

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
Российской Академии Наук**

**На правах рукописи**

**КАЗНАЧЕЕВ Анатолий Викторович**

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО И МАГНИТНОГО ПОЛЕЙ НА  
ТЕРМОТРОПНЫЕ И ЛИОТРОПНЫЕ НЕМАТИЧЕСКИЕ ЖИДКИЕ  
КРИСТАЛЛЫ**

(специальность 01.04.07 - Физика конденсированного состояния)

***АВТОРЕФЕРАТ***

*диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико - математических наук*

**МОСКВА - 2005**

Работа выполнена в лаборатории физической химии полимеров Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии Наук.

**Официальные оппоненты:**

доктор физико - математических наук, проф. Беляков Владимир Алексеевич

доктор физико - математических наук Островский Борис Исаакович

доктор физико - математических наук, проф. Пасечник Сергей Вениаминович

**Ведущая организация:** Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН

Защита состоится 26 октября 2005г. в 16<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного Совета Д 501.002.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук в Московском Государственном Университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва, ГСП - 2, Ленинские горы, физический факультет МГУ, ауд. \_\_\_\_\_

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан 23 сентября 2005г.

Ученый секретарь

Диссертационного Совета Д 501.002.01

кандидат физико - математических наук

Т.В. Лаптинская

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Сегодня широко известны термотропные и лиотропные жидкие кристаллы (ЖК). Первые из них находят применение в технике. Они используются при создании индикаторных устройств, модуляторов, девиаторов, индикаторов температуры и акустических полей, плоских телевизионных экранов (дисплеев). Эти важные практические применения стимулировали широкие исследования по синтезу новых ЖК и получению различных композиций, исследованию их физических характеристик.

Особенно широко изучается влияние электрического поля на ориентированные тонкие (10-100 мкм) слои нематических жидких кристаллов (НЖК). Это обусловлено тем важным обстоятельством, что оптические свойства слоев, такие как двулучепреломление, значительно изменяются при приложении к ним очень малых управляющих электрических напряжений, порядка нескольких вольт.

Применение тонких слоев приводит к целому ряду особенностей в протекании физических процессов в таких образцах, а также определяет конструктивные, технологические и эксплуатационные характеристики самих электрооптических устройств. Такие тонкие слои заключены между двумя твердыми опорными поверхностями. Поэтому для них существенное значение приобретает поверхностная поляризация жидкого кристалла и его взаимодействие с опорными поверхностями, характеризующееся величиной энергии сцепления. На момент начала выполнения настоящей работы эти вопросы являлись наименее изученными, хотя выяснение особенностей поверхностных слоев и их изменение позволило бы управлять электрооптическими характеристиками гомеотропных слоев НЖК, и тем самым приборами на их основе.

Что касается лиотропных НЖК, то для них, к моменту начала выполнения диссертации, были известны работы, посвященные как правило

структурным или физико - химическим свойствам этих систем. Экспериментальные исследования влияния электрического и магнитного полей на различные по химическому строению лиотропные НЖК практически отсутствовали. Не был экспериментально решен вопрос о возможности применения теории континуума, разработанной для термотропных НЖК к лиотропным НЖК. Практически отсутствовали экспериментальные данные, касающиеся макроскопических свойств (констант упругости и коэффициентов вязкости) лиотропных НЖК. Решение этих вопросов позволило бы существенно расширить наши современные представления о лиотропном мезоморфизме и дало бы экспериментальную базу для развития молекулярных представлений о природе физических свойств лиотропных НЖК.

В связи с этим, **целью** настоящей диссертационной работы является экспериментальное исследование влияния электрического и магнитного полей на термотропные и лиотропные НЖК, экспериментальное выяснение возможностей распространить теорию континуума на лиотропные НЖК, использование электрического и магнитного полей для измерения физических свойств лиотропных НЖК.

**Научная новизна работы** определяется тем, что в ней впервые

- Экспериментально обнаружено, что в сильных электрических полях, приложенных к гомеотропным слоям термотропных НЖК, наблюдается отклонение от квадратичного закона в зависимости двулучепреломления от напряженности поля.
- Теоретически решена задача о деформации гомеотропных нематических слоев под действием электрического поля в полной постановке, что позволило рассчитать электрооптические характеристики таких слоев в сильных полях.

- Показана возможность управления величиной энергии сцепления путем изменения концентрации водного раствора цетилтриметиламмонийбромида (ЦТАБ), который используется для создания гомеотропных нематических слоев.
- Экспериментально показано влияние энергии сцепления и поверхностной поляризации на двулучепреломление при исследовании флексоэлектрического эффекта в термотропных НЖК.
- Экспериментально установлено, что уже в изотропной фазе, которая является предшественником нематической фазы хромонического жидкого кристалла системы DSI - вода, возникают стержнеобразные агрегаты молекул DSI.
- Установлено, что экспериментальные исследования влияния электрического и магнитного полей на лиотропные НЖК хорошо согласуются с теорией континуума, разработанной для термотропных НЖК.
- Проведены измерения констант упругости и коэффициентов вязкости для трех различных по химическому строению (мицеллярный каламитик, хромонический и колоночный нематики) лиотропных НЖК.
- Проведены измерения температурных и концентрационных зависимостей констант упругости и коэффициентов вязкости исследованных видов лиотропных НЖК.
- Экспериментально обнаружено, что в лиотропных НЖК в процессе перехода от планарной к гомеотропной ориентации под действием границ могут возникать периодические структуры.
- Решена задача о магнито - гидродинамических доменах 2-го рода в лиотропных НЖК с учетом энергии сцепления.
- Обнаружено влияние магнитного поля на неорганические лиотропные НЖК.

- Проведены экспериментальные исследования и предложено теоретическое описание вытянутой формы тактоидов в тактоидной фазе неорганических лиотропных ЖК.
- Получены значения констант упругости, энергии сцепления и поверхностного натяжения в тактоидной фазе неорганических лиотропных ЖК.
- Экспериментально обнаружено, что магнитное поле вытягивает крупные тактоиды. Предложено теоретическое описание этого явления.

Полученные в диссертации новые научные результаты имеют следующее **практическое значение:**

- Найденный способ управления величиной энергии сцепления для гомеотропных слоев термотропных НЖК может позволить оптимизировать характеристики электрооптических элементов на жидких кристаллах. Изученные в работе конкретные электрооптические элементы могут быть использованы в качестве фазосдвигающих устройств в лазерных фазометрах, в системах оптической связи, в поверочных устройствах, предназначенных для поверки других фазосдвигающих оптических элементов.
- Экспериментальные результаты, полученные о лиотропных НЖК, существенно расширяют наши современные представления о лиотропном мезоморфизме и дают экспериментальную базу для развития молекулярных представлений о природе их физических свойств.

В работе защищаются следующие **основные положения:**

- Для гомеотропных слоев термотропных НЖК отклонение от квадратичного закона зависимости двулучепреломления от напряженности электрического поля связано с диэлектрической стабилизацией слоя и воздействием границ.
- Энергия сцепления и поверхностная поляризация влияют на электрооптические характеристики и пороговое поле Фредерикса тонких гомеотропных слоев термотропных НЖК.

- Теория континуума, разработанная для термотропных НЖК, применима для описания влияния электрического и магнитного полей на лиотропные НЖК.
- Две нематические фазы, которые наблюдаются в лиотропных НЖК отличаются температурным поведением физических свойств и значением параметра порядка.
- Существенное отличие лиотропных НЖК от термотропных заключается в значениях величин, характеризующих их физические свойства. Для обоих типов ЖК константы упругости по порядку величины совпадают. Коэффициент вращательной вязкости лиотропных НЖК на два порядка больше, чем для термотропных НЖК.
- Долгоживущие периодические структуры, возникающие в лиотропных НЖК связаны с диссипативными процессами и большими значениями коэффициентов вязкости.
- Причиной вытянутой формы тактоидов являются сверхнизкие значения поверхностного натяжения  $\sigma$  и большие значения энергии сцепления по сравнению с  $\sigma$ . Вытянутая форма крупных тактоидов в золях неорганического лиотропного жидкого кристалла  $V_2O_5$  - вода связана с конкуренцией между упругой энергией нематической фазы тактоида и поверхностной энергией на границе тактоида. Вытянутая форма мелких тактоидов связана с конкуренцией между поверхностной энергией и энергией сцепления.
- Магнитное поле ориентирует и вытягивает тактоиды за счет анизотропии магнитной восприимчивости и энергии сцепления поля директора с границей тактоидов.

### **Личный вклад диссертанта.**

В цикле работ, составляющих диссертацию, автору принадлежит определяющий вклад.

### **Апробация работы.**

Результаты диссертационной работы представлялись, докладывались и обсуждались на Международной конференции Социалистических стран по жидким кристаллам (Тбилиси, 1981); XI Всесоюзной конференции по когерентной и нелинейной оптике (Ереван, 1982); 4 Всесоюзной научно - технической конференции по фотометрии и ее метрологическому обеспечению (Москва, 1982); V Международной конференции Социалистических стран по жидким кристаллам (Одесса, 1983); III научно - техническом семинаре "Оптические свойства жидких кристаллов и их применение" (Ленинград, 1983); V Всесоюзная научная конференция "Жидкие кристаллы и их практическое использование" (Иваново, 1985); I Всесоюзный семинар "Оптика жидких кристаллов" (Ленинград, 1987); I Всесоюзное совещание по лиотропным жидким кристаллам (Иваново, 1990); Summer European Liquid Crystals Conference (Vilnius, Lithuania, 1991); II Международная конференция по лиотропным жидким кристаллам (Иваново, 1993); 15-th International liquid crystal conference (Budapest, Hungary, 1994); 11<sup>th</sup> Conference on solid and liquid crystals - material science and applications (Zakopane, Poland, 1994); European conference on liquid crystals (Zakopane, Poland, 1997); III Международная конференция по лиотропным жидким кристаллам (Иваново, 1997); European conference on liquid crystals (Hersonissos, Crete, Greece, 1999); XIII Conference on liquid crystals (Krynica Zdroj, Poland, 1999); IV<sup>th</sup> International meeting on lyotropic liquid crystals (Ivanovo, Russia, 2000); XIV Conference on liquid crystals (Zakopane, Poland, 2001); Международная научная конференция "Кристаллизация в наносистемах" (Иваново, 2002); V<sup>th</sup> International meeting on lyotropic liquid crystals (Ivanovo, Russia, 2003).

### **Публикации.**

Результаты диссертации изложены в 56 печатных работах.



## **Структура и объем работы.**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов и списка литературы (217 наименований). Работа изложена на 295 страницах, включая 132 рисунка и 5 таблиц.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении обоснована актуальность научного исследования, определена цель работы, ее научная новизна и практическая значимость, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1 содержит обзор основных экспериментальных и теоретических данных по теме диссертации. Глава состоит из четырех параграфов. В первом приведена классификация термотропных и лиотропных жидких кристаллов. Во втором параграфе сформулированы основы теории континуума одноосных нематических жидких кристаллов. Третий параграф посвящен описанию литературных (экспериментальных и теоретических) данных о влиянии электрического поля на термотропные нематические жидкие кристаллы. В четвертом параграфе подведены итоги литературного обзора и как следствие сформулирована цель диссертационной работы

## **Глава 2**

### **Влияние электрического поля на гомеотропные слои термотропных нематических жидких кристаллов**

Первый параграф посвящен методике экспериментов. Рассмотрены использованные методы получения гомеотропных нематических слоев и обоснован выбор термотропного нематика и ориентанта.

Так как данная глава посвящена исследованию влияния границ на электрооптику жидких кристаллов, то в качестве объекта исследования был выбран наиболее полно изученный нематик N - (n - метоксибензилиден) - n -

бутиланилин (МББА). В качестве ориганта был выбран цетилтриметиламмонийбромид (ЦТАБ).

Перед обработкой оригантом опорные поверхности очищались в спирте и ацетоне, после чего просушивались в сушильном шкафу при температуре 120 °С в течение трех часов. Затем стекла обрабатывались оригантом путем их вытягивания из водного раствора ЦТАБ со скоростью 0.5 см/мин. Приготовленные таким образом стекла просушивались в сушильном шкафу при температуре 60 °С в течение двух часов.

Для исследования флексоэлектрического эффекта в качестве прокладок использовалась алюминиевая фольга толщиной 15 мкм, которая одновременно служила в качестве электродов. Расстояние между электродами изменялось от 1 до 3.5 мм. При исследовании толщинных зависимостей электрооптических свойств во флексоэлектрическом эффекте использовались наборные электроды.

Для исследования перехода Фредерикса использовались стекла с напыленными электродами из SnO<sub>2</sub>. В качестве прокладок использовалась лавсановая пленка. Здесь, как и при исследовании флексоэлектрического эффекта, для изменения толщины использовались наборные прокладки.

Для исследования электрооптики гомеотропных нематических слоев использовались два метода: поляризационно - оптический и лазерно - фазометрический, разработанный в лаборатории М - 7 Всесоюзного научно исследовательского института оптико - физических измерений. Используя эти методы исследовались зависимости двулучепреломления  $\Delta\bar{n}$  гомеотропных нематических слоев различной толщины и при разных температурах от напряженности  $E$  электрического поля.

В настоящем параграфе так же проведен анализ влияния неоднородности электрического поля и электропроводности на электрооптические свойства гомеотропных нематических слоев.

В заключение параграфа представлен анализ погрешностей измерений. Среднеквадратичная ошибка при определении  $\Delta\bar{n} / E^2$  во

флексоэлектрическом эффекте составляет  $2 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/В<sup>2</sup>. Относительная ошибка при исследовании этой величины составляет 10%. Для характеристики точности определения порогового напряжения Фредерикса  $U_n$  использован метод доверительных интервалов. Для доверительной вероятности  $\alpha = 0.95$  полуширина доверительного интервала составляет 0.2 В.

В §2 представлены результаты исследования обратного флексоэлектрического эффекта в сильных электрических полях. Нами впервые обнаружены отклонения от квадратичного закона в зависимостях  $\Delta\bar{n}$  от напряженности электрического поля  $E$ . Для теоретического описания этих отклонений нами впервые решена нелинейная задача о флексоэлектрической деформации гомеотропного нематического слоя. Уравнение равновесия и граничные условия для этой задачи имеют вид:

$$K \frac{d^2\theta}{dz^2} - \frac{|\varepsilon_a|}{8\pi} E^2 \sin 2\theta = 0, \quad (2.1)$$

$$\begin{cases} K \frac{d\theta}{dz} + (e_1 \sin^2 \theta - e_3 \cos^2 \theta - p_0 \cos 2\theta)E + \frac{W}{2} \sin 2\theta = 0, z = d/2 \\ -K \frac{d\theta}{dz} - (e_1 \sin^2 \theta - e_3 \cos^2 \theta - p_0 \cos 2\theta)E + \frac{W}{2} \sin 2\theta = 0, z = -d/2 \end{cases}, \quad (2.2)$$

где  $K$  - константа упругости, ось координат  $Z$  направлена по нормали к слою,  $\theta$  - угол отклонения директора от нормали к слою,  $\varepsilon_a$  - анизотропия диэлектрической проницаемости,  $e_1$  и  $e_3$  - флексоэлектрические коэффициенты,  $p_0$  - поверхностная поляризация,  $W$  - энергия сцепления,  $d$  - толщина слоя. Расчет двулучепреломления осуществлялся по формуле:

$$\Delta\bar{n} = \frac{2}{d} \int_0^{d/2} \left[ \frac{n_0}{\sqrt{a + b \cos^2 \theta}} - n_0 \right] dz, \quad (2.3)$$

где  $a = n_0^2 / n_e^2$ ,  $b = 1 - a$ ,  $n_0$  и  $n_e$  - обыкновенный и необыкновенный показатели преломления соответственно.

На рис. 2.1. показаны экспериментальные и теоретические зависимости двулучепреломления от напряженности электрического поля.

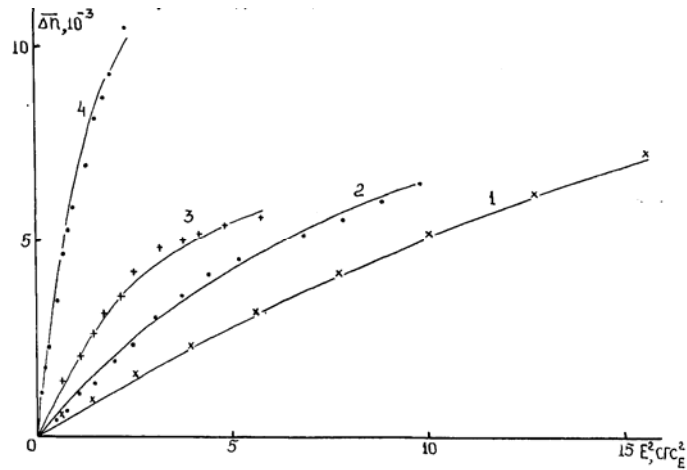


Рис. 2.1. Зависимости двулучепреломления  $\Delta\bar{n}$  от квадрата напряженности поля  $E$  для образцов с различной толщиной  $d$  и температурой  $T_{\text{NI-T}}$ : 1 - 15 мкм, 16 °С; 2 - 30 мкм, 16 °С; 3 - 50 мкм, 16 °С; 4 - 90 мкм, 4.5 °С. Сплошными линиями показаны расчетные значения  $\Delta\bar{n}(E^2)$ .

В таблице 2.1. представлены значения  $W$ ,  $p_0$  и  $e_1$  при которых получены теоретические кривы на рис. 2.1.

Таблица 2.1.

$d$ , мкм	15	30	50	90
$W$ , эрг/см <sup>2</sup>	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$
$p_0$ , дин <sup>1/2</sup>	$5.1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$4.9 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
$e_1$ , дин <sup>1/2</sup>	$-6.2 \cdot 10^{-4}$	$-6 \cdot 10^{-4}$	$-5.8 \cdot 10^{-4}$	$-6.1 \cdot 10^{-4}$

По квадратичной части зависимости  $\Delta\bar{n}(E)$  для образцов различной толщины нами были определены  $e_3+p_0 = (6.8 \pm 0.7) \cdot 10^{-5}$  дин<sup>1/2</sup> и  $W = (1.6 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$  эрг/см<sup>2</sup>. Полученные значения энергии сцепления обоими методами хорошо согласуются между собой. Однако, первый метод имеет экспериментальное преимущество по сравнению со вторым. Это преимущество заключается в том, что определение  $e_3+p_0$  и  $W$  можно провести на образце одной толщины, что значительно упрощает процедуру эксперимента.

В §3 и 4 представлены результаты экспериментального исследования влияния энергии сцепления и поверхностной поляризации на электрооптические свойства гомеотропных нематических слоев.

Нами измерены зависимости двулучепреломления от напряженности поля при концентрациях водного раствора ЦТАБ  $10^{-7}$ М и  $10^{-2}$ М. Измерения проводились при температуре  $T_{\text{НИ}}-T = 12$  °С для образцов с различной толщиной. По квадратичной части этих зависимостей были получены зависимости величины  $\Delta\bar{n} / E^2 d^2$  от толщины образцов, которые представлены на рис. 2.2.

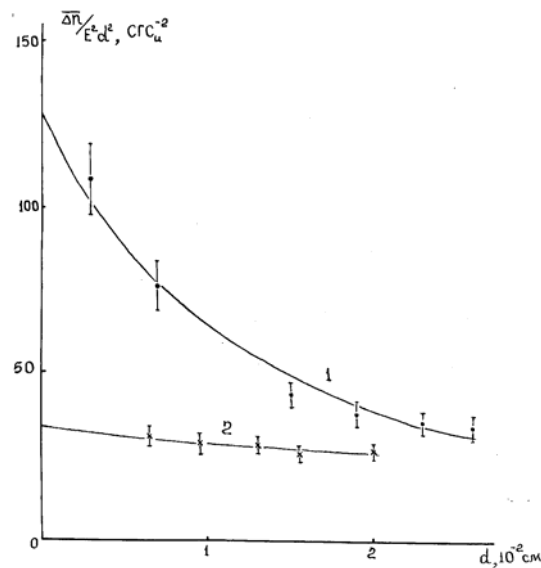


Рис. 2.2. Зависимости величины  $\Delta\bar{n} / E^2 d^2$  от толщины слоя  $d$  при концентрациях водного раствора ЦТАБ 1 -  $10^{-7}$  М, 2 -  $10^{-2}$  М и температуре  $T_{\text{НИ}}-T = 12$  °С.

Используя результаты, представленные на рис. 2.2, определены энергия сцепления  $W$  и  $e_3+p$  при различных концентрациях ЦТАБ. При концентрации ЦТАБ  $10^{-7}$  М,  $W = 5.7 \cdot 10^{-5}$  эрг/см<sup>2</sup>,  $e_3+p = 5.6 \cdot 10^{-5}$  дин<sup>1/2</sup>. При концентрации ЦТАБ  $10^{-2}$  М,  $W = 8.4 \cdot 10^{-6}$  эрг/см<sup>2</sup>,  $e_3+p = 2.8 \cdot 10^{-5}$  дин<sup>1/2</sup>. Таким образом, с увеличением плотности ориентанта наносимого на стекло энергия сцепления уменьшается, а также уменьшается величина поверхностной поляризации. Это, в свою очередь, сказывается на электрооптических характеристиках

гомеотропных нематических слоев. Особенно сильно это влияние проявляется в тонких слоях (10 - 100 мкм) (рис. 2.2).

На рис. 2.3 представлена зависимость порогового напряжения Фредерикса от толщины слоя при различных концентрациях водного раствора ЦТАБ.

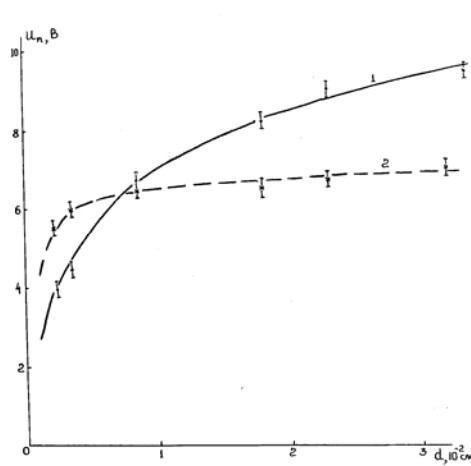


Рис. 2.3. Зависимость порогового напряжения Фредерикса  $U_n$  от толщины слоя  $d$  при различных концентрациях водного раствора ЦТАБ: 1 -  $10^{-2}$  М, 2 -  $10^{-7}$  М и температуре  $T_{NI}-T = 12$  °С.

Зависимость порогового напряжения Фредерикса от толщины слоя при конечной энергии сцепления определяется неявной функцией

$$\frac{\xi}{d} \cdot \frac{U}{U_F} = \text{ctg} \frac{\pi}{2} \cdot \frac{U}{U_F}, \quad (2.4)$$

где  $\xi = \pi K_3 / W$ ,  $U_F$  - напряжение Фредерикса при бесконечно сильной энергии сцепления. Сопоставление (2.4) с экспериментальными значениями  $U_n$  позволило рассчитать  $\xi$  и  $U_F$ . По определенной таким образом величине  $\xi$  рассчитывалась энергия сцепления. Для концентрации водного раствора ЦТАБ  $10^{-7}$  М и  $10^{-2}$  М,  $W = 2 \cdot 10^{-3}$  эрг/см<sup>2</sup> и  $1.9 \cdot 10^{-4}$  эрг/см<sup>2</sup> соответственно. Сплошными кривыми на рис. 2.3 показаны зависимости  $U_n(d)$ , соответствующие расчетным значениям  $\xi$  и  $U_F$ .

Из рис. 2.3 следует, что конечность величины  $W$  приводит к возрастанию порогового напряжения Фредерикса при увеличении толщины слоя. Увеличение энергии сцепления приводит к более резкому возрастанию

порогового поля от толщины слоя. С уменьшением концентрации водного раствора ЦТАБ величина  $W$  увеличивается, что качественно согласуется с результатами исследования флексоэлектрического эффекта.

В §5 суммированы основные результаты главы 2.

### Глава 3

#### Упругие и вязкие свойства лиотропных нематических жидких кристаллов

В §1 представлены результаты экспериментальных исследований влияния электрического поля на изотропную фазу системы дисульфоиндантрон (DSI) - вода. Эта система интересна тем, что в ней наблюдается нематическая фаза, которой посвящен §3 настоящей главы.

Исследовалось изменение коэффициента поглощения  $|\Delta k_{\max}|$  в зависимости от величины импульсного напряжения  $U_0$  и процесс его релаксации после выключения поля. Измерения проводились на созданной нами электрооптической установке при температуре 23 °С. Концентрация DSI в воде составляла 0.5 мас.%. В результате установлено, что  $|\Delta k_{\max}| \sim U_0^2$  в области слабых полей и стремится к насыщению при увеличении поля. Время релаксации  $\tau$  в области слабых полей составляет 64 мкс и от поля не зависит. При дальнейшем увеличении поля время релаксации возрастает. Время  $\tau$  связано с вращательной диффузией анизометричных частиц, состоящих из плоских молекул DSI, упакованных по типу "стопка монет". Используя значение  $\tau$  нами получено отношение длины  $l$  частиц к их диаметру  $d$ . Это отношение равно 72. Используя данные о диаметре молекул DSI и расстоянии между молекулами в колонке получено, что  $l \approx 790 \text{ \AA}$ , число молекул в колонках  $n \approx 230$ .

Таким образом, нами впервые экспериментально показано, что уже в изотропной фазе, предшествующей возникновению жидкокристаллических фаз, возникают агрегаты молекул DSI. Однако число молекул в агрегатах

изотропной фазы меньше, чем их число в жидкокристаллических фазах. На основании этого можно сделать вывод, что в лиотропных жидких кристаллах ориентационное упорядочение и рост агрегатов взаимосвязаны.

В §2 представлены результаты исследования влияния магнитного поля на мицеллярный каламитик системы децилсульфат натрия (NaDS) (37.7 мас.%) - деканол (DeOH) (6.6 мас.%) - вода (55.7 мас.%) при температуре 20 °С. Исследования проводились на созданной нами магнитооптической установке, основным элементом которой являлся электромагнит ФЛ - 1. Основным результатом этих исследований является зависимость величины  $H_{F2} \cdot d$  от толщины слоя  $d$ , где  $H_{F2}$  - пороговое поле Фредерикса при твист деформации. Экспериментально установлено, что  $H_{F2} \cdot d$  увеличивается с ростом толщины слоя. Это позволило определить значения константы упругости  $K_2 = 3.6 \cdot 10^{-6}$  дин и энергии сцепления  $W = 6.4 \cdot 10^{-4}$  эрг/см<sup>2</sup>.

В §3 представлены результаты исследования влияния магнитного поля и измерения упругих и вязких свойств хромонического нематика DSI - вода. В результате этих исследований впервые получены новые экспериментальные данные о температурных и концентрационных зависимостях констант упругости, коэффициентов вязкости и параметра порядка исследованной системы.

В этом параграфе изложены основные сведения о молекулярном строении DSI и анизометричных агрегатах, возникающих при его растворении в воде. Описаны методики экспериментов по определению констант упругости, коэффициента вязкости и параметра порядка. Все эксперименты проводились на созданной нами магнитооптической установке. В заключение методической части представлен анализ погрешностей измерений. Относительные погрешности измерений величин  $K_i / |\chi_a|$  ( $i = 1, 2, 3$ ),  $\gamma_1 / K_2$ ,  $\gamma_1 / |\chi_a|$ ,  $S$  составляют соответственно 11%, 10%, 15%, 16%.

При концентрации DSI 6.7 мас.% и температуре 23 °С измерены зависимости  $H_{F2} \cdot d$  и времени релаксации  $\tau$  от толщины слоя  $d$ . Установлено,



что  $H_{F2} \cdot d$  постоянно при толщине образцов более 10 мкм, время релаксации  $\tau \sim d^2$  (рис. 3.1).

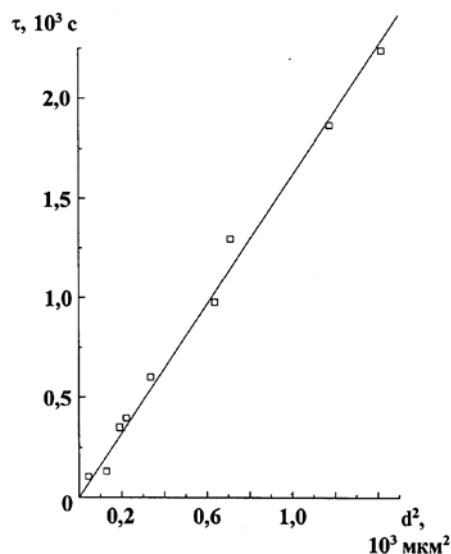


Рис. 3.1. Зависимость времени релаксации  $\tau$  от квадрата толщины  $d$  образцов.

В результате получены значения константы упругости  $K_2 = 3.6 \cdot 10^{-8}$  дин, энергии сцепления  $W > 10^{-4}$  эрг/см<sup>2</sup> и коэффициента вращательной вязкости  $\gamma_1 = 70$  П.

В этом же параграфе представлены результаты исследований температурных и концентрационных зависимостей величин:  $K_2 / |\chi_a|$ ,  $\gamma_1 / K_2$ ,  $\gamma_1 / |\chi_a|$  и параметра порядка  $S$ . На рис. 3.2 представлена температурная зависимость параметра порядка при концентрации DSI 7.3 мас. %.

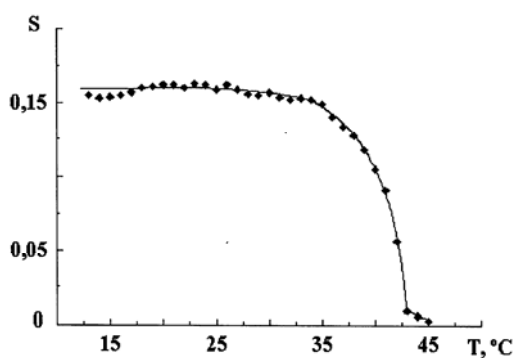


Рис. 3.2. Зависимость параметра порядка  $S$  от температуры  $T$ . Значения  $S$  рассчитаны по результатам измерения линейного дихроизма.

В результате проведенных исследований установлено:

1. В области температур, близких к температуре перехода в двухфазную область N-I (интервал температур 35 - 45 °С), константа упругости  $K_2$  изменяется пропорционально квадрату параметра порядка, что согласуется с теорией Майера - Заупе для термотропных нематиков. В этой области температур параметр порядка резко уменьшается.
2. В интервале температур 15 - 35 °С параметр порядка практически не изменяется. Однако величина  $K_2 / |\chi_a|$  уменьшается при увеличении температуры. Это свидетельствует о том, что температурная зависимость  $K_2$  определяется не только через параметр порядка, но и явно. Это может быть связано с тем, что с изменением температуры изменяется энергия взаимодействия между структурными единицами, в частности с изменением их размеров.
3. Коэффициент вращательной вязкости  $\gamma_1$  изменяется прямо пропорционально параметру порядка  $S$ , что согласуется с экспериментальными результатами для термотропных нематиков. Большое значение  $\gamma_1 \sim 100$  П объясняется тем, что в этом случае энергия активации  $E_a^{(1)} = 0.88$  эВ примерно в 2 раза больше, чем для термотропных нематиков. Это может быть обусловлено большими размерами структурных единиц в исследованной системе.

В §4 представлены результаты исследования влияния электрического поля и измерения упругих и вязких свойств колоночного нематика тетрапалладиевый органил (ТРО) - пентадекан. В этой системе ранее наблюдались две нематические фазы  $N_1$  и  $N_2$ , которые отличались видом текстур (рис. 3.3). Однако, вывод о существовании двух нематических фаз был сделан только на основе поляризационно - оптических наблюдений. В связи с этим цель настоящего параграфа заключается в том, чтобы экспериментально выяснить, действительно ли изменение оптических текстур исследуемой системы связано с фазовым переходом.

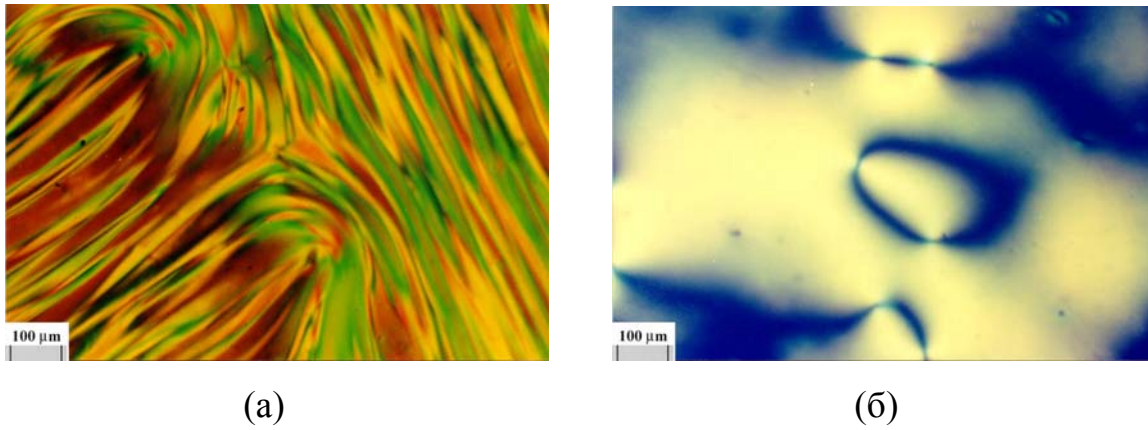


Рис. 3.3. Текстуры нематических фаз  $N_1$  (а) ( $T = 60$  °С) и  $N_2$  (б) ( $T = 90$  °С). Толщина ячейки  $d = 32$  мкм.

Для этого, используя созданную нами электрооптическую установку, измерены температурные зависимости  $\ln R$  ( $R$  - сопротивление слоя жидкого кристалла), двулучепреломления  $\Delta n$ , отношения константы упругости  $K_1$  к анизотропии диэлектрической проницаемости  $\epsilon_a$ , отношения констант упругости  $K_3/K_1$ , отношения эффективной вязкости  $\tilde{\gamma}$  ( $\tilde{\gamma} = \gamma_1 - \frac{\alpha_3^2}{\eta_2}$ ) к константе упругости  $K_1$ . На рис. 3.4 в качестве примера показана одна из таких зависимостей.

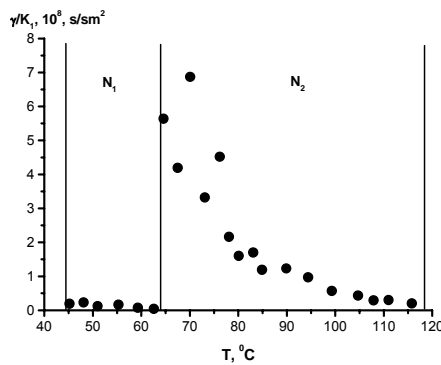


Рис. 3.4. Зависимость отношения  $\tilde{\gamma} / K_1$  от температуры  $T$ .

В результате установлено, что для всех исследованных величин при температуре  $64$  °С наблюдаются либо изломы, либо разрывы. При этой же температуре наблюдается изменение текстуры слоя. На основе этого сделан

вывод о том, что переход  $N_1 \rightarrow N_2$  действительно является фазовым переходом. В §5 суммированы основные результаты главы 3. Глава 4

## Периодические структуры в лиотропных нематических жидких кристаллах

Одним из отличий лиотропных нематиков от термотропных является то, что в них наблюдаются переходные периодические структуры (домены). Они возникают в процессах перехода НЖК из одного равновесного состояния в другое. Нами экспериментально обнаружено, что причинами вызывающие такие переходы могут служить либо течение жидкого кристалла, либо влияние на него магнитного поля. Здесь сразу отметим, что для теоретического описания переходных доменов хорошо подходит теория континуума, развитая для термотропных жидких кристаллов. Причина, по которой переходные домены легко обнаруживаются в лиотропных жидких кристаллах, связана с их большими вязкостями по сравнению с термотропными ЖК.

В §1 исследованы домены, которые мы впервые наблюдали в лиотропном нематическом жидком кристалле DSI - вода. Эти домены возникают в процессе перехода от планарной ориентации директора к гомеотропной под действием границ. Исследования проводились при концентрации DSI 5.5 мас.% и температуре 20 °С. При этих условиях система DSI - вода обладает нематической фазой. Нами экспериментально обнаружено, что при обработке поверхностей стекол, между которыми находится исследуемый лиотропный жидкий кристалл, пак - лаком или ацетилцеллюлозой возникает гомеотропная ориентация. При заправке ячеек затеканием под действием потоков возникала планарная ориентация директора. Это наблюдалось с помощью поляризационного микроскопа. Затем, через некоторое время (зависящее от толщины ячейки), в отдельных местах начинали зарождаться и развиваться гомеотропные области. На тех границах гомеотропных областей, которые перпендикулярны направлению затекания, в планарной области в плоскости слоя начинали возникать периодические доменные структуры с волновым вектором,

перпендикулярным направлению директора. Через некоторое время (порядка нескольких минут) доменные структуры распространялись на всю планарную часть образца (рис. 4.1).

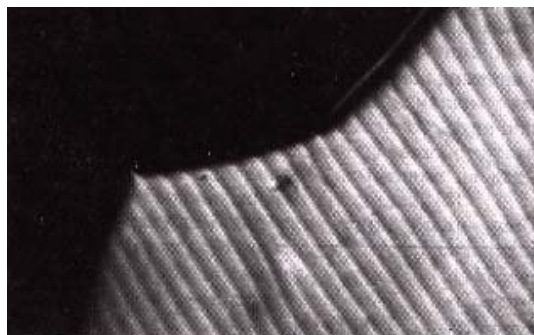


Рис. 4.1. Доменная структура, возникающая в процессе переориентации директора от планарной к гомеотропной текстуре под действием границ. Наблюдения проводятся в скрещенных поляроидах. Темная область соответствует гомеотропной ориентации.

С течением времени (несколько часов) гомеотропные области увеличивались и происходила полная переориентация образца.

Для выяснения физической природы наблюдаемых доменов нами измерена зависимость их периода  $P$  от толщины  $d$  образцов, представленная на рис. 4.2.

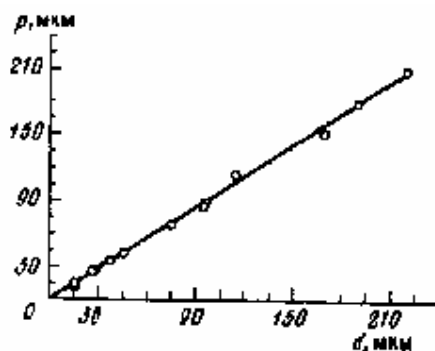


Рис. 4.2. Зависимость периода  $P$  доменов от толщины слоя  $d$ .

Из этого рисунка следует, что  $P \sim d$ . Используя теорию размерности показано, что коэффициент пропорциональности в этой зависимости  $C =$

$\alpha^2/K \cdot \rho$ , где  $\alpha$  - коэффициент вязкости,  $\rho$  - плотность,  $K$  - константа упругости жидкого кристалла. На основе этого был сделан вывод о том, что возникновение доменов связано с течением жидкого кристалла. Показано, что течения возникают в процессе переориентации директора, проникают в планарную область и это приводит к ориентационной неустойчивости поля директора.

В §2 представлено теоретическое описание магнито - гидродинамических доменов 2 - го рода, которые возникают в планарных слоях лиотропных нематических жидких кристаллов при быстром приложении к ним магнитного поля в плоскости слоя. Рассмотрение ведется при учете конечной энергии сцепления.

Показано, что магнито - гидродинамические домены являются результатом диссипативных процессов в жидких кристаллах. Пороговое поле образования доменов зависит от безразмерного параметра  $K/\alpha$ , где  $K = K_3/K_2$  - отношение констант упругости,  $\alpha = \alpha_2^2/\eta_2\gamma_1$  - безразмерная вязкость. Для малых значений вязкости ( $\alpha \Rightarrow 0$ ) пороговое поле  $h^*$  ( $h^* = H^*/H_c$ ,  $H_c$  - пороговое поле Фредерикса при бесконечно сильной энергии сцепления) стремится к бесконечности и домены не образуются. Для очень вязких систем ( $\alpha \Rightarrow \infty$ ) пороговое поле образования доменов практически совпадает с пороговым полем перехода Фредерикса.

Кроме параметра  $K/\alpha$ , пороговое поле  $h^*$  образования доменов зависит от безразмерного параметра  $\tilde{W} = dW / \pi K_2$  связанного с энергией сцепления  $W$ . Характер зависимости  $h^*(\tilde{W})$  определяется значением  $K/\alpha$ . Для очень вязких систем эта зависимость практически совпадает с  $h_c(\tilde{W})$ , т.е. образование доменов следует сразу за пороговым полем Фредерикса. Для очень малых вязкостей обе функции могут сильно отличаться друг от друга. Например,  $h^*$  может возрастать при уменьшении  $\tilde{W}$ .

Таким образом, формирование доменов наиболее просто можно обнаружить в вязких системах, таких как лиотропные нематики.

В §3 представлены результаты экспериментального исследования магнито - гидродинамических доменов второго рода, которые были впервые обнаружены нами в лиотропном хромическом нематике системы дисульфоиндантрон - вода. Там же проводится сопоставление теории и эксперимента.

Для исследования использовались плоскопараллельные стеклянные капилляры, содержащие нематическую фазу системы DSI - вода. Концентрация DSI составляла 6.7 мас.%. Исследования проводились при температуре 23 °С. Плоские капилляры после заполнения нематиком заклеивались пиццеином для предотвращения испарения воды. В качестве прокладок использовали фторопластовую пленку различной толщины. Толщина собранных пустых ячеек измерялась по интерференционной методике. Для получения хорошей планарной ориентации стекла капилляров покрывали пак - лаком с последующим натиранием. Приготовленные таким образом ячейки помещались на столик поляризационного микроскопа, смонтированного между полюсами электромагнита ФЛ - 1. Время включения магнитного поля величиной  $\sim 10$  кЭ составляло около 40 с.

На рис. 4.3 представлено фото типичной зарождающейся доменной структуры. В наших экспериментах измерялась зависимость периода зарождающейся доменной структуры от напряженности магнитного поля для образцов различной толщины. По значениям периода рассчитывался волновой вектор  $q_x$ . Для того чтобы сравнивать измеренные значения волнового вектора и прикладываемые магнитные поля для образцов различной толщины мы использовали их безразмерные значения, т.е.  $\tilde{q}_x = q_x d / \pi$  и  $h = H / H_c$ , где  $d$  - толщина образца,  $H_c = (\pi / d)(K_2 / |\chi_a|)$  - пороговое поле Фредерикса при бесконечно большой энергии сцепления. Методика измерения этого поля в исследуемой системе подробно описана в главе 3.

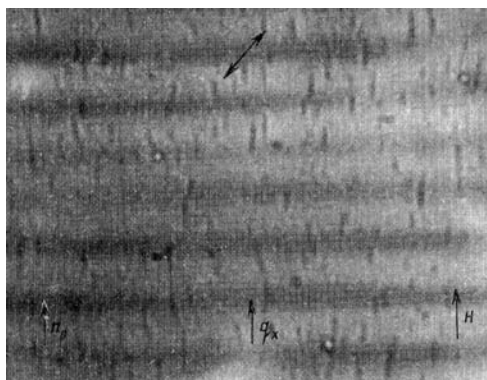


Рис. 4.3. Магнито - гидродинамические домены в нематической фазе системы дисульфоиндантрон (DSI) - вода.

Результаты экспериментальных исследований зависимости  $\tilde{q}_x^2(h^2)$  для образцов различной толщины представлены на рис. 4.4. На этом рисунке

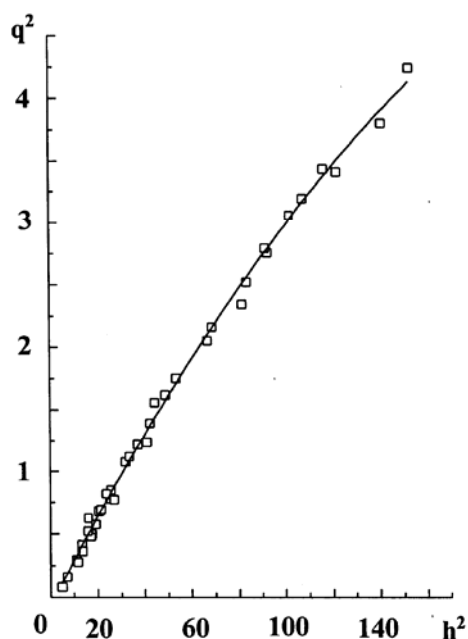


Рис. 4.4. Зависимость квадрата безразмерного волнового вектора  $\tilde{q}_x$  от квадрата величины безразмерного магнитного поля  $h$  для образцов различной толщины  $d$ : 145.7; 114.4; 33.3 мкм. Сплошная линия - график функции (4.1) при  $K = 12.2$ ;  $\alpha = 7.7$ ;  $\eta = 7.9$ .

хорошо видно, что экспериментальные точки для образцов различной толщины группируются около универсальной кривой, которая, как оказалось, описывается функцией



$$h^2 = \frac{K\eta(\eta - \alpha)}{\alpha} (\tilde{q}_x^2)^2 + 2 \frac{K\eta}{\alpha} \tilde{q}_x^2 + \left(1 + \frac{K}{\alpha}\right), \quad (4.1)$$

получающейся при решении задачи о магнито - гидродинамических доменах для бесконечно большой энергии сцепления. Обработка экспериментальных результатов с помощью этой функции по методу наименьших квадратов позволила определить следующие значения безразмерных параметров:  $K = 12.2$  (что по порядку величины хорошо согласуется с результатом непосредственного измерения  $K_3$  и  $K_2$ , полученных в результате измерения перехода Фредерикса, см. глава 3, §3),  $\alpha = 7.7$ ,  $\eta = 7.9$ . Полученные нами результаты свидетельствуют о большой анизотропии вязко - упругих свойств лиотропных нематиков по сравнению с термотропными нематиками.

При исследовании доменов нами было экспериментально установлено, что магнито - гидродинамическая неустойчивость возникает и в том случае, когда направление приложенного поля не совпадает с первоначальным направлением директора. Для исследования этого процесса нами была измерена зависимость порогового поля доменообразования от угла  $\beta$  между полем и директором. Установлено, при  $\beta = 25^\circ$  в области полей до 20 кЭ переориентация директора происходит однородно, без возникновения периодических структур.

В результате проведенных экспериментальных исследований при  $\beta \neq 0$  можно сделать вывод о том, что механизм возникновения неустойчивости в этом случае отличается от описанного ранее. Быстрое включение поля приводит к первоначально однородному движению директора в плоскости слоя, которое в некоторый момент времени теряет устойчивость и превращается в доменную структуру. Такое качественное описание процесса позволяет объяснить различие в направлениях волнового вектора и первоначальной ориентации директора.

В §4 суммированы основные результаты главы 4.

## Глава 5

## **Тактоидная фаза в лиотропном неорганическом жидком кристалле системы пятиокись ванадия ( $V_2O_5$ ) - вода**

Среди лиотропных жидких кристаллов по химической классификации существует группа неорганических жидких кристаллов. Они были открыты в середине 20 - х годов прошлого века Г. Цохером и возникают в золях неорганических веществ. Структурные исследования показывают, что в таких золях могут существовать нематическая, холестерическая и смектическая фазы. Однако, во всех работах отмечалось, что на нематическую фазу магнитное поле не влияет. Кроме того, все проведенные до нас исследования были сосредоточены в основном на изучении молекулярной структуры таких систем. Макроскопические свойства, характерные именно для жидких кристаллов, такие как константы упругости, коэффициенты вязкости до настоящего времени не изучались.

В лиотропных неорганических жидких кристаллах наблюдается явление, обнаруженное Цохером, которое отсутствует в термотропных жидких кристаллах. Оно связано с существованием тактоидной фазы. В этой фазе анизотропные капли сосуществуют с изотропной фазой. Причем, анизотропные капли (тактоиды) имеют вытянутую (веретенообразную) форму, а не форму шара, как это обычно наблюдается в случае термотропных жидких кристаллов. До сих пор вопрос о причинах вытянутой формы тактоидов не ставился и не исследовался, хотя сам вид анизотропных капель может служить указанием на существенные отличия свойств термотропных и лиотропных неорганических жидких кристаллов.

В связи с этим в настоящей главе исследуется влияние магнитного поля на нематическую и тактоидную фазы типичного представителя лиотропных неорганических жидких кристаллов пятиокись ванадия - вода. Кроме того, представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований, позволяющие ответить на вопрос о причинах вытянутой формы тактоидов и

получить новую информацию о физических свойствах нематической фазы тактоидов.

В §1 нами исследовано влияние магнитного поля на нематическую фазу системы  $V_2O_5$  - вода, которая была приготовлена по методу Бильтца. Концентрация  $V_2O_5$  в воде определялась методом выпаривания и составляла  $\sim 1$  мас.%. Впервые экспериментально обнаружено, что магнитное поле, приложенное перпендикулярно планарному слою нематика переориентирует поле директора по своему направлению. На основе этого был сделан вывод о том, что анизотропия магнитной восприимчивости  $\chi_a$  исследуемой системы положительна. Прямым доказательством влияния магнитного поля на исследуемую систему являются магнито - гидродинамические домены 1 - го рода, паркетная структура которых представлена на рис. 5.1.

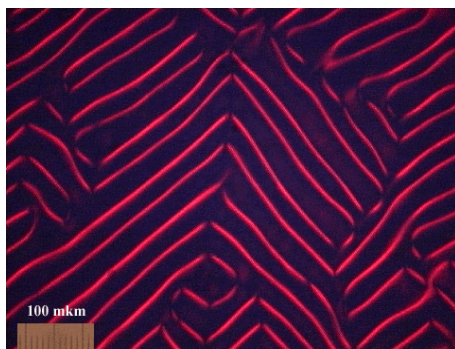


Рис. 5.1. Паркетная структура магнито - гидродинамических доменов 1 - го рода в нематической фазе  $V_2O_5$  - вода.

Нами экспериментально определено пороговое поле Фредерикса  $H_{F1} \approx 6$  кЭ для планарного образца толщиной 100 мкм. Численная оценка  $\chi_a$  дала значение  $\sim 10^{-9}$ . Используя эти данные впервые получена оценка константы упругости  $K_1 \sim 3.6 \cdot 10^{-7}$  дин для лиотропных неорганических жидких кристаллов.

В §2 представлено теоретическое описание вытянутой формы тактоидов. В его основе лежат экспериментальные факты, которые можно суммировать следующим образом:

1. Нами наблюдалось слияние тактоидов. После слияния форма тактоида остается веретенообразной. Это свидетельствует о том, что тактоиды - равновесные капли.
2. Границы тактоидов являются дугами окружности (рис.5.2).
3. Текстура тактоида при его вращении между скрещенными поляроидами изменяется. Такое изменение текстуры свидетельствует о том, что поле директора на границах тактоида имеет тангенциальную ориентацию, а в его вершинах находятся дефекты - буджумы.

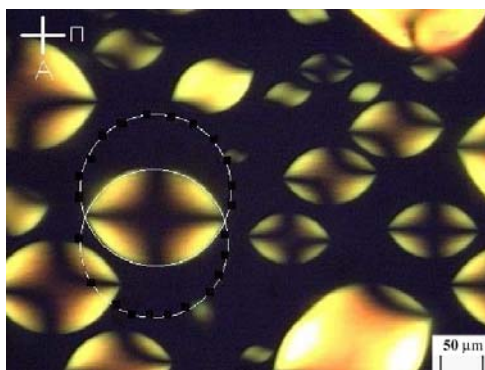


Рис. 5.2. Текстура тактоидной фазы в системе  $V_2O_5$  - вода при концентрации  $V_2O_5$  равной 0.5 мас.%. Толщина ячейки 200 мкм.

На основе представленных наблюдений нами предполагается, что тактоид - капля нематической фазы, сосуществующая с изотропной фазой. Модель его формы и поля директора представлены на рис. 5.3. Граница тактоида - поверхность вращения дуги окружности радиусом  $R$  с углом раствора  $2\alpha$  вокруг ее хорды. При условии конечной энергии сцепления директор на границе может отклоняться от тангенциальной ориентации. Этот факт становится особенно важным в области малых объемов тактоидов, где условие сильной связи может нарушаться. Для того чтобы учесть эту

возможность, нами использовано поле директора, которое задается ортом  $\vec{e}_{\eta_1}$  бисферической системы координат.

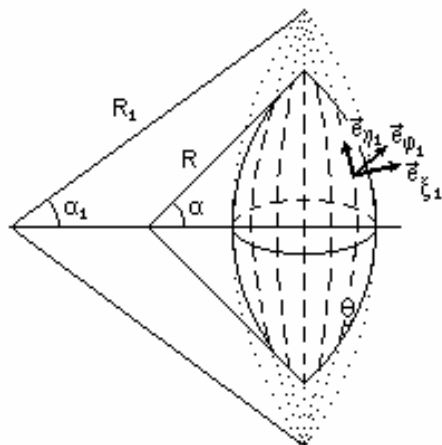


Рис. 5.3. Модель формы и поля директора нематической фазы тактоида.

На основании сказанного в качестве переменных задачи выбраны  $R$  и  $\alpha$ , описывающие форму тактоида и  $R_1$  и  $\alpha_1$ , описывающие поле директора  $\vec{n}$  в нем. Между этими переменными существует два уравнения связи

$$V = R^3 \Psi(\alpha) = const, \quad (5.1)$$

$$R(1 - \cos \alpha) = R_1(1 - \cos \alpha_1), \quad (5.2)$$

Формула (5.1) выражает постоянство объема  $V$  тактоида, равенство (5.2) следует из геометрии задачи. В силу наличия уравнений связи независимых переменных две. В качестве таких переменных выбраны  $\alpha$  и  $\gamma = (\operatorname{tg}(\alpha_1 / 2) / \operatorname{tg}(\alpha / 2))^2$ , где  $0 \leq \gamma \leq 1$ .

Равновесная форма тактоида постоянного объема определяется минимумом его полной энергии  $\Phi$ , которая складывается из упругой энергии  $\Phi_{el}$  нематической фазы, поверхностной энергии  $\Phi_S$  и энергии  $\Phi_W$  взаимодействия поля директора с поверхностью. Выражение для безразмерной энергии  $\tilde{\Phi}$  тактоида имеет вид

$$\tilde{\Phi} = \frac{K_i}{\sigma \cdot V^{1/3}} \Psi_i(\alpha, \gamma) + \Psi_S(\alpha) + \frac{W}{\sigma} \Psi_W(\alpha, \gamma), \quad (5.3)$$

где  $K_i$  ( $i = 1, 3$ ) - константы упругости,  $W$  - энергия сцепления,  $\sigma$  - поверхностное натяжение,  $\Psi_i(\alpha, \gamma)$ ,  $\Psi_S(\alpha)$ ,  $\Psi_W(\alpha, \gamma)$  - безразмерные функции переменных  $\alpha$  и  $\gamma$ , по повторяющемуся индексу  $i$  здесь и далее подразумевается суммирование.

Выражение (5.3) полной энергии тактоида содержит безразмерный параметр  $W/\sigma$ , характерные размеры задачи  $C_i = K_i/\sigma$  ( $i = 1, 3$ ) и значение объема  $V$  тактоида. Задавая эти величины, нами найдены равновесные значения  $\alpha$  и  $\gamma$ . Используя (5.1) и (5.2) рассчитывались равновесные значения  $R$  и  $R_1$ . Таким образом мы получаем полную информацию о равновесной форме и поле директора тактоида постоянного объема. Изменение значения  $V$  приводит к изменению равновесных значений переменных задачи. Среди различных зависимостей, которые здесь могут быть получены, наиболее важной является  $R(\alpha)$ . Это связано с тем, что она может быть сопоставлена с экспериментальными результатами по измерению размеров тактоидов различного объема.

В работе показано, что поставленная задача допускает аналитическое решение в двух предельных случаях. Первый случай соответствует  $W/\sigma \gg 1$  и  $W/\sigma \gg K_i/\sigma \cdot V^{1/3}$  (сильное сцепление). При таких условиях показано, что крупные тактоиды вытянуты за счет конкуренции между упругой и поверхностной энергиями. При  $V \rightarrow 0$  условие сильной связи нарушается, т.е.  $W/\sigma \ll K_i/\sigma \cdot V^{1/3}$ . В этом случае вытягивание мелких тактоидов ограничено конкуренцией между поверхностным натяжением и энергией сцепления. На рис. 5.4 представлены результаты численного решения задачи.

В §3 представлены экспериментальные исследования размеров тактоидов системы  $V_2O_5$  - вода. Здесь же проведено сопоставление теории и эксперимента. Золи  $V_2O_5$  были приготовлены по методу Бильтца.

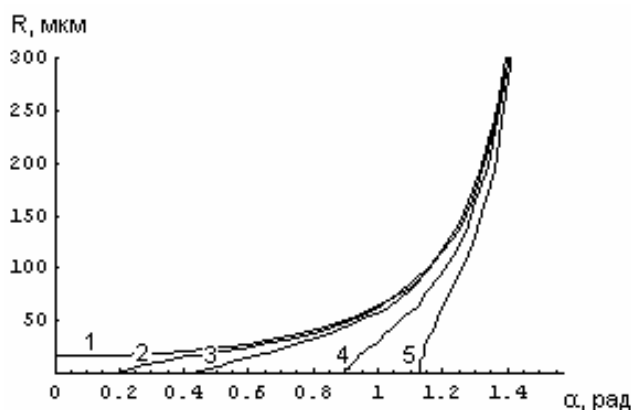


Рис. 5.4. Графики функций  $R(\alpha)$  при  $C_1 = 4$  мкм,  $C_3 = 40$  мкм и различных значениях  $W/\sigma$ : 1 -  $\infty$ , 2 - 50, 3 - 10, 4 - 2, 5 - 1.

Концентрация  $C$  зелей определялась методом выпаривания сразу после их приготовления. Для золь N 1  $C = 0.5$  мас.%, для золь N 2  $C = 0.6$  мас.%,  $pH \approx 3$  для обеих зелей. Измерения размеров тактоидов проводились на поляризационно - оптическом комплексе. Основным элементом этого комплекса являлся поляризационно - оптический микроскоп Axiolab Pol фирмы Zeiss. Изображение через видеокамеру выводилось на монитор и компьютер. Между видеокамерой и монитором находилась приставка Linkam VTO 232, которая оцифровывает изображение и позволяет его анализировать. В частности, она позволяет измерять размеры наблюдаемых объектов. Нами измерялись зависимости  $R(\alpha)$  для обеих зелей в процессе их "старения". Время отсчитывалось от момента приготовления зелей и составило около одного года. На рис. 5.5 представлена типичная зависимость  $R(\alpha)$ , полученная для золь N 2 через 83 дня после его приготовления. Сопоставление теории и эксперимента позволило получить значения  $K_1/\sigma$ ,  $K_3/\sigma$ ,  $W/\sigma$  и экспериментально определить их изменение в процессе старения зелей.

Для обеих зелей  $K_1/\sigma \sim 8$  мкм и не зависит от времени старения. Используя значение  $K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$  дин, полученное нами ранее в нематической

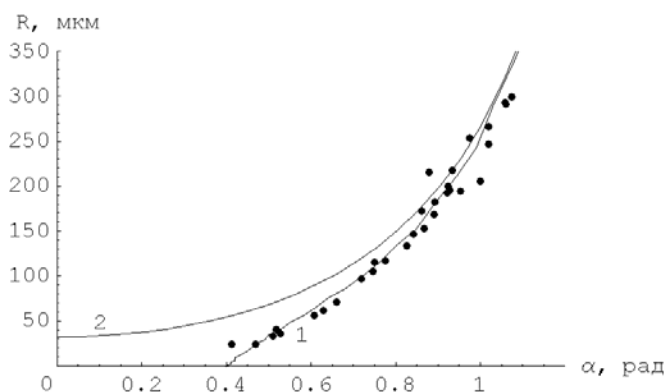


Рис. 5.5. Экспериментальная зависимость  $R(\alpha)$ , полученная для золя N 2 через 83 дня после его приготовления. Линия 1 - теоретическая зависимость, полученная при значениях  $K_1/\sigma = 8 \pm 2$  мкм,  $K_3/\sigma = 230 \pm 5$  мкм,  $W/\sigma = 12 \pm 2$ , линия 2 - теоретическая зависимость, полученная для бесконечно сильной связи при тех же значения  $K_1/\sigma$  и  $K_3/\sigma$ .

фазе исследуемой системы получена оценка поверхностного натяжения  $\sigma = 5 \cdot 10^{-4}$  эрг/см<sup>2</sup> на границе тактоидов. Такие малые значения поверхностного натяжения приводят к тому, что макроскопические тактоиды являются вытянутыми. Значения  $K_3/\sigma$  для обеих золь с течением времени уменьшаются. На рис. 5.6 представлена зависимость отношения констант упругости  $K_3/K_1$  от времени старения.

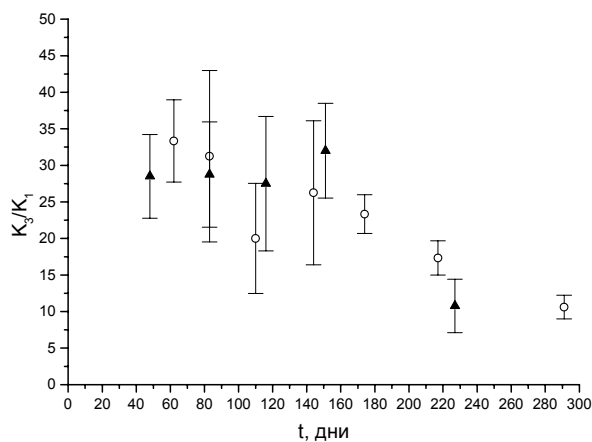


Рис. 5.6. Экспериментальная зависимость отношения констант упругости  $K_3/K_1$  от времени старения  $t$  золь N1 -  $\circ$  и N2 -  $\blacktriangle$ .



Из этого рисунка следует, что отношение  $K_3/K_1$  для обеих золей имеет тенденцию к уменьшению и изменяется в интервале 30 - 10. Полученные нами отношение  $K_3/K_1 \sim 10$  согласуются с аналогичными данными для другой нематической фазы вирус табачной мозаики (TMV) - вода. Для нее значение  $K_3/K_1 = 8.8$ . Следует отметить, что в системе TMV - вода, хотя она и не относится к неорганическим лиотропным жидким кристаллам, также наблюдается тактоидная фаза. По - видимому, большие значения  $K_3/K_1$  связаны с большими значениями отношения длины  $L$  к диаметру  $D$  структурных элементов. Например, для TMV  $L/D \approx 17$ , в то время как для типичного представителя термотропных жидких кристаллов параазоксианизола  $L/D \approx 4$ .

Полученное нами отношение  $W/\sigma$  с течением времени имеет тенденцию к увеличению и изменяется в интервале 10 -100. Используя ранее полученную оценку  $\sigma$  и интервал изменения  $W/\sigma$ , можно сделать оценку  $W \sim 5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$  эрг/см<sup>2</sup>. Полученные значения энергии сцепления  $W$  хорошо согласуются с аналогичными данными, известными для термотропных жидких кристаллов.

В §4 представлены результаты исследования влияния магнитного поля на тактоидную фазу  $V_2O_5$  - вода. Было известно, что магнитное поле ориентирует тактоиды по своему направлению. Нами впервые экспериментально установлено, что магнитное поле вытягивает крупные тактоиды (рис. 5.7).

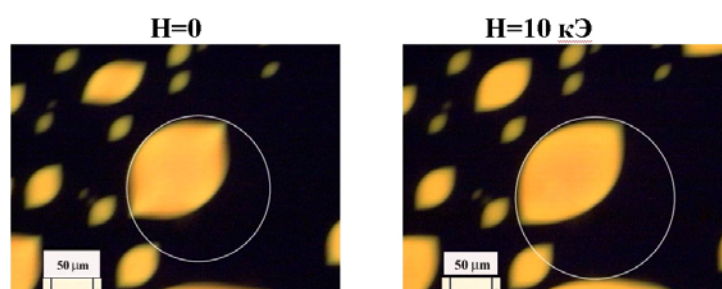


Рис. 5.7. Магнитное поле вытягивает крупные тактоиды.

Нами предложено теоретическое описание этого явления. Для этого в выражение энергии тактоида (5.3) добавляется магнитное слагаемое, связанное с анизотропией магнитной восприимчивости  $\chi_a$ . В результате получаем:

$$\tilde{\Phi} = \frac{K_i}{\sigma \cdot V^{1/3}} \Psi_i(\alpha, \gamma) + \Psi_S(\alpha) + \frac{W}{\sigma} \Psi_W(\alpha, \gamma) - \frac{\chi_a H^2 V^{1/3}}{\sigma} \Psi_m(\alpha, \gamma), \quad (5.4)$$

где  $H$  - напряженность магнитного поля,  $\Psi_m(\alpha, \gamma)$  - безразмерная функция переменных  $\alpha$  и  $\gamma$ . Исследуя выражение (5.4) на экстремум, нами получены зависимости  $R(\alpha)$  при различных значениях напряженности магнитного поля, которые представлены на рис. 5.8.

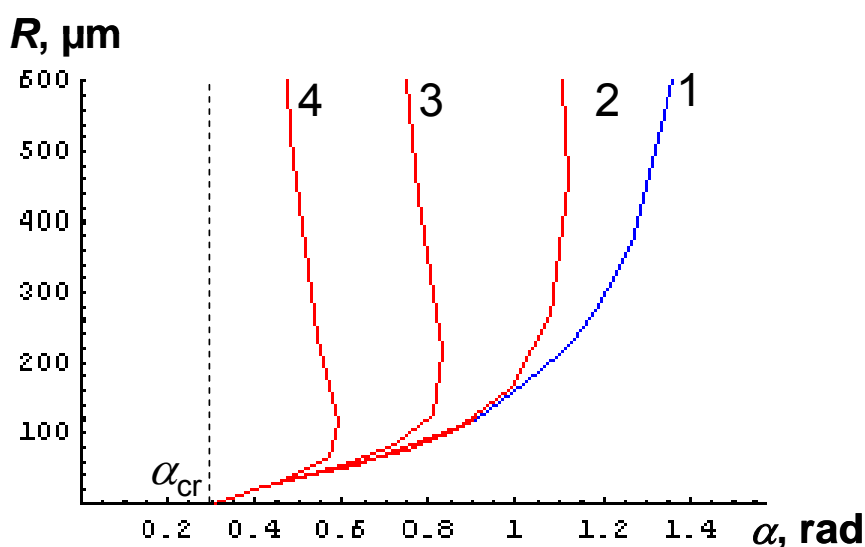


Рис. 5.8. Графики функций  $R(\alpha)$  при  $K_1/\sigma = 10$  мкм,  $K_3/\sigma = 100$  мкм,  $W/\sigma = 20$ ,  $\chi_a = 10^{-9}$ ,  $\sigma = 10^{-3}$  эрг/см<sup>2</sup> и различных значениях  $H$ : 1 - 0; 2 - 10; 3 - 31.5; 4 - 100 кЭ.

На этом рисунке кривая 1 соответствует теоретической зависимости  $R(\alpha)$  в отсутствие магнитного поля. В области малых объемов все кривые сливаются, так как магнитное поле практически не действует на мелкие тактоиды (см. (5.4)). Они вытянуты за счет конкуренции между поверхностной энергией и энергией сцепления. В области больших объемов

наблюдается отклонение кривых 2, 3 и 4 от кривой 1. Крупные тактоиды вытянуты за счет конкуренции между поверхностной энергией, энергией сцепления и магнитной энергией. При дальнейшем увеличении объема поле директора становится однородным в результате действия магнитного поля. В этом случае тактоиды вытягиваются в результате конкуренции поверхностной энергии и энергии сцепления. Угол  $\alpha$  уменьшается и стремится к значению  $\alpha_{cr}$ .

Влияние внешнего поля на капли термотропных жидких кристаллов ограничивается изменением конфигурации поля директора. При этом то, что происходит внутри капли никак не отражается на ее форме. Это связано с большим коэффициентом поверхностного натяжения и малой энергией сцепления.

В случае тактозоль ситуация обратная ( $W \gg \sigma$ ). Поэтому, внешнее поле, действуя на поле директора нематической фазы тактоида, влияет на его форму. Здесь мы впервые сталкиваемся с необычной в области жидких кристаллов ситуацией, когда искажение поля директора магнитным полем приводит к наблюдаемому искажению формы капель.

В §5 суммированы основные результаты главы 5.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В области сильных полей впервые экспериментально обнаружены отклонения от квадратичного закона в зависимостях двулучепреломления от напряженности электрического поля при исследовании обратного флексоэлектрического эффекта. Экспериментально показано, что знак отклонения от квадратичного закона зависит от толщины образца и температуры.
2. Для объяснения этого явления впервые решена нелинейная электрооптическая задача (в полной постановке) о деформации

гомеотропного нематического слоя под действием электрического поля. Теоретически показано, что отклонение от квадратичного закона связано с диэлектрической стабилизацией слоя и воздействием границ.

3. Сопоставление теории и эксперимента позволило определить энергию сцепления  $W$  по отклонениям двулучепреломления от квадрата напряженности поля. Для концентрации водного раствора ЦТАБ  $10^{-7}$  М значение  $W$  составило  $10^{-4}$  эрг/см<sup>2</sup>.
4. Исследованы толщинные зависимости двулучепреломления индуцированного электрическим полем в обратном флексоэлектрическом эффекте. В результате впервые показано, что двулучепреломление изменяется слабее, чем квадрат толщины жидкокристаллического слоя. Это связано с конечной величиной энергии сцепления.
5. Экспериментально изучено влияние энергии сцепления и поверхностной поляризации на электрооптические характеристики гомеотропных нематических слоев в поперечном электрическом поле. Впервые экспериментально показано, что увеличение концентрации водного раствора ЦТАБ, которым обрабатывались опорные поверхности, приводит к уменьшению энергии сцепления и поверхностной поляризации. Увеличение концентрации ЦТАБ от  $10^{-7}$  до  $10^{-2}$  М приводит к уменьшению энергии сцепления на порядок, а поверхностная поляризация уменьшается на  $2 \cdot 10^{-5}$  дин<sup>1/2</sup>.
6. Экспериментально исследована зависимость порогового напряжения Фредерикса от толщины гомеотропного нематического слоя при различных концентрациях водного раствора ЦТАБ. Впервые показано, что пороговое напряжение Фредерикса зависит от толщины слоя. Характер этой зависимости определяется величиной энергии сцепления, которая связана с концентрацией водного раствора ориентанта. С увеличением концентрации ЦТАБ величина  $W$  уменьшается, что согласуется с результатами, полученными при исследовании флексоэффекта.

7. Впервые экспериментально установлено, что уже в изотропной фазе, которая является предшественником нематической фазы хромонического жидкого кристалла системы дисульфоиндантрон (DSI) - вода, возникают стержнеобразные агрегаты молекул DSI.
8. Впервые экспериментально исследовано влияние магнитного и электрического полей на нематические фазы трех различных по химическому строению жидких кристаллов. Первый - мицеллярный каламитик системы децилсульфат натрия (NaDS) - деканол (DeOH) - вода, второй - хромонический нематик системы DSI - вода, третий - колоночный нематик системы тетрапалладиевый органил (TPO) - пентадекан. В результате проведенных исследований установлено, что экспериментальные зависимости порогового поля Фредерикса и времени релаксации от толщины образцов хорошо описываются в рамках теории континуума, разработанной для термотропных НЖК.
9. Впервые получены значения констант упругости, коэффициентов вязкости, энергии сцепления и параметра порядка в исследованных лиотропных НЖК. Суммируя результаты исследований можно заключить, что в лиотропных НЖК константы упругости и энергия сцепления по порядку величины совпадают с тем, что известно для термотропных НЖК. Параметр порядка  $S$  и коэффициент вращательной вязкости  $\gamma_1$  существенно отличаются от тех же величин термотропных НЖК. Для лиотропных НЖК  $S \sim 0.15$ ,  $\gamma_1 \sim 100$  П, в то время как для термотропных НЖК  $S \sim 0.6$ ,  $\gamma_1 \sim 1$  П. Это связано с большой анизометричностью частиц образующих лиотропные жидкие кристаллы.
10. Исследования температурных зависимостей физических свойств (константы упругости, коэффициенты вязкости, двулучепреломление, параметр порядка) лиотропных НЖК впервые показали, что в системах DSI - вода и TPO - пентадекан наблюдаются две нематические фазы  $N_1$  и  $N_2$ , которые отличаются видом температурной зависимости параметра порядка и его величиной.

11. Впервые экспериментально обнаружены периодические структуры (домены), которые возникают в лиотропном хромоническом нематике системы DSI - вода в процессе его перехода от планарной ориентации к гомеотропной под действием границ. Измерение зависимости периода этих структур от толщины жидкокристаллического слоя позволило сделать вывод о физической природе доменов. Она связана с возникновением течений и появлением ориентационной неустойчивости в процессе переориентации поля директора. Отсутствие таких доменов в термотропных НЖК связано с малыми значениями коэффициентов вязкости последних.
12. В лиотропном хромоническом нематике системы DSI - вода впервые экспериментально обнаружены магнито - гидродинамические (МГД) домены 2-го рода. Они возникают в процессе переориентации поля директора из одного равновесного состояния в другое в результате воздействия на жидкий кристалл магнитного поля. Этот процесс теоретически описан в рамках теории континуума. Показано, что причина возникновения МГД доменов связана с диссипативными процессами в жидких кристаллах. Для малых значений коэффициентов вязкости пороговое поле доменообразования стремится к бесконечности и домены не образуются. Формирование и развитие МГД доменов наиболее просто обнаруживается в вязких системах, таких как лиотропные нематики.
13. Проведены измерения зависимости волнового вектора зарождающейся доменной структуры от напряженности магнитного поля. Сопоставление экспериментальных результатов и теории позволило получить сведения о константах упругости и коэффициентах вязкости исследованной системы. Получено, что отношение констант упругости  $K_3/K_2 = 12.2$ , что хорошо согласуется с результатами, полученными нами при изучении перехода Фредерикса.
14. Впервые получены золи неорганического лиотропного жидкого кристалла пятиокись ванадия ( $V_2O_5$ ) - вода, демонстрирующие типичные

- свойства нематической фазы. Впервые обнаружено влияние на них магнитного поля, которое проявляется в виде магнито - гидродинамических (МГД) доменов 1-го рода. В результате изучения влияния магнитного поля на исследуемую систему впервые получена оценка константы упругости  $K_1 = 3.6 \cdot 10^{-7}$  дин для типичного представителя лиотропных неорганических жидких кристаллов пятиокись ванадия - вода.
15. В золях  $V_2O_5$  - вода при низких концентрациях существует тактоидная фаза, обнаруженная Г. Цохером и представляющая собой сосуществующие капли нематической фазы (тактоиды) вытянутой формы с изотропной фазой. Нами впервые предложено теоретическое описание вытянутой формы тактоидов, основанное на теории континуума, разработанной для термотропных жидких кристаллов. Показано, что вытянутая форма крупных тактоидов связана с конкуренцией между поверхностной и упругой энергиями нематической фазы тактоидов. Мелкие тактоиды вытянуты за счет конкуренции между поверхностной энергией и энергией сцепления.
16. Проведено сопоставление экспериментальных результатов измерения размеров тактоидов и предлагаемой нами теории. Это позволило получить значения поверхностного натяжения  $\sigma \sim 10^{-4}$  эрг/см<sup>2</sup> на границах тактоидов, энергии сцепления  $W \sim 10^{-3} \div 10^{-2}$  эрг/см<sup>2</sup> и отношение констант упругости  $K_3/K_1 \sim 20$ . На основе полученных результатов сделан вывод о том, что вытянутая форма тактоидов связана со сверхнизким значением поверхностного натяжения и большим значением энергии сцепления по сравнению с  $\sigma$ .
17. На основе предложенного подхода впервые экспериментально исследовано изменение  $K_3/K_1$  и  $W/\sigma$  в зависимости от времени старения неравновесных зольей  $V_2O_5$  - вода. Оказалось, что значения  $K_3/K_1$  расположены в интервале  $30 \div 10$  и имеют тенденцию к уменьшению с течением времени старения. Экспериментальные значения  $W/\sigma$

изменяются в интервале  $10 \div 100$  и имеют тенденцию к возрастанию с течением времени старения исследованных золь.

18. Впервые экспериментально обнаружено, что магнитное поле вытягивает крупные тактоиды. Это явление теоретически описано в рамках теории континуума. Показано, что магнитное поле, воздействуя на поле директора посредством диамагнитной анизотропии, стремится создать его однородную ориентацию. Взаимодействие поля директора с границей тактоида, которое характеризуется энергией сцепления  $W$ , приводит к изменению его формы.

### **ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:**

1. Григорьев В.А., Желкобаев Ж., Казначеев А.В., Кухтевич В.И., Сонин А.С. **Измерение электрооптического эффекта в нематической фазе МББА лазерным фазометром** // 4 Всесоюзная научно - техническая конференция по фотометрии и ее метрологическому обеспечению. Москва 1982. Тезисы докладов. С.228.
2. Григорьев В.А., Желкобаев Ж., Казначеев А.В., Кухтевич В.И., Сонин А.С. // **Исследование флексоэлектрического эффекта в МББА в сильных электрических полях** // ФТТ 1982. Т.24. С.4074-4076.
3. Василевская А.С., Казначеев А.В., Сонин А.С. **Феноменологическое описание физических свойств жидких кристаллов** // IV Международная конференция социалистических стран по жидким кристаллам. Тбилиси 1981. Тезисы докладов. Т.1. С.162-163.
4. Казначеев А.В., Сонин А.С. **Флексоэлектрический эффект в двухосных нематиках** // Кристаллография 1988. Т.33. Вып.1. С.252-253.
5. Василевская А.С., Казначеев А.В., Слепков И.А., Сонин А.С. **Флексооптический эффект в кристалле DKDP** // ФТТ 1987. Т.29. Вып.11. С.3277-3281.



6. Василевская А.С., Казначеев А.В., Сонин А.С. **Исследование флексоэлектрического эффекта в МББА** // ЖЭТФ 1983. Т.85. С.943-947.
7. Василевская А.С., Казначеев А.В., Сонин А.С. **Особенности поперечного электрооптического эффекта в МББА** // XI Всесоюзная конференция по когерентной и нелинейной оптике. Ереван 1982. Тезисы докладов. Ч.II. С.741-742.
8. Василевская А.С., Казначеев А.В., Сонин А.С. **Исследование флексоэлектрического эффекта в МББА** // III научно - технический семинар "Оптические свойства жидких кристаллов и их применение". Москва 1983. Тезисы докладов. С.57-58.
9. Казначеев А.В., Сонин А.С. **Электродихроизм в изотропной фазе системы дисульфоиндантрон - вода** // Изв. АН СССР (Сер. физ.) 1991. Т.55. № 9. С.1692-1694.
10. Казаков Н.В., Казначеев А.В., Сонин А.С. **Упругие свойства каламитической фазы системы децилсульфат натрия NaDS - деканол DeOH - вода H<sub>2</sub>O** // Кристаллография 1992. Т.37. Вып.6. С.1578-1580.
11. Казаков Н.В., Казначеев А.В., Сонин А.С. **Вязкоупругие свойства нематика в системе дисульфоиндантрон - вода** // Журн. физ. химии 1991. Т.65. № 3. С.783-788.
12. Казаков Н.В., Казначеев А.В., Сонин А.С. **Упорядоченность в хромонических мезофазах системы дисульфоиндантрон - вода** // Изв. АН СССР (Сер. физ.) 1991. Т.55. С.1731-1735.
13. Голованов А.В., Казначеев А.В., Сонин А.С. **Вязко - упругие свойства лиотропного колоночного нематика** // Изв. РАН (Сер. физ.) 1995. Т.59. № 3. С.82-89.
14. Golovanov A.V., Kaznacheev A.V., Sonin A.S. **Visco - elastic properties of a lyotropic chromonic nematic** // Mol. Mat. 1993. V.3. P.147-155.
15. Голованов А.В., Казначеев А.В., Сонин А.С. **Концентрационные зависимости вязко - упругих свойств хромонического нематка** // Изв. РАН (Сер. физ.) 1996. Т.60. № 4. С.43-46.

16. Голованов А.В., Казначеев А.В., Сонин А.С. **Температурные зависимости вязко - упругих параметров нематика в системе дисульфоиндантрон - вода** // Изв РАН (Сер. физ.) 1995. Т.59. № 3. С.62-67.
17. Казначеев А.В., Префке К., Сонин А.С., Усольцева Н.В. **О фазовом переходе нематик - нематик в лиотропной мезофазе тетрапалладиевый органил - пентадекан** // Кристаллография 1997. Т.42. № 4. С.744-746.
18. Казначеев А.В., Praefcke К., Сонин А.С., Усольцева Н.В. **Изменение упругих и вязких свойств при переходе нематик - нематик в системе тетрапалладиевый органил - пентадекан** // Коллоидн. журн. 2002. Т.64. № 4. С.468-473.
19. Голованов А.В., Казначеев А.В., Сонин А.С. **Ориентационная неустойчивость лиотропного нематика при течении** // Изв. РАН (Сер. физ.) 1998. Т.62. № 8. С.1658-1661.
20. Kaznacheev A.V. **Influence of the anchoring energy on the threshold characteristics of magneto - hydrodynamic domains in nematics** // Mol. Mat. 1993. V.2. P.283-293.
21. Генералова Э.В., Казначеев А.В., Сонин А.С. **Влияние магнитного поля на лиотропный нематик в системе пятиокись ванадия ( $V_2O_5$ ) - вода** // Кристаллография 2001. Т.46. № 1. С.121-123.
22. Казначеев А.В., Ковалевский А.Ю., Ронова И.А., Сонин А.С. **Об ориентационной упругости лиотропной нематической фазы системы пятиокись ванадия - вода** // Коллоидн. журн. 2000. Т.62. № 5. С.606-609.
23. Казначеев А.В., Богданов М.М., Тараскин С.А. **О природе вытянутой формы тактоидов в лиотропных неорганических жидких кристаллах** // ЖЭТФ 2002. Т.122. Вып.1(7). С.68-75.
24. Казначеев А.В., Богданов М.М., Сонин А.С. **Влияние энергии сцепления на вытянутую форму тактоидов в лиотропных неорганических жидких кристаллах** // ЖЭТФ 2003. Т.124. Вып.6(12). С.1298-1307.

