

# СОЛИТОНОПОДОБНЫЕ ДЕФЕКТЫ В ТОНКИХ СЛОЯХ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

**А. Н. Чувывров**, А. П. Крехов, Ю. А. Лебедев\*, Ю. И. Тимиров

*Институт физики молекул и кристаллов УНЦ Российской академии наук  
450075, Уфа, Россия*

Поступила в редакцию 27 апреля 2016 г.

При варьировании характера сцепления молекул нематического жидкого кристалла (НЖК) с ограничивающей поверхностью экспериментально обнаружены и исследованы несингулярные солитоноподобные дефекты в плоских слоях и сферических каплях НЖК. Изучена динамика и аннигиляция несингулярных дефектов противоположных знаков на плоской поверхности. Обнаружен периодический процесс взаимопревращения солитоноподобных дефектов в каплях НЖК в электрическом поле. В рамках теории упругости показано, что в случае слабого сцепления учет поверхностной энергии в полной свободной энергии НЖК приводит к возможности реализации несингулярных решений уравнения равновесия директора. Полученные картины распределения директора для плоского слоя и сферической капли НЖК со слабым поверхностным сцеплением хорошо согласуются с результатами поляризационно-оптических наблюдений.

DOI: 10.7868/S0044451016110237

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Нематические жидкие кристаллы (НЖК) характеризуются наличием ориентационного упорядочения молекул в отсутствие позиционного порядка в их расположении. Преимущественная ориентация молекул НЖК описывается полем директора [1]. В НЖК могут существовать различного рода дефекты структуры (неоднородности распределения поля директора), число и разновидность которых определяется топологией ограничивающей поверхности и ориентацией молекул НЖК на границе [1–5]. Здесь можно наблюдать сингулярные (линейные и точечные дисклинации) и несингулярные (доменные стенки, солитоны, солитоноподобные волны) особенности. К характерным чертам последних относится отсутствие разрывов в ориентации директора, малый размер неоднородного распределения, конечность энергии и устойчивость во времени при движении.

Первыми примерами наблюдавшихся статических несингулярных дефектов являются инверсные доменные стенки [6] и несингулярные линейные дефекты в нематике в цилиндрическом капилляре [7].

В дальнейшем были экспериментально изучены динамические несингулярные дефекты, представляющие собой распространяющиеся волны переориентации директора в плоском слое НЖК, вызываемые однородным сдвиговым потоком [8] или градиентом давления [9]. Качественная теория объясняет наблюдаемые картины возникновением солитонных решений нелинейных уравнений динамики НЖК [10, 11]. В ряде работ анализировалась динамика директора в НЖК под действием постоянного и переменного магнитных полей [12, 13]. С учетом момента инерции директора и в пренебрежении вращательной вязкостью в уравнении динамики НЖК рассматривались решения солитонного типа, однако обоснованность такого подхода нуждается в дополнительных исследованиях. Еще одним примером несингулярных дефектов в НЖК являются так называемые оптические солитоны — локальная переориентация молекул НЖК в электрическом поле световой волны, сопровождающаяся самофокусировкой пучка [14].

В отличие от большинства изученных ранее случаев, когда несингулярные дефекты в НЖК образуются в результате внешних воздействий (электрическое или магнитное поле, гидродинамический поток, поле световой волны), возможности существования равновесных распределений директора с несингу-

\* E-mail: lebedev@anrb.ru

лярными дефектами остаются практически неисследованными. Настоящая работа посвящена изучению статических и динамических несингулярных, солитоноподобных дефектов, возникающих в плоском слое и сферической капле НЖК при наличии слабого сцепления на ограничивающей поверхности.

## 2. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ НЖК И УРАВНЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ

В континуальной теории НЖК локальное направление преимущественной ориентации молекул описывается единичным вектором, директором  $\mathbf{n}$ ,  $\mathbf{n}^2 = 1$ , и состояния  $\mathbf{n}$  и  $-\mathbf{n}$  эквивалентны [1]. Объемная плотность свободной энергии, обусловленная искажениями поля директора, записывается в виде [1]

$$F_d = \frac{1}{2}K_1(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_2(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_3(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2, \quad (1)$$

где положительные константы упругости  $K_1$ ,  $K_2$ , и  $K_3$  соответствуют трем типам деформаций: соответственно поперечный изгиб (splay), кручение (twist), и продольный изгиб (bend). Для данного объема нематика  $V$  свободная энергия искажения

$$\mathcal{F}_d = \int_V F_d dV, \quad (2)$$

а статическое равновесное распределение директора в объеме находится из условия минимума энергии (2). Варьируя (2) с учетом  $\mathbf{n}^2 = 1$  получим уравнение равновесия в объеме [1]

$$\mathbf{n} \times \mathbf{h} = 0, \quad h_i = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\partial F_d}{\partial n_{i,j}} \right) - \frac{\partial F_d}{\partial n_i}, \quad (3)$$

где так называемое молекулярное поле  $\mathbf{h}$  представляет собой вариационную производную (2),  $n_{i,j} \equiv \partial n_i / \partial x_j$  и  $i, j = x, y, z$ .

В общем случае уравнение равновесия (3) в отсутствие граничных условий имеет решения трех типов [15]. Решение первого типа представляет собой однородную ориентацию директора в пространстве. Оно соответствует распределению директора в слое НЖК между двумя параллельными пластинами, когда ориентации директора на обеих границах совпадают. Решение второго типа представляет собой ориентацию директора перпендикулярно

семейству концентрических цилиндров. Оно содержит сингулярность, представляющую собой линейную дисклинацию вдоль оси цилиндрического капилляра с НЖК. Для решений третьего типа ориентация директора перпендикулярна семейству концентрических сфер. Данное решение также содержит сингулярность в виде точечного дефекта в центре капли НЖК.

Легко показать, что уравнение равновесия (3) не имеет нетривиальных несингулярных решений с конечной энергией (2). Пусть  $\mathbf{n} = \mathbf{n}_0(\mathbf{r})$  — решение уравнения равновесия (3). Рассмотрим однопараметрическое семейство конфигураций поля директора

$$\mathbf{n}_\lambda = \mathbf{n}_0(\lambda \mathbf{r}), \quad \mathcal{F}_d(\mathbf{n}_\lambda) = \mathcal{F}_d(\mathbf{n}_0)/\lambda. \quad (4)$$

Так как  $\mathbf{n}_0$  — экстремум  $\mathcal{F}_d$ , функционал энергии  $\mathcal{F}_d(\mathbf{n}_\lambda)$  должен быть стационарным по отношению к вариациям  $\lambda$ , т. е.

$$\frac{d\mathcal{F}_d(\mathbf{n}_\lambda)}{d\lambda}(\lambda = 1) = 0. \quad (5)$$

Отсюда следует, что  $\mathcal{F}_d(\mathbf{n}_0) = 0$ . Поскольку  $\mathcal{F}_d$  представляет собой интеграл от суммы неотрицательных функций, равенство  $\mathcal{F}_d(\mathbf{n}_0) = 0$  выполняется только для решений первого типа, когда распределение  $\mathbf{n}_0$  постоянно в пространстве. Таким образом, несингулярные решения уравнения равновесия, для которых объемная упругая энергия  $\mathcal{F}_d$  конечна, являются тривиальными.

Наличие ограничивающей НЖК поверхности и характер ориентации директора на границе может приводить к стабилизации несингулярных решений уравнения равновесия. Чаще всего поверхностные силы, действующие на молекулы НЖК на границе, достаточно велики, что приводит к четко определенной ориентации директора на поверхности  $\mathbf{n} = \mathbf{n}_s$ , так называемое сильное сцепление. Тогда уравнение равновесия (3) решается при фиксированных граничных условиях для  $\mathbf{n}$ .

Однако в ряде случаев ориентация директора на ограничивающей поверхности может изменяться в зависимости от распределения директора в объеме, так называемое слабое сцепление. Для теоретического описания ориентационного упорядочения на границе НЖК вводится дополнительно плотность поверхностной энергии  $F_s = F_s(\mathbf{n}, \boldsymbol{\nu})$ , зависящая от ориентации директора на границе по отношению к нормали к поверхности  $\boldsymbol{\nu}$ . При этом полная свободная энергия НЖК, занимающего объем  $V$  и ограни-

ченного поверхностью  $S$ , является суммой объемной и поверхностной энергий

$$\mathcal{F} = \int_V F_d dV + \int_S F_s dS. \quad (6)$$

Вариация полной энергии (6) дает уравнение равновесия в объеме (3) и граничные условия на поверхности [16]

$$\mathbf{n} \times \mathbf{b} = 0, \quad b_i = \frac{\partial F_d}{\partial n_{i,j}} \nu_j + \frac{\partial F_s}{\partial n_i}, \quad (7)$$

где  $\boldsymbol{\nu}$  — нормаль к поверхности. Наиболее простая форма для плотности поверхностной энергии имеет вид потенциала Рапини [17]

$$F_s = \frac{1}{2} W (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\nu})^2, \quad (8)$$

где  $W$  определяется энергией и характером взаимодействия молекул НЖК с ограничивающей поверхностью. Для  $W > 0$  предпочтительная ориентация директора на границе (без учета объемной энергии) тангенциальная  $\mathbf{n} \perp \boldsymbol{\nu}$ . В случае  $W < 0$  вклад поверхностной энергии уменьшается, когда ориентация директора на границе параллельна нормали  $\mathbf{n} \parallel \boldsymbol{\nu}$  (гомеотропная ориентация). Заметим, что в предельном случае, когда вклад поверхностной энергии значительно превышает объемный ( $|W|L/K \gg 1$ , где  $L$  — характерный размер области НЖК,  $K$  — константа упругости), граничные условия для слабого сцепления (7) переходят в фиксированные граничные условия.

### 3. НЕСИНГУЛЯРНЫЕ ДЕФЕКТЫ В НЖК ПРИ СЛАБОМ СЦЕПЛЕНИИ

Как было показано выше, уравнение равновесия, описывающее распределение директора в объеме НЖК, не имеет нетривиальных несингулярных решений в случае свободных граничных условий. Можно предположить, что стабилизации солитоноподобных дефектов может способствовать какое-либо дополнительное взаимодействие, например, с ограничивающей поверхностью при слабом сцеплении. Перейдем к анализу возможных решений уравнения равновесия с учетом слабого сцепления, соответствующих несингулярным дефектам. В качестве наиболее типичной геометрии рассмотрим плоский слой и сферическую каплю НЖК. Эти случаи наиболее часто реализуются при микроскопическом наблюдении структурных дефектов в жидких кристаллах.

#### 3.1. Плоский слой НЖК

Рассмотрим вначале одиночные несингулярные дефекты в плоском слое НЖК толщиной  $d$ . Введем цилиндрическую систему координат  $\rho, \varphi, z$ , ось  $z$  направлена перпендикулярно слою, нижняя граница НЖК совпадает с плоскостью  $z = 0$ , верхняя — с плоскостью  $z = d$ . Компоненты директора для симметричного по углу  $\varphi$  распределения имеют вид

$$n_\rho = \sin U, \quad n_\varphi = 0, \quad n_z = \cos U, \quad U = U(\rho, z). \quad (9)$$

Используя достаточно распространенное одноконтантное приближение  $K_1 = K_2 = K_3 = K$ , приведем уравнение равновесия (3) к следующему виду:

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial U}{\partial \rho} \right) + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} - \frac{1}{\rho^2} \sin U \cos U = 0, \quad (10)$$

$$0 \leq \rho \leq +\infty, \quad 0 \leq z \leq d.$$

Для жестких тангенциальных граничных условий на обеих границах это уравнение имеет решение  $U = \pi/2$  (второго типа [15]), соответствующее линейной дисклинации при  $\rho = 0$ . Используя анализ группы точечных преобразований [18], можно показать, что при наличии на верхней границе слабого тангенциального сцепления с конечной энергией  $W$  (на нижней границе жесткие тангенциальные условия  $U(z = 0) = \pi/2$ ) уравнение (10) имеет нетривиальные автомодельные решения

$$U_s = \pi - 2 \operatorname{arctg} \left[ z/\rho + \sqrt{1 + (z/\rho)^2} \right], \quad (11)$$

$$U_{as} = -U_s.$$

Эти решения представляют собой статические солитон (кинк) и антисолитон (антикинк) уравнения синус-Гордон [19]

$$\frac{d^2 f}{dx^2} - \sin f = 0, \quad (12)$$

где  $f(x) = 2U$  и  $x = \operatorname{arsh}(z/\rho)$ .

Ориентации директора в слое, соответствующие солитонному  $U_s$  и антисолитонному  $U_{as}$  решениям (11), приведены схематически на рис. 1: точечная дисклинация на нижней границе и несингулярный, солитоноподобный дефект на верхней. Заметим, что похожая ориентация наблюдалась в НЖК в цилиндрическом капилляре с ориентацией молекул перпендикулярно границе при образовании точечных дисклинаций на оси цилиндра [7].

Характерный размер локализованного неоднородного распределения директора на верхней границе  $\rho_0$  оценивается из условия минимума полной

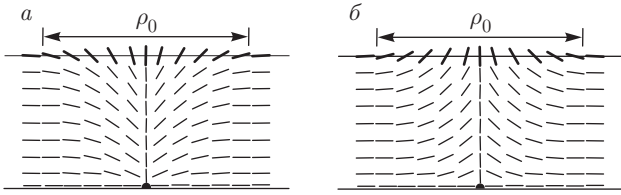


Рис. 1. Ориентации директора в слое, соответствующие солитонному (а) и антисолитонному (б) решениям уравнения (10) для жестких тангенциальных граничных условий на нижней границе и слабого тангенциального сцепления на верхней границе

энергии ЖК слоя (6) с плотностью поверхностной энергии (8):  $\mathcal{F} \approx Kd + W\rho_0^2$ , откуда следует  $\rho_0 \approx \sqrt{Kd/W}$ . При увеличении силы сцепления  $W$  размер несингулярного дефекта уменьшается и в пределе жестких тангенциальных граничных условий ( $W \rightarrow \infty$ ) распределение директора соответствует решению  $U = \pi/2$ .

Рассмотрим возможность образования периодической решетки линейных солитонов в плоском слое нематического жидкого кристалла толщиной  $d$ . Ось  $z$  декартовой системы координат  $(x, y, z)$  направлена перпендикулярно слою, нижняя граница НЖК совпадает с плоскостью  $z = 0$ , верхняя — с плоскостью  $z = d$ . Рассмотрим распределение директора параллельно плоскости  $xz$  и однородное вдоль оси  $y$

$$n_x = \sin U, \quad n_y = 0, \quad n_z = \cos U, \quad U = U(x, z). \quad (13)$$

Уравнение равновесия (3) в одноконстантном приближении ( $K_1 = K_2 = K_3 = K$ ) примет вид

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = 0, \quad (14)$$

$$-\infty < x < +\infty, \quad 0 \leq z \leq d.$$

Тривиальное решение первого типа  $U = 0$  соответствует случаю жесткой гомеотропной ориентации директора на ограничивающих поверхностях. Рассмотрим случай несимметричных поверхностей: на нижней границе задана жесткая гомеотропная ориентация

$$U(z = 0) = 0, \quad (15)$$

а ориентация на верхней границе определяется минимумом полной энергии (6) с плотностью поверхностной энергии (8) с предпочтительной планарной ориентацией ( $W > 0$ ). Граничное условие (7) примет вид

$$K \frac{\partial U}{\partial z} - W \sin U \cos U = 0 \quad \text{при} \quad z = d. \quad (16)$$

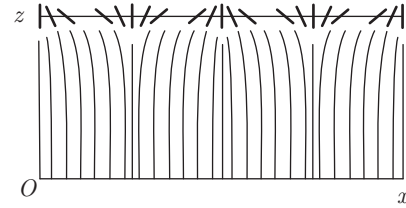


Рис. 2. Распределение директора в плоском слое НЖК, соответствующее системе линейных несингулярных дефектов на верхней границе при  $d > d_c$

Для малых отклонений от гомеотропной ориентации  $|U| < 1$  уравнение (14) с граничными условиями (15) и линеаризованным (16) допускает (с точностью до коэффициента) периодическое по  $x$  решение

$$U = \sin(qx) \operatorname{snh}(qz). \quad (17)$$

Волновое число  $q$  определяется из линеаризованного граничного условия (16)

$$\frac{\operatorname{tnh}(qd)}{qd} = \frac{K}{Wd}. \quad (18)$$

Легко заметить, что уравнение (18) имеет решение  $q \neq 0$  только при  $K/(Wd) < 1$ , т. е. существует критическая толщина слоя НЖК

$$d_c = K/W, \quad (19)$$

такая, что при  $d < d_c$  имеем  $U = 0$  и распределение директора в слое однородное, а при  $d > d_c$  решение имеет вид (17) и распределение директора представляет собой периодическую (с периодом  $\pi/q$  вдоль оси  $x$ ) систему линейных несингулярных дефектов с противоположными знаками на верхней границе плоского слоя НЖК (рис. 2). Отметим, что подобная структура является устойчивой к возмущениям директора и соответствует минимуму полной свободной энергии.

### 3.2. Сферическая капля НЖК

Рассмотрим возможность существования несингулярных, солитоноподобных дефектов в сферической капле нематика. В сферической системе координат  $(r, \theta, \varphi)$  с началом в центре капли ограничимся, как и в случае плоского слоя, симметричным по азимутальному углу  $\varphi$  распределением директора:

$$n_r = \cos(U - \theta), \quad n_\theta = \sin(U - \theta), \quad (20)$$

$$n_\varphi = 0, \quad U = U(r, \theta).$$

При этом уравнение равновесия (3) в одноконстантном приближении ( $K_1 = K_2 = K_3 = K$ ) будет иметь следующий вид:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial U}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial U}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \sin U \cos U = 0, \quad (21)$$

$$0 \leq r \leq R, \quad 0 \leq \theta \leq \pi,$$

где  $R$  — радиус капли НЖК. Для жестких гомеотропных граничных условий, когда ориентация директора на поверхности капли фиксирована вдоль нормали, уравнение (21) имеет решение  $U = \theta$  (третьего типа [15]), соответствующее точечному дефекту в центре капли. Анализ группы точечных преобразований, допускаемой уравнением (21), показывает, что не существует других нетривиальных автомодельных решений. Однако в полюсах на поверхности капли ( $r = R, \theta \rightarrow 0, \theta \rightarrow \pi$ ) уравнение (21) переходит в уравнение синус-Гордон (12), где  $f = 2U, x = \ln \operatorname{tg}(\theta/2)$ . Солитонное и антисолитонное решения уравнения (12) соответствуют распределению директора в виде несингулярных дефектов в полюсах на поверхности капли при слабом тангенциальном сцеплении.

Уравнение (21) решалось численно для слабых тангенциальных граничных условий на поверхности

$$K \frac{\partial U}{\partial r} - W \sin(U - \theta) \cos(U - \theta) = 0, \quad (22)$$

$$r = R, \quad 0 \leq \theta \leq \pi.$$

Типичные картины распределения директора, полученные из численных расчетов, приведены схематически на рис. 3. Угловой размер несингулярных дефектов на поверхности капли оценивается, как и для случая плоского слоя, из условия минимума полной энергии (6) и составляет  $\theta_0 \approx \sqrt{K/(WR)}$ .

Для симметричного относительно  $\theta = \pi/2$  решения ( $U(r, \pi - \theta) = \pi - U(r, \theta)$ ) распределение директора представляет собой точечный дефект в центре капли (еж) с антисолитонами в полюсах и линейным кольцевым солитоном на экваторе (рис. 3а). В альтернативной конфигурации в полюсах расположены солитоны, а на экваторе — линейный антисолитон (поворот рис. 3а в плоскости на  $90^\circ$ ).

Распределение директора в отсутствие экваториальной симметрии приведено на рис. 3б. В этом случае при наличии в полюсах сферы несингулярных дефектов противоположных знаков в объеме существует точечная дисклинация — «деформированный» еж, смещенный от центра капли на

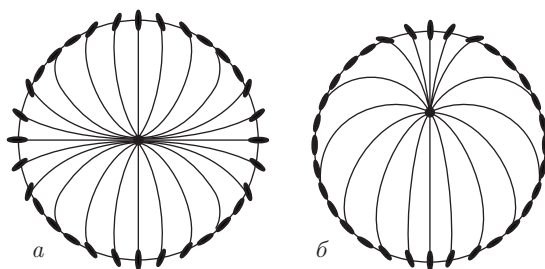


Рис. 3. Распределения директора в капле НЖК со слабыми тангенциальными граничными условиями (ориентация директора в плоскости  $\varphi = \text{const}$ ): а — еж в центре, антисолитоны в полюсах и линейный кольцевой солитон на экваторе; б — смещенный от центра капли еж, солитон и антисолитон в полюсах. Трехмерная картина распределения директора получается вращением вокруг вертикальной оси

расстояние  $\delta r$ . Величина относительного смещения  $\delta r/R$  определяется размером несингулярного дефекта на поверхности или, в конечном итоге, величиной  $K/(WR)$ . В пределе жесткого тангенциального сцепления ( $W \rightarrow \infty$ ) объемный точечный дефект выходит на поверхность, превращаясь в две поверхностные точечные дисклинации в полюсах капли.

#### 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ СОЛИТОНОПОДОБНЫХ ДЕФЕКТОВ В ТОНКИХ СЛОЯХ НЖК

В настоящей работе изучались плоская и сферическая границы раздела нематик — изотропная жидкость (ИЖ) в НЖК п-метоксидибензилден-п'-бутиланилине (МББА), а также в смесях на основе МББА и 4-октил-4-цианобифенила (8ЦБ). Следует отметить, что исследование солитоноподобных дефектов на плоской поверхности представляет определенные экспериментальные трудности. Они связаны с незамкнутостью поверхности, что в случае динамических процессов усложняет применение традиционных поляризационно-оптических методов исследования. Последнее устраняется на замкнутых поверхностях. Наиболее простым реализующимся в эксперименте случаем являются сферические капли НЖК. В этой ситуации возможно наблюдение периодического движения несингулярных дефектов на поверхности капли. С другой стороны, при достаточно больших размерах капель, когда  $R/\rho_0 \gg 1$ , где  $\rho_0$  — размер несингулярного дефекта, процессы практически не отличаются от случая геометрии плоского слоя.

Как было показано в разд. 3, при наличии слабого сцепления на ограничивающей НЖК поверхности могут существовать несингулярные, солитоноподобные дефекты. Для реализации слабого сцепления на границе НЖК–ИЖ в нематик вводились добавки природного происхождения на основе нефтяных смол [20, 21] (молекулярная масса составляет около 200–500). Подобная техника легирования жидкого кристалла различными примесями — лецитином, красителями и т. п. — уже давно успешно используется для варьирования в широком диапазоне значений поверхностной энергии (см., например, [22, 23]). Наблюдения процессов образования, динамики, и взаимодействия солитонов проводились методом поляризационно-оптической микроскопии с использованием поляризационного микроскопа AxioLab (Carl Zeiss, Германия). Температурная стабилизация ячейки НЖК составляла не хуже 0.1 °С, что достигалось применением термостабилизированного столика с двойным нагревателем.

4.1. Плоский слой НЖК

В чистом МББА на границе раздела нематик–изотропная жидкость реализуется гомеотропная ориентация директора. Введение добавок в количестве 0.5–1 % приводит к реализации слабых тангенциальных граничных условий, в результате чего гомеотропная ориентация становится неустойчивой и возникают несингулярные дефекты на границе раздела НЖК–ИЖ.

Для экспериментальных исследований использовалась ячейка, представляющая собой две стеклянные подложки, разделенные тefлоновыми прокладками толщиной около 100 мкм. Стеклянные подложки предварительно подвергались механическому натиранию для обеспечения однородной ориентации НЖК на подложках вдоль направления натирания. Прокладки располагались параллельно друг другу на расстоянии около 1 см. После заполнения НЖК ячейка помещалась на термостабилизированный столик. При установке температуры термостоллика близкой к температуре перехода нематик–изотропная жидкость за счет незначительной неоднородности температуры в горизонтальной плоскости слоя, как правило, наблюдается вертикальная граница раздела НЖК–ИЖ, параллельная прокладкам. Микрофотографии ячейки в скрещенных поляризаторах приведены на рис. 4а. Темная область в верхней части микрофотографий соответствует изотропной жидкости, плоскость раздела НЖК–ИЖ перпендикулярна плоскости изобра-

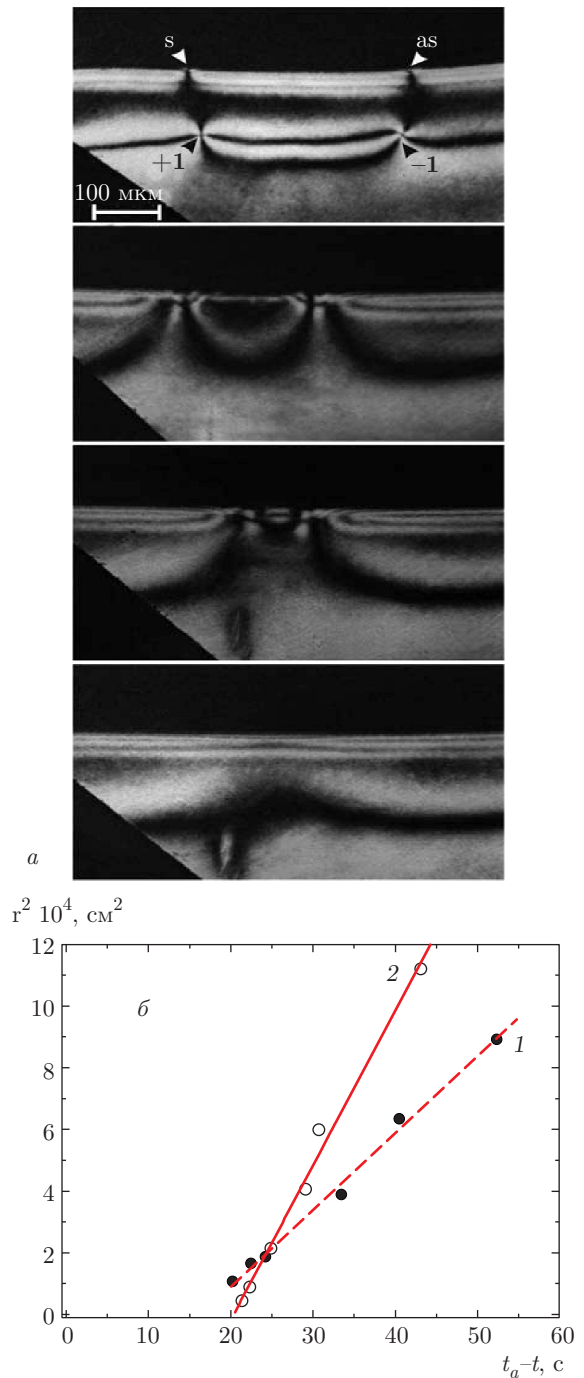


Рис. 4. Микрофотографии динамики аннигиляции солитона (s) и антисолитона (as) на плоской границе раздела изотропная жидкость–нематик (a) и зависимости квадратов расстояния между дефектами от времени при взаимодействии несингулярных дефектов (1) и дисклинаций ±1 (2) (б)

жения, область с ветвями погасания ниже границы раздела–нематическая фаза. Достаточно однородная освещенность в нижней части микрофотографий обусловлена однородной ориентацией директора в слое параллельно границе раздела НЖК–ИЖ.

Наличие добавки обеспечивает слабые тангенциальные граничные условия на границе НЖК–ИЖ, что приводит к образованию несингулярных дефектов, солитон (s) и антисолитон (as) на верхней микрофотографии рис. 4а. В слое НЖК также наблюдаются две точечные дисклинации с противоположными топологическими индексами  $\pm 1$ . С использованием поляризационно-оптического анализа отличить солитоноподобные дефекты от дисклинаций достаточно просто: из-за плавного (без разрывов) изменения ориентации директора вблизи солитоноподобного дефекта ветви погасания света при вращении скрещенных поляризаторов вращаются вокруг точки, расположенной над поверхностью НЖК, тогда как у дисклинации — вокруг ее ядра. Кроме того, при наблюдении в естественном свете у дисклинации наблюдается так называемое ядро в виде темной точки на светлом фоне. Такая оптическая картина обусловлена сильным светорассеянием из-за резкого изменения показателя преломления в центральной области дисклинации порядка десятка молекулярных размеров, где параметр порядка имеет особенность (см., например, [24]). У несингулярного дефекта такое ядро отсутствует. Знак несингулярного дефекта определяется как в случае дисклинации поляризационно-оптическим методом: знак дефекта положителен, когда направление вращения ветвей погасания вблизи дефекта совпадает с направлением вращения поляризаторов. Тот факт, что отклонения ориентации директора на поверхности от тангенциальной наблюдаются только локально, вблизи несингулярных дефектов, подтверждает реализацию слабого сцепления на границе НЖК–ИЖ.

Ориентация директора в плоскости изображения вблизи солитоноподобных дефектов на границе НЖК–ИЖ на верхней микрофотографии рис. 4а аналогична схематическому распределению, приведенному на рис. 1. В данном случае роль верхней границы со слабым тангенциальным сцеплением на рис. 1 играет межфазная граница нематик–изотропная жидкость, а однородная ориентация директора параллельно границе НЖК–ИЖ ниже дисклинаций обеспечивается за счет ограничивающих слой стеклянных подложек и прокладки, играющих роль нижней границы на рис. 1. Экспериментальная оценка размеров несингулярных дефектов

$\rho_0 \sim 2\text{--}4$  мкм достаточно хорошо согласуются с теоретической  $\rho_0 \approx \sqrt{Kd/W}$ : при использовании значения константы упругости МББА  $K = 5 \cdot 10^{-12}$  Н, типичных значений силы сцепления на границе НЖК–ИЖ  $W \sim 10^{-5}\text{--}10^{-4}$  Дж/м<sup>2</sup> [25] и, взяв в качестве  $d \sim 100$  мкм характерное расстояние между дисклинацией и несингулярным дефектом на границе НЖК–ИЖ, получим  $\rho_0 \sim 2\text{--}7$  мкм.

На плоской поверхности при слабом сцеплении также наблюдалось сближение и аннигиляция пар несингулярных дефектов противоположного знака. Микрофотографии динамики этого процесса приведены на рис. 4а. Существующие в начальный момент в объеме точечные дисклинации также сближаются и аннигилируют, однако скорость этого процесса больше скорости сближения несингулярных дефектов. Зависимости квадратов расстояний между солитоноподобными дефектами и точечными дисклинациями от времени приведены на рис. 4б. Можно видеть, что несингулярные дефекты сближаются и аннигилируют по закону  $r^2 \sim (t_a - t)$ , где  $r$  — расстояние между дефектами,  $t_a$  — время аннигиляции. Аналогичная закономерность наблюдается и в динамике аннигиляции объемных дисклинаций [26]. Поскольку дефекты движутся навстречу друг другу, средняя скорость движения дефекта составляет  $v_0 = (1/2)(r_2 - r_1)/(t_2 - t_1)$ , где  $r_2$  и  $r_1$  — расстояния между дефектами соответственно в моменты времени  $t_2$  и  $t_1$ . Найденная из эксперимента средняя скорость движения солитоноподобных дефектов (за время наблюдения  $\Delta t = 32$  с) составляет  $v_0 \approx 3$  мкм/с. Теоретическая оценка скорости переориентации директора на плоской поверхности может быть получена из уравнения динамики директора, которое имеет релаксационную природу в отсутствие внешних полей и гидродинамических потоков [1]:  $\mathbf{n} \times (\gamma_1 \partial \mathbf{n} / \partial t - \mathbf{h}) = 0$ , где  $\gamma_1$  — вращательная вязкость и  $\mathbf{h}$  — молекулярное поле. При отклонении директора от равновесия ( $\mathbf{n} \times \mathbf{h} \neq 0$ ) в области с характерным размером  $\ell$  характерное время релаксации директора составляет  $\tau_0 = \gamma_1 \ell^2 / K$ . Тогда скорость движения солитоноподобного дефекта на плоской поверхности оценивается как  $v_0 \approx \rho_0 / \tau_0$ , где  $\rho_0$  — линейный размер дефекта. Для  $\rho_0 \sim 2$  мкм, используя  $\gamma_1 = 0.1$  Па·с,  $K = 5 \cdot 10^{-12}$  Н и  $\ell \sim 10$  мкм (глубина проникновения возмущения директора внутрь слоя), получим  $v_0 \sim 1$  мкм/с, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

#### 4.2. Решетка несингулярных дефектов

Рассмотрим экспериментальную ситуацию реализации решетки локализованных возмущений в плос-

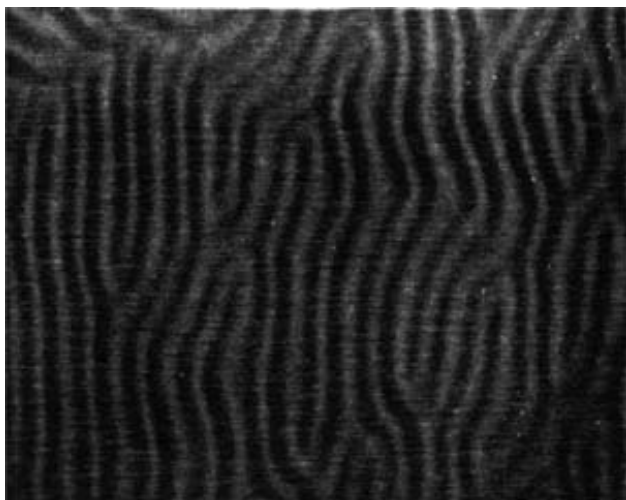


Рис. 5. Микрофотография периодической системы линейных несингулярных дефектов в МББА в плоскости слоя при  $d > d_c$

ком слое НЖК со слабым планарным сцеплением на одной подложке и жестким гомеотропным сцеплением на другой. В этом случае в качестве ограничивающих слой НЖК МББА поверхностей использовались стекла из плавленого кварца с высокой степенью точности обработки поверхностей. Для создания жесткой гомеотропной ориентации одна из поверхностей травилась ионной бомбардировкой в аргоне. Плавное изменение толщины слоя НЖК осуществлялось на установке для изучения спонтанного перехода Фредерикса при слабых граничных условиях на обеих подложках [27]. Первоначально толщина слоя НЖК составляла  $d \approx 20$  мкм, и в слое наблюдалась однородная гомеотропная ориентация директора. Было обнаружено, что при увеличении толщины слоя более  $d_c \approx 40$  мкм вместо однородной гомеотропной ориентации директора в плоскости слоя возникает текстура типа отпечатков пальцев — периодическая линейная доменная структура (рис. 5). Период структуры составляет  $(0.7-0.8)d$ . Восстановленная поляризационно-оптическими методами картина ориентации директора в плоскости слоя НЖК аналогична приведенной на рис. 2.

Исходя из теоретической оценки для критической толщины (19) и используя найденное  $d_c \approx 40$  мкм и значение константы упругости МББА  $K = 5 \cdot 10^{-12}$  Н, получим для силы сцепления  $W \sim 10^{-7}$  Дж/м<sup>2</sup>. Данное значение силы сцепления вполне типично для чистых, ненатертых стеклянных подложек [25] и много меньше, чем сила сцепления на границе НЖК–ИЖ.

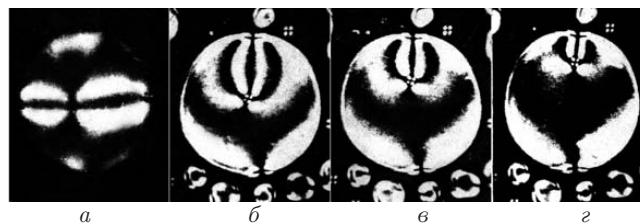


Рис. 6. Микрофотографии сферической капли НЖК с симметричной конфигурацией несингулярных дефектов на поверхности (а) и переход к устойчивому состоянию с солитноподобными дефектами разного знака (б–z)

### 4.3. Сферические капли НЖК

Для изучения несингулярных дефектов на сферических поверхностях использовались капли нематика размером 5–50 мкм, возникающие в окрестности перехода НЖК–ИЖ. Ячейка, заполненная НЖК МББА, помещалась в термостабилизированный столик с регулируемой температурой. В чистом МББА в каплях наблюдается хорошо известное состояние с точечной дисклинацией в центре капли — еж [28, 29]. Такое распределение директора соответствует жестким гомеотропным граничным условиям на поверхности капли. Изменение граничных условий с целью создания слабого тангенциального сцепления достигалось, как и в случае плоского слоя, введением в НЖК высокомолекулярных добавок. Необходимо отметить, что широко использовавшийся в ряде работ способ изменения граничных условий в каплях нематика, диспергированных в изотропной матрице, при изменении температуры матрицы [29, 30] не позволяет достичь слабого сцепления на поверхности капли. В этом случае, как правило, при изменении температуры матрицы угол отклонения директора от нормали к поверхности изменяется одинаково для всех точек поверхности и может наблюдаться переход от состояния ежа к двум поверхностным дисклинациям [30].

Увеличение концентрации используемой в данной работе высокомолекулярной добавки до 0.5–1 % приводит к неустойчивости состояния ежа и образованию солитноподобных дефектов на поверхности — рис. 6а. Распределение директора в капле соответствует приведенному на рис. 3а: в объеме существует деформированный еж, в полюсах — солитноподобные дефекты, а на экваторе капли — кольцевой линейный несингулярный дефект. Экспериментальные наблюдения показывают, что данная конфигурация является неустойчивой по отношению к смещениям точечной дисклинации от центра капли. При этом линейный кольцевой солитон стягивается



к одному из полюсов капли, образуя в результате взаимодействия с антисолитоном солитон, а точечная дисклинация смещается к полюсу, содержащему солитон. Динамика этого процесса приведена на рис. 6б–г. Конечное устойчивое распределение директора в капле на рис. 6г представляет собой точечную дисклинацию в объеме и два солитоноподобных дефекта на поверхности, аналогично приведенному на рис. 3б. Отметим, что полная свободная энергия такой конфигурации меньше энергии в состоянии рис. 6а из-за отсутствия кольцевого линейного солитона на поверхности.

Используя полученную теоретическую оценку для угловых размеров несингулярных дефектов  $\theta_0 \approx \sqrt{K/(WR)}$ , будем иметь ( $K = 5 \cdot 10^{-12}$  Н,  $R \sim 20$  мкм, и  $W \sim 10^{-5}$ – $10^{-4}$  Дж/м<sup>2</sup>)  $\theta_0 \sim 0.05$ – $0.15$  рад, что хорошо согласуется с экспериментальными оценками  $\theta_0 \approx 0.1$ – $0.3$  рад. Распределение директора в каплях, микрофотографии которых приведены на рис. 6а,г, соответствует решениям уравнения равновесия с учетом слабого сцепления (рис. 3).

#### 4.4. Динамика переориентации директора в сферических каплях НЖК

Исследования динамики переориентации директора в сферических каплях нематика при слабом тангенциальном сцеплении на поверхности проводились при воздействии на ячейку с НЖК переменного электрического поля. В экспериментах использовалась смесь МББА и 8ЦБ с анизотропией диэлектрической проницаемости  $\Delta\varepsilon_a \approx 0$ . Слабое сцепление достигалось как и в предыдущих случаях введением высокомолекулярной добавки. При приложении к ячейке переменного напряжения  $U \approx 10$  В с частотой  $f = 45$  Гц обнаружен периодический режим взаимопревращений солитоноподобных дефектов разных знаков на поверхности капель НЖК. Антисолитон в одном из полюсов капли с распределением, аналогичным изображенному на рис. 3б, превращается в солитон; возникающий линейный кольцевой солитон движется по поверхности капли к другому полюсу и, взаимодействуя с солитоном, образует антисолитон. При этом объемная точечная дисклинация (еж) перемещается от одного полюса капли к другому. Период таких взаимопревращений составляет  $T \approx 2$  с. Микрофотографии процесса переориентации в каплях приведены на рис. 7. Отметим, что поскольку в разных каплях НЖК в поле зрения ориентация полярной оси распределения

директора относительно нормали к слою (направление оптической оси микроскопа) различна, процесс переориентации директора наиболее четко наблюдается только у части капель (помечены стрелками на верхней микрофотографии рис. 7). В каплях, у которых полярная ось распределения директора направлена вдоль оптической оси (как, например, в случае вертикальной оси на рис. 3), изменение ориентации директора на поверхности и в объеме практически не приводит к изменению их поляризационно-оптической картины.

Для выяснения роли электрического поля в возникновении стационарного режима «осцилляций» изучались зависимости периода взаимопревращений в каплях от частоты и амплитуды приложенного к ячейке НЖК напряжения. Установлено, что в интервале частоты переменного поля  $20 < f < 200$  Гц период переориентации директора в каплях практически не меняется. Кроме того, критическое напряжение, выше которого начинаются осцилляции, практически не зависит от размера капель. На основании этих фактов можно предположить, что в каплях нематика реализуется низкочастотный режим электрогидродинамической (ЭГД) неустойчивости [1]. Важно отметить, что возникающее в этом режиме течение НЖК играет роль постоянно действующего возмущения поля директора в капле [1], компенсирующего затухание динамики директора, связанное с переориентацией. Тот факт, что данный режим взаимопревращения несингулярных дефектов не зависит от частоты и амплитуды (примерно в диапазоне 8–15 В) приложенного к ячейке переменного напряжения свидетельствует о том, что возмущения, обусловленные ЭГД-неустойчивостью, малы и динамика осцилляций определяется преимущественно объемными упругими и поверхностными энергетическими характеристиками капель НЖК.

Воспользуемся теоретической оценкой скорости движения солитоноподобного дефекта (разд. 4.1)  $v_0 \approx \rho_0/\tau_0$ , где линейный размер дефекта на поверхности капли  $\rho_0 = R\theta_0$ . Период взаимопревращений составляет  $T = 2\pi R/v_0 = 2\pi\tau_0/\theta_0$ . Учитывая тот факт, что при движении солитоноподобного дефекта на поверхности капли глубина проникновения возмущения директора внутрь капли сравнима с линейным размером дефекта  $\ell \sim \rho_0$  и используя  $\theta_0 \sim 0.1$  рад,  $R \sim 20$  мкм,  $\gamma_1 = 0.1$  Па·с и  $K = 5 \cdot 10^{-12}$  Н, получим для периода  $T \sim 5$  с, что достаточно хорошо согласуется с экспериментально определенным периодом осцилляций в каплях НЖК.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен теоретический анализ ряда несингулярных решений уравнения равновесия директора с учетом слабого сцепления на границе. Экспериментальные исследования плоского слоя и сферических капель НЖК подтверждают теоретические выводы о том, что при наличии слабого сцепления на ограничивающей НЖК поверхности возможно существование несингулярных солитоноподобных дефектов. Распределения директора для конфигураций с солитоноподобными дефектами, определенные методами поляризационно-оптической микроскопии, соответствуют полученным решениям уравнения равновесия директора. В соответствии с результатами теоретического анализа обнаружено возникновение периодической системы линейных несингулярных дефектов при увеличении толщины слоя НЖК со слабым сцеплением на одной из ограничивающих поверхностей. Согласно теории, размеры несингулярных дефектов определяются минимумом полной свободной энергии НЖК, являющейся суммой объемной энергии упругой деформации и поверхностной энергии. Экспериментальные оценки размеров солитоноподобных дефектов и скоростей их движения хорошо согласуются с теоретическими. Установлено, что при аннигиляции солитоноподобных дефектов противоположных знаков на плоской поверхности закономерность изменения расстояния между дефектами от времени аналогична случаю аннигиляции объемных дисклинаций.

Еще одним интересным аспектом полученных результатов является возможность использования капель НЖК с различной конфигурацией несингулярных дефектов при изучении активных эмульсий. Как было показано в работе [31], особенности движения капли НЖК, диспергированной в водном растворе поверхностно-активного вещества, определяются конфигурацией поля директора в капле. Изменение распределения директора в капле при варьировании характера сцепления молекул НЖК на поверхности, приводящее к реализации несингулярных дефектов, может быть использовано для установления механизмов анизотропного движения.

Авторы благодарят С. В. Сухова (ГУП ИНХП РБ, Уфа) за предоставленные образцы добавок нефтяных пеков и их фракций. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 14-02-97014, 15-02-09366) и стипендии Президента РФ (СП-183.2016.1). В экспериментальных

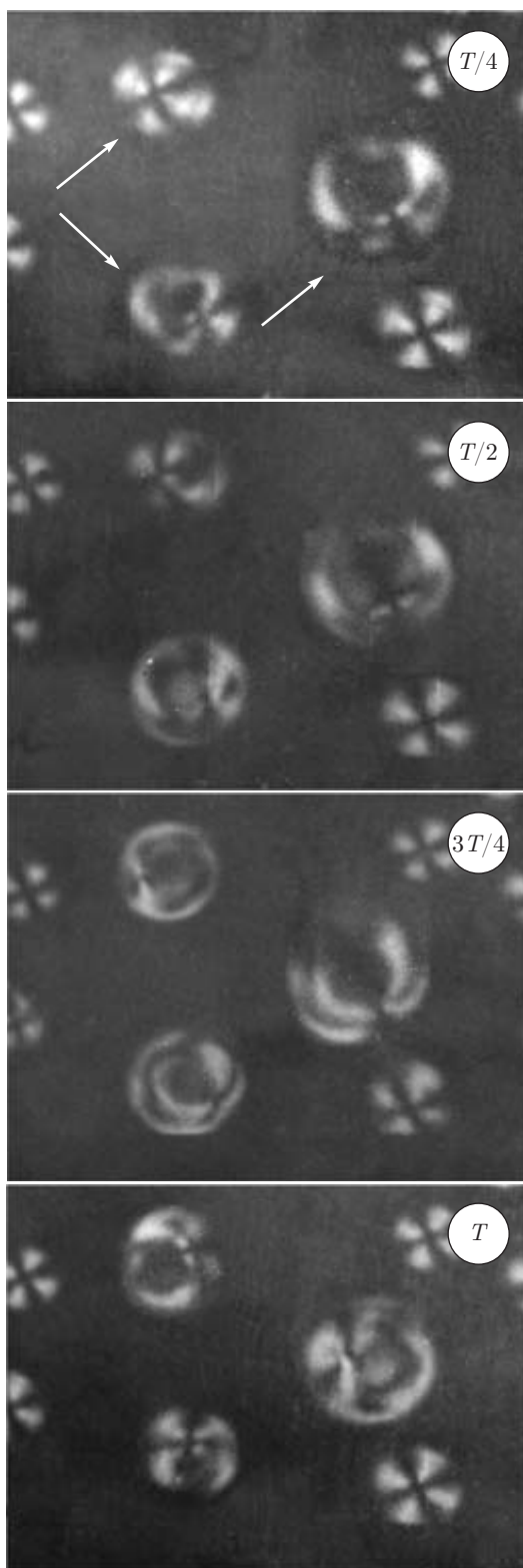


Рис. 7. Микрофотографии динамики переориентации директора в каплях НЖК под действием переменного электрического поля. Период взаимопревращений  $T \approx 2$  с

исследованиях использовалось оборудование ЦКП Спектр ИФМК УНЦ РАН.

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. де Жен, *Физика жидких кристаллов*, Мир, Москва (1977).
2. М. В. Курик, О. Д. Лаврентович, УФН **154**, 381 (1988).
3. O. D. Lavrentovich, *Liq. Cryst.* **24**, 117 (1998).
4. М. Клеман, О. Д. Лаврентович, *Основы физики частично упорядоченных сред*, Физматлит, Москва (2007).
5. M. Nikkhou, N. Škarabot, S. Čopar, M. Ravnik, S. Žumer, and I. Mušević, *Nature Phys.* **11**, 183 (2015).
6. J. Nehring and A. Saupe, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. II* **68**, 1 (1972).
7. C. Williams, P. Pieranski, and P. E. Cladis, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 90 (1972).
8. G. Zhu, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1332 (1982).
9. S. Zheng, Z. C. Liang, R. F. Shao, L. Lam, C. W. Cheng, and F. C. W. Fung, *Phys. Rev. A* **38**, 5941 (1988).
10. L. Lin, C.-Q. Shu, J.-L. Shen, P. M. Lam, and Y. Huang, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1335 (1982).
11. *Solitons in Liquid Crystals*, ed. by L. Lam and J. Prost, Springer, New York (1992).
12. В. Г. Каменский, ЖЭТФ **87**, 1262 (1984).
13. F. K. Abdullaev, A. A. Abdumalykov, and E. N. Tsoi, *Phys. Stat. Sol. (b)* **146**, 457 (1988).
14. *Nematicons: Spatial Optical Solitons in Nematic Liquid Crystals*, ed. by G. Assanto, Wiley, New York (2012).
15. J. L. Ericksen, *Trans. Soc. Rheol.* **11**, 5 (1967).
16. J. T. Jenkins and P. J. Barratt, *Q. Jl. Mech. Appl. Math.* **27**, 111 (1974).
17. A. Rapini and M. J. Papoular, *J. de Phys. Colloq.* **30**, C4-54 (1969).
18. Н. Х. Ибрагимов, *Группы преобразований в математической физике*, Наука, Москва (1983).
19. М. Абловиц, Х. Сигур, *Солитоны и метод обратной задачи*, Мир, Москва (1987).
20. С. Р. Сергеевко, Б. А. Таимова, Е. И. Талалаев, *Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти*, Наука, Москва (1979).
21. Р. З. Сафиева, *Физикохимия нефти*, Химия, Москва (1998).
22. O. O. Prishchepa, A. V. Shabanov, and V. Y. Zyryanov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **438**, 141 (2005).
23. J. K. Gupta, J. S. Zimmerman, J. J. de Pablo, F. Caruso, and W. L. Abbott, *Langmuir* **25**, 9016 (2009).
24. P. Oswald and P. Pieranski, *Nematic and Cholesteric Liquid Crystals: Concepts and Physical Properties Illustrated by Experiments*, CRC Press, Boca Raton (2005).
25. Ж. Коньяр, *Ориентация нематических жидких кристаллов и их смесей*, Изд-во Университетское, Минск (1986).
26. А. С. Сонин, А. Н. Чувывров, А. С. Собачкин, В. Л. Овчинников, ФТТ **18**, 3099 (1976).
27. А. Н. Чувывров, *Кристаллография* **25**, 326 (1980).
28. S. Candau, P. Le Roy, and F. Debeauvais, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **23**, 283 (1973).
29. О. Д. Лаврентович, Е. М. Терентьев, ЖЭТФ **91**, 2084 (1986).
30. Г. Е. Воловик, О. Д. Лаврентович, ЖЭТФ **85**, 1997 (1983).
31. S. Herminghaus, C. C. Maass, C. Krüger, S. Thutupalli, L. Goehring, and C. Bahr, *Soft Matter* **10**, 7008 (2014).