

УДК 532.783

А. М. Паршин<sup>1,2</sup>, В. Я. Зырянов<sup>1</sup>, В. Ф. Шабанов<sup>1</sup>

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕОРИИ КАТАСТРОФ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КРУПНОМАСШТАБНЫХ ФЛУКТУАЦИЙ В НЕМАТИЧЕСКИХ КАПЛЯХ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ В ПРИСУТСТВИИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

<sup>1</sup>Институт физики им. Л. В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН,  
Академгородок, 50, 660036 Красноярск, Россия.

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, 660041 Красноярск, Россия.  
E-mail: parshin@iph.krasn.ru

*В рамках теории катастроф изучены крупномасштабные флуктуации в каплях нематического жидкого кристалла 5CB, изготовленных по растворной технологии в присутствии магнитного поля. Из анализа потенциальных кривых установлено, что флуктуации обусловлены вариацией директора нематика между потенциальными минимумами, связанными с энергией сцепления жидкий кристалл–полимер и магнитным полем. Определена связь управляющих параметров катастрофы сборки с параметрами сцепления. Рассмотрено влияние магнитного поля на управляющие параметры, ведущее к структурному переходу в капле жидкого кристалла, который соответствует трансформации директора из биполярной структуры с расширенными полюсами в радиальную конфигурацию. На основании проведенного анализа оценены значения энергий сцепления жидкого кристалла с полимерной поверхностью.*

**Ключевые слова:** капсулированный полимером жидкий кристалл, энергия сцепления, катастрофа сборки, управляющие параметры, структурный переход.

DOI: 10.18083/LCApl.2017.1.83

A. M. Parshin<sup>1,2</sup>, V. Ya. Zyryanov<sup>1</sup>, V. F. Shabanov<sup>1</sup>

## USE OF CATASTROPHE THEORY TO THE STUDY OF LARGE-SCALE FLUCTUATIONS IN NEMATIC DROPLETS PREPARED UNDER MAGNETIC FIELD

<sup>1</sup>Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS,  
50 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia.

<sup>2</sup>Siberian Federal University, 79 Svobodny Ave., Krasnoyarsk, 660041, Russia.  
E-mail: parshin@iph.krasn.ru

*In the framework of catastrophe theory the large-scale fluctuations in droplets of nematic 5CB prepared by solution technology under magnetic field have been studied. From the analysis of the potential curves it was found that the fluctuations caused by the variation of the nematic director between potential minima connected with the anchoring energy of a liquid crystal-polymer and magnetic field. A relation between the control parameters of cusp catastrophe with the anchoring parameters has been determined. The influence of magnetic field on the control parameters leading to a structural transition in the droplet of the liquid crystal that corresponds to the director transformation of the bipolar structure with extended pole to a radial configuration has been analyzed. On the basis of the performed analysis the values of the anchoring energies of the liquid crystal with the polymer surface were estimated.*

**Key words:** nematic, polymer, anchoring energy, cusp catastrophe, control parameters, structural transition.

## Введение

Неоднородно структурированные нематические жидкие кристаллы (ЖК) находят широкое применение в качестве модельных объектов в физике конденсированного состояния и для практического использования [1]. Распределение поля директора в структурах ЖК обусловлено как объемными, так и поверхностными параметрами, а также их соотношением. При этом для математического описания структур используются топологические методы. Так, для оценки проявления и устойчивости конфигураций директора вокруг сингулярностей в слоях нематиков, ограниченных плоской поверхностью, можно сопоставить топологическое число  $n$ , отвечающее числу оборотов директора  $\mathbf{n}$  вокруг дисклинаций и константы упругости  $K_{ii}$ , характеризующие объемные свойства ЖК [2, 3]. Однако, как показано в [4], в случае специфических условий, заданных на ограничивающих ЖК поверхностях, соотношение между объемными и поверхностными параметрами может привести к новым структурным формированиям, трудно поддающимся описанию с помощью топологических методов. Превосходными объектами, в которых может тонко выстраиваться сочетание между поверхностными и объемными параметрами, являются капли ЖК в полимерных матрицах. Изменение граничных условий в таких каплях может привести к структурным трансформациям. Так, добавление сурфактанта в нематик позволило в [5] установить баланс сил, ответственных за нормальную ориентацию ЖК, и сил, дающих тангенциальную ориентацию. Изменение температуры вследствие разной температурной зависимости сил приводило к трансформации биполярной конфигурации капли в радиальную структуру. К подобной трансформации, но с серией промежуточных структур вело постепенное увеличение концентрации сурфактанта в нематике в [6]. Прикладывание электрического или магнитного поля к каплям нематиков может существенно расширить разнообразие структурных превращений. Так, использование электрического поля наряду с варьированием радиуса капли и температуры в [7] способствовало трансформации от радиальной к аксиальной структуре. Прикладывание электрического поля к

нематическим каплям с радиальной структурой с критическим радиусом приводило в [8] к периодическим взаимопревращениям радиальной и осесимметричной структур. Недавно мы наблюдали [9–11] переходы в каплях нематиков из биполярной в радиальную структуру в случае использования магнитного поля. При этом магнитное поле прикладывалось к капле в процессе формирования и выключалось после отверждения полимерной матрицы. Переход сопровождался спонтанными циклическими структурными превращениями между биполярной структурой с расширенными полюсами и однородной ориентацией ЖК в капле, заданной магнитным полем. Однако топологическое рассмотрение не позволило оценить многие объемные и поверхностные факторы, влияющие на переход. В данной статье мы исследуем структурные превращения в каплях нематика, сформированных в присутствии магнитного поля, с использованием теории катастроф.

## Теоретическая часть

Биполярная структура ЖК капли представлена на рис. 1. Капля имеет два полюса, в которых сходятся линии директора нематика  $\mathbf{n}$ . Через полюсы и центр капли проходит директор капли  $\mathbf{N}$ . Оси  $u$  и  $v$  локальной системы координат, установленной в произвольной точке  $O$  на поверхности капли, проведены так, чтобы ось  $u$  проходила через центр капли, а ось  $v$  была перпендикулярна к ней и лежала в плоскости, содержащей точку  $O$  и полюсы капли. Директор  $\mathbf{n}$  в произвольной точке в объеме капли имеет угол  $\theta$  относительно оси  $v'$ , параллельной  $v$ . Сцепление ЖК с поверхностью задает направленную под углом  $\theta_{s0}$  к оси  $v$  ось легкого ориентирования  $w$ , относительно которой поверхностный директор  $\mathbf{n}_s$  составляет угол  $\theta_s$ . Если формирование капли осуществляется в присутствии приложенного под углом  $\delta'$  к оси  $u$  магнитного поля  $H$ , на ее поверхности молекулы ЖК создают отпечаток. Вследствие этого после выключения поля, возникает направленная под углом  $\theta'_{s0}$  к  $H$  ось легкого ориентирования  $h$ , относительно которой поверхностный директор  $\mathbf{n}_s$  отклоняется на угол  $\theta'_s$ . Директор капли  $\mathbf{N}$  в общем случае составляет угол  $\delta$  с направлением  $H$ .

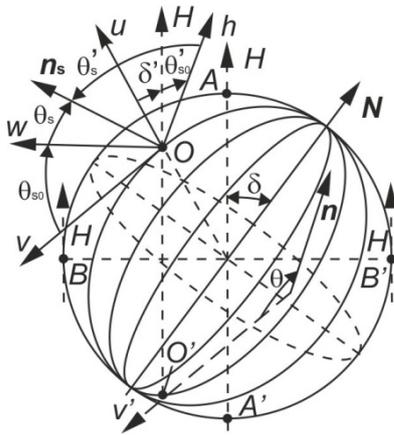


Рис. 1. Схематичное представление биполярной капли:  $\mathbf{n}$  – директор ЖК; сплошные линии – линии поверхностного директора ЖК  $\mathbf{n}_s$ ;  $u, v$  – оси локальной системы координат, установленной в произвольной точке  $O$  на поверхности капли;  $O', A, A', B, B'$  – характерные точки приложения осей  $u, v$ ;  $N$  – директор капли;  $w, h$  – оси легкого ориентирования на поверхности капли, возникающие под влиянием сил сцепления или магнитного поля  $H$ ;  $\theta_s, \theta'_s$  – углы между осями  $w$  и  $h$  и директором  $\mathbf{n}_s$ ;  $\theta_{s0}, \theta'_{s0}$  – углы ориентации  $w$  и  $h$  относительно оси  $v$  и поля  $H$ ;  $\delta', \delta$  – углы прикладывания  $H$  относительно оси  $u$  и расположения  $N$  относительно  $H$

Fig. 1. Schematic of a bipolar droplet:  $\mathbf{n}$  is the LC director, solid lines show the lines of the surface LC director  $\mathbf{n}_s$ ;  $u$  and  $v$  are the axes of local system of coordinates set at arbitrary point  $O$  on the droplet surface;  $O', A, A', B,$  and  $B'$  are the characteristic points of application of the  $u$  and  $v$  axes;  $N$  is the droplet director;  $w$  and  $h$  are the easy orientation axes on the droplet surface that occur under the action of anchoring forces or magnetic field  $H$ ;  $\theta_s$  and  $\theta'_s$  are the angles between the  $w$  and  $h$  axes and director  $\mathbf{n}_s$ ;  $\theta_{s0}$  and  $\theta'_{s0}$  are the angles of orientation of the  $w$  and  $h$  axes relative to the  $v$  axis and field  $H$ ; and  $\delta'$  and  $\delta$  are the angles of application of magnetic field  $H$  relative to the  $u$  axis and positioning of  $N$  relative to  $H$

Свободную энергию ЖК на единицу площади полости капли запишем в виде

$$\frac{1}{2} F(\theta) = \int_0^R f_v(\theta, \theta') + F_s, \quad (1)$$

где  $R$  – радиус капли;  $f_v$  – объемная плотность свободной энергии;  $F_s$  – поверхностная энергия. Обобщая предложенные формы феноменологического представления  $F_s$  [12, 13], можно получить

$$F_s = -W_1 \cos(\theta_s - \theta_{s0}) + \frac{1}{2^n} \sum_{n=1}^{\infty} W_{2n} \cos^{2n}(\theta_s - \theta_{s0}) + F_{si}, \quad (2)$$

где  $W_1, W_{2n}$  – энергии сцепления ЖК с поверхностью.

Первый член в приведенном выражении  $F_{s1} = -W_1 \cos(\theta_s - \theta_{s0})$  обусловлен нарушением полярной симметрии ЖК вблизи ограничивающей поверхности, в результате чего молекулярные диполи формируют полярный параметр порядка, дающий вклад в поверхностную энергию. Второй член представляет собой бесконечную сумму ряда, однако экспериментально в настоящее время обнаружены только первые вклады в  $F_s$  при  $n \leq 2$ . При  $n = 1$  данный вклад будет  $F_{s2} = 1/2 W_2 \cos^2(\theta_s - \theta_{s0})$ . Энергия сцепления  $W_2$  в  $F_{s2}$  может быть представлена в виде  $W_2 = (W_0 - W_E)$  [14, 15]. Первый член в скобках  $W_0$  характеризуется поверхностным натяжением, стерическими и дисперсионными взаимодействиями, а второй член  $W_E$  обусловлен вкладами электрического поля  $E$ , возникающего вследствие флексоэлектрической поляризации, вызванной поверхностными зарядами. При  $n = 2$  появляется вклад  $F_{s4} = 1/4 W_4 \cos^4(\theta_s - \theta_{s0})$ , который связан с квадрупольной электрической поляризацией, обусловленной градиентом параметра порядка. Последний вклад  $F_{si}$  – изотропная компонента поверхностной энергии [1].

Из выражений (1) и (2) можно получить граничные условия

$$K \frac{\partial \theta}{\partial u} = \left[ W_1 - \frac{1}{2^n} \sum_{n=1}^{\infty} W_{2n} \cos^{2n-1}(\theta_s - \theta_{s0}) \right] \sin(\theta_s - \theta_{s0}), \quad (3)$$

где  $K$  – модуль упругости в одноконстантном приближении.

Решение полученного уравнения представляет собой трудную задачу вследствие сложного распределения директора ЖК в капле  $\partial \theta / \partial u$  при многих неизвестных параметрах  $W_1, W_{2n}$ . При этом углы  $\theta$  и  $\theta_s$  зависят от точки приложения осей  $u$  и  $v$  на поверхности капли. Поэтому в данных условиях лучшим вариантом может быть исследование на экстремумы выражения для поверхностной энергии (2) с использованием теории катастроф [16, 17]. Разделив (2) на  $W_4$ , получим потенциальную функцию

$$V(q) = \frac{1}{4} q^4 + \frac{1}{2} a q^2 + b q + c, \quad (4)$$

где  $V(q) = F_s/W_4$  – потенциал;  $a = W_2/W_4$ ,  $b = W_1/W_4$ ,  $c = F_{si}/W_4$  – параметры;  $q = \cos(\theta_s - \theta_{s0})$  – переменная. В используемом преобразовании мы так же, как и в выражении (2) ограничили число членов до  $n = 2$ , сопоставляя их с физическими факторами на границе ЖК. С другой стороны, ограничение уравнения (4) членами порядка  $O(4)$  в теории катастроф является математически строго обоснованным с привлечением леммы Морса и теоремы Тома. Последними членами  $F_{si}$  и  $V_0$  в уравнениях (2) и (4) также можно пренебречь, что обусловлено следующими мотивациями. Во-первых, изотропная компонента  $F_{si}$  в структурных переходах не играет никакой роли, так как она не связана с углами отклонения директора ЖК от оси легкого ориентирования. Во-вторых, обнуление  $V_0$  вследствие пренебрежения  $F_{si}$  также является корректным, поскольку в теории катастроф рассматриваются только критические точки  $V(q)$ , а для учета смещения  $V(q)$  на постоянную величину  $V_0$  достаточно перенести начало отсчета характеристического выражения. При  $V_0 = 0$  выражение (4) становится характеристическим уравнением для катастрофы сборки. Теперь для любой пары управляющих параметров ( $a$ ,  $b$ ) критические значения выражения (4) определяются при его дифференцировании по  $q$ :

$$q^3 + aq + b = 0. \quad (5)$$

Данное уравнение, в отличие от (3), позволяет проводить исследование структурных переходов в капле ЖК, используя стандартный анализ критических точек функции  $V(q)$ , представленной в выражении (4).

Для нахождения корней кубического уравнения (5) удобно воспользоваться выражением для дискриминанта

$$D = 4a^3 + 27b^2. \quad (6)$$

Если в процессе формирования капли использовалось магнитное поле  $H$ , то потенциальная функция запишется в виде

$$V(q') = \frac{1}{4}dq'^4 + c, \quad (7)$$

где параметр  $d = 1/4 W_h/W_4$ ,  $W_h$  – энергия сцепления ЖК с обусловленным магнитным полем  $H$  молекулярным отпечатком на поверхности капли; переменная  $q' = \cos(\theta'_s - \theta'_{s0})$ . Четвертая степень  $q'$  в данном выражении определена квадратичной зависимостью энергии сцепления молекулярного отпечатка  $W_h$  от поверхностного

параметра порядка  $S_s$  [18]. Однако для капли необходимо принять во внимание поверхностный параметр порядка  $S_{ds}$ , обусловленный параметром порядка капли  $S_d$ , введенным в [19]. При таком рассмотрении  $S_{ds}$  представляет собой долю молекул ЖК, ориентированных вдоль  $h$ . При  $H = 0$  все молекулы упорядочиваются вдоль  $w$  и в отсутствие полярных сил укладываются тангенциально, формируя биполярную структуру, для которой  $S_{ds} \approx S_d \approx 0,7$ . Если значение  $H$  настолько велико, что все молекулы ориентированы вдоль  $h$ ,  $S_{ds} = 1$ .

### Экспериментальная часть

Пленка капсулированного полимером жидкого кристалла (КПЖК) изготавливалась по растворной технологии, описанной в [9–11]. Кратко: нематик 4-*n*-пентил-4'-цианобифенил (5ЦБ) с последовательностью фазовых переходов  $K-22^\circ\text{C}-H-35^\circ\text{C}-I$  и полимер поливинилбутираль в весовом соотношении 2:3 растворялись в этиловом спирте. Полученный раствор методом полива наносился на стеклянную подложку, которая помещалась между полюсами электромагнита так, чтобы силовые линии магнитного поля  $H$  действовали в плоскости подложки. Электромагнит включался на несколько часов, по истечении которых формировалась КПЖК пленка с полностью испаренным растворителем. Электромагнит выключался, и ансамбль капель ЖК в пленке наблюдался с помощью поляризационного микроскопа, снабженного цифровой камерой. Затем образец располагался в скрещенных поляризаторах и освещался белым светом, интенсивность которого регистрировалась с помощью ПЗС-матрицы. Определялось оптическое пропускание каждого пикселя сечения капли с использованием компьютерной программы. Формирование и исследование КПЖК пленки производилось при температуре  $24^\circ\text{C}$ , т. е. ЖК находился в нематической фазе вдали от температуры  $H-I$  перехода.

### Результаты

Сформированные в присутствии магнитного поля  $H < 4$  кЭ КПЖК пленки содержали ансамбль капель нематика, имеющих биполярную структуру (рис. 1). Оси капель, проходящие через полюсы капли, случайно располагались относительно  $H$ . С увеличением  $H > 4$  кЭ капли проявляли тенденцию ориентироваться по полю, вследствие чего угол

расположения осей каплей относительно  $H$  в ансамбле не превышал  $\pi/4$ . При этом наблюдалось расширение или полное исчезновение их полюсов, в результате чего вся площадь капли становилась темной. В диапазоне  $4 \text{ кЭ} < H < 6 \text{ кЭ}$  возникали

спонтанные циклические структурные превращения, которые при  $H = 4,5 \text{ кЭ}$  для капли диаметром  $17,5 \text{ мкм}$  представлены на рис. 2 (вверху) в виде серии снятых через  $0,15 \text{ с}$  кадров.

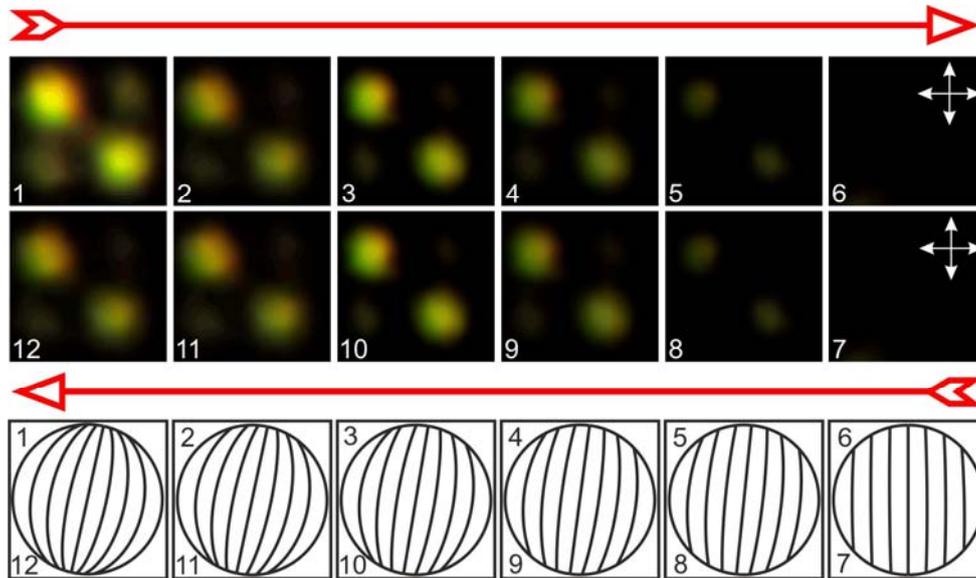


Рис. 2. Микрофотографии (вверху) и структуры (внизу) капли 5ЦБ диаметром  $17,5 \text{ мкм}$ , сформированной в полимерной матрице ПВБ в присутствии магнитного поля  $H = 4,5 \text{ кЭ}$  (прикладывалось снизу вверх), выполненные через  $0,15 \text{ с}$ . Направления развития спонтанных циклических структурных превращений показаны стрелками.

Направления поляризаторов показаны пересекающимися стрелками

Fig. 2. Microphotograph (on the top) and structure (in the bottom) of a 5CB droplet  $17.5 \text{ }\mu\text{m}$  in diameter formed in the PVB matrix in a magnetic field of  $H = 4.5 \text{ kOe}$  applied upward. The interval between shots is  $0.15 \text{ s}$ . Arrows show the direction of spontaneous cyclic structural transformations. Crossed arrows show the polarizer directions

Они проявлялись как постепенное затухание по направлению последовательности кадров  $1 \rightarrow 6$  и обратное просветление по направлению  $7 \rightarrow 12$  диагональных пар четырех светлых или темных областей, расположенных симметрично относительно оси капли. В присутствии магнитного поля  $H > 6 \text{ кЭ}$  полюсы полностью исчезали, и биполярная структура трансформировалась в устойчивую радиальную структуру [9].

На рис. 3 представлены временные зависимости оптических пропусканий  $T_i = I_i/I_0$ , где  $I_i$  – интенсивности пикселей, расположенных по окружностям диаметров  $d_i$  сечения капли ( $i = 1, 2, \dots, 5$ ),  $I_0$  – интенсивности пикселей за пределами капли. Максимальный диаметр  $d_1$  равен диаметру капли  $d = 17,5 \text{ мкм}$ . Представлено также среднее пропускание  $\Sigma T_i = \Sigma I_i/I_0$ .

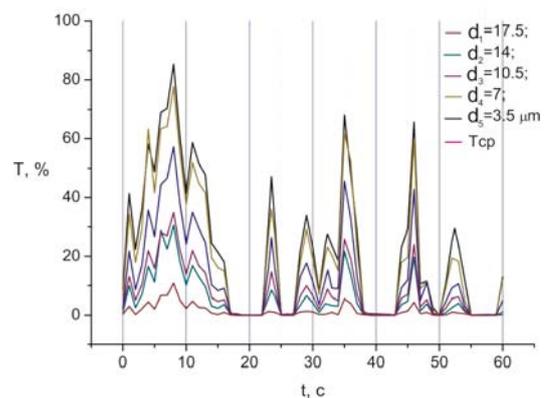


Рис. 3. Временная зависимость пропускания света  $T$  для  $d_1 - d_5$  диаметров сечений капли в скрещенных поляризаторах.  $T_{cp}$  – среднее значение  $T$

Fig. 3. Time dependence of light transmittance  $T$  at droplet diameter cross sections  $d_1 - d_5$ .  $T_{av}$  is the average value of  $T$

### Обсуждение

Существование диагональных пар светлых или темных областей на рис. 2 обусловлено наклонным расположением оси кристалла относительно скрещенных поляризаторов. Структурные превращения в течение цикла можно объяснить равномерным погасанием или просветлением всей капли, при которых темные диагональные области исчезают быстрее светлых или наоборот. Данное представление подтверждает синхронное временное изменение оптического пропускания  $T$  для различных диаметров сечений капли в скрещенных поляризаторах, представленное на рис. 3. Такое оптическое проявление связано с поворотом оптических осей молекул ЖК в капле к направлению одного из поляризаторов, совпадающим с направлением прикладывания магнитного поля.

На рис. 2 (внизу) схематично отражены установленные на основе поляризационно-оптических наблюдений спонтанные структурные превращения капли, которые происходят между биполярной структурой с расширенными полюсами (кадры 1/12) и однородной структурой (кадры 6/7). Они связаны с постепенным (кадры 2/11 – 5/8) расширением полюсов капли, выпрямлением линий директора ЖК и их вращением к направлению, в котором прикладывалось магнитное поле  $H$  во время формирования капли. Такие превращения можно отождествить с поворотом локального директора  $n$  в каждой точке объема капли, поворотом локального директора  $n_s$  на поверхности капли (рис. 1), а также их перемещением вблизи полюсов до направления  $h$ , заданного полем  $H$ . В общем случае структурные превращения зависят от угла  $\delta$  расположения директора капли  $N$  относительно  $H$  и угла  $\delta'$  ориентации  $H$  относительно оси  $u$  локальной системы координат. При этом экспериментальный факт  $\delta < \pi/4$ , связанный со стремлением директора  $N$  повернуться в процессе формирования капли вслед за направлением  $H$ , обусловливался жестким сцеплением ЖК с гелеобразным полимером [9]. В отсутствие магнитного поля тангенциальные граничные условия нематика 5CB в матрице ПВБ и небольшая эллиптичность капли способствуют ориентации оси легкого ориентирования  $w$  вдоль оси  $v$ . В зависимости от силы сцепления ЖК с поверхностью капли и точки приложения осей  $u$  и  $v$  угол  $\theta'_{s0}$  ориентации  $h$  относительно  $H$  будет

различным. Величина  $H$ , необходимая для переориентации поверхностного директора  $n_s$ , зависит от угла  $\delta'$  и максимальна в диаметрально противоположных точках  $A, A'$ , в которых  $H$  составляет с  $w$  угол  $\pi/2$ , минимальна в точках  $B, B'$ , где угол между  $H$  и  $w$  равен  $\pi$ , и имеет промежуточное значение в точках  $O$  и  $O'$ . В связи с этим при условии  $\delta < \pi/4$  максимальные углы отклонения  $\theta_s$  поверхностного директора  $n_s$  за 1/2 цикла при структурных превращениях не должны превышать  $\pi/4$ .

На рис. 4 с произвольными значениями управляющих параметров  $a$  и  $b$  и переменной  $q$  представлена поверхность равновесия, построенная из уравнения (5), которая представляет собой многообразие катастрофы со сборкой. Отображением катастрофы является функция, определяемая выражением (6), графически изображенная на рис. 5, которая представляет собой спроецированное на плоскость множество параметров  $a$  и  $b$ . Кривые, построенные при дискриминанте  $D = 0$ , соответствуют бифуркационным множествам и пересекаются в точке  $I$ , являющейся точкой сборки. Точки  $I-4$  выбраны для характерных областей представленного множества.

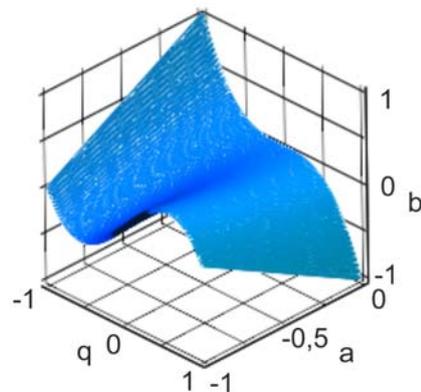


Рис. 4. Многообразие катастрофы сборки:  $a$  и  $b$  – управляющие параметры,  $q$  – переменная

Fig. 4. Cusp catastrophe diversity:  $a$  and  $b$  are the control parameters and  $q$  is the variable

Сопоставляя параметры  $a$  и  $b$  и переменную  $q$  потенциальной функции катастрофы сборки (4) при  $c = 0$  с энергиями сцепления ЖК с поверхностью и углами ориентации директора нематика в капле, можно установить их знаки и области определения. Энергия сцепления  $W_1 < 0$  соответствует равновесной ориентации молекулярных

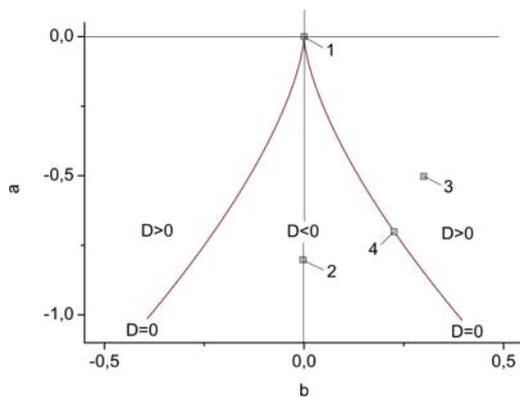


Рис. 5. Множество параметров  $a$  и  $b$  с характерными точками (1–4), полученное из выражения (6) в зависимости от значений дискриминанта  $D$ . Пересекающиеся в точке 1 кривые построены при  $D = 0$

Fig. 5. Set of parameters  $a$  and  $b$  with characteristic points 1–4 obtained from (6) in dependence on the values of discriminant  $D$ . Curves crossing at point 1 are built at  $D = 0$

диполей перпендикулярно поверхности [1]. В отсутствие полярных эффектов  $W_2 > 0$ , поскольку молекулы нематика 5ЦБ стремятся расположиться параллельно поверхности. В присутствии флексо-электрической поляризации может установиться  $W_2 < 0$ . Примем  $W_4 < 0$  на основании экспериментальных данных, полученных в [18], и анализа, проведенного в [13]. Поэтому знаки управляющих параметров определяются как  $a = W_2/W_4 < 0$  или  $a > 0$ ;  $b = W_1/W_4 > 0$ . Область определения  $q$  должна соответствовать  $-1 < q < 1$ .

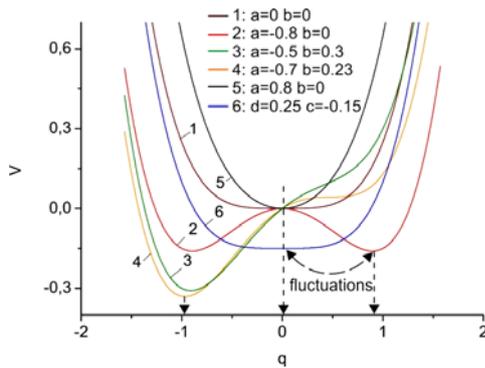


Рис. 6. Характерные графики потенциальных функций  $V(q, q')$ : 1–5 – полученные из выражения (4) при значениях параметров  $a \leq 0, b \geq 0$  (1–4) в точках 1–4 на рис. 5 и при  $a > 0, b > 0$  (5); 6 – построенный из выражения (7) при параметрах  $d > 0, c < 0$

Fig. 6. Characteristic points of the potential functions  $V(q, q')$ : Points 1–5 are obtained from (4) at  $a \leq 0$  and  $b \geq 0$  (1–4) at points 1–4 in Fig. 5 and at  $a > 0$  and  $b > 0$  (5); 6 is built from (7) at  $d > 0$  and  $c < 0$

На рис. 6 приведены кривые  $V(q)$ , построенные из потенциальной функции (4) со значениями параметров  $a$  и  $b$  при  $c = 0$ , которые соответствуют характерным точкам на рис. 5. Рассмотрим случай, когда полярные силы отсутствуют и  $b = 0$ . При малых отрицательных значениях  $a$  получается кривая 1, имеющая широкий минимум. Кривая характеризуется точкой сборки 1 на рис. 5, которая соответствует трем совпадающим корням кубического уравнения (5). При увеличении отрицательных значений  $a > -1$  на кривой  $V(q)$  начинают появляться два симметричных относительно оси  $V$  минимума  $-w$  и  $w$  с одинаковыми потенциальными уровнями, разделенными максимумом. Кривая 1 переходит в кривую 2, сопоставимую со значениями управляющих параметров, выбранных в точке 2 на рис. 5. Точка расположена внутри области, ограниченной левой и правой ветвями кривых бифуркаций, и соответствует трем несовпадающим корням уравнения (5). При изменении  $a$  в диапазоне  $-1 < a < 0$  положения минимумов изменяются от  $q = \pm 0,707$  до  $q = \pm 1$ , что соответствует изменениям углов отклонения осей легкого ориентирования  $-w$  и  $w$  от  $3/4\pi$  до  $\pi$  и от  $\pi/4$  до  $0$  от оси  $v$ . При  $a < -1$  значения  $q$  выходят за область ее определения. С увеличением  $b$  в диапазоне  $0 < b < 1$  при малых отрицательных значениях  $a$  положительный минимум на кривой 1 поднимается по уровню и быстро исчезает, а отрицательный смещается от  $q = \pm 0,707$  до  $q = \pm 1$  и становится глубже. Это соответствует изменениям угла отклонения  $\theta_{s0}$  оси легкого ориентирования  $w$  от  $3/4\pi$  до  $\pi$  от оси  $v$ . Кривая 1 переходит в кривую 3, имеющую один минимум и точку перегиба, которая характеризуется точкой 3 на рис. 5. Точка выбрана за пределами области, ограниченной ветвями бифуркаций, и соответствует одному вещественному корню в уравнении (5). С увеличением  $a$  область значений  $b$ , при которых значения  $q$  выходят за область ее определения, сужается и при  $a > -0,8, b > 0,3$  исчезает вовсе. В узком диапазоне значений  $-0,4 < a < -0,9$  при  $0,1 < b < 0,2$  получается кривая 4 с двумя минимумами, расположенными на разных потенциальных уровнях, которая характеризуется точкой, взятой на правой ветви бифуркаций на рис. 5. Точка соответствует трем корням уравнения (5), два из которых совпадают между собой. При указанных диапазонах  $a$  и  $b$  минимумы соответствуют изменениям углов отклонения  $\theta_{s0}$

осей легкого ориентирования  $-w$  и  $w$  от  $3/4\pi$  до  $\pi$  и от  $\pi/4$  до  $\pi/5$  от оси  $v$ . При малых положительных значениях  $a$ , если  $b = 0$ , кривая 1 переходит в кривую 5 с одним широким минимумом, которая характеризуется любой точкой выше прямой  $a = 0$  на рис. 5. Точка соответствует одному вещественному корню в уравнении (5). С увеличением положительных значений  $a$  при  $b = 0$  кривая 5 сужается, стремясь обозначить глубокий минимум при  $a \rightarrow \infty$ , который соответствует одной оси легкого ориентирования  $w$ , расположенной по нормали к поверхности капли вдоль оси  $u$ . С увеличением  $b$  кривая 5 искажается, ее минимум смещается, и она становится похожей на кривую 3, но без точки перегиба. Для случая использования магнитного поля  $H$  только для параметров  $d > 0$  и  $c < 0$  можно построить кривую  $V(q')$  из выражения (7) с минимумом, согласующуюся с кривыми 1–5 катастрофы сборки. Кривая 6, приведенная на рис. 6 при значениях  $d = 0,25$  и  $c = -0,15$ , имеющая один широкий минимум при  $q' = 0$ , отвечает данным условиям.

В рамках рассмотренных представлений экспериментальные результаты можно интерпретировать следующим образом. В области  $H < 4$  кЭ поверхностный директор нематика  $n_s$  расположен вдоль оси легкого ориентирования  $w$ , совпадающей с координатной осью  $v$ , и поэтому нематик имеет биполярную структуру. При  $H > 4$  кЭ ось  $w$  отклоняется от оси  $v$  на угол  $\theta_{s0}$ , вследствие чего формируется биполярная структура с расширенными полюсами. Спонтанные структурные превращения, наблюдаемые в диапазоне  $4$  кЭ  $< H < 6$  кЭ, обуславливаются флуктуациями ориентации директора нематика между минимумом кривой 6 на рис. 6, связанным с магнитным полем, и одним из минимумов кривых 1–5, обусловленных сцеплением ЖК с поверхностью капли. Как следует из рис. 6, наиболее вероятны флуктуации между минимумами кривой 6 и кривой 2, соответствующей значениям управляющих параметров  $a$  и  $b$ , находящимся внутри области, ограниченной левой и правой ветвями кривых бифуркаций, представленной на рис. 5. Также возможны флуктуации между минимумами кривой 6 и кривой 3 с параметрами  $a$  и  $b$ , находящимися за ветвями кривых бифуркаций, но они менее вероятны вследствие сложности реализации соответствия указанных параметров с параметром  $d$ .

Еще меньшую вероятность имеют флуктуации между минимумом кривой 6 и верхним или нижним минимумом кривой 4, для которой  $a$  и  $b$ , лежат на ветвях кривых бифуркаций, так как в данном случае необходимо очень тонкое согласование условий эксперимента. Пусть в начальный момент времени поверхностный директор  $n_s$  находится в минимуме кривой 2, в котором значение переменной  $q < 1$ , и поэтому капля имеет биполярную структуру с расширенными полюсами (кадр 1 на рис. 2). Если энергии тепловых колебаний  $k\Omega$ , где  $k$  – постоянная Больцмана,  $\Omega$  – температура, окажется достаточной, чтобы преодолеть энергетический барьер, возникающий в точке пересечения потенциальных кривых 2 и 6 на рис. 6, может произойти переход директора  $n_s$  из минимума кривой 2 в минимум кривой 6 (кадры 1–6 на рис. 2). Затем из минимума кривой 6 директор  $n_s$  вновь возвращается в минимум кривой 2 (кадры 7–12 на рис. 2), устанавливая цикл структурных превращений. При этом следует отметить, что переход между минимумами кривых 2 и 6 на рис. 6 происходит быстро, так как он осуществляется с узкого энергетического уровня. В то же время обратный переход совершается с некоторой задержкой. Действительно, как следует из рис. 2, после  $1/2$  цикла капля некоторое время остается темной (кадры 6 и 7) и оптическое пропускание на рис. 3 также обнаруживает минимумы  $T = 0$ , которые сохраняются некоторое время. Данный эффект можно объяснить тем, что минимум кривой 6 (рис. 6) является широким, и для того чтобы осуществилось крупномасштабное структурное превращение, на нем какое-то время должен накапливаться определенный объем одинаково ориентированных молекул. В присутствии магнитного поля  $H > 6$  кЭ существенное изменение поверхностного порядка  $S_{ds}$  приводит к возникновению флексоэлектрической поляризации, при которой энергия сцепления  $W_2 < 0$  и управляющий параметр  $a > 0$ . В данном случае возникает переход поверхностного директора  $n_s$  из минимума кривой 6 в минимум кривой 5 (рис. 6). Поскольку при расположении осей координат  $u$  и  $v$  в точке  $A$  на рис. 1 направления  $H$  и  $u$  совпадают, однородная ориентация в капле, сформированная магнитным полем, трансформируется в радиальную структуру. Кривую 1 можно рассматривать как частный случай кривой 5 (рис. 6).

На основе проведенного анализа можно оценить значения энергий сцепления. Как показано выше, наиболее вероятное рассмотрение крупномасштабных флуктуаций в каплях нематика можно провести с использованием потенциальной кривой 2, представленной на рис. 6. При значении параметра  $-1 < a < -0,2$ , приведенном для данной кривой, энергия сцепления  $W_2$  при флуктуациях будет незначительно отличаться от значения энергии сцепления  $W_4$ , связанной с квадрупольной электрической поляризацией:  $W_2 = (0,3-1) W_4$ . При этом энергия сцепления, связана с поверхностной дипольной поляризацией  $W_1 = 0$ , так как управляющий параметр  $b = 0$ . Эффекты поверхностной поляризации, хотя и с меньшей долей вероятности, могут играть роль при рассматриваемых структурных превращениях, если они будут представлять собой флуктуации между минимумами кривой 6 и кривой 4 с параметрами  $a$  и  $b$ , находящимися в диапазонах  $-0,9 < a < -0,4$  и  $0,1 < b < 0,2$ . Энергии сцепления  $W_1$  и  $W_2$  в данном случае составят  $W_1 = (0,1-0,2)W_4$  и  $W_2 = (0,4-0,9)W_4$ , соответственно. В случае  $a > 0$  энергия сцепления  $W_2$  вследствие возникновения флексоэлектрической поляризации изменит знак и в процессе перехода нематика из биполярной структуры с расширенными полюсами в радиальную структуру может находиться в любом соотношении с энергией сцепления  $W_4$ . Такое же произвольное соотношение с  $W_4$  будет наблюдаться и для энергии сцепления отпечатка молекул ЖК на поверхности капли  $W_b$ , так как при изменении параметра  $d$  будут изменяться только наклон ветвей и ширина минимума на кривой 6 на рис. 6 при ее неизменном положении.

### Выводы

Исследование крупномасштабных флуктуаций в каплях нематика, изготовленных по растворной технологии в присутствии магнитного поля, представляет собой трудную задачу вследствие сложного распределения директора ЖК при многих неизвестных параметрах сцепления. Поэтому в данных условиях лучшим вариантом явилось исследование на экстремумы выражения, полученного вариационными методами для поверхностной энергии, с использованием теории катастроф. Сопоставление управляющих параметров катастрофы сборки с параметрами сцеп-

ления нематика с поверхностью позволило установить причины крупномасштабных флуктуаций, их зависимость от величины магнитного поля, а также оценить значения энергии сцепления нематика с полимерной поверхностью. Мы полагаем, что использование теории катастроф в будущем может оказаться полезным для других ЖК-конфигураций с критическим подбором параметров.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 15-02-06924 и № 16-53-00073), а также за счет проектов СО РАН через комплексные программы № II.2P 0356-2015-0410 и № 0356-2015-0411.*

### Список литературы / References

1. Blinov L.M., Chigrinov V.G. Electrooptic effects in liquid crystal materials. New York : Springer-Verlag, 1996, 464 p.
2. Frank F.C. I. Liquid Crystals. On the theory of liquid crystals. *Discuss. Faraday Soc.*, 1958, **25**, 19–28. DOI: 10.1039/DF9582500019
3. Kleman M, Lavrentovich O.D. Topological point defects in nematic liquid crystals. *Phil. Mag.*, 2006, **86**, 4117–4137. DOI:10.1080/14786430600593016.
4. Parshin A.M., Zyryanov V.Ya., Shabanov V.F. The director field distribution with the strongly pinned alignment in nematic structures at the polymer surface. *Liq. Cryst.*, 2015, **42** (1), 57–64. DOI: 10.1080/02678292.2014.960904.
5. Воловик Г. Е., Лаврентович О. Д. Топологическая динамика дефектов: буджумы в нематических каплях // *ЖЭТФ*. 1983. Т. 85. С. 1997–2010. [Volvik G.E., Lavrentovich O.D. Topological dynamics of defects: boojums in nematic droplets. *Sov. Phys. JETP*, 1983, **58** (6), 1159–1166].
6. Prishchepa O.O., Shabanov A.V., Zyryanov V.Y. Director configurations in nematic droplets with inhomogeneous boundary conditions. *Phys. Rev. E.*, 2005, **72**, 031712-1–031712-11.
7. Erdmann J.H., Zumer S, Doane J.W. Configuration transition in a nematic liquid crystal confined to a small spherical cavity. *Phys. Rev. Lett.*, 1990, **64** (16), 1907–1910. DOI: 10.1103/PhysRevLett.64.1907.
8. Ковальчук А. В., Курик М. В., Лаврентович О. Д., Серган В. В. Структурные трансформации в нематических каплях, локализованных во внешнем магнитном поле // *ЖЭТФ*. 1988. Т. 94. С. 350–364. [Koval'chuk A.V., Kurik M.V., Lavrentovich O.D., Sergan V.V. Structural transformations in nematic droplets located in an external magnetic field. *Sov. Phys. JETP*, 1988, **67** (5), 1065–1073].

9. Parshin A.M., Nazarov V.G., Zyryanov V.Ya., Shabanov V.F. Magnetic-field-induced structural transition in polymer-dispersed liquid crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2012, **557** (1), 50–59. DOI: 10.1080/15421406.2011.632237.
10. Паршин А. М., Назаров В. Г., Гуныakov В. А., Зырянов В. Я., Шабанов В. Ф. Структурный переход в капсулированных полимером жидких кристаллах, изготовленных в присутствии магнитного поля // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2010. Вып. 1. С. 44–54. [Parshin A.M., Guniakov V.A., Zyryanov V.Ya., Shabanov V.F. Structural transition in polymer dispersed liquid crystals prepared under magnetic field. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2010, 1, 44–54 (in Russ.)].
11. Parshin A.M., Nazarov V.G., Zyryanov V.Y., Shabanov V.F. Bipolar-homogeneous structural phase Transition in Nematic droplets formed in the polymer matrix in a magnetic field. *Crystallography Reports*, 2009, **54** (7), 1191–1196. DOI: 10.1134/S1063774509070098.
12. Barbero G., Madhusudana N.V., Durand G. Anchoring energy for nematic liquid crystals an analysis of the proposed forms. *Z. Naturforsch.*, 1984, **39a** (11), 1066–1076. DOI: 10.1515/zna-1984-1109.
13. Barbero G., Durand G. Surface anchoring of nematic liquid crystals. *Liquid crystals in complex geometries: Formed by polymer and porous networks* / eds. by G.Ph. Crawford and S. Zumer. London : Taylor & Francis; 1996, Ch. 2, 21–52.
14. Guniakov V.A., Parshin A.M., Shabanov V.F. Non-monotonic temperature dependence of the alignment of a nematic mixture on a ferroelectric substrate. *Liq. Cryst.*, 2006, **33** (6), 645–651.
15. Guniakov V.A., Parshin A.M., Shabanov V.F. Temperature dependence of the effective anchoring energy for a nematic-ferroelectric interface. *Eur. Phys. J. E.*, 2006, **20**, 467–473. DOI: 10.1140/epje/i2006-10037-9
16. Poston T., Stewart I. Catastrophe theory and its applications. London : Pitman, 1978, 608 p.
17. Thompson J.M.T. Instabilities and catastrophes in science and engineering. New York : J. Wiley & Sons; 1982, 226 p.
18. Rosenblatt C. Temperature dependence of the effective anchoring strength coefficient at a nematic liquid crystal-wall interface. *J. Phys. France*, 1984, **45** (6), 1087–1091. DOI: 10.1051/jphys:019840045060108700.
19. Kelly J.R., Palfy-Muhoray P. The optical response of polymer dispersed liquid crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1994, **243** (1), 11–29. DOI: 10.1080/10587259408037759.

Поступила в редакцию 24.01.2017 г.  
Received 24 January 2017