УДК 538.91

ЗАРОЖДЕНИЕ И КОАЛЕСЦЕНЦИЯ ИЗОТРОПНЫХ КАПЕЛЬ В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ. РОЛЬ ПОВЕРХНОСТИ

© 2022 г. П. В. Долганов^{*a*, *}, А. С. Зверев^{*a*}, Н. А. Спириденко^{*a*}, К. Д. Бакланова^{*a*, *b*}, В. К. Долганов^{*a*}

^аИнститут физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

^bНациональный исследовательский университет Высшая школа экономики, Москва, 101000 Россия

**e-mail: pauldol@issp.ac.ru* Поступила в редакцию 12.12.2021 г. После доработки 14.02.2022 г. Принята к публикации 14.02.2022 г.

Исследуется влияние поверхности на поведение нематической и изотропной фазы в плоских жидкокристаллических ячейках в двухфазной области при переходе нематик—изотропная жидкость. На первом этапе перехода происходит зарождение и рост трехмерных капель. В дальнейшем доминирует квазидвумерная коалесценция. Исследована зависимость числа капель от времени и трансформация распределения капель по размерам в двухфазной области. Изучается динамика коалесценции при определяющем влиянии поверхности ячеек. Из измерений формы капель на конечном этапе коалесценции оценена энергия межфазной границы нематик—изотропная жидкость.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, поверхностное натяжение, фазовые переходы, коалесценция, ориентационное упорядочение.

DOI: 10.31857/S1028096022080052

введение

Жидкие кристаллы по структуре и вязкоупругим характеристикам промежуточны между твердым телом и жидкостью [1, 2]. Оптические исследования жидких кристаллов занимают доминирующее положение среди многообразия методов исследования жидких кристаллов. Типичные текстуры и оптические свойства позволяют отождествлять и характеризовать различные жидкокристаллические фазы. Особое место в исследованиях жидких кристаллов занимают нематические жидкие кристаллы, широко используемые в фундаментальных исследованиях, в различных приложениях, в том числе в электрооптических системах отображения информации. Нематические жидкие кристаллы образованы вытянутыми молекулами, длинные оси которых преимущественно ориентированы в одном направлении. называемом нематическим директором или n-директором. Фазовый переход изотропная жидкость - нематик является слабым фазовым переходом первого рода, при котором параметр порядка скачкообразно изменяется от нулевого значения до величины 0.3-0.4.

Характеристики фазового перехода между жидким кристаллом и изотропной жидкостью, кинетика образования и роста доменов активно изучаются оптическими методами [2-8]. Исследования, как правило, проводятся с использованием плоских ячеек, состоящих из двух параллельных стеклянных пластин с поперечными размерами порядка сантиметра и зазором от нескольких до нескольких десятков микрометров. Отличительной чертой сложных органических материалов является наличие двухфазной области при переходе изотропная жидкость - нематик. Двухфазная область часто наблюдается даже у так называемых "чистых" однокомпонентных нематиков [3, 9]. Однако многие нематики, используемые в фундаментальных исследованиях и тем более в приложениях, являются смесью нескольких жидкокристаллических веществ, что позволяет существенно расширить температурную область существования жидкокристаллической фазы и получить необходимые оптические, вязкоупругие, электрооптические характеристики. В таких смесях двухфазная область может достигать нескольких градусов. До настоящего времени совместное влияние ограниченных размеров оптических кювет, поверхности кювет и наличия двухфазной области на образование зародышей новой фазы, кинетику фазовых переходов, коалесценции изучены недостаточно полно. Кинетика зарождения и роста частиц в жидкой среде играет существенную роль в образовании упорядоченных структур из коллоидных частиц [10–12]. Понимание особенностей этих процессов в образцах ограниченных размеров существенно как с фундаментальной точки зрения, так и для приложений. В настоящей работе исследовано влияние ограниченных размеров и поверхностей кювет на фазовый переход нематический жидкий кристалл–изотропная жидкость.

МЕТОДИКА

Исследования проведены с использованием нематического жидкого кристалла E7 (Synthon Chemicals, Германия), являющегося смесью нескольких индивидуальных жидкокристаллических веществ. Ширина двухфазной области между изотропной жидкостью и нематиком в исследованных образцах составляла около 2.2° C от $T_1 =$ = 56.6°С до T_2 = 58.8°С. Вещество в изотропной фазе с использованием капиллярных сил вводилось в зазор плоской жидкокристаллической ячейки. Толщина зазора ячейки h была от 5 мкм до 50 мкм. На внутренние поверхности стеклянных пластин ячейки нанесена полимерная пленка, натертая в одном направлении для получения планарной (параллельной плоскости кювет) ориентации **n**-директора [13]. Ориентация молекул поверхностью существенна при оптических исследованиях как нематических, так и других типов жидких кристаллов, в частности, смектических и холестерических [8, 9, 13-18]. Измерения в проходящем свете проводились с использованием оптического микроскопа Olympus BX51, оборудованного видеокамерой. Частота съемки варьировалась от 400 до 40 кадров в секунду. Для получения интерференционной картины измерения проводились при скрещенных поляризаторе *Р* и анализаторе A в белом и монохроматическом ($\lambda =$ = 545 нм) свете. Нематический **п**-директор был направлен под углом 45° к поляризаторам. Ячейка с жидкокристаллическим веществом помещалась в термостатирующее устройство Linkam LTS120. Измерения проводились с использованием нескольких режимов охлаждения и нагрева образца, в частности, при медленном нагреве с постоянной скоростью от 0.05°/мин до 0.3°/мин, при быстром нагреве (со скоростью 20°/мин) до фиксированных температур в двухфазной области и последующей выдержке при этих температурах. Характеристики большого числа капель (несколько сотен) получались путем анализа изображений с использованием программы ImageJ [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана эволюция изотропных капель в нематике при непрерывном нагреве вещества в двухфазной области. Зарождение капель начинается вблизи $T_1 = 56.6^{\circ}$ С. В скрещенных поляризаторах изотропные участки выглядят темными. При нагревании происходит изменение количества капель и их размера. На начальном этапе (рис. 1а, 1б) доминирует процесс зарождения капель и их роста, связанный с переходом нематик-изотропная жидкость. Прямоугольниками на рис. 16 отмечены капли, зародившиеся в образце при нагреве от момента, соответствующего рис. 1а. При дальнейшем нагреве зарождение новых капель замедляется. Переход происходит за счет роста существующих капель и их слияния (рис. 1в, 1г). На рис. 1в отмечены группы из двух капель (в центре сверху на рис. 1в) и трех капель (справа внизу на рис. 1в), которые сливаются, образуя одну каплю (рис. 1г). В результате коалесценции число капель уменьшается. На заключительном этапе (рис. 1д, 1е) большие участки изотропной фазы соединяются, образуя связные области. Остаются прослойки и островки нематической фазы, которые при дальнейшем нагреве исчезают. Далее мы подробно рассмотрим эволюцию капель изотропной фазы на различных этапах перехода (рост после зарождения и коалесценция).

Изображение капель в поляризованном монохроматическом свете (рис. 2) позволяет качественно описать форму капель. Темные и светлые окружности связаны с интерференцией света, проходящего через слой нематической фазы. Переход от светлой к темной полосе соответствует изменению толщины слоя нематика $\Delta h_N = \lambda/2\Delta n$ [20]. В каплях, поперечный размер которых больше толщины ячейки (рис. 26), центральная область темная, что соответствует изотропной фазе на всей толщине образца. Интерференционные полосы в каплях больших размеров сгущаются к границе с нематиком. Это значит, что граница капли с нематиком выпуклая и нематик смачивает поверхность ячейки.

Зависимость диаметра капли 2R от времени при постоянном медленном нагреве приведена на рис. 3. Резкий рост размера после зарождения сменяется более медленным ростом на следующем этапе. Обнаружено, что зависимость 2R(t) на различных этапах может быть описана степенными функциями. На начальном этапе, когда диаметр капли меньше толщины ячейки, 2R(t) опи-



Рис. 1. Переход жидкокристаллической фазы в изотропную при нагреве с постоянной скоростью. Зарождение и рост капель изотропной жидкости в нематическом окружении (а, б). Прямоугольниками на (б) отмечены новые зародившиеся капли. Рост и коалесценция капель изотропной фазы (в, г). Группы капель, отмеченные прямоугольниками на (в), соединяются. Рост и объединение больших участков изотропной фазы (д, е). Скорость нагрева 0.3°/мин. Толщина образца 6 мкм.

сывается корневой зависимостью $\sim (t - t_0)^{1/2}$, где t_0 — время зарождения капли (кривая на рис. 3а). На вставках на рис. За схематически изображена капля в ячейке, когда диаметр капли меньше толщины ячейки (начальный этап роста) и когда поперечный размер капли больше толщины ячейки (следующий этап). На рис. Зб приведены зависимости диаметра от времени на начальном этапе в двойном логарифмическом масштабе для двух капель. Скорость нагрева для капли (2) была выше, чем для капли (1). Наклон прямой линии на рис. Зб соответствует степенной зависимости с показателем 1/2. Можно видеть, что динамика роста на начальном этапе хорошо описывается этой зависимостью. Когда размер капли достигает величины, примерно равной толщине ячейки (горизонтальная пунктирная линия на рис. 3) зависимость диаметра от времени становится приблизительно линейной. Степенная зависимость диаметра от времени с показателем степени 1/2 согласуется с теорией [21]. Изменение вида зависимости 2R(t) на более позднем этапе связано с поверхностью, с изменением геометрии капли



Рис. 2. Фотографии капель изотропной жидкости в нематическом окружении. Диаметр капли меньше толщины ячейки (а); диаметр капли больше толщины ячейки (б). Фотографии сделаны в скрещенных поляризаторах в монохроматическом свете ($\lambda = 545$ нм). Центральная темная область в центре капли на фото (б) соответствует изотропной фазе на всей толщине ячейки. Толщина образца 20 мкм.

(см. вставки на рис. 3а). Капля малых размеров шарообразная и ее рост происходит как у трехмерного зародыша. После того как размер капли достигает толщины ячейки, рост происходит только в плоскости образца.

Проведены исследования динамики зарождения и эволюции капель при нагреве образца до постоянной температуры внутри двухфазной области. На рис. 4 приведена зависимость числа капель от времени при быстром нагреве до $T - T_1 =$ $= 0.7^{\circ}$ С (1) и $T - T_1 = 1.5^{\circ}$ С (2). На начальном этапе происходит резкий рост числа капель. Максимальное число капель при сильном перегреве относительно T_1 существенно больше, чем при меньшем перегреве (рис. 4). В дальнейшем число капель уменьшается за счет их коалесценции. Скорость уменьшения числа капель при $T - T_1 =$ $= 1.5^{\circ}$ С, как и скорость роста, существенно больше, чем при $T - T_1 = 0.7^{\circ}$ С. На конечном этапе число и размер капель также отличаются. При $T - T_1 =$ = 1.5°C подавляющее большинство изотропных капель сливаются друг с другом за время <20 с. Образец разбивается на несколько больших участков нематической и изотропной фазы. При $T - T_1 = 0.7^{\circ}$ С в образце остается большое число отдельных капель изотропной фазы.

На рис. 5 представлено распределение капель по размерам в различные моменты времени. В момент, соответствующий максимуму числа частиц (рис. 5а) функция распределения узкая с максимумом в области малых радиусов. В дальнейшем коалесценция капель приводит к уменьшению их числа и к увеличению среднего размера (рис. 56, 5в). Трансформация распределения капель по размерам качественно согласуется с результатами измерений при распаде смеси жидкий



40

30

20

10

0

20

10

5

2R, MKM

2R, MKM



кристалл—изотропная жидкость на две фракции [22] и при переходе изотропная жидкость—нематик в полимерном жидком кристалле [7]. Трансформация числа частиц и распределения по размерам (рис. 5) отражает общие закономерности поведения сложных систем в двухфазной области.

В отличие от коалесценции в свободно подвешенных пленках [23–26], в тонких ячейках на динамику коалесценции существенное влияние могут оказывать поверхности ячеек. Нами исследована релаксация эллипсовидных в плоскости ячейки капель к круглой форме на финальном этапе коалесценции. Исследования проведены при медленном нагреве (≤0.1°/мин) при небольшом числе частиц в образце, чтобы исключить влияние соседних частиц на динамику коалес-



Рис. 4. Зависимость от времени числа частиц изотропной фазы после быстрого нагрева образца до температуры *T*, лежащей внутри двухфазной области. Полые символы (*I*): $T = 57.3^{\circ}$ C ($T - T_1 = 0.7^{\circ}$ C), заполненные символы (*2*): $T = 58.1^{\circ}$ C ($T - T_1 = 1.5^{\circ}$ C). Толщина образца 6 мкм.

ценции. Отличие формы капли от круглой может быть описано фактором асимметрии (dissymmetry factor) $D_f = (L - W)/W$, где L и W – длина и ширина эллипсовидной капли. В численных расчетах [27] показано, что на конечном этапе релаксации D_f должно уменьшаться экспоненциально:

$$D_f = D_0 \exp(-t/\tau), \qquad (1)$$

характерное время релаксации $\tau = R_f^3 \eta / \alpha \gamma h^2$ [27]. В этом выражении R_f – конечный радиус капли, η – эффективная динамическая вязкость, η = = $\eta_1 + \eta_2$, где η_1 и $\eta_2 -$ вязкости среды внутри и снаружи капли (нематика и изотропной жидкости), у – энергия границы раздела нематик – изотропная жидкость, α – численный коэффициент, слабо зависящий от отношения R_f/h . Для $R_f/h \approx 4$ величина α ≈ 0.38 [9]. Нами были проведены измерения формы капель в процессе релаксации в широком интервале размеров капель. На рис. 6 приведены экспериментальные зависимости $D_{f}(t)$ для двух капель различного размера. Кривые – подгонка экспериментальных данных выражением (1). На вставке рис. 6 приведены данные для $D_{t}(t)$ в логарифмическом масштабе. Можно видеть, что $D_t(t)$ хорошо описывается экспоненциальной зависимостью в диапазоне $1 > D_t(t) > 0.1$. Экспоненциальный характер релаксации согласуется с наблюдаемым в других системах [28, 29]. Время релаксации т существенно увеличивается с увеличением размера капель. Измерения релаксации, проведенные в ячейках различных толщин, дают качественно согласующиеся результаты для капель, размер которых существенно (в несколько раз) больше толщины ячейки. Возрастание



Рис. 5. Распределение числа частиц изотропной фазы по размерам в различные моменты времени после нагрева образца до температуры, лежащей внутри двухфазной области $T - T_1 = 1.5^{\circ}$ С. а – 2 с после начала зарождения капель, б – 7 с, в – 9 с. Толщина образца 6 мкм.

времени релаксации с уменьшением толщины ячейки связано с влиянием поверхностей ячейки. Определенные из зависимости $D_t(t)$ времена τ позволяют оценить величину отношения параметров $\eta/\gamma \sim 2.2 \times 10^3$ с/м. Принимая значение эффективной вязкости при высокой температуре равным $\eta \sim 4.5 \times 10^{-2}$ Па · с [30], получим для энергии границы раздела нематик – изотропная жидкость $\gamma \sim 2 \times 10^{-5}$ Н/м. Это на три порядка меньше типичных значений поверхностной энергии γ₀ жидкостей на границе с воздухом (для воды при $T = 20^{\circ}$ С $\gamma_0 = 7.2 \times 10^{-2}$ H/м, для бензола $\gamma_0 = 2.9 \times 10^{-2}$ Н/м [31]). Малое значение поверхностной энергии у согласуется с экспериментальными результатами для однокомпонентных жидких кристаллов [9, 32].



Рис. 6. Степень асимметрии D_f в зависимости от времени для двух капель изотропной фазы в нематике. Кривые — подгонка экспериментальных данных в диапазоне $D_f < 1$ формулой (1). На вставке представлена зависимость $D_f(t)$ в логарифмическом масштабе. Конечный радиус капель 20.2 (1) и 33.7 мкм (2). Характерные времена релаксации, определенные из подгонки, 1.51 (1) и 5.14 с (2). Толщина образца 6 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы особенности фазового перехода нематик—изотропная жидкость в плоских ячейках, поведение образцов в двухфазной области. Изучены явления, происходящие на различных этапах фазового перехода, динамика роста и коалесценции капель изотропной жидкости. Показано, что поверхность существенно влияет на динамику процессов. Проведена оценка энергии границы раздела нематик—изотропная жидкость.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-12-00108).

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *де Жен П.-Ж.* Физика жидких кристаллов, пер. с англ., М.: Мир, 1977. 400 с.
- Блинов Л.М. Жидкие кристаллы. Структура и свойства. М.: Либроком, 2013. 480 с.
- Diekmann K., Schumacher M., Stegemeyer H. // Liq. Cryst. 1993. V. 25. P. 349. https://doi.org/10.1080/026782998206146
- Demikhov E., Stegemeyer H., Blümel Th. // Phys. Rev. E. 1994. V. 49. P. R4787. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.49.R4787
- Dierking I. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 10642. https://doi.org/10.1021/jp002337t

- Chan H.K., Dierking I. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 13382. https://doi.org/10.1021/jp074613a
- Kostromin S., Bronnikov S., Perju E., Cozan V. // J. Macromol. Sci. Part B: Physics. 2012. V. 51. P. 2105. https://doi.org/10.1080/00222348.2012.661679
- 8. *Loudet J.-C.* // Liq. Cryst. Today. 2005. V. 14. P. 1–14. https://doi.org/10.1080/14625180500137803
- 9. Oswald P, Poy G. // Phys. Rev. E. 2015. V. 92. P. 062512. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.92.062512
- 10. *Pieranski P.* // Contemporary Phys. 1983. V. 24. P. 25. https://doi.org/10.1080/00107518308227471
- 11. Masalov V.M., Aldushin K.A., Dolganov P.V., Emel'chenko G.A. // Phys. Low-Dim. Struct. 2001. V. 5/6. P. 45.
- Smalyukh I.I., Chernyshuk S., Lev B.I., Nych A.B., Ognysta U., Nazarenko V.G., Lavrentovich O.D. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 117807. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.117801
- 13. *де Жё В.* Физические свойства жидкокристаллических веществ, пер. с англ., М.: Мир, 1982. 152 с.
- Clark N.A., Lagerwall S.T. // Appl. Phys. Lett. 1980.
 V. 36. P. 899. https://doi.org/10.1063/1.91359
- Demikhov E., Stegemeyer H., Tsukruk V. // Phys. Rev. A. 1992. V. 46. P. 4879. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.46.4879
- 16. Dolganov P.V., Ksyonz G.S., Dmitrienko V.E., Dolganov V.K. // Phys. Rev. E. 2013. V. 87. P. 032506. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.87.032506
- 17. Dolganov P.V., Phys. Rev. E. 2015. V. 91. P. 042509. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.91.042509
- Долганов П.В., Бакланова К.Д., Долганов В.К. // Поверхность. 2021. № 8. С. 57. https://doi.org/10.31857/S1028096021080033
- Schindelin J., Arganda-Carreras I., Frise E. et al. // Nature Methods. 2012. V. 9. P. 676. https://doi.org/10.1038/nmeth.2019

- Клеман М., Лаврентович О.Д. Основы физики частично упорядоченных сред, пер. с англ., М.: Физматлит, 2007. 680 с.
- 21. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М.: Физматлит, 2002. 470 с.
- 22. Patel M., Radhakrishnan A.N.P., Bescher L., Hunter-Sellars E., Schmidt-Hansberg B., Amstad E., Ibsen S., Guldin S. // Soft Matter. 2021. V. 17. P. 947. https://doi.org/10.1039/D0SM01742F
- 23. Shuravin N.S., Dolganov P.V., Dolganov V.K. // Phys. Rev. E. 2019. V. 99. P. 062702. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.99.062702
- 24. Dolganov P.V., Shuravin N.S., Dolganov V.K. // Phys. Rev. E. 2020. V. 101. P. 052701. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.101.052701
- 25. Klopp C., Trittel T., Stannarius R. // Soft Matter. 2020. V. 16. P. 4607. https://doi.org/10.1039/D0SM00457J
- 26. *Klopp C., Eremin A.* // Langmuir. 2020. V. 36. P. 10615. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02139
- Brun P.-T., Nagel M., Gallaire F. // Phys. Rev. E. 2013.
 V. 88. P. 043009. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.88.043009
- Delabre U., Richard C., Meunier J., Cazabat A.-M. // EPL. 2008. V. 83. P. 66004. https://doi.org/10.1209/0295-5075/83/66004
- 29. Yu M., Lira R.B., Riske K.A., Dimova R., Lin H. // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 115. P. 128303. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.128303
- Wang H., Wu T.X., Gauza S., Wu J.R., Wu S.-T. // Liq. Cryst. 2006. V. 33. P. 91. https://doi.org/10.1080/02678290500446111
- Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 8. Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой, Л.: Химия, 1983 г. С. 20.
- Smith G.W., Vaz N.A., Vansteenkiste T.H. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1989. V. 174. P. 49. https://doi.org/10.1080/00268948908042694

Nucleation and Coalescence of Isotropic Droplets in the Liquid-Crystaliine Matrix. The Role of Surfaces

P. V. Dolganov^{1, *}, A. S. Zverev¹, N. A. Spiridenko¹, K. D. Baklanova^{1, 2}, V. K. Dolganov¹

¹Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Россия ²National Research University Higher School of Economics, Moscow, 101000 Россия *e-mail: pauldol@issp.ac.ru

We investigate the influence of surface on the behavior of nematic and isotropic phases in flat liquid-crystalline cells in the two-phase region at the nematic—isotropic liquid transition. At the first stage of the transition nucleation and growth of three-dimensional droplets occur. Then quasi-two-dimensional coalescence dominates. We investigate the dependence of the number of droplets on time and the transformation of size distribution of the droplets in the two-phase region. Dynamics of coalescence is studied when the influence of the surface of the cells dominates. From measurements of droplet shapes at the late stage of coalescence we estimate the nematic—isotropic liquid interface energy.

Keywords: liquid crystals, surface tension, phase transitions, coalescence, orientation ordering.