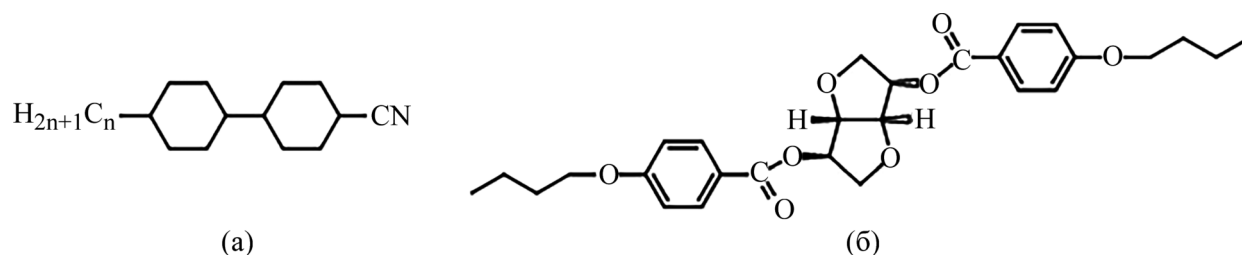


Рис. 1: Структурные формулы нематической матрицы MLC-6816 (а) и хирального соединения Sorb-4 (б).

Жидкий кристалл диспергировали в глицерине либо смеси глицерин-лецитин (в соотношении 96% и 4% по массе). Полученную суспензию ($\sim 1\%$ ХЖК) помещали в плоскопараллельную стеклянную ячейку толщиной ~ 150 мкм.

Структуры капель ХЖК изучали с помощью микроскопа Carl Zeiss Axio-Pol, оснащенного камерой CMOS, методами поляризационной микроскопии и светлого поля [25]. Для последнего метода дополнительно использовался интерференционный фильтр с максимумом пропускания на длине волны 548 нм, позволяющий увеличить контраст изображений. Образец облучали светодиодом с максимумом люминесценции при $\lambda_{\max} = 365$ нм и шириной полосы на полувысоте 10 нм. Интенсивность света определяли с помощью фотодиодного измерителя Hioki 3664.

Результаты и обсуждение. До облучения УФ капли холестерика в окружении глицерина обладают ориентационной структурой, типичной для вырожденного планарного сцепления (рис. 2(а), (б)). Здесь четко видна кольцевая система холестерических слоев, равноудаленных относительно центра капли. Стрелкой показано положение χ_2 -линии, т.е. дисклинации с топологическим зарядом $t = 2$. Для сравнения на рис. 2(в) и 2(г) показаны изображения капель ХЖК в окружении смеси глицерин-лецитин, формирующей гомеотропные граничные условия. В этом случае холестерические слои уложены в определенном направлении и формируют спиральную дисклинационную линию на поверхности [16].

Было обнаружено, что светоиндуцированные эффекты более выражены в относительно небольших каплях ХЖК, диспергированных в глицерине, в которых χ_2 -дисклинация еще не сформирована. Диаметр D такой капли обычно меньше, чем $4r$. Рассмотрим каплю ХЖК диаметром $D = 21$ мкм. Под действием ультрафиолета с интенсивностью $I = 0.3$ мВт/см² положение дефектных линий постепенно меняется. Ориентационная структура становится типичной для гомеотропного сцепления за вре-

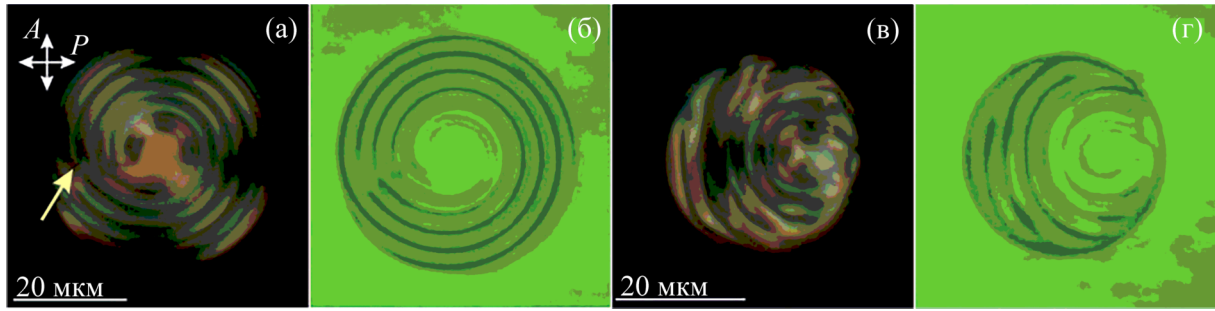


Рис. 2: Микрофотографии капля ХЖК ($MLC-6816 + 0.1\% \text{ Sorb-4} + 0.1\% \text{ G5}$) в глицерине ((a), (б)) и смеси глицерина и лецитина ((в), (г)) в скрещенных поляризаторах ((a), (в)) и без поляризаторов ((б), (г)). Стрелка указывает положение χ_2 -дисклинации, двойные стрелки показывают направления поляризатора P и анализатора A .

мя экспозиции $t_{\text{exp}} \sim 200$ с. После чего происходит обратный процесс. Когда время экспозиции увеличивается до $t_{\text{exp}} \sim 900$ с, структура капли становится схожа с начальной. Можно заключить, что граничные условия меняются дважды в процессе облучения УФ: сначала они из планарных становятся гомеотропными, а потом снова переходят от гомеотропных к планарным. При прекращении облучения УФ процесс модуляции поверхностного сцепления происходит в обратном направлении.

Последовательность ориентационных переходов в нематических каплях при изменении граничных условий была рассмотрена в [23]. Здесь мы приведем краткую интерпретацию этого эффекта. Рассмотрим слой адсорбированных молекул дендримера. Процесс светоиндуцированной модуляции граничных условий определяется концентрацией азобензольных фрагментов дендримера в цис-форме. Изначально все азобензольные фрагменты молекул дендримера находятся в стабильной палочкообразной форме, они ориентируются преимущественно вдоль нематического директора и не влияют на планарную ориентацию на поверхности глицерина. Когда часть изомеров переходит в изогнутую цис-форму, оставшиеся изомеры перераспределяются и формируют гомеотропные граничные условия. В итоге, когда почти все изомеры переходят в цис-форму ($\sim 95\%$), как и в случае фотоориентации на твердой подложке [26], граничные условия снова становятся планарными.

Отличие от эффектов в нематических каплях заключается в том, что граничные условия могут изменяться быстрее, чем может происходить перестройка ориентационной структуры ХЖК. Например, при увеличении интенсивности УФ до 3 мВт/см^2

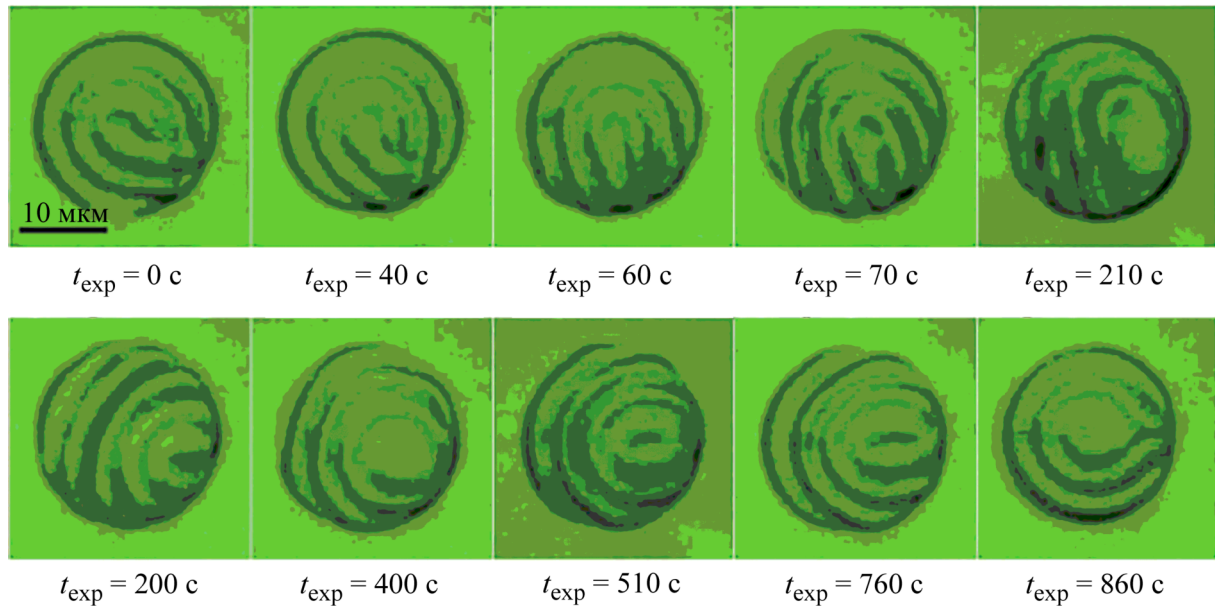


Рис. 3: Микрофотографии капля ХЖК (MLC-6816+0.1% Sorb-4+0.1% G5) в глицерине под действием УФ с интенсивностью $I = 0.3 \text{ мВт/см}^2$ и временем экспозиции t_{exp} .

никаких изменений в структуре капли ХЖК не происходит (см. рис. 4(а), “до облучения” и “ $t = 0$ ”). Несмотря на это, после облучения ультрафиолетом в течение $t_{\text{exp}} = 180 \text{ с}$ наблюдается изменение ориентационной структуры (рис. 4(а)). Этот процесс связан с тепловой цис-транс релаксацией.

Увеличение размера капли приводит к подавлению трансформации структуры ХЖК. Например, при $D/p_0 = 14$ ($D = 90 \text{ мкм}$), при облучении УФ с интенсивностью $0.1\text{--}10 \text{ мВт/см}^2$ наблюдаются только небольшие возмущения дефектной структуры. После облучения дефектные линии начинают трансформироваться (рис. 4(б)). Здесь происходит разрушение и последующее формирование χ_2 -дисклинации. Отметим, что исчезновение χ_2 -линии наблюдалось ранее для капли ХЖК вблизи фазового перехода холестерик – смектик А [10].

Заключение. Исследовано преобразование ориентационной структуры капель ХЖК при варьировании граничных условий. Этот эффект обусловлен фотоизомеризацией адсорбированных молекул азобензольного дендримера. Для капель с отношением диаметра D к шагу холестерической спирали $p_0 \sim 4$ под действием УФ наблюдается последовательность ориентационных переходов, при которой граничные условия меняются от планарных к гомеотропным и снова к планарным. После облучения происходит обратный процесс. Для капель большего размера данные преобразования ориентационной

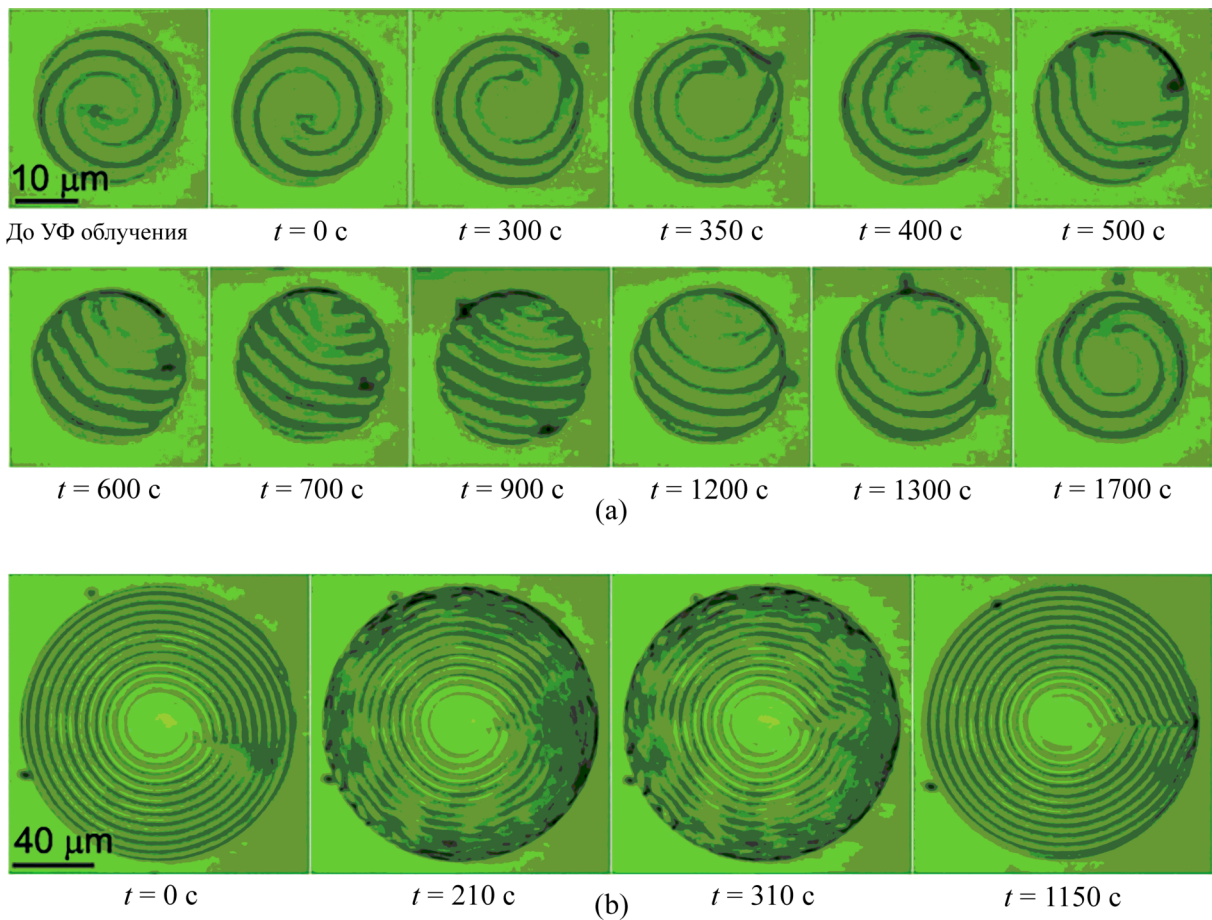


Рис. 4: Микрофотографии капле ХЖК (*MLC-6816 + 0.1% Sorb-4 + 0.1% G5*) с отношением $D/p_0 = 4$ (а), 14 (б) в глицерине до облучения УФ и в течение времени t после окончания облучения УФ с интенсивностью $I = 3 \text{ мВт/см}^2$ и продолжительностью $t_{\text{exp}} = 180 \text{ с}$.

структуры подавляются. В частности, небольшие изменения наблюдаются для капле с отношением $D/p_0 \sim 10$.

Таким образом, эффект фотоориентации на границе жидкий кристалл – изотропная жидкость, индуцированный фотоизомеризацией высокомолекулярной азобензольной полимерной добавки, является эффективным способом управления структурой микрокапель ХЖК.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-72-00242).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] J. P. F. Lagerwall and G. Scalia, *Curr. Appl. Phys.* **12**, 1387 (2012).
- [2] M. Urbanski, C. G. Reyes, J. Noh, et al., *J. Phys. Condens. Matter* **29**, 133003 (2017).
- [3] Л. П. Амосова, В. Ю. Венедиктов, *Оптика и спектроскопия* **121**, 707 (2016).
- [4] R. Barboza, U. Bortolozzo, M. G. Clerc, et al., *Adv. Opt. Photonics* **7**, 635 (2015).
- [5] M. Humar, M. Ravnik, S. Pajk, and I. Muševič, *Nat. Photonics* **3**, 595 (2009).
- [6] M. Humar and I. Muševič, *Opt. Express* **18**, 26995 (2010).
- [7] D. Wang, S.-Y. Park, and I.-K. Kang, *J. Mater. Chem. C* **3**, 9038 (2015).
- [8] M. Kleman and O. D. Lavrentovich, *Philos. Mag.* **86**, 4117 (2006).
- [9] T. Lopez-Leon and A. Fernandez-Nieves, *Colloid Polym. Sci.* **289**, 345 (2011).
- [10] M. V. Kurik and O. D. Lavrentovich, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **72**, 239 (1982).
- [11] F. Xu and P. P. Crooker, *Phys. Rev. E* **56**, 6853 (1997).
- [12] Y. Zhou, E. Bukusoglu, J. A. Martinez-González, et al., *ACS Nano* **10**, 6484 (2016).
- [13] D. Seč, T. Porenta, M. Ravnik, and S. Žumer, *Soft Matter* **8**, 11982 (2012).
- [14] D. Seč, S. Čopar, and S. Žumer, *Nat. Commun.* **5**, 3057 (2014).
- [15] T. Orlova, S. J. Afshoff, T. Yamaguchi, et al., *Nat. Commun.* **6**, 7603 (2015).
- [16] M. N. Krakhalev, A. P. Gardymova, O. O. Prishchepa, et al., *Sci. Rep.* **7**, 14582 (2017).
- [17] H.-S. Kitzerow and P. P. Crooker, *Liq. Cryst.* **11**, 561 (1992).
- [18] S. Candau, P. Le Roy, and F. Debeauvais, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **23**, 283 (1973).
- [19] L. Wang, D. Chen, K. G. Gutierrez-Cuevas, et al., *Mater. Horiz.* **4**, 1190 (2017).
- [20] P. Slezekowski, Y. Zhou, S. Iamsaard, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci.* **115**, 4334 (2018).
- [21] S. A. Shvetsov, A. V. Emelyanenko, N. I. Boiko, et al., *J. Chem. Phys.* **146**, 211104 (2017).
- [22] S. A. Shvetsov, V. Y. Rudyak, A. V. Emelyanenko, et al., *J. Mol. Liq.* **267**, 222 (2018).
- [23] S. A. Shvetsov, A. V. Emelyanenko, N. I. Boiko, et al., *Beilstein J. Nanotechnol.* **9**, 870 (2018).
- [24] S. A. Shvetsov, A. V. Emelyanenko, M. A. Bugakov, et al., *Polym. Sci. Ser. C* **60**, 72 (2018).
- [25] D. S. Miller, R. J. Carlton, P. C. Mushenheim, and N. L. Abbott, *Langmuir* **29**, 3154 (2013).

[26] K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, et al., *Langmuir* 4, 1214 (1988).

Поступила в редакцию 25 апреля 2019 г.

После доработки 28 мая 2019 г.

Принята к публикации 29 мая 2019 г.