

文章编号:1007-2780(2022)10-1278-07

液晶微流体中拓扑缺陷的形态研究

赵思纯¹, 沈冬¹, 郑致刚^{1,2*}

(1. 华东理工大学 物理学院, 上海 200237;

2. 华东理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200237)

摘要: 为了研究向列相液晶微流体在不同界面限制内拓扑缺陷的产生与演化, 制备了不同表面锚定条件的微通道。通过采用不同表面特性的基板与聚二甲基硅氧烷制备的结构层键合, 并合理利用氧等离子体对通道内壁化学特性的改变, 最终制备出 3 种不同表面锚定条件的微流体通道。观察向列相液晶在其中的流动, 总结了不同类型拓扑缺陷的出现规律。实验结果表明: 平面取向的微通道内液晶分子排列连续, 不会出现明显的缺陷结构。混合取向的微通道在界面锚定之间的竞争作用下, 会在上表面附近形成稳定的相错线, 相错线的数量与微通道的宽深比相关。正常情况下, 垂直取向的微通道内指向场的变化具有良好的连续性, 通过控制流速突变产生回流可以有效破坏微通道内指向场的连续性, 从而产生动态的拓扑缺陷。缺陷的数量与流速相关。当流速恒定时, 缺陷结构会维持短暂的动态平衡, 随后会在通道内产生规律的波动。

关键词: 微流体; 向列相液晶; 微通道; 表面锚定; 拓扑缺陷

中图分类号: O753⁺. 2 **文献标识码:** A **doi:** 10. 37188/CJLCD. 2022-0152

Morphology of topological defects in liquid crystal microfluidics

ZHAO Si-chun¹, SHEN Dong¹, ZHENG Zhi-gang^{1,2*}

(1. School of Physics, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: In order to research the generation and evolution of topological defects in nematic liquid crystal microfluidics within different interfacial constraints, we prepared microchannels with different surface anchoring conditions. Three microchannels with varied surface anchoring conditions were created by bonding a substrate with different surface properties to a structural layer made of polydimethylsiloxane, and utilizing oxygen plasma to vary the chemical properties of the channel wall in a reasonable manner. The flow morphology of nematic liquid crystal in microchannels was examined, and the emergence regular of various forms of topological defect structures was summarized. Experimental results indicate that the

收稿日期: 2022-04-28; **修订日期:** 2022-05-11.

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 61822504, No. 51873060, No. 62035008); 上海市教委创新项目 (No. 2021-01-07-00-02-E00107); 上海市教育发展基金会和上海市教委“曙光计划” (No. 21SG29)

Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 61822504, No. 51873060, No. 62035008); Innovation Program of Shanghai Municipal Education Commission (No. 2021-01-07-00-02-E00107); “Shuguang Program” of Shanghai Education Development Foundation and Shanghai Municipal Education Commission (No. 21SG29)

*通信联系人, E-mail: zgzheng@ecust.edu.cn

liquid crystals in the planar alignment microchannel are arranged continuously without obvious defect structure. The hybrid alignment microchannel forms stable defect lines near the upper surface under the competition between interfacial anchors, and the number of defect lines is related to the breadth depth ratio of the microchannel. The director field in a homeotropic alignment microchannel shows excellent continuity under normal conditions. The backflow generated by controlled flow rate mutation can effectively disrupt the continuity of director field within the microchannel, thus creating dynamic topological defects. When the flow rate is constant, the defective structure maintains a brief dynamic equilibrium, followed by regular fluctuations in the channel.

Key words: microfluidics; nematic liquid crystals; microchannels; surface anchoring; topological defects

1 引言

微流体技术^[1-4]是一项研究或者操纵微量流体的科学技术。自其发展以来,人们对流体的流动形态和流体分子之间的相互作用的研究便从未停止。液晶作为一种各向异性的非牛顿流体,它的流变特性显著区别于一般的各向同性流体^[5-7]。流动过程中,在粘性力与表面锚定效应的共同作用下,液晶分子的平移运动与取向运动会发生耦合。在大多数情况下,流动会扰乱分子的排列,从而在微流体系统中产生序参量不确定的局部门,也就是拓扑缺陷。

近年来,受限空间内的液晶拓扑结构被广泛研究,如液滴^[8-9]、微流体^[10-11]等。拓扑缺陷的存在,常常增大体系的自由能,同时破坏有序体系的对称性。然而当它的产生开始稳定且有迹可循时,它将成为我们对目标体系深入研究的突破口。在液晶微流体中,大部分的拓扑缺陷几乎不存在任何规律性。而以一定规律出现的拓扑缺陷常常是通过破坏分子排列的连续性而引入的。通过分析这些缺陷的产生与演化,为微流体技术的研究与应用打开了新的局面。

为了研究表面锚定效应与流动之间的相互作用,本文研究了3种具有不同表面锚定条件的液晶微流体,并展示了两种规律变化的拓扑缺陷结构。分别阐释了液晶微流体在静态与动态时拓扑缺陷的产生和演化,从而为各向异性微流体中流动形态与分子相互作用的研究奠定了基础。

2 微流体环境的建立

2.1 微通道的制备

微流体技术之所以能够操控微量的流体,其

核心是微米级的通道。作为流体的流动环境,微通道一般由两部分组成:基板层与结构层。本文采用标准软光刻技术^[12]获得矩形截面线性微通道的结构层,并与玻璃或聚二甲基硅氧烷^[13](PDMS)的基板层通过等离子体处理的方式键合为一体。如图1(a)所示,微通道的4个面中,其中3面都是由结构层提供,剩余一面由基板层提供(蓝色表示PDMS,红色表示玻璃)。在通道的两端制备两个内径相等的孔,作为液晶流体的入口和出口(图1(b))。采用与出入口内径相匹配的金属转接头连接导管与微通道(图1(c))。流动由精度为1.28 pL/min的气密微升注射泵提供,流体为向列相液晶5CB。

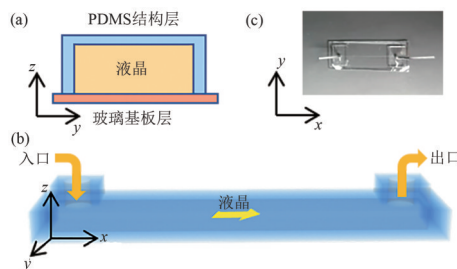


图1 微流体通道。(a)截面图;(b)示意图;(c)实物图。 x 、 y 和 z 坐标分别表示流动方向、通道宽度方向和通道深度方向。

Fig. 1 Microfluidic channels. (a) Cross-section; (b) Schematic; (c) Physical image. x , y and z coordinates indicate the flow direction, the channel width direction and the channel depth direction, respectively.

2.2 微通道的表面取向技术

向列相液晶在平面基板上的排列方式根据其分子长轴与平面之间的接触角的不同,可以分为平面取向排列,垂直取向排列以及斜45°取向排列。

而平面取向又以液晶分子之间是否相互平行分为均匀平面取向和面内随机取向。通常情况下,液晶分子停留在具有亲水性的基板表面时会呈现平面取向排列(大多为面内随机取向),如玻璃表面;停留在具有疏水性的基板表面时会呈现垂直取向排列。如 PDMS 表面(接触角在 $47^\circ \sim 63^\circ$ 之间)^[14]。因此,实验中常常利用玻璃和 PDMS 的自身属性为液晶分子提供不同的表面锚定条件。

由于微通道的结构较为特殊,对微通道的取向技术存在诸多限制,任何侵入性的取向方式在微通道内都不适用。另外,在制备微通道的最后一步(键合)时,需要将微通道的四壁暴露在氧等离子体中。而氧等离子体会改变壁上的表面化学性质,预先进行的任何化学处理都会失效。因此,可供选择的取向方式寥寥无几,选择不同表面特性的基板无疑是最简便有效的取向方式。除此之外,可以采用通入垂直取向剂(聚酰亚胺^[15])并烘烤的方式建立垂直表面锚定。这种取向方式的优点在于可以将液晶分子与基板之间的接触角提升到 89° 左右,使通道壁的表面锚定能更强。然而锚定层的厚度只能通过控制取向剂与聚合物溶液的质量比来间接控制。

实验中,我们选择不同表面特性的基板(如亲水性的玻璃基板和疏水性的 PDMS 基板)建立不同的表面锚定条件,并合理地利用了等离子体对表面性质的改变。没有经过处理的 PDMS 基板为疏水性,对液晶分子将产生垂直锚定;而当其暴露在一定强度的氧等离子体中时,仅仅 30 s 就足以使其表面性质转化为亲水性,对液晶分子产生平面锚定。这种表面特性的转变是可逆的,将制备好的通道在室温环境下放置几个小时后,亲水性会自发恢复为疏水性。在 PDMS 为亲水性时通入液晶,基板对液晶产生的平面取向作用将会维持数天;在 PDMS 恢复为疏水性后再通入液晶,基板对液晶的垂直取向作用也会维持数天。因此,选择不同的时机将液晶通入微通道,也是产生不同取向效果的关键因素。

3 微通道的界面限制

液晶分子在微通道内的排列方式与在常规液晶盒中的排列不尽相同,这主要是由微通道的特殊结构造成的。在没有任何外部扭矩的情况

下,靠近表面的向列相液晶分子的平均指向矢对应于该平面的锚定方向,也是系统能量最小的方向。然而,如果有几个靠近的表面或界面(例如微通道的四壁),不同界面处的锚定条件可能存在竞争,从而导致非均匀的指向场或拓扑缺陷出现^[16]。以常规液晶盒的取向模式为基础,微通道内的取向可以分为 3 种:平面取向、垂直取向以及混合取向。

3.1 平面取向

将 PDMS 结构层与玻璃基板键合为一体,作为平面取向的微通道,并在 PDMS 的表面处于亲水性时通入液晶。此时微通道的 4 个壁均对液晶分子产生平面锚定。由于通道内壁没有经过任何表面预处理,液晶分子在平面内没有优先取向的方向,在微通道内呈现面内随机取向。但只要有微弱的流动,流动产生的粘性力会使通道内的液晶分子沿流动方向排列,形成均匀平面取向排列。如图 2(a)所示,黑色的点表示垂直于横截面的液晶指向矢。

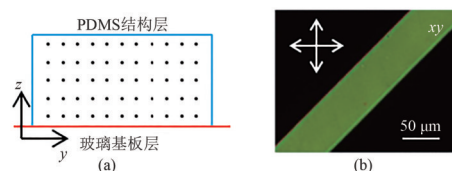


图 2 平面取向微通道。(a) yz 平面指向场分布示意图;(b) xy 平面显微织构图。

Fig. 2 Planar alignment microchannel. (a) Director field distribution diagram in yz -plane; (b) POM texture in xy -plane.

此时,指向场在微通道内均匀且连续,微通道内无明显的缺陷结构。图 2(b)为偏光显微镜下的液晶微通道(宽度为 $60 \mu\text{m}$,深度为 $10 \mu\text{m}$),通道的中轴线与起偏器和检偏器之间的夹角均为 45° 。流速增大时,流动方向与液晶分子的指向场无竞争作用,通道内的流动形态和指向场分布都不会随流动变化。因此,平面取向的微通道常常用来获得平稳、无缺陷的液晶微流体。

3.2 垂直取向

垂直取向的微通道由 PDMS 基板层与 PDMS 结构层组成,键合后需在室温环境下放置约 12 h 后再通入液晶,确保通道内壁已由亲水性恢复为疏水性。图 3(a)为指向场在矩形截面处的分布

示意图,黑色实线表示连续变化的指向场,红点表示垂直于横截面的拓扑缺陷线。由于界面之间的锚定能竞争造成的指向场畸变,靠近侧壁中心处会产生相错线(拓扑缺陷的一种)。设置较大的宽深比,可以使通道中心处的大部分液晶分子垂直于底面排列,从而将侧壁对垂直取向的影响降到最低。设置通道宽度为 $60\text{ }\mu\text{m}$,深度为 $10\text{ }\mu\text{m}$,绝大多数液晶分子与微通道的顶面和底面呈较大夹角($47^\circ\sim 63^\circ$),在透射模式下呈现暗态。只有靠近左右侧壁的液晶分子与壁面呈较大夹角($47^\circ\sim 63^\circ$),在透射模式下呈现亮态,勾勒出微通道的边缘,如图 3(b)所示。当流动发生在垂直取向的微通道内时,垂直于通道上下壁的液晶指向场将沿流动方向发生形变。指向场的演化过程中,液晶分子排列的连续性不会被打乱。若微通道的内壁足够平整,流动过程中不会出现明显的缺陷结构。同时,通道内呈现出不同的双折射颜色,对应于不同的指向场分布。

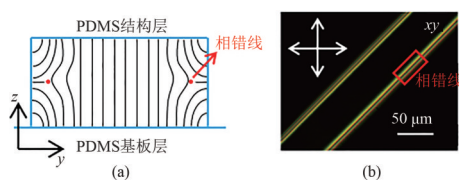


图 3 垂直取向微通道。(a) yz 平面指向场分布示意图;(b) xy 平面显微织构图。

Fig. 3 Homeotropic alignment microchannel. (a) Director field distribution diagram in yz -plane; (b) POM texture in xy -plane.

3.3 混合取向

无论是平面取向还是垂直取向,构成通道的 4 个壁上都呈现出相同的表面锚定特性。而混合取向的微通道则需要在 4 个壁面上产生不同的表面锚定。矩形截面的微通道的 4 个壁面分别来源于结构层与基板层,因此通道内最多只能存在两种不同的锚定性能。通常,我们采用不同的材料制备结构层与基板层以确保两个功能层的锚定性能不同(采用 PDMS 制备结构层,玻璃制备基板层)。

为了使靠近基板层的液晶分子的排列方向与侧壁的取向方向一致,需要对玻璃基板进行垂直于通道的轴线方向的摩擦取向。摩擦取向是一种标准的物理取向方式,不会受到等离子体曝光的影响。通过在玻璃基板表面旋涂一定厚度

的平行取向剂(聚酰亚胺)并高温烘烤成膜。再用丝绸或绒布在取向膜表面单向摩擦形成均匀的沟槽结构,使液晶分子沿沟槽方向排列。将 PDMS 结构层与经过摩擦取向的基板层键合在一起,组成混合取向的微通道。键合完成的微通道在室温环境中放置 12 h 后通入液晶,此时 PDMS 结构层对液晶分子提供垂直锚定,而玻璃基板对液晶分子提供平面锚定。

4 微流体中的拓扑缺陷

在微通道特殊的界面限制中,向列相液晶可能存在两种不同的拓扑缺陷结构,分别为相错线和墙。在上述的 3 种不同表面锚定的微通道内,只有垂直取向和混合取向的微通道内存在或可以被引入拓扑缺陷。我们将分别介绍在这两种界面限制的微通道中观测到的静态和动态的缺陷结构。

4.1 静态缺陷结构(相错线)

在混合取向的表面锚定条件下,通道侧壁与底面均产生使分子沿 y 轴排列的锚定力,不存在竞争。而微通道的顶面则会产生使液晶分子沿 z 轴方向排列的锚定力,指向场的不连续变化导致靠近顶面的位置产生相错线。相错线的位置及数量与通道的宽深比相关,如图 4 所示。微通

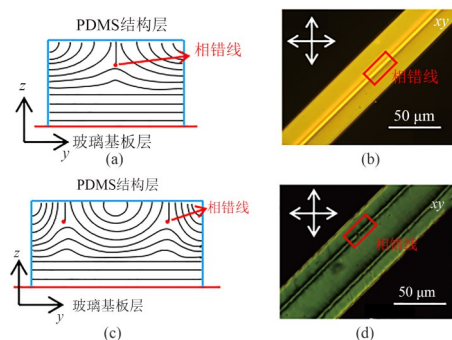


图 4 混合取向微流体通道。(a) yz 平面指向场分布示意图(宽度: $40\text{ }\mu\text{m}$);(b) xy 平面显微织构图(宽度: $40\text{ }\mu\text{m}$);(c) yz 平面指向场分布示意图(宽度: $60\text{ }\mu\text{m}$);(d) xy 平面显微织构图(宽度: $60\text{ }\mu\text{m}$)。

Fig. 4 Hybrid alignment microchannel. (a) Director field distribution diagram in yz -plane (width: $40\text{ }\mu\text{m}$); (b) POM texture in xy -plane (width: $40\text{ }\mu\text{m}$); (c) Director field distribution diagram in yz -plane (width: $60\text{ }\mu\text{m}$); (d) POM texture in xy -plane (width: $60\text{ }\mu\text{m}$).

道的深度恒定在 10 μm ,当宽度设定为 40 μm 时,会在通道中心生成一条沿流动方向延伸的相错线;当宽度设定为 60 μm 时,会在通道内生成两条对称的相错线。液晶在微通道内维持静态时,图 4 所示的相错线稳定存在,流动开始后,稳定的相错线结构会被破坏。静态时大多数液晶分子的长轴与流动方向垂直,流动的产生将最大限度地破坏分子排列,通道内出现混乱无序的相错,如图 5 所示。

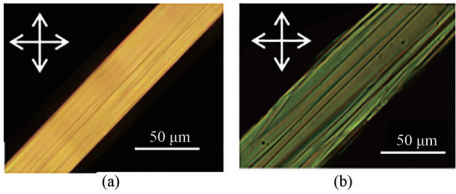


图 5 混合取向微通道内的流动情况。(a) 宽度为 40 μm 的微通道;(b) 宽度为 60 μm 的微通道。

Fig. 5 Flow in hybrid alignment microchannel. (a) Microchannel with 40 μm width; (b) Microchannel with 60 μm width.

4.2 动态缺陷结构(墙)

4.2.1 相错线的产生和演化

在流动的液晶微流体中,向错的产生方式有很多种,一般来说,界面上产生的某两个拓扑奇点相互连接时,会产生一条向错线。这两个拓扑奇点可以位于同一界面上、相邻两界面上或相对两界面上(由于实验中采用较大宽深比的微通道,相错线两端的拓扑奇点一般位于上下表面)。当上下表面的拓扑奇点相连时,随着流动时间的增长,相错线在向下游流动的同时伴随着长度的缩短。在自由能最小化和粘性阻力的共同作用下,最终形成一条垂直于底面的相错线。如图 6 所示,红色实线表示连接上下表面的相错线。界面上的拓扑奇点一般是依靠液晶指向矢的不连续性产生的。在垂直取向的微通道内,无论液晶

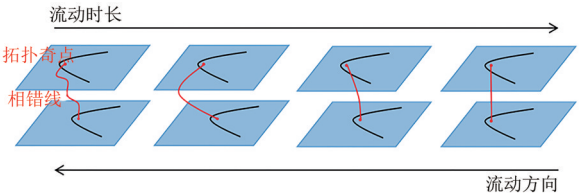


图 6 相错线的演化过程示意图

Fig. 6 Schematic diagram of the evolution of defect lines

是否流动,分子的排列始终保持较高的连续性,只有靠近侧壁处存在局部缺陷。想要在流动的液晶微流体内引入缺陷结构,需要破坏流场中指向场的连续性,最简单的方法便是制造回流。

4.2.2 回流与墙

在流动的垂直取向微通道内,骤然降低流速时,通道内会出现回流现象,从而破坏指向场的连续性。具体表现为:通道内会沿上述过程产生垂直于底面的相错线;在流场的作用下,每一条垂直于底面的相错线,都会产生一组沿流动方向分布的明暗条纹。这一组明暗相间的条纹,就是液晶微流体中的另一种缺陷——墙。如图 7 所示,每一条垂直于底面的相错线只能产生一组墙。由于沿 z 轴方向进行观测,因此右下方的墙对应的相错线在偏光显微镜下是一个点。而左上方的墙对应于通道另一端的相错线,不在视野范围内。当流动的速度较高时,骤然降低流速会在通道内产生多条相错线,每条相错线在流场的作用下都会生成墙。通过改变流速的大小,可以粗略控制通道内墙的数量。如:在 10 μm 深、60 μm 宽的通道内将流量由 2 500 nL/min 突变至 2 000 nL/min 时,通道内出现了 5 组墙;由 2 000 nL/min 突变至 1 500 nL/min 时,通道内出现了 4 组墙;1 500 nL/min 突变至 1 000 nL/min 时,通道内出现了 3 组墙;1 000 nL/min 突变至 500 nL/min 时,通道内出现了 2 组墙;500 nL/min 突变至 0 nL/min 时,通道内出现了 1 组墙;如图 8 所示。

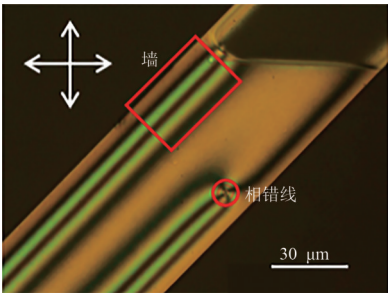


图 7 相错线与墙

Fig. 7 Defect lines and defect wall

与 4.1 中所述的相错线不同,垂直取向的微通道内所观察到的缺陷结构是动态的。回流产生后,若流速持续减小直至停止,墙结构也将缓慢消失。若保持当前流速不变,缺陷墙会在通道内维持短时间的动态平衡。随着流动时间的延

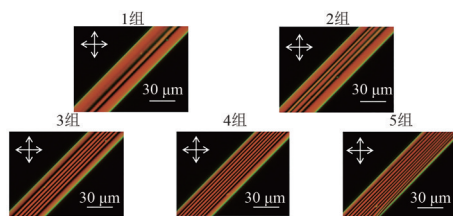


图 8 通过改变流速大小控制墙的数量

Fig. 8 Controlling the number of defect walls by changing the flow rate magnitude

长,这种动态平衡会受到流动的干扰,产生波纹形态的扰动,如图 9 所示(白色箭头表示流动方向)。墙波动的幅度会随流动时间的延长而逐渐增大,当波动的幅度达到一定程度后,流动将彻

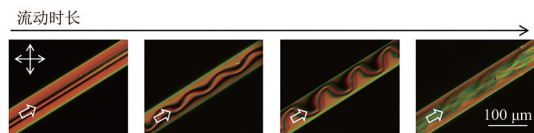


图 9 墙的扰动现象

Fig. 9 Disturbance phenomenon of the defect wall

底扰乱墙结构。

5 结 论

本文通过制备不同表面锚定条件的微通道,研究了向列相液晶微流体内的拓扑缺陷结构。通过在微通道内建立两种互相竞争的表面锚定条件,引入了静态稳定的相错线,改变通道的宽深比可以控制相错线的数量。通过在垂直取向的微通道内引发回流,引入了垂直于底面的相错线,并在流场的共同作用下形成了墙。通过控制流速大小,可以改变墙的数量。流速稳定时,墙可以维持短暂的动态平衡;随着流动时间的延长,墙会在通道内产生规律的波动。我们的工作展示了如何在液晶微流体内引入规则的缺陷结构,并探究了缺陷的类型、数量以及出现的位置与微通道的尺寸及流场之间的关系。为微流体流动形态的研究打开了新的局面。

参 考 文 献:

- [1] TROIAN S M. Introduction to microfluidics [J]. *Physics Today*, 2006, 59(12): 58-60.
- [2] SQUIRES T M, QUAKE S R. Microfluidics: fluid physics at the nanoliter scale [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2005, 77(3): 977-1026.
- [3] STONE H A, STROOCK A D, AJDARI A. Engineering flows in small devices: microfluidics toward a lab-on-a-chip [J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2004, 36(1): 381-411.
- [4] MELIN J, QUAKE S R. Microfluidic large-scale integration: the evolution of design rules for biological automation [J]. *Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure*, 2007, 36: 213-231.
- [5] ASTARITA G, MARRUCCI G, JOSEPH D D. Principles of non-Newtonian fluid mechanics [J]. *Journal of Applied Mechanics*, 1975, 42(3): 750.
- [6] ERICKSEN J L. Theory of anisotropic fluids [J]. *Transactions of the Society of Rheology*, 1960, 4(1): 29-39.
- [7] LESLIE F M. Some constitutive equations for liquid crystals [J]. *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 1968, 28(4): 265-283.
- [8] YANG C J, WU B H, RUAN J, et al. 3D-printed biomimetic systems with synergetic color and shape responses based on oblate cholesteric liquid crystal droplets [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(10): 2006361.
- [9] 杨晨静,陈东.胆甾相液晶微液滴及其应用[J]. *液晶与显示*, 2022, 37(8): 1070-1078.
YANG C J, CHEN D. Researches and applications of cholesteric liquid crystal droplets [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2022, 37(8): 1070-1078. (in Chinese)
- [10] LIU Z D, LUO D, YANG K L. Flow-driven disclination lines of nematic liquid crystals inside a rectangular micro-channel [J]. *Soft Matter*, 2019, 15(28): 5638-5643.
- [11] AGHA H, BAHR C. Nematic line defects in microfluidic channels: wedge, twist and zigzag disclinations [J]. *Soft Matter*, 2018, 14(4): 653-664.
- [12] QIN D, XIA Y N, WHITESIDES G M. Soft lithography for micro- and nanoscale patterning [J]. *Nature Protocols*, 2010, 5(3): 491-502.

- [13] MCDONALD J C, DUFFY D C, ANDERSON J R, *et al.* Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane) [J]. *Electrophoresis*, 2000, 21(1): 27-40.
- [14] SHOJAEI-ZADEH S, ANNA S L. Role of surface anchoring and geometric confinement on focal conic textures in smectic-a liquid crystals [J]. *Langmuir*, 2006, 22(24): 9986-9993.
- [15] 刘露露, 刘明, 龚世铭, 等. 聚酰亚胺主链结构对液晶取向膜性能的影响[J]. 液晶与显示, 2015, 30(5): 757-762.
LIU L L, LIU M, GONG S M, *et al.* Properties of polyimide liquid crystal alignment layer with different backbone structure [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2015, 30(5): 757-762. (in Chinese)
- [16] SENGUPTA A, SCHULZ B, OUSKOVA E, *et al.* Functionalization of microfluidic devices for investigation of liquid crystal flows [J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2012, 13(6): 941-955.

作者简介:



赵思纯(1996—),女,新疆乌鲁木齐人,硕士研究生,2019年于华东理工大学获得学士学位,主要从事液晶微流控方面的研究。E-mail:zhaosc1102@163.com



郑致刚(1982—),男,浙江宁波人,博士,教授,2009年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事液晶态功能材料与微纳光学器件研究。E-mail:zgzheng@ecust.edu.cn