

Р С Ф С Р

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО  
И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
Ивановский государственный университет

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ  
ТОМ 128

## ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

(Юбилейный сборник лаборатории жидких кристаллов)

ИВАНОВО  
1974

Б. К. ВАЙНШТЕЙН

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В 1974 г. исполняется 10 лет со дня создания лаборатории жидких кристаллов в Ивановском государственном педагогическом институте. За это время лаборатория добилась значительных успехов в изучении структуры и свойств жидких кристаллов и стала одним из ведущих центров в нашей стране. Результаты работы отражены в двух сборниках трудов института, двух сборниках Всесоюзных конференций по жидким кристаллам, которые успешно прошли в Иванове. Всего за время создания лаборатории ее сотрудники опубликовали около 200 научных статей. Характерным для лаборатории является и внедрение научных результатов в практику. Это нашло отражение в 20 изобретениях по практическому использованию жидких кристаллов. Особенно известны примеры использования результатов научной работы в оптоэлектронике и в медицине. Заметна работа химической группы, которая синтезирует много новых жидкокристаллических веществ, отличающихся высокой степенью чистоты.

Растет и квалификация кадров лаборатории, защищены 4 диссертации, готовятся к защите и др.

Успехи лаборатории обусловлены и ее широкими научными связями с другими организациями страны, в том числе с Институтом кристаллографии АН СССР, при поддержке которого лаборатория организована, и проведением наиболее значительных исследований структуры и свойств жидких кристаллов.

Остается пожелать дальнейших успехов в работе лаборатории, интенсификации работ в области исследования жидких кристаллов.

### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

И. Г. Чистяков (отв. редактор), И. В. Сушкин, Г. Г. Майдаченко,  
Е. М. Чайковский, Е. А. Кирсанов и В. И. Бобров (секретари).

Ивановский государственный университет



В. М. ЧАЙКОВСКИЙ, И. Г. ЧИСТЯКОВ

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СТРУКТУРУ НЕКОТОРЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Различные внешние факторы (магнитные и электрические поля, механические воздействия, ультразвук, радиоактивные и другие излучения, температура и температурные градиенты и др.) легко изменяют структуру жидких кристаллов, что приводит к изменению их физических свойств. Это сравнительно легкое изменение физических свойств обусловлено быстро расширяющейся практическое использование мезофаз в самых различных областях науки и техники. При этом часто возникает необходимость в однородно ориентированных жидкокристаллических образцах. Поскольку наиболее однородно ориентированные образцы жидких кристаллов получают в постоянном магнитном поле, то исследование влияния магнитного поля на мезофазы является весьма актуальным как для практического применения, так и для развития теории жидкокристаллического состояния.

Целью настоящей работы явилось рентгенографическое исследование структуры жидких кристаллов в зависимости от индукции магнитного поля с использованием статистических функций распределения [1].

В качестве объекта исследования были взяты пара-азоксианизол-ПАА (первый гомолог ряда пп-диалкоксиазоксибензолов, обладающий нематическим жидкокристаллическим состоянием) и пп-дигенилоксибензол-гептил (седьмой гомолог этого же ряда, обладающий и нематическим и смектическим состоянием типа С).

В предыдущих рентгеновских исследованиях жидких кристаллов в магнитных полях вещество помещалось либо на алюминиевую фольгу, либо в тонкостенную стеклянную трубочку, либо в кварцевую кювету, либо в слюдяную ячейку, т. е. в распределение интенсивности на рентгенограммах внесли свой вклад те материалы, из которых выполнялись кю-



веты. Нам удалось исключить это влияние материала кюветы в распределение интенсивности па рентгенограмме [2, 3].

На наш взгляд представлял интерес выяснить рентнографическим методом влияние силовой характеристики магнитного поля на жидкие кристаллы смектического и нематического типов, так как в предыдущих исследованиях [4, 5, 6] индукция магнитного поля не менялась совсем, либо [7] ее максимальное значение составляло 2200 гаусс, при этом измерялась интенсивность рассеяния только в одном направлении, соответствующем экватору рентгенограммы.

Нами были использованы поля от 100 до 17 200 гаусс. Оказалось, что нематические жидкие кристаллы начинают заметно ориентироваться полями 150—200 гаусс, если, как в нашем случае, в значительной степени исключено ориентирующее влияние стенок кюветы. Применение полей большей индукции увеличивало отличие рентгенограмм ориентированных образцов от рентгенограмм неориентированных, однако в дальнейшем заметна тенденция к насыщению ориентационного эффекта (рис. 1).

Смектические жидкие кристаллы совсем не ориентируются, если на них воздействовать магнитным полем 17200 гаусс при температуре, соответствующей области существования смектической фазы. Если же изотропный образец охладить в магнитном поле до температурного интервала, в котором жидкий кристалл становится смектическим, то рентгенограммы ориентированных образцов начинают отличаться от рентгенограмм неориентированных образцов в поле 500 гаусс.

Эти отличия (особенно по меридиану рентгенограммы) становятся все более заметными в полях с индукцией в несколько тысяч гаусс и продолжают нарастать с увеличением поля вплоть до 17200 гаусс (рис. 2).

На рис. 1 приведены фото рентгенограмм гептила в нематическом состоянии ( $t = 96^\circ\text{C}$ ) в зависимости от величины приложенного поля. По мере роста индукции магнитного поля рентгенограммы показывают увеличение степени ориентации жидкого кристалла, выражающееся в том, что основное диффузное (в отсутствии поля) кольцо распадается на пару экваториальных рефлексов 2Э, стягивающихся в дуги с меньшим угловым размером. Вместе с этим становится более узким и четким экваториальный рефлекс 1Э, расположенный ближе к ловушке первичного рентгеновского пучка. Меридиональный рефлекс 1М также постепенно трансформируется и

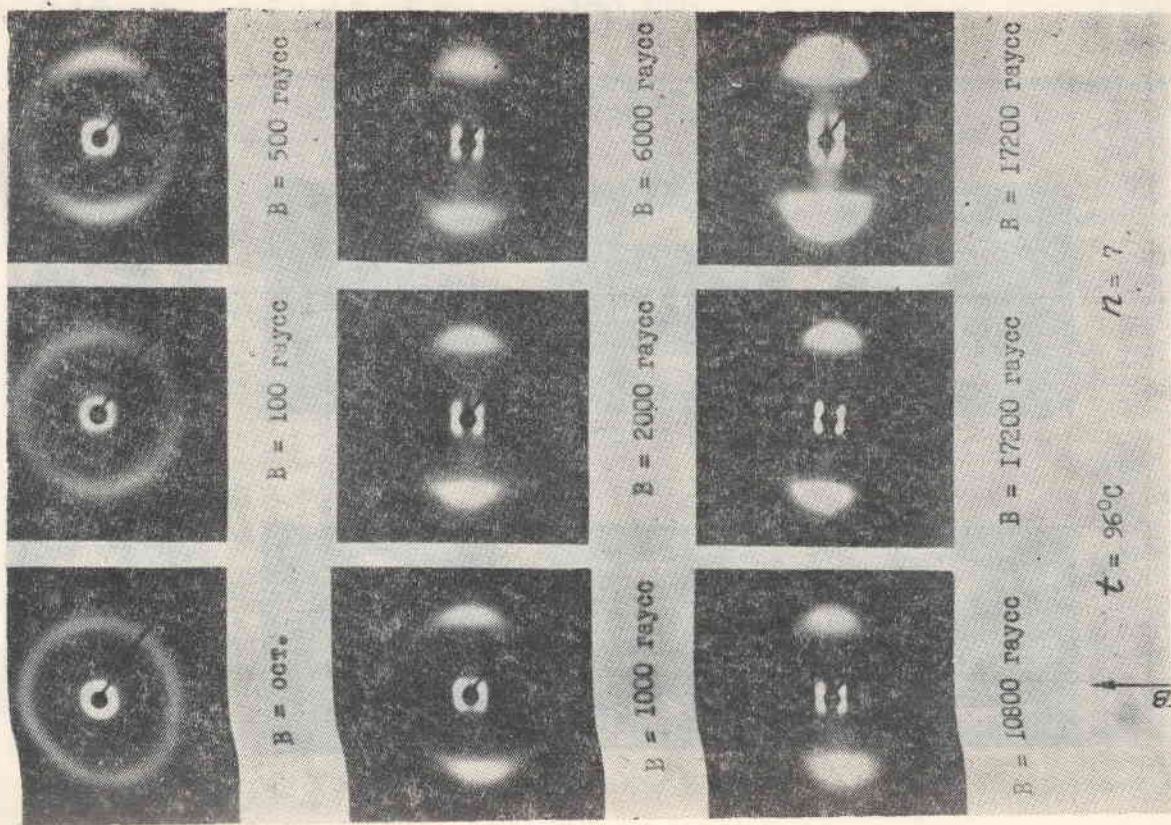


Рис. 1. Рентгенограммы нематического (96°C) пл<sup>4</sup>-дипенилоксибензола в магнитном поле различной индукции (Сил<sup>4</sup> — излучение). Направление поля (указано стрелкой) совпадает с меридиональным направлением рентгенограмм



в поле с индукцией 2000 гс приобретает обычную для него конфигурацию опрокинутой на бок восьмерки, которая становится более отчетливой в полях 6000 гаусс, 10 800 гаусс и, наконец, оба пятна «восьмерки» расходятся в поле 17 200 гаусс.

Другие меридиональные рефлексы становятся более заметными на фото, если использовать сильно переэкспонированную рентгенограмму (рис. 1, последнее фото).

Для гептила в смектической ( $l=94^\circ\text{C}$ ) фазе (рис. 2) изменение вида экваториальных рефлексов с увеличением индукции магнитного поля аналогично их изменению в нематическом состоянии. Меридиональный же рефлекс 1М трансформируется характерным только смектическому состоянию — С образом. При этом заметно с ростом поля растягивание усиливающихся в интенсивности черточек, из которых состоит рефлекс 1М, на большие углы  $2\beta$ , показанные на схеме (рис. 3, б).

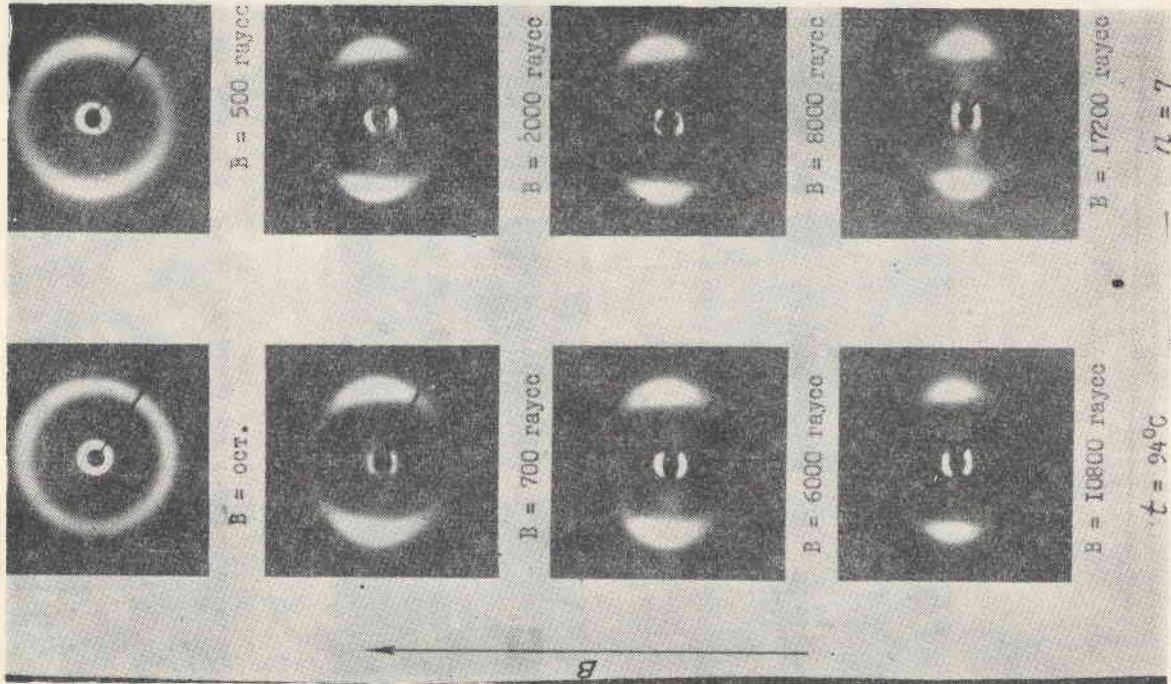


Рис. 2. Рентгенограммы смектического *p*-дигептилоксиазоксибензола в зависимости от индукции магнитного поля ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение)

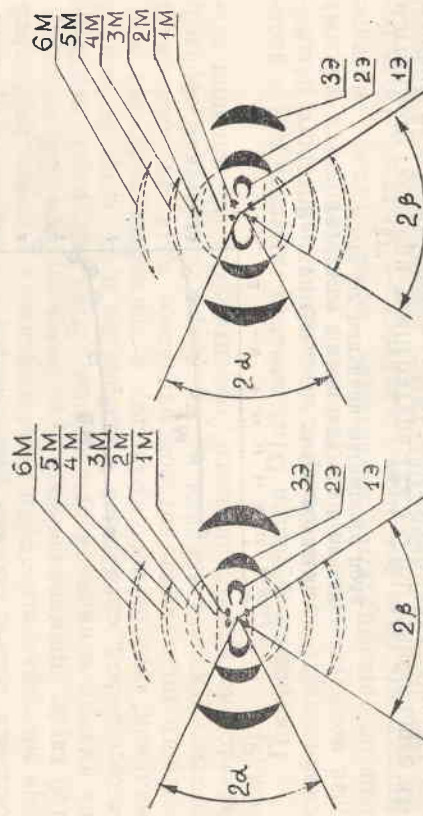


Рис. 3. Схемы рентгенограмм *p*-дигептилоксиазоксибензола (а — в нематическом и б — в смектическом состояниях); приведены рефлексы, выявленные при помощи  $\text{CuK}_\alpha$  и  $\text{MoK}_\alpha$  излучений

Произведя автоматическую запись интенсивности рентгенограмм для экваториальных и меридиональных направлений и измерение расстояний, соответствующих определенным рефлексам, удалось заметить, что происходит смещение меридиональных рефлексов в сторону меньших углов, а экватори-

альных — в сторону больших. Меридиональные рефлексы являются менее размытыми, чем экваториальные, поэтому зависимость углов  $\Theta$  от индукции магнитного поля выявляется лучше для них. На рис. 4 показано смещение меридиональных рефлексов на рентгенограммах пара-азоксианизола, полученных на  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении в зависимости от индукции

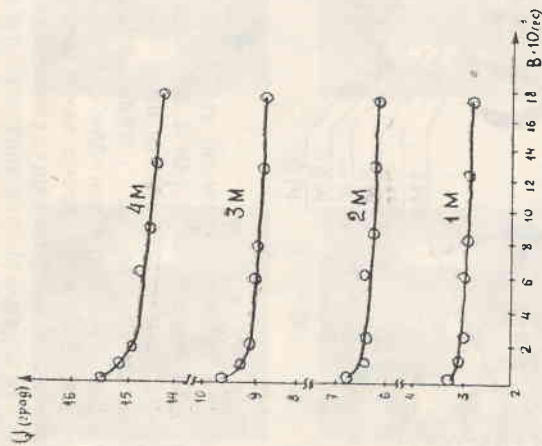


Рис. 4. Смещение меридиональных рефлексов п-азоксианизола в зависимости от индукции магнитного поля

магнитного поля при температуре  $122,3^\circ\text{C}$  [8]. Наибольшее изменение углов  $\Theta$  получается для рефлекса 4M и наименьшее — для рефлекса 1M.

Вместе с тем рефлексы 3M и 4M показывают (хотя и значительно замедленное) движение в сторону меньших углов при увеличении индукции поля с 6 тысяч до 17,2 тысячи гаусс, тогда как для рефлексов 1M и 2M при этих значениях поля наступило почти полное «насыщение» эффекта уменьшения угла скольжения от поля. Можно отметить, что наибольшее изменение углов  $\Theta$  происходит для нашего образца в поле с индукцией от 150—200 гаусс (когда появляется первая возможность различать экваториальные и меридиональ-

ные рефлексы) до 2—8 тысяч гаусс, хотя с дальнейшим ростом индукции поля рентгенограммы показывают увеличение ориентации молекул.

Такое смещение меридиональных рефлексов, на наш взгляд, объясняется тем, что молекулы, или их группы, с ростом поля ориентируются все сильнее и устанавливаются ближе к направлению поля, в связи с чем проекции внутримолекулярных расстояний на направление поля увеличиваются, что приводит к увеличению межплоскостных расстояний и к уменьшению углов рассеяния. Вместе с тем такое приближение длинных осей молекул к направлению поля должно иметь эффект насыщения, что и отражается в движении меридиональных рефлексов.

Представляет интерес вид функций  $D(\alpha)$  для нематического п-азоксианизола при температуре  $122,3^\circ\text{C}$  в полях различной индукции.

Функции  $D(\alpha)$  являются более острыми в случае более сильных полей. Однако уже имеется определенная ориентация молекулярных групп п-азоксианизола в поле с индукцией 150 гаусс; применение поля чуть более слабого (130 гаусс) — не вызвало никакой ориентации. Этот результат подтверждает вывод, сделанный Фредериксом и его сотрудниками о наличии «критической границы» в значенных индукции магнитного поля, ниже которой магнитное поле не оказывает ориентирующего влияния на жидкокристаллический образец, вследствие преобладающего ориентирующего влияния стенок [9].

Построение функций  $D(\alpha)$  помогло выявить для п-азоксианизола то магнитное поле, при наличии которого некоторые молекулярные группы (их число уже становится малым) еще не ориентируются магнитным полем. Такое значение магнитного поля для п-азоксианизола — 700 гаусс. Поле более сильное (например, 1000 гаусс) ориентирует практически все без исключения молекулярные группы, хотя еще в значительной меньшей степени, чем поле 17 200 гаусс.

Для сравнения можно привести функцию  $D(\alpha)$  нематического гептила при температуре  $98^\circ\text{C}$  в поле с индукцией 700 гаусс. Вид кривой  $D(\alpha)$  показывает, что ориентация гептила происходит с «большим трудом», нежели ориентация п-азоксианизола. Если для п-азоксианизола в поле с индукцией 700 гаусс почти отсутствуют молекулярные группы, расположенные под большим углом к направлению магнитного поля, то для гептила в данном поле имеется еще значительное число таких групп. Отметим, что температура для п-азок-



ксианизола отличается от температуры перехода в немагнитное состояние на  $6,3^{\circ}\text{C}$ , а для гептила — на  $1,5^{\circ}\text{C}$ . Сравнение вида кривых  $D(\alpha)$  для немагнитических п-азоксианизола и гептила в более сильных полях также не в пользу гептила.

Функции  $D(\alpha)$  для смектического гептила при температуре  $94^{\circ}\text{C}$  в зависимости от поля почти совершенно не отличаются от подобных функций немагнитического гептила при температуре  $96^{\circ}\text{C}$ , что приводит к почти одинаковым значениям степени ориентации  $S$  [11].

Степень ориентации немагнитического п-азоксианизола при температуре  $t = 122,3^{\circ}\text{C}$  в полях различной индукции показана на рис. 6 (верхняя кривая).

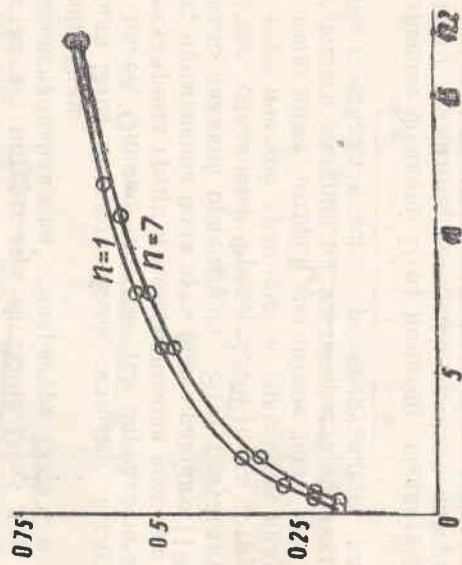


Рис. 6. Степень ориентации S п-азоксианизола ( $n=1$ ) и пп'-дигептилоксиазоксибензола ( $n=7$ ) в зависимости от индукции магнитного поля

Кривая зависимости степени ориентации показывает, что она возрастает от 0 скачком до 0,17 в поле с индукцией 150 гаусс, затем сравнительно быстро нарастает, но рост степени ориентации в полях с индукцией несколько тыс. гаусс замедляется и для увеличения степени ориентации на 0,1 от  $S = 0,55$  требуется увеличение магнитного поля на 9000 гаусс.

Нижняя кривая на рис. 6 соответствует степени ориентации немагнитического ( $t = 96^{\circ}\text{C}$ ) и смектического ( $t = 94^{\circ}\text{C}$ ) гептила. Точки для смектического гептила лежат чуть-чуть выше,

чем для немагнитического; отличия в степени ориентации проявляются в третьем знаке, который мы не можем считать достоверным вследствие ошибок эксперимента. Кривая степени ориентации для гептила в зависимости от величины магнитного поля также показывает тенденцию к насыщению ориентационного эффекта в полях с индукцией в несколько тысяч гаусс.

Исследование смектической и немагнитической фаз гептила вблизи точки перехода проводилось с целью выявить различия, характерные обоим состояниям при малом изменении температуры.

Функции  $D(\alpha)$  и  $S$  не дали заметных отличий, как-то характеризовавших бы обе эти фазы. Видимо, для получения этих различий необходимо большее отличие в температуре за счет снижения температуры смектической фазы еще на  $3-5^{\circ}\text{C}$ . Однако и в этом случае возможен отрицательный результат, так как получение данного смектического состояния проходит через предварительный перегрев выше точки проясления [2, 3] и затем через остывание в магнитном поле вещества в немагнитической фазе. Из сравнения хода степени ориентации от величины приложенного магнитного поля для немагнитического п-азоксианизола и гептила можно сделать вывод, что, в целом, характер изменения степени ориентации для этих веществ в немагнитическом состоянии одинаков. Если учесть одинаковость их поведения в зависимости от температуры [10], то можно этот вывод обобщить.

Итак, поведение молекулярных групп жидкокристаллических фаз как у п-азоксианизола, так и у гептила в зависимости от температуры и величины индукции магнитного поля — одинаково.

Функции цилиндрического распределения проекций атомов и осей молекул на базисную плоскость, перпендикулярную оси текстур (направлению магнитного поля) и линейного распределения атомов вдоль оси текстур для немагнитического ПАА в магнитных полях различной индукции приведены в наших ранних работах [1, 2, 12]. В последней же принята методика расчета проекций осей молекул на базисную плоскость на примере ПАА и дана библиография по функциям распределения.

С ростом индукции магнитного поля увеличивается высота главного максимума функции цилиндрического распределения осей молекул на базисную плоскость. Этот максимум приходится на расстояние 3,5А. Число первых соседней моле-

кулы, выбранной за начало отсчета, задается площадями под максимумами кривой  $2\pi Z_m(\gamma)$  на расстояниях от 3,5 до 5,8Å. Второе координационное окружение характеризуется в какой-то мере (расчет ведется по  $\gamma$  до 10Å) площадями под максимумами от 7 до 9,8Å.

Число соседей, задаваемых площадями под максимумами функций цилиндрического распределения проекций осей молекул на базисную плоскость ПАА для различных полей, приводится в следующей таблице.

На расстояниях $\gamma$ (Å)	Площади под максимумами кривой $2\pi Z_m$ для следующих магнитных полей В (в гауссах)		
	В=200	В=6000	В=16000
3,5	2,5	3,2	3,3
4,5—4,6 и 5,0—5,2	2,4	2,2	2,4
3,5—5,2	4,9	5,4	5,7
6,4; 7,1—7,2; 7,7—7,9	5,4	5,5	5,2
8,6; 8,8—9,8	3,6	3,6	3,5
6,4—9,8	9,0	9,1	8,7
3,5—9,8	13,9	14,5	14,4

Так, число первых соседей (на расстояниях 3,5Å—5,2Å) меняется с 4,9 в поле с индукцией 200 гаусс до 5,7 в поле 16000 гаусс за счет увеличения числа молекул на расстоянии 3,5Å.

Вид функций цилиндрического распределения осей молекул показывает, что в полях 200—2000 гаусс еще не очень резко выделяется минимум около 5,7Å, тогда как в поле 16000 гаусс он очень резок и как бы отделяет первую координационную сферу от второй. Увеличение числа первых соседей в поле с индукцией 16000 гаусс на 0,7 ( $\gamma=3,5 \cdot 5,2\text{Å}$ ) частично компенсировалось уменьшением (на 0,3) общего числа вторых соседей ( $\gamma=7-9,8\text{Å}$ ). Хотя в данном случае максимумы на 7,1Å и 7,7Å заметно обострились, общая площадь над максимумами ( $\gamma=6,4-9,8\text{Å}$ ) уменьшилась за счет

почти полного исчезновения максимума на 6,4Å. Уменьшение числа вторых соседей произошло за счет более дальних ( $\gamma=9\text{Å}$ ). При этом выявляется тенденция к увеличению плотности упаковки молекул жидкого кристалла в нематическом состоянии при постоянной температуре с увеличением индукции магнитного поля.

Функции линейного распределения атомов вдоль оси текстуры нематического п-азоксианизола при  $t=122,3^\circ\text{C}$  с ростом индукции магнитного поля несколько обостряются. Резче выявляется пик около 2,5Å и пики в области 5,6Å—9,8Å. Некоторое увеличение расстояний (3,5Å—3,6Å; 6,7—6,8Å) свидетельствует об увеличении числа молекул, длинные оси которых с увеличением индукции магнитного поля устанавливаются преимущественно в направлении поля. Если спроектировать атомы на длинную ось молекулы и найти усредненные значения наиболее часто встречающихся периодов вдоль оси, то можно убедиться, что максимумы содержат почти все эти периоды. Результаты сравнения периодов ( $a$ ) вдоль оси молекулы и расстояний ( $\delta$ ), соответствующих максимумам на кривой  $\rho_n(\gamma)$  для п-азоксианизола в поле с индукцией 16000 гаусс при температуре 122,3°C приведены в следующей таблице.

$a$ (Å)	2,33	2,7	3,2	3,6	4,1	4,6	4,9	5,0	5,6	6,8	7,8	8,6
$\delta$ (Å)	2,5			3,6			4,9		5,6	6,8		8,6

Функции цилиндрического распределения проекций атомов на базисную плоскость для гептила, находящегося в смектическом состоянии при температуре 94°C в зависимости от индукции магнитного поля, приведены на рис. 7а и 7б, где слева показаны нормированные кривые интенсивности, справа — вид функций  $2\pi Z_0(\gamma)$ .

На рис. 7а и 7б слева просматривается изменение вида нормированных кривых интенсивности с увеличением индукции магнитного поля, заметное возрастание интенсивности главного экваториального максимума вблизи  $S=1,5$  и некоторое его смещение в сторону меньших  $S$ ,  $S = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ . С ростом индукции магнитного поля видоизменяются функции ци-



цилиндрического распределения проекций атомов на базисную плоскость, кривые сильнее осциллируют вокруг прямой  $2\pi Z_0$ . Большинство максимумов смещается в сторону меньших расстояний от центра отсчета ( $4,5-4,1\text{Å}$ ;  $6,0-5,5\text{Å}$ ), однако максимум на расстоянии около  $8,3\text{Å}$  только увеличивается без смещения.

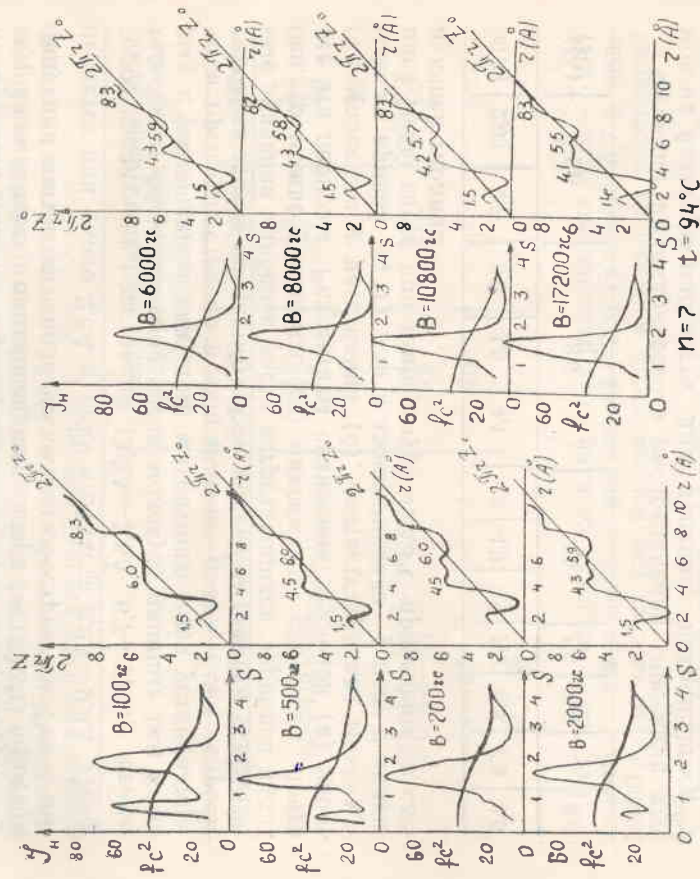


Рис. 7а. Функции цилиндрического распределения проекций атомов на базисную плоскость смектического ( $94^\circ\text{C}$ ) пп'-дигептилоксиазаоксибензола в магнитных полях различной индукции

В общем наблюдается повторение картины, характерной для нематического п-азоксианизола. Этого можно было ожидать, поскольку получение образца в смектической фазе происходило путем охлаждения его из ориентированной нематической фазы.

Функции цилиндрического распределения проекций осей молекул на базисную плоскость для смектического гептила при температуре  $94^\circ\text{C}$  в зависимости от индукции магнитного поля приведены на рис. 8. В левой части рис. 8 показано изменение вида нормированных кривых интенсивности, происходящее с увеличением индукции магнитного поля, а в правой его части — кривые  $2\pi Z_m$ . Вид функций цилиндрического распределения осей молекул заметно обостряется, выявляется большее число максимумов, которые имеют тенденцию смещаться с ростом поля в сторону меньших расстояний.

Главный максимум на расстоянии около  $4\text{Å}$  смещается мало (поле  $100$  Гс еще почти не ориентирует смектический гептил, что проявляется в аналогии нормированных кривых интенсивности для функций  $2\pi Z_a$  и  $\rho_n$ , рис. 7а и рис. 9а), но заметно обостряется с ростом поля. Максимум на расстоянии  $6\text{Å}$  испытывает в дальнейшем более заметное смещение до  $5,7\text{Å}$  вместе с довольно резким обострением.

Изменение числа первых соседей, задаваемое площадями под соответствующими максимумами кривых  $2\pi Z_m$ , с ростом индукции магнитного поля показано в следующей таблице.

На расстояниях $r$ (Å)	Площади под максимумами кривой $2\pi Z_m$ для следующих магнитных полей $B$ (в гауссах)					
	100	500	700	2000	10800	17200
4,0—4,2	2,9	2,7	2,7	2,8	3,3	3,4
5,7—6,0	1,8	2,1	2,3	2,3	2,2	2,2
4,0—6,0	4,7	4,8	5,0	5,1	5,5	5,6

Как видно из таблицы, общее число первых соседей растет с увеличением индукции магнитного поля. Число же молекул на расстоянии около  $4\text{Å}$  в поле с индукцией  $500$  и  $700$  гаусс оказалось меньше, чем в поле с индукцией  $100$  гаусс, но в более сильных полях это число опять возрастает. Это уменьшение числа ближайших первых соседей связано с уменьшением расстояния от них до выбранной за центр отсчета с  $4,2\text{Å}$  до  $4,1\text{Å}$ . Наличие же весьма пологого склона в сторону больших расстояний у максимума на  $4,2\text{Å}$  в поле с индукцией  $100$  гаусс свидетельствует о том, что среднее рас-

стояние для этих молекул будет несколько большим, чем 4,2Å.

Следует отметить, что плотность упаковки молекул гептила в смектической фазе (число первых соседей) в полях с индукцией 700—2000 гаусс одного порядка с аналогичной величиной нематического п-азоксианизола в поле с индукцией 6000 гаусс. Это якобы свидетельствует о большей упорядоченности молекул в одинаковых полях внутри молекулярных

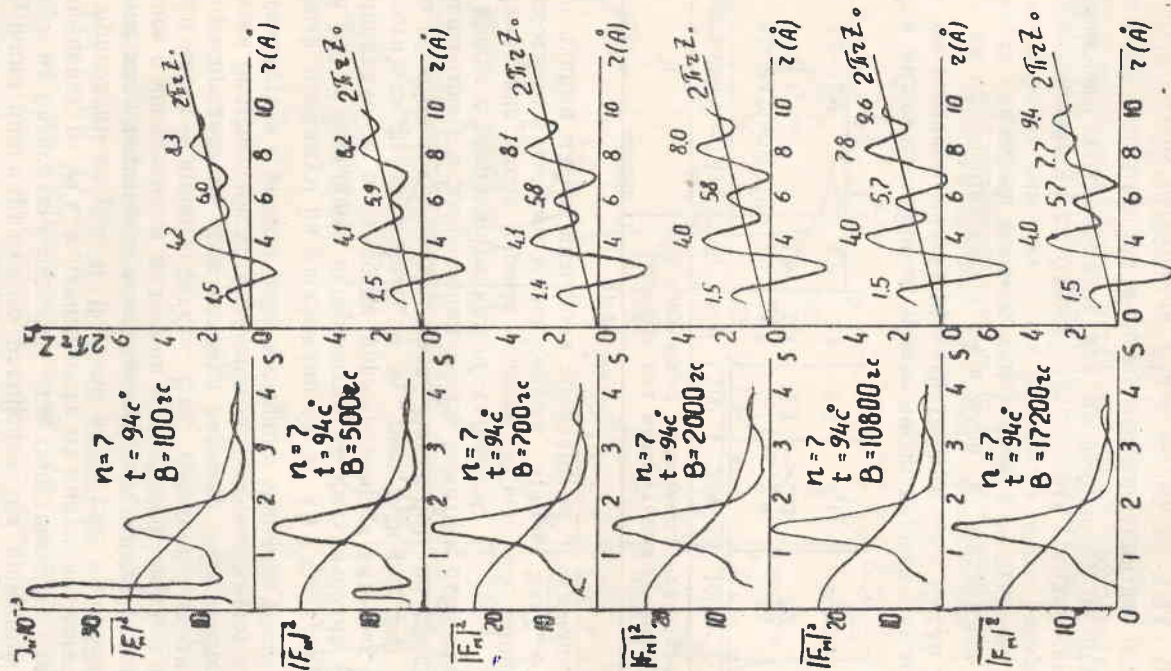


Рис. 8. Функции цилиндрического распределения проекций осей молекул на базисную плоскость смектического (94°C) пп'-дигептил-оксидоксибензола в зависимости от индукции магнитного поля

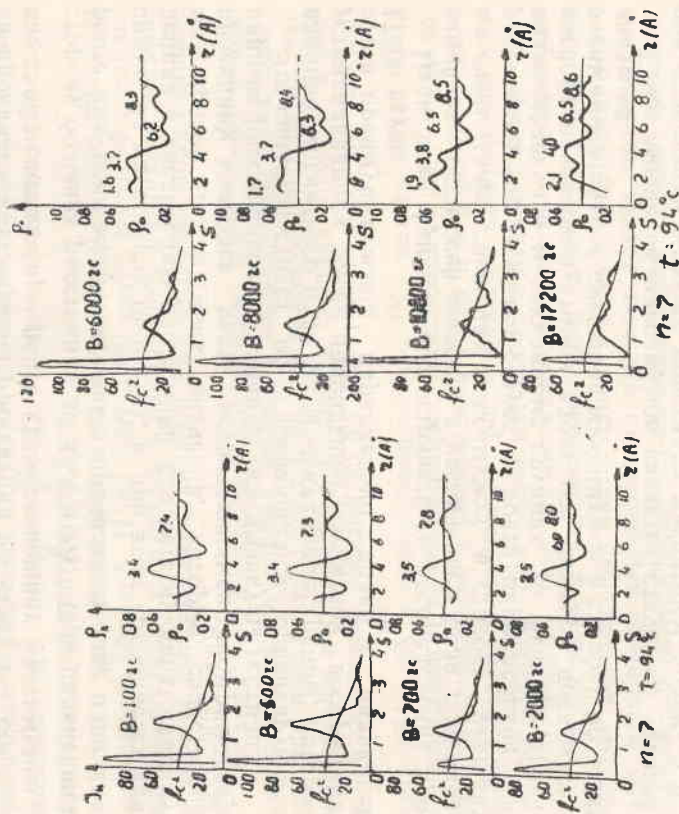


Рис. 9а, б. Функции линейного распределения атомов вдоль оси текстуры смектического (94°C) пп'-дигептил-оксидоксибензола в магнитных полях различной индукции

групп [10, 13] смектического жидкого кристалла, чем нематического, однако следует учитывать, что расхождения, на которые удалены первые соседи смектического гептила, являются несколько большими подобными расхождениями нематического п-азоксианизола.

2\*



Функции линейного распределения атомов вдоль главной оси ориентированной текстуры смектического гептила в магнитных полях различной индукции приведены на рис. 9а и 9б.

С ростом индукции магнитного поля изменяется вид кривых интенсивности  $I_n$  и  $\rho_n$  на рисунке. Если в полях с индукцией 100—500 гаусс на кривой  $\rho_n$  имеется лишь пара максимумов ( $\tau_1 = 3,4\text{Å}$ ;  $\tau_2 = 7,3\text{—}7,4\text{Å}$ ), то в поле с индукцией 700 гаусс намечается, а в поле с индукцией 2000 гаусс уже отчетливо проявился максимум на расстоянии 6Å. Вместе с тем произошло смещение пары ранее существовавших максимумов в сторону больших расстояний до 3,5Å и 8Å. При дальнейшем росте индукции магнитного поля проявляется еще один максимум на расстоянии около 2Å, и при этом сохраняется тенденция к увеличению расстояний, соответствующих максимумам кривой  $\rho_n$ , до таких значений, которые свойственны проекциям наиболее часто встречающимся внутримолекулярным расстояниям на длинную ось молекулы гептила.

Это свидетельствует об усиливающемся ориентирующем влиянии магнитного поля на молекулярные группы, которые устанавливаются осями наибольшей магнитной восприимчивости преимущественно параллельно полю с индукцией 17200 гаусс.

Итак, если функции цилиндрического распределения проекций атомов и осей молекул с увеличением поля показывают очень малое смещение максимумов в сторону меньших расстояний, что свидетельствует о почти параллельной укладке молекул в молекулярных группах, то функции линейного распределения атомов вдоль оси текстуры показывают очень значительное смещение максимумов в сторону больших значений.

Такое смещение максимумов свидетельствует об увеличении ориентации жидкого кристалла магнитным полем, о постепенном приближении осей «наименьшего диамагнетизма» молекулярных групп, а вместе с этим и длинных осей молекул к направлению магнитного поля, преимущественно параллельно которому они становятся при индукции 17200 гаусс.

#### Изменение структуры нематического п-азоксианизола

и смектического гептила с ростом индукции магнитного поля

Структура нематического п-азоксианизола с ростом индукции магнитного поля с учетом приведенного выше выглядит, на наш взгляд, следующим образом.

20

В нематическом неориентированном п-азоксианизоле имеются молекулярные группы, внутри которых молекулы ориентированы преимущественно параллельно друг другу, с числом первых соседей в молекулярном окружении, близким к пяти (при температурах, близких к точке плавления и далее от точки просветления). При этом имеется некоторая ориентация таких молекулярных групп стенками кюветы.

С повышением индукции магнитного поля ориентация жидкого кристалла проявляется при достижении некоторого критического значения индукции. В нашем случае для п-азоксианизола при температуре 122,3°C это значение — 150 гаусс (для отверстия диаметром 2 мм).

Поле с индукцией 200 гаусс вызывает уже значительную ориентацию образца. Поля 700—1000 гаусс почти не оставляют молекулярных групп, оси наибольшей магнитной восприимчивости которых составляют с направлением поля большие ( $80^\circ\text{—}90^\circ$ ) углы.

По мере роста индукции магнитного поля растет упорядоченность молекулярных групп по направлению поля, вместе с тем возрастает порядок внутри молекулярных групп, что выражается в увеличении плотности укладки молекул. В росте числа первых соседей до 5,7 ( $B = 16000$  гаусс) на расстояниях 3,5—5,2Å и уменьшении угла  $\varphi(\text{IN})$  между молекулами и нормальными к молекулярным псевдослоям [13]. Это находит свое отражение в уменьшении углов  $\alpha$  и  $\beta$  [13] с ростом поля. Следует отметить, что расстояния, на которые удалены первые соседи, для нематического п-азоксианизола — несколько меньше, чем для смектического гептила. Молекулы гептила собраны в смектические слои, в которых наиболее толстые центральные части одних молекул соприкасаются с себе подобными центральными частями других молекул, молекулы же нематического п-азоксианизола имеют возможность быть сдвинутыми одна относительно другой, т. е. имеют большие возможности для более плотной укладки.

Используя функции цилиндрического распределения проекций осей молекул и атомов на базисную плоскость, а также функции линейного распределения атомов на ось текстуры, можно построить вероятные касания молекул п-азоксианизола внутри молекулярных слоев, которые мало чем будут отличаться от касаний сечений [10] молекул пп'-дигентилдиоксиазоксибензола, приведенных на рис. 10.



Вероятные касания сечений утолщенных частей молекул пп'-дигептилоксиазоксибензола внутри смектического слоя в поле 17200 гаусс близки к касаниям вблизи молекулы А, показанным на рис. 10 (около 70% всех молекул удовлетворяют псевдогексагональной упаковке). По мере уменьшения ин-

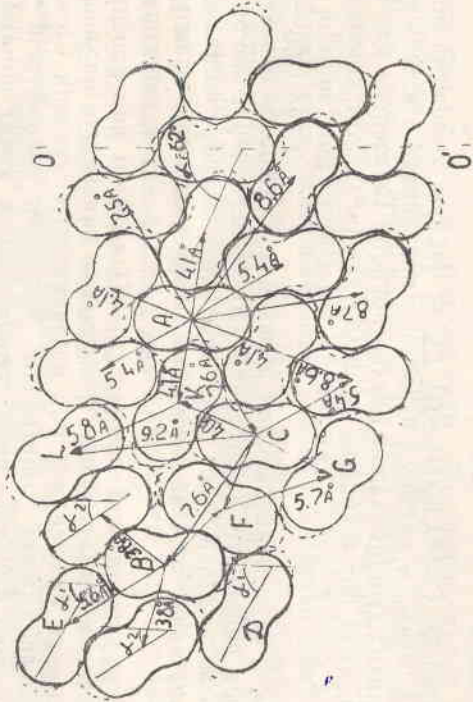


Рис. 10. Вероятные касания сечений [10] молекул пп'-дигептилоксиазоксибензола в слоях

дукции магнитного поля увеличивается расстройка в упорядоченности укладки молекул из-за термических возмущений, и число молекул из первого молекулярного окружения уменьшается, приближаясь к 5, что может соответствовать укладке сечений вблизи молекул В и С рис. 10. Характер изменения структуры с уменьшением поля в какой-то мере сходен с характером разупорядочения ее с ростом температуры [10].

Смектический пп'-дигептилоксиазоксибензол, так же как и нематический п-азоксианизол, ориентируется магнитным полем, начиная с некоторого критического значения индукции (для отверстия диаметром 2 мм  $V_{\text{крит}} = 500$  гаусс), которое более чем в 3 раза превышает значение  $V_{\text{крит}} =$  для ЦАА.

По мере роста индукции магнитного поля все большее число молекул или молекулярных групп устанавливается параллельно полю.

Распределение осей молекул или направлений ориентации молекулярных групп по углам вокруг направления магнитно-

го поля задается функциями  $D(\alpha)$ , которые являются менее острыми для одинаковых магнитных полей, чем для п-азоксианизола, это находит свое отражение и более низких значениях в степени ориентации —  $S$  (рис. 6).

Функции линейного распределения атомов вдоль оси текстуры (рис. 9а, б) также подтверждают наличие большего разброса молекулярных групп смектического (94°C) гептила по углам вокруг направления магнитного поля, чем молекулярных групп п-азоксианизола. Однако порядок внутри смектических слоев гептила значительно выше порядка внутри нематических псевдослоев ПАА.

Рентгенограммы смектических фаз «С» и, особенно «А» [14] и «В» показывают, что в магнитном поле с индукцией, близкой 17000 гаусс, ориентация жидких кристаллов весьма совершенна. Появляются некоторые элементы упорядоченности, свойственные твердым кристаллам — слоевые линии, точки, расположенные строго на меридиане рентгенограммы рефлексы и др.

Это подсказывает практический путь получения однородно ориентированных жидкокристаллических образцов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Б. К. Вайнштейн, И. Г. Чистяков, Е. А. Костерни, В. М. Чайковский. Докл. АН СССР, т. 174, № 2, 341, 1967.
- [2] В. М. Чайковский, И. Г. Чистяков. Кристаллография, т. 13, вып. 1, 158, 1968.
- [3] В. М. Чайковский, И. Г. Чистяков. Ученые записки Ивановского государственного педагогического института, т. 77, 66, 1970.
- [4] W. Kast. Ann. d. Physik 4, 83, 418, 1927.
- [5] P. W. Glaman, K. Hergmann, A. H. Krummacker. Zs. Kristallogr. 74, 73, 1930.
- [6] J. Faigueyettes. Bull. Soc. franc. Miner. Crist. 82, 171, 1959.
- [7] G. W. Stewart. Phys. Rev. 38, 931, 1931.
- [8] И. Г. Чистяков, В. М. Чайковский. Кристаллография 12, 883, 1967.
- [9] В. Фредерикс, В. Золниа. ЖРФХО сер. физ. 62, 457, 1930.
- [10] В. М. Чайковский, И. Г. Чистяков. Сборник докладов первой научной конференции по жидким кристаллам. Ученые записки Ивановского государственного педагогического института, т. 99, 301, 1972.
- [11] В. М. Чайковский, И. Г. Чистяков. Сборник докладов первой научной конференции по жидким кристаллам. Ученые записки Ивановского государственного педагогического института, т. 99, 298, 1972.
- [12] В. М. Чайковский. Ученые записки Ивановского государственного педагогического института, т. 77, 90, 1970.



[13] В. М. Чайковский, И. Г. Чистяков. Сборник докладов II Всесоюзной научной конференции по жидким кристаллам и симпозиума по их практическому применению, стр. 18, Иваново, 1973 г.

[14] В. М. Чайковский. «Сборник докладов II Всесоюзной научной конференции по жидким кристаллам и их практическому применению», стр. 27, Иваново, 1973 г.

Б. И. БЕЛЬЦОВ, В. М. ЧАЙКОВСКИЙ

### СТЕПЕНЬ ОРИЕНТАЦИИ — S И ФУНКЦИИ $D(\alpha)$ ДЛЯ МББА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Один из представителей азометинов, а именно п-метоксибензаль-п-бутиланил (МББА) вызывает большой интерес потому, что находится в жидкокристаллическом состоянии при комнатной температуре.

Тесная связь свойств МББА и его структуры создает необходимость в структурном исследовании этого вещества.

В данной статье рассматривается изменение функции  $D(\alpha)$  [1], задающей разброс молекул относительно оси текстуры жидкокристаллического образца и степени ориентации — S в зависимости от величины индукции приложенного магнитного поля. Наши исследования проводились на специальной рентгеновской установке [2—3].

Рентгенограмма неориентированного образца (рис. 1а), полученная в постоянном магнитном поле, имеет вид двух

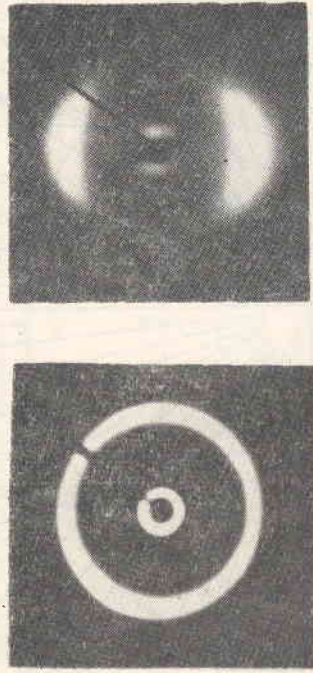


Рис. 1а. Рентгенограмма МББА не ориентированного полем

Рис. 1б. Рентгенограмма МББА в магнитном поле ( $B=16000$  гс)

концентрических колец, которые с ростом индукции магнитного поля распадаются на систему двух пар экваториальных

рефлексов и четырех пар рефлексов по меридиану (рис. 16). Интенсивность и резкость (четкость) рефлексов с увеличением индукции магнитного поля увеличивается и из более размытых рефлексов получаются более четкие. Степень размытия рефлекса определяет параметры разупорядоченности, а протяженность дуг на рентгенограмме определяет функцию  $D(\alpha)$ .

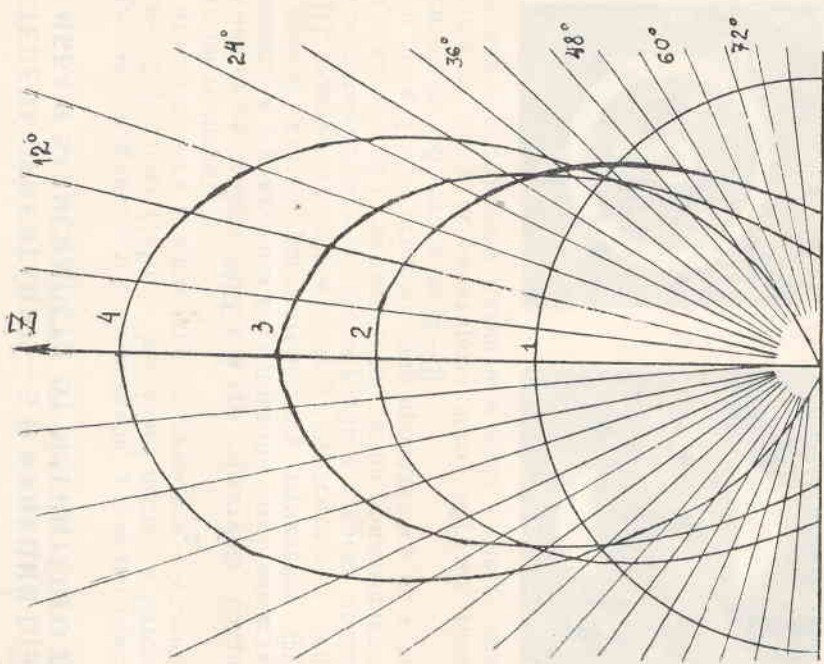


Рис. 2. Функции  $D(\alpha)$  в зависимости от индукции магнитного поля для МББА

По полученным рентгенограммам были рассчитаны графики функции  $D(\alpha)$  для п-метоксибензаль-п-бутиланила в зависимости от величины индукции приложенного магнитного

поля (рис. 2). Нормировка функции  $D(\alpha)$  проводилась таким образом, чтобы интеграл от нее по всем значениям был равен единице [1].

$$\int_0^{\pi} D(\alpha) \sin(\alpha) d\alpha$$

На рис. 2 видно, что графики функции  $D(\alpha)$  при увеличении индукции магнитного поля постепенно обостряются в вершине и сужаются у основания. Это объясняется тем, что при наложении магнитного поля происходит упорядочение внутри образца, т. е. большинство молекул ориентируются своими длинными осями вдоль направления магнитного поля, а число молекул, оси которых перпендикулярны направлению поля, уменьшается и становится близким нулю при величине поля 1000 Гс.

Функция  $D(\alpha)$ , задающая угловой разброс длинных осей молекул по всему образцу, не содержит в себе сведений о том, объединены молекулы в некоторые области с большей ориентацией или нет. Острога функции  $D(\alpha)$ , т. е. приближение длинных осей молекул к оси текстуры, указывает на увеличение упорядоченности молекул образца в целом.

Кроме значений функции  $D(\alpha)$ , полученные результаты позволяют определить степень ориентации —  $S$ , которая является одной из важнейших характеристик жидких кристаллов в молекулярно-статистической теории Майера и Заупе [4—5].

$$S = 1 - \frac{3}{2} \overline{\sin^2 \alpha}$$

Величина  $\overline{\sin^2 \alpha}$  определяется по следующей формуле:

$$\overline{\sin^2 \alpha} = \frac{\int_0^{\pi} \gamma(\theta) \sin^3(\theta) d\theta}{\int_0^{\pi} \gamma(\theta) \sin(\theta) d\theta}$$

где  $I(\theta)$  — распределение интенсивности.



номерность распределения интенсивности по величине вызвана различием в ориентации и различием сечения.

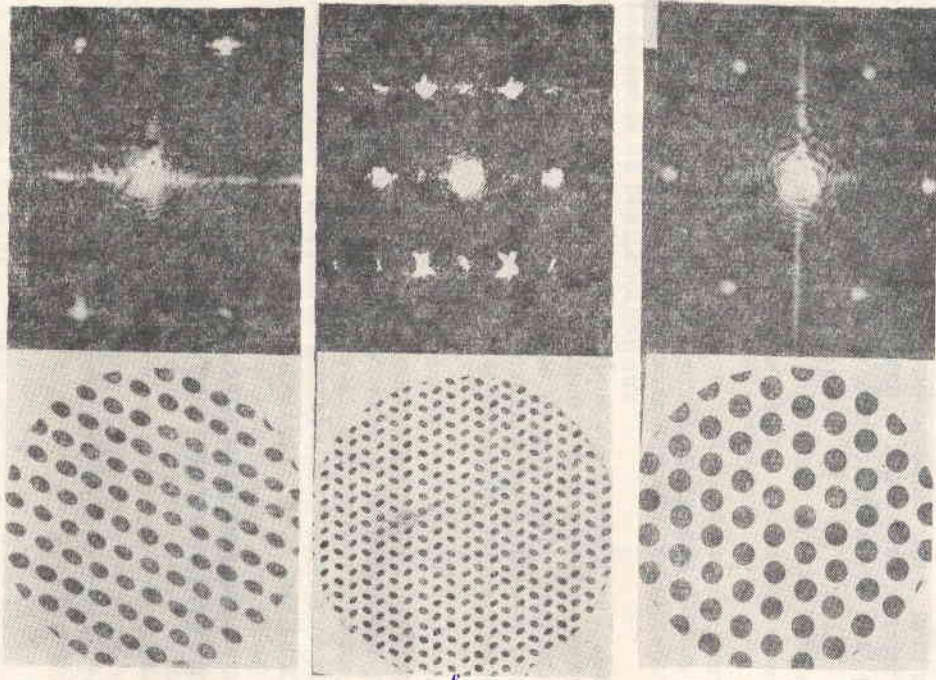


Рис. 1. Модели гексагональных сеток и дифракционные картины от них: а) все молекулы в одной ориентации; б) в двух ориентациях; в) молекулы круглого сечения

Переохлажденная смектическая фаза В этилового эфира п-анизаламинанокоричной кислоты (ЭААК) дает пример гексагональной упаковки молекул в базисной плоскости, это

подтверждает гексагональное расположение рефлексов на рентгенограмме этой фазы, снятой без ориентирующего электрического поля (рис. 2).

Для жидких кристаллов характерна и четверная координация. Так, на рис. 3 показаны квадратные сетки: а) из молекул круглого сечения, б) из молекул в двух ориентациях, в) из молекул в разных ориентациях и дифракционные картины из них.

Нарушения в любом из типов сеток будут выражаться в том, что для каждой ячейки не сохраняется двумерная система трансляций  $\bar{a}$  и  $\bar{b}$ , присущая данной идеальной упаковке молекул некоторого сечения.

Так, если длинные оси молекул смещаются из узлов двумерной сетки и вероятность смещения уменьшается с удалением молекулы от узла, то в этом случае, хотя каждая из молекул и не находится в узле, в среднем сохраняется кристаллическая упорядоченность во всем объеме, сохраняется, как говорят, дальний порядок. Функция распределения  $W(x, y)$  вследствие наличия дальнего порядка идеально периодична, но ее пики размыты, это хорошо видно из дифракционных картин, полученных от моделей сеток с нарушениями подобного рода (рис. 4 а — гексагональная сетка, б — квадратная сетка).

Нарушения сеток жидкокристаллических мезофаз можно объяснить, опираясь на основные положения теории «паракристалла», разработанной Б. К. Вайнштейном для полимеров, состоящих из длинных цепных молекул. [3].

Известно, что в случае «идеальной паракристаллическости» функция распределения характеризуется тремя функциями  $H_1, H_2, H_3$ , дающими распределение первых соседей вдоль трех координатных осей. Параметрами каждой из них являются среднеквадратичные значения  $\Delta_{jk}$  дисперсий по координатам.

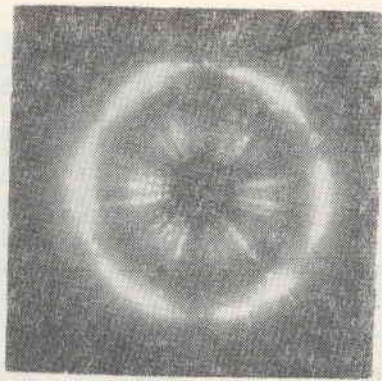


Рис. 2. Рентгенограмма смектической фазы В этилового эфира п-анизаламинанокоричной кислоты без ориентирующего поля



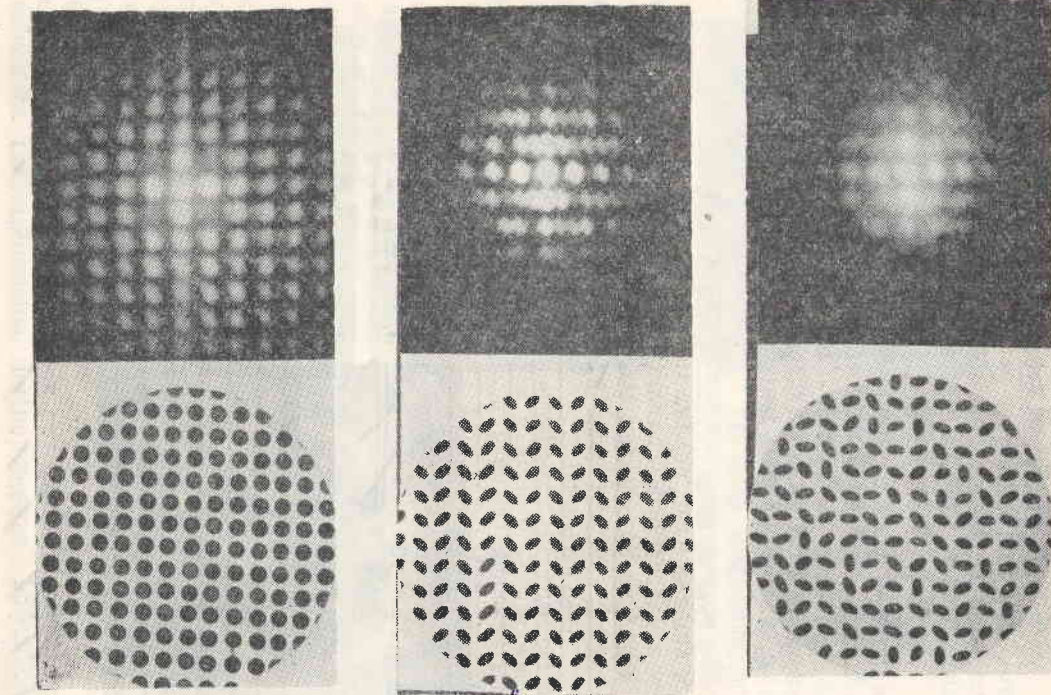


Рис. 3. Модели квадратных сеток и дифракционные картины от них: а) молекулы круглого сечения; б) молекулы в двух ориентациях; в) в различных ориентациях

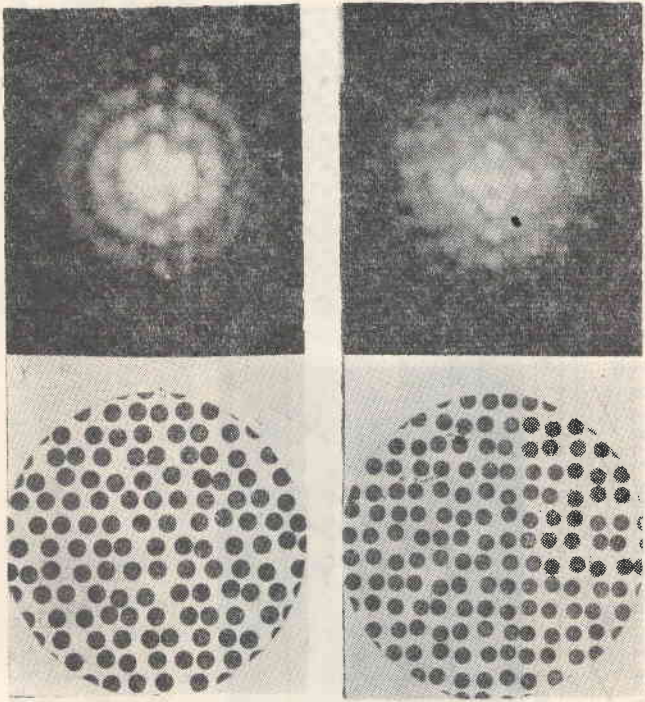


Рис. 4. Модели сеток с нарушениями и их дифракционные картины: а) гексагональная сетка; б) квадратная сетка

Если  $\Delta_{xz}, \Delta_{yz} = 0$ , то функция  $H_1$  и  $H_2$  определяются только в базисной плоскости  $xu$ . Двумерные проекции  $H_1$  и  $H_2$  на базисную плоскость

$$pr_{xy} H_1(x, y, z) \text{ и } pr_{xy} H_2(x, y, z)$$

описывают нарушения сетки.

В частном случае, когда  $\Delta_{xx} = \Delta_{yx} = \Delta_{xy} = \Delta_{yy} = 0$ .

$$H_1 = \delta(x-a, y-0, z-0)$$

$$H_2 = \delta(x-0, y-b, z-0)$$

мы получим двумерную кристаллическую сетку без нарушений.

Параметры  $\Delta_{xu}$  и  $\Delta_{ux}$  характеризуют тангенциальные искажения сетки. Они описывают (при малых их значениях) угловую расстройку векторов а и в, лежащих в плоскости этой



сетки. Обратное пространство в этом случае имеет набор стержней взаимно перпендикулярных друг другу. Сечения стержней с увеличением индексов слоев  $h$  и  $k$  растут. Если один из индексов мал и равен нулю, то сечения стержней вытягиваются в тангенциальном направлении. При  $h = k = 0$  на дифракционной картине будут резкие рефлексы, с ростом  $h$  и  $k$  они размываются. На рис. 5 показана модель сетки с углом

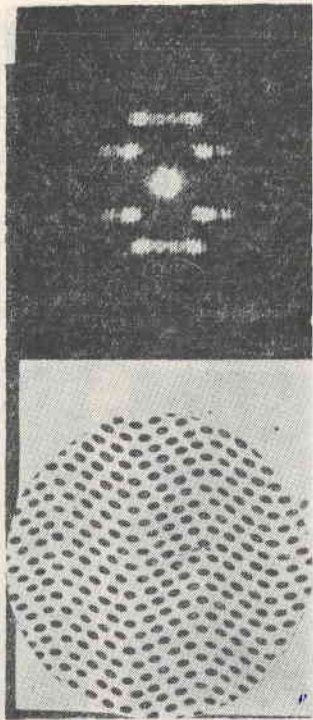


Рис. 5. Модель сетки с угловой расстройкой трансляционной и дифракционной картины

вой расстройкой векторов  $a$  и  $b$  в двух направлениях и соответствующая ей дифракционная картина.

Радиальные составляющие  $\Delta_{xx}$  и  $\Delta_{yy}$  описывают нарушения расстояний между соседними молекулами. Обратное пространство в этом случае очень сходно с обратным пространством от сеток с тангенциальными искажениями. Различие лишь состоит в том, что возрастание сечения стержней с ростом индексов слоев идет в радиальном направлении. Поэтому на дифракционных картинах от сеток с радиальными нарушениями не может быть резких дальних рефлексов. Все максимальные рефлексы располагаются вблизи меридиана (см. рис. 4).

Постоянная псевдогексагональной упаковки молекул в слоях фазы В ЭААК, найденная экспериментально, из рентгенограммы (рис. 2), составляет  $4,35\text{Å}$  [4, 5]. Она несколько занижена по сравнению с периодом, вычисленным из модельных представлений о строении молекулы ЭААК:

$$a = \frac{3,6\text{Å} + 6,7\text{Å}}{2} = 5,2\text{Å}$$

Радиальная расстройка  $\Delta_{\text{рад}}$ , приходящаяся на одну молекулу, в этом случае равна  $0,85\text{Å}$ . Была построена модель упаковки молекул в базисной плоскости с периодом ячейки  $a = 4,35\text{Å}$  и радиальной расстройкой сетки  $0,85\text{Å}$ .

Можно предположить, что более плотная упаковка молекул в слоях достигается за счет их антипараллельного расположения и статистического вращения молекул вокруг собственных осей, т. е. коэффициент неоднородности

$$K = \frac{u_{\text{max}} - u_{\text{min}}}{u_{\text{max}} + u_{\text{min}}} = \frac{6,7 - 3,6}{6,7 + 3,6} = 0,3$$

позволяет это вращение.

Нарушения сеток взаимосвязаны с другими нарушениями, возможными в жидкокристаллических структурах. Так, наклону и сдвигу молекул приводят к изменению расположения молекул в базисной плоскости, а сами нарушения сеток вызывают повороты молекул вокруг осей. И все нарушения в общей своей совокупности изменяют структуру вещества и влияют на характер дифракционных картин.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Б. К. Вайнштейн, И. Г. Чистяков, А. Д. Иноземцев. Кристаллография, 17(3), 484, 1972.
- [2] А. Д. Иноземцев. Сборник докладов первой научной конференции по жидким кристаллам. Изд-во Иванова, т. 99, 33—43, 1970.
- [3] Б. К. Вайнштейн. «Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах». Изд-во АН СССР, М., 1963.
- [4] И. Г. Чистяков, Л. С. Шабышев. Сборник докладов первой научной конференции по жидким кристаллам. Изд-во Иванова, т. 99, 43—48, 1970.
- [5] А. Д. Иноземцев, Л. С. Шабышев. Ж. Известия вузов, физика, 3, 28—30, 1973.
- [6] В. М. Чайковский. «Сборник докладов II Всесоюзной научной конференции по жидким кристаллам и их практическому применению», стр. 27, Иваново (1973).

Е. А. КИРСАНОВ

## ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ НЕСТАБИЛЬНОСТЬ В НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

### 3.3-1. Сложные системы доменов

Система вихревых трубок (доменов), возникающих в нематических жидких кристаллах в электрическом поле, фокусирует проходящий свет вследствие деформации линий ориентации длинных осей молекул, образуя сетку фокусных линий [1]. При увеличении напряжения выше порогового параллельные вихревые трубки (линейные домены) переходят в сложные системы доменов. Целью данной работы является

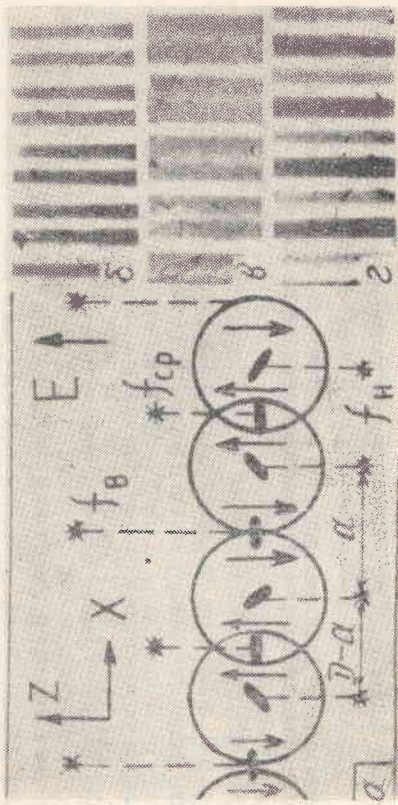


Рис. 1. Линейные домены: а) схема строения в виде частично совмещенных цилиндрических вихревых трубок; б) верхняя; в) средняя; г) нижняя фокусировка микроскопа

классификация сложных систем доменов на основании некоторого общего принципа, введенного при рассмотрении проследов линейных доменов. Экспериментальной основой предло-

женной классификации явилось изучение систем доменов в нематическом метоксибензилденбутиланилина (МББА), параазоксианизоле (ПАА), п-гептилоксибензойной (ГОВК) и п-н-бутилоксибензойной кислоте (БОВК).

Нам обнаружено ~~различные~~ ширины восходящего (D—а) и нисходящего (а) потоков, образующих непрерывные вихревое течение (рис. 1г). В соответствии с картиной ориентационной деформации (рис. 1а) нижние фокусные линии соответствуют центрам вихревых трубок. Различия ширины противоположных потоков на схеме достигается частичным совмещением соседних цилиндрических трубок. Фотографии, полученные при средней (рис. 1в, б) и верхней фокусировках микроскопа, соответствуют предложенной модели. Различные верхнего  $f_v$  и среднего  $f_{cp}$  фокусных расстояний прямо вытекает из различия ширины и скорости потоков. Средние фокусные линии соответствуют центрам восходящего потока, верхние — центрам нисходящего потока. Разность  $f_v - f_{cp}$  достигает десятков мкм и меняется в широких пределах в зависимости от поля. Частицы примесей вращаются между верхней и средней фокусными линиями. Общепринятая модель, в противоположность нашей, предполагает равенство ширины потоков и верхних фокусных расстояний [1].

Общим принципом выделения новых элементов в сложных



Рис. 2. Микрофотографии: а) системы шестицилиндрических доменов в МББА; б) однородная система шестиугольных доменов

системах доменов является наличие трех различных фокусных расстояний для фокусных линий, образующих визуальную картину доменов.



Рассмотрим отдельные элементы и определяемые ими системы доменов. Направление вихревых потоков вблизи верхнего стекла указано на схемах стрелкой. Стрелки скоростей потоков пересекают линию центра вихревых трубок. В случае одной верхней фокусирующей микроскопа, средние фокусные линии расплываются в широкие полосы, что соответственно отмечено на некоторых схемах. Микрофотографии, соответствующие схемам, получены как для трех фокусируемых, так и для двух. Иногда выбирается некоторая средняя фокусирующая, позволяющая фотографировать одновременно все три фо-

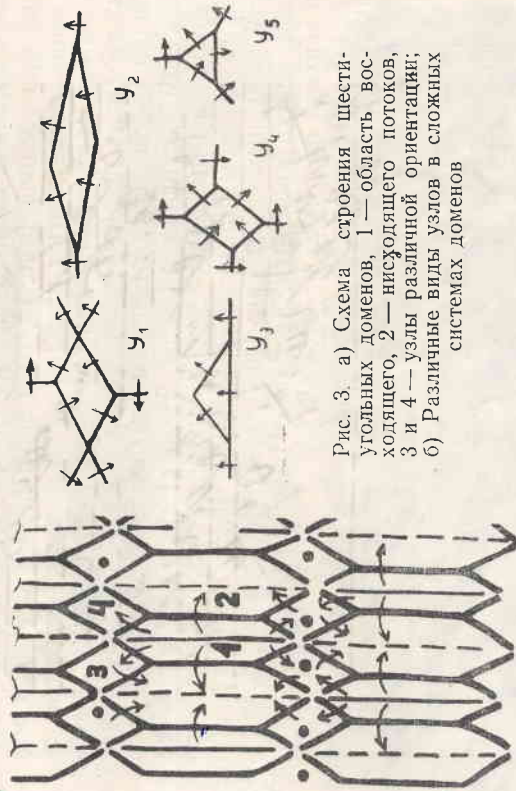


Рис. 3. а) Схема строения шестиугольных доменов, 1 — область входящего, 2 — исходящего потоков, 3 и 4 — узлы различной ориентации; б) Различные виды узлов в сложных системах доменов

кусные линии, но с различной четкостью. На рис. 2а показана система шестиугольных доменов, соответствующая схеме 3а. Четырехугольные участки, ограниченные нижними фокусными линиями, являются новыми элементами системы доменов и были названы узлами. Согласно схеме в узлах сходятся несколько вихревых потоков. При увеличении напряжения  $U$  система шестиугольных доменов (МББА, частота поля  $\omega = 50$  гц) становится однородной, с периодическим повторением одинаковых элементов (рис. 2б). Все виды узлов, найденные нами, показаны на рис. 3б. На фотографиях (рис. 4а, б, в) представлена система доменов в МББА в постоянном поле верхней (4а), средней (4б) и нижней (4в) фокусируемых, соответствующая схеме (рис. 5а). Здесь появляется новый

элемент системы доменов: г-образный изгиб вихревой трубки. Новый тип узла  $U_3$  образуется в ГОБК в переменном поле (рис. 4г, 5б). Узлы типа  $U_2$  появляются в БОБК (рис. 5в,

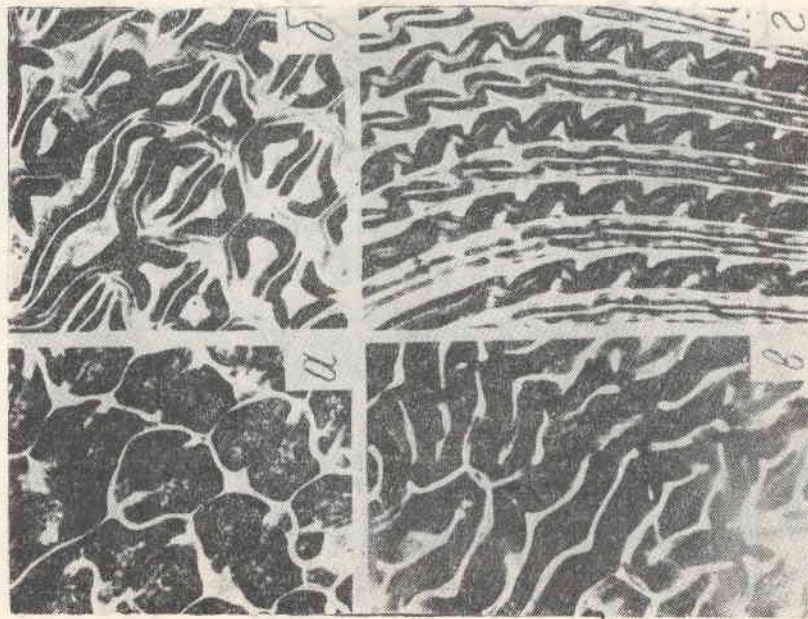


Рис. 4. Микрофотографии систем доменов: а) система в МББА, образованная изгибами вихревых трубок при верхней, б) при средней, в) при нижней фокусировке, г) система доменов в ГОБК, образованная узлами  $U_3$ , при промежуточной фокусировке

ба, б), что сопровождается синусоидальным искривлением центров потоков (верхней и средней фокусных линий).

Вращение границ на участках линейных доменов согласуется с визуальной картиной. Однако все изученные нами си-



стемы доменов находятся в непрерывном движении, узлы и другие элементы исчезают, появляются, переходят друг в друга, и передвигаются в плоскости стекла ячейки. Вследствие этого изучение структуры узла по движению частицы внутри него становится затруднительным.

При изменении частоты электрического поля  $\omega$  в БОБК можно получить системы доменов, на которых отчетливо наблюдается переход верхней фокусной линии в среднюю фокусную линию. Этот переход является новым элементом систе-

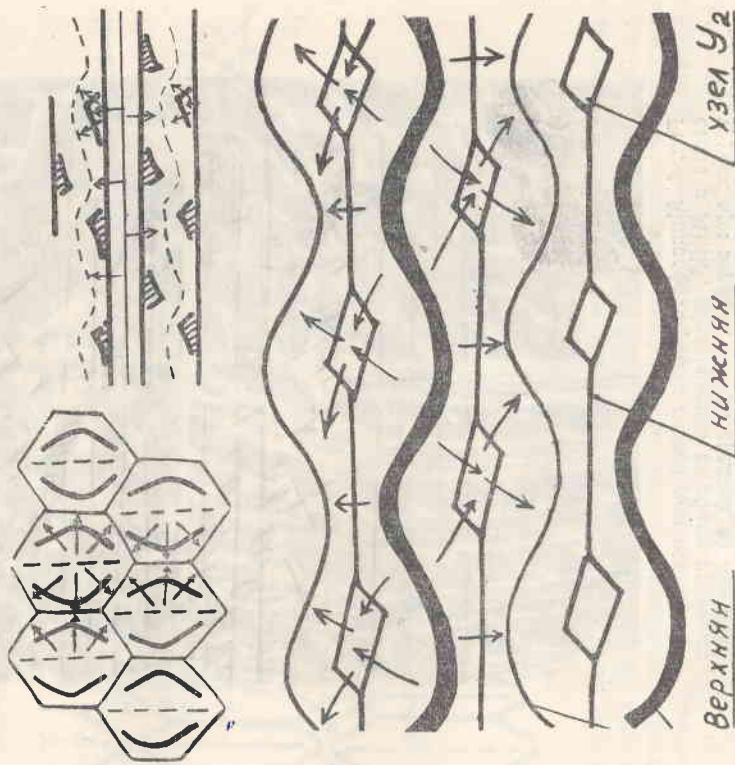


Рис. 5. Схемы строения систем доменов: а) об-разованных изгибами, б) узлами  $U_3$ , в) узла-ми  $U_2$

мы доменов, и назван нами замыканием фокусных линий, или просто замыканием. Микрофотографии при верхней и нижней фокусировках микроскопа, а также схема деформа-

ционной картины показаны на рис. 6в, г, 7а. Здесь появляется новый тип узла  $U_5$ . Замыкания широко распространены в системах доменов, например, они наблюдаются в МББА

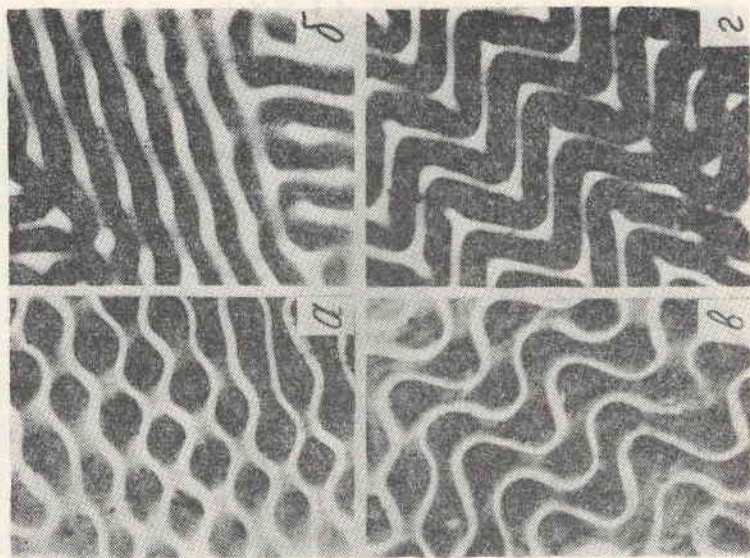


Рис. 6. Микрофотографин систем доменов:

а) в БОБК, образованной узлами  $U_3$ , при верхней, б) при нижней фокусировке, в) в БОБК, образованной узлами  $U_5$  и замыканиями, при верхней, г) при нижней фокусировке

(рис. 8в) наряду с узлами вида  $U_2$ ,  $U_1$  и изгибами вихревой трубки. Эти элементы с течением времени периодически переходят друг в друга. Если два замыкания одной вихревой трубки расположены на близком расстоянии, то они образуют одиночный домен. В постоянном поле в МББА ( $d=100$  мкм,  $V=6в$ ) найдена система, построенная из одиночных доменов (рис. 7б, 8а, б). Одиночные домены располагаются внутри



шке шугольников, образующих сетку нижних фокусных линий. Короткие линии нижней фокусировки (центры вихревых троек) лежат внутри петель, образованных верхней и средней фокусными линиями (рис. 8а, б). Наблюдалось вращательное движение частицы в соответствии со схемой (рис. 7б). Одиночные домены в ГОБК являются предельным случаем описанной ранее системы синусоидально искривленных доменов (рис. 7в, 8г, д). Наблюдалось быстрое вращение частицы внутри одиночного домена, в соответствии со стрелкой на схеме. Эта система одиночных доменов периодически переходит

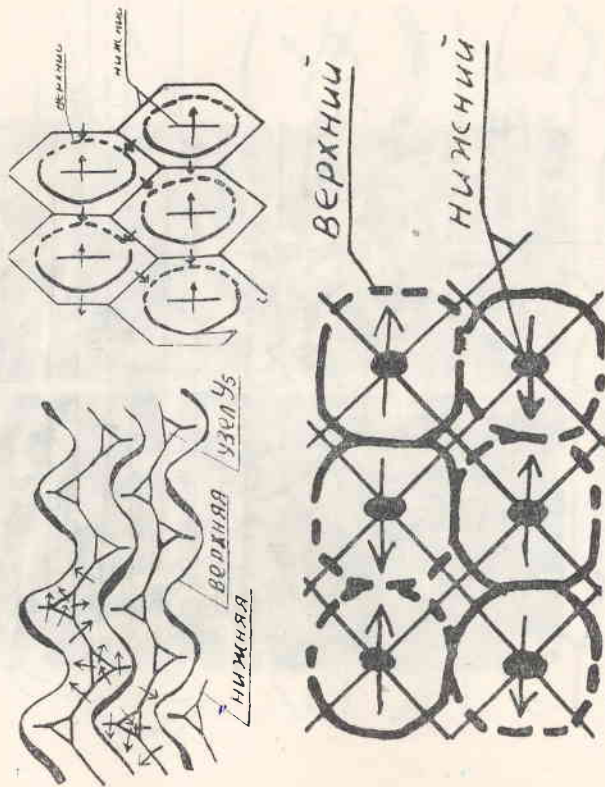


Рис. 7. Схемы строения систем доменов: а) образованных узлами  $U_5$  и замыканиями, б) одиночными доменами в МББА, в) одиночными доменами в ГОБК

в систему синусоидальных доменов двух взаимно перпендикулярных направлений. Сходные периодические изменения были ранее обнаружены и названы осцилляциями доменов [2]. Сложные системы доменов, таким образом, представляют собой сочетание всех описанных элементов: участков линейных доменов, узлов различного типа, изгибов вихревых троек, замыканий и одиночных доменов. На одном участке до-

менной системы могут присутствовать все указанные элементы. Однако в большинстве случаев системы доменов образо-

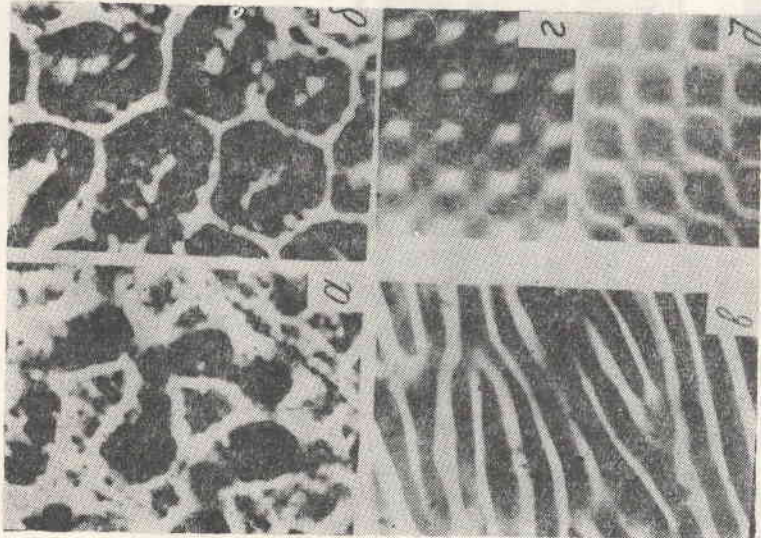


Рис. 8. Микрофотографии систем доменов: а) система одиночных доменов в МББА при верхней, б) при нижней фокусировке, в) замыкание верхней и средней фокусных линий в МББА, г) система одиночных доменов в ГОБК при нижней, д) при верхней фокусировке

ваны периодическим повторением однородных элементов. В сочетании с изменением ширины потоков и трех фокусных расстояний подобная классификация представляется нам необходимой для дальнейшей разработки электрогидродинамической теории сложных систем доменов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Р. А. Репз, Phys. Rev. Lett, 24, 1405—1409, (1970).
- [2] А. Н. Чувывров, ЖЭТФ, 63, вып. 3 (9), 958—963, (1972).



**ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ НЕСТАБИЛЬНОСТЬ  
В НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ.**

**II. Изменение систем доменов при увеличении  
напряжения выше порогового. Особые виды доменов**

В настоящей работе, впервые подробно подробно исследование процесса изменения системы доменов с увеличением напряжения  $V$  при постоянной частоте электрического поля методами микрофотографии и рассеяния света. Для интерпретации дифрактограмм рассеяния поляризованного света в качестве аналога вихревого домена выбран оптически анизотропный торсад, поскольку при изгибании вихревой трубки в системе шестиугольных доменов, длинные оси молекул продолжают располагаться в плоскости поперечного сечения трубки, т. е. плоскость деформации ориентации поворачивается одновременно с поворотом вихревой трубки. Характер дифракции  $H_v H$  и  $V_v H$  на таком торсиде соответствует экспериментальным дифрактограммам, как показано в [1]. К сожалению, оптическая аналогия не является полной, и представляется о другой упаковке вихревых торсидов, прямо вытекающее из данных по дифракции, оказывается в данном случае несостоятельным. Связь вида дифракции с визуальной картинкой при соответствующем расположении поляризатора была разобрана ранее [1]. Модельная дифракция показана на рис. 1.

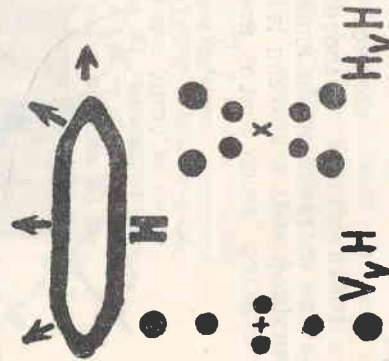


Рис. 1. Схема дифракции света на  $V_v H$  - линном, оптически анизотропном торсиде

Символ  $V_v H$  означает, что анализатор расположен вертикально ( $V$ ), поляризатор — вертикально ( $v$ ), а линейные (или шестиугольные) домены ориентированы горизонтально ( $H$ ).

Домены, являясь анизотропными объектами, образуют сложную фазовую дифракционную решетку. Линейные домены, где имеется чередование в ширине погоков и, следовательно, чередование участков с одинаковой оптической плотностью, дают дифракцию  $V H$ , отличную от дифракции на обыкновенной фазовой решетке с постоянным расстоянием между щелями [2]. Это отличие состоит в том, что размеры и интенсивности четных рефлексов значительно больше, чем нечетных [1, 3].

Изменение системы доменов в МБА ( $\omega=50$  гц,  $d=30$  мкм) происходит следующим образом: по мере увеличения напряжения  $V$  выше  $V_p \approx 7$  в системе линейных доменов появляются узлы типа  $U_2$ , и линии доменов соответственно искривляются, что отражается на дифракции  $V_v H$  (рис. 2а, б). Сдвиг отдельного участка системы линейных доменов перпендикулярно линиям доменов создает серию изгибов, и затем на линии сдвига образуется ряд узлов  $U_1$ . Если образуется несколько линий сдвига на достаточно близком расстоянии, то наблюдается система шестиугольных доменов. При дальнейшем увеличении напряжения ширина линейных доменов (период доменов  $D$ ) остается постоянной, но увеличивается число узлов на единице площади. Расстояние между рефлексами  $V_v H$  сохраняется постоянным. Разброс в величине параметров отдельных шестиугольных доменов вызывает соответствующее размывание рефлексов дифракции. Из дифрактограммы  $V_v H$  (рис. 2в) видно, что имеется разброс в длине отдельных шестиугольных доменов. Это вполне согласуется с картиной шестиугольных доменов в начальный период образования. Разброс углов характеризуется размытием по дуге рефлексов  $H_v H$  (рис. 2д). Переход к однородной системе шестиугольных доменов вызывает уменьшение разброса углов (рис. 2е) и длин (рис. 2г) шестиугольных доменов. При этом период  $D$  остается постоянным, что определяется по расстоянию между рефлексами  $V_v H$  (рис. 2а, в, г). Однородная система, возникающая при 18 в, при дальнейшем увеличении напряжения сохраняется, но все размеры шестиугольных доменов (в том числе и период  $D$ ) равномерно уменьшаются. В этом случае, как и в случае других исследованных нами систем, увеличение напряжения  $V$  (в том



числе и порогового напряжения  $V_n$ ) сопровождается увеличением общей длины всех вихревых трубок на единице площади. Это соответствует увеличению длины нижних фокусных линий. Вплоть до 40 в наблюдаются закономерно изменяющиеся рефлексы, которые отмечают уменьшение размеров доменов. Размывание рефлексов и увеличение диффузного фона свидетельствуют об интенсивных флуктуациях формы и размеров доменов; это подтверждается интенсивным изменением картины доменов. Дальнейший переход от ламинарного течения к турбулентному приводит к полному диффузному рассеянию при явлении динамического рассеяния.

Увеличение общей длины вихревых трубок при увеличении напряжения выражается либо в увеличении числа узлов на единице площади, либо в уменьшении размеров элементов системы доменов. Если по какой-либо причине узлы в данном районе не образуются, то период доменов  $D$  для участка линейных доменов изменяется по закону  $D \sim \frac{1}{V}$ , что бы-

ло найдено для ПАА (рис. 3). Некоторое уменьшение  $D$  было также обнаружено для других частот в ПАА и МББА при увеличении  $V$  вблизи  $V_n$ , но при этом быстро возникло насыщение  $D$  вследствие образования узлов. В постоянном поле в тонких образцах НЖК узлы вообще не образуются, и период, как и следовало ожидать, изменяется по закону [3].

$$D \sim \frac{1}{V}$$

Ранее сообщалось о возникновении так называемых петлеобразных доменов в НЖК [4, 5]. Если ориентация образца имела вид  $\vec{p}_0 \parallel \vec{x}$ , поле  $\vec{E}_z$  и диэлектрическая анизотропия положительна, то при увеличении напряжения  $V$  одновременно с диэлектрическим поворотом длинных осей м.лекул, происходило образование обычных доменов Вильямса, переход

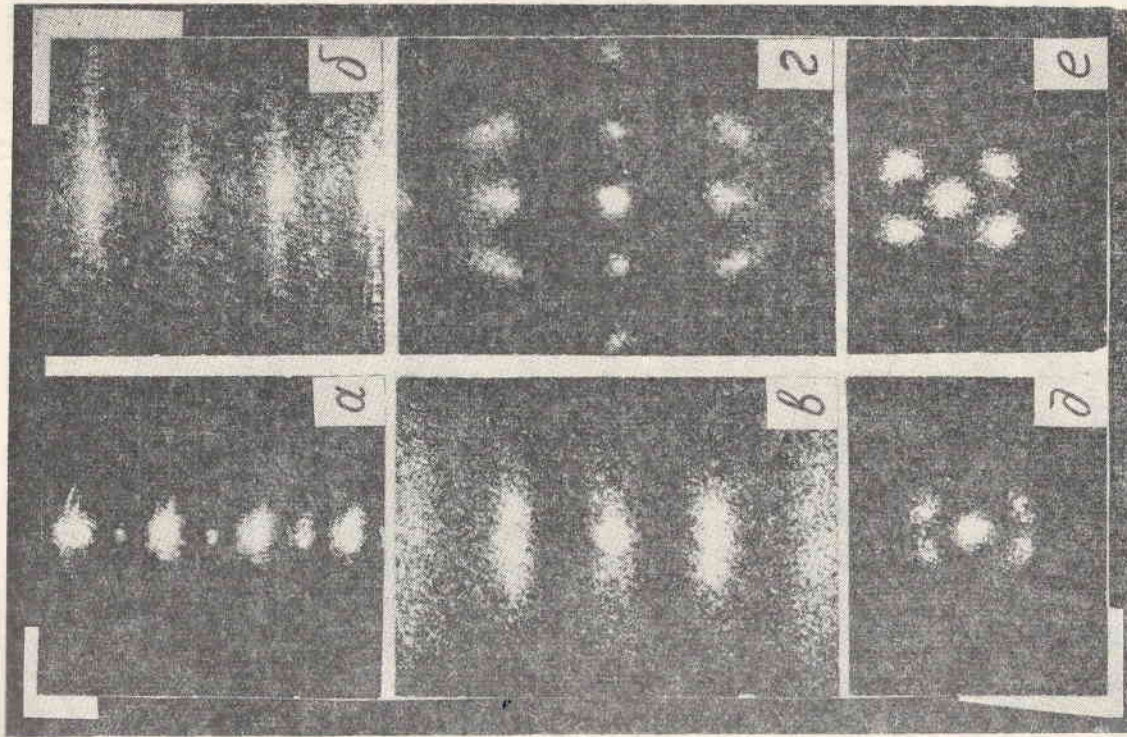


Рис. 2. Дифракция на изменяющейся системе доменов: а)  $V < V_n$  — линейные домены, б)  $V < V_n$  — линейные домены с узлами  $U_2$ , в)  $V < V_n$ , г)  $V < V_n$ , д)  $V < V_n$  — система шестиугольных доменов, е)  $V < V_n$  — однородная система шестиугольных доменов

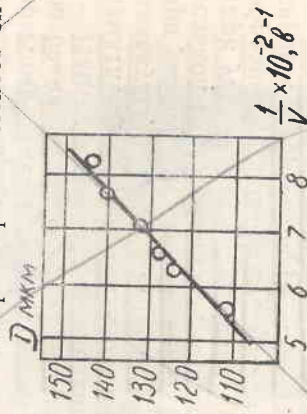


Рис. 3. Зависимость периода линейных доменов  $D$  от  $\frac{1}{V}$  при  $\omega = 10000$  гц для ПАА,  $d = 100$  мкм,  $t = 126^\circ\text{C}$



их при постоянном напряжении  $V$  в петлеобразные домены, и, наконец, исчезновение последних. Таким образом, наблюдается переходный эффект, за время которого течение исчезло в случае  $\epsilon_z > 0$ , в то время как для НЖК с  $\epsilon < 0$  скорость течения возрастала. Предполагалось, что этот процесс происходит вследствие «рассасывания» объемных зарядов при ориентации вещества с  $\epsilon_a > 0$  в суммарном электрическом поле [6], причем уменьшение величин зарядов из-за анизотропии проводимости преобладает над увеличением зарядов вследствие инжекции с электродов. Однако схема Де Жю [5] для петлеобразного домена качественно подобна схеме обычного домена Вильямса и не допускает «рассасывания» объемных зарядов. Такое «рассасывание» допустимо для нормально ориентированных молекул НЖК с  $\epsilon_a > 0$  [6], где обычные домены действительно не образуются. Причины образования петлеобразных доменов были неясны.

Нами проведено исследование петлеобразных доменов в нематической фазе гептилоксибензойной кислоты (ГОБК), молекулы которой способны образовывать димеры. Поэтому при увеличении частоты следует ожидать перехода к положительной анизотропии  $\epsilon_a > 0$  и соответствующего превращения (при увеличении напряжения  $V$ ) доменов Вильямса в петлеобразные домены. Вид доменов при верхней и нижней фокусировке микроскопа показывает, что петлеобразный домен представляет собой отдельно взятый одиночный домен, т. е. отрезок вихревой трубки, образованный двумя замыканиями (рис. 4а, б). На рис. 5а показана схема петлеобразного домена, которая в отличие от схемы Де Жю [5] включает слабое течение жидкости, обнаруженное нами по движению частиц. Условия фокусировки, дающие верхнюю и нижнюю фокусные линии, свидетельствуют о деформации ориентации, типичной для гидродинамического сдвига. Диэлектрическая деформация ориентации обнаружена нами на всей площади внутри домена по изменению интерференционных цветов, и сама по себе не может вызвать фокусировку проходящего света. Пунктиром на схеме очерчено наблюдаемое темное кольцо. Условия равновесия моментов для наблюдаемой оптической картины  $m_s = m_d - m_p$ , где все моменты, действующие на единичный объем, положительны. Здесь  $m_s$  — момент гидродинамического сдвига,  $m_p$  — диэлектрический,  $m_d$  — упругий момент деформации ориентации. При увеличении напряженности поля  $E_z$  директор  $\vec{p}_0$  стремится к нормальной ориента-

ции по отношению к стеклам ячейки. При этом угол  $\Theta$  между осью  $x$  и директором  $\vec{p}$  стремится к  $90^\circ$ . Поперечный ток, воз-

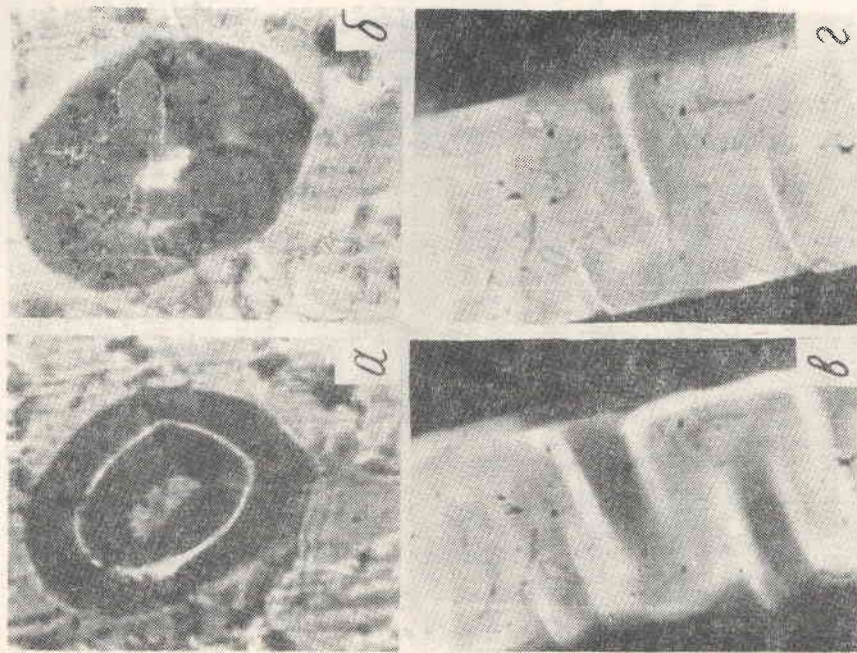


Рис. 4. Микрофотографии одиночных петлеобразных доменов в ГОБК: а) верхняя, б) нижняя фокусировка. Микрофотографии доменов в поперечном поле в МББА, в) верхняя, г) нижняя фокусировка

никий из-за анизотропии электропроводности и определяющий, в конечном счете, величину объемных зарядов в модели Хельфриха [7], описывается зависимостью

$$J_x = (\sigma_{||} - \sigma_{\perp}) \frac{1}{2} \sin 2\Theta E_z$$



Если  $\Theta \rightarrow 90^\circ$ , то поперечный ток  $I_x \rightarrow 0$ . Таким образом, по мере увеличения напряжения величина объемного заряда  $q$

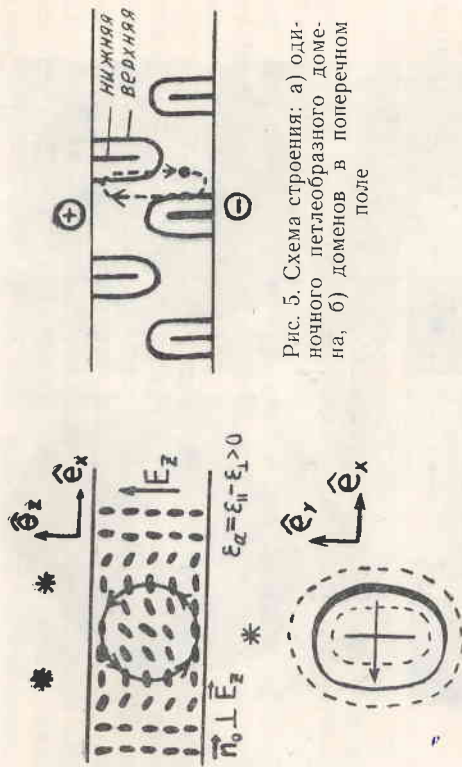


Рис. 5. Схема строения: а) одиночного петлеобразного домена, б) доменов в поперечном поле

уменьшается, уменьшается скорость течения и, соответственно, момент сдвига  $m_s$ . Условия равновесия соблюдаются, поскольку одновременно увеличивается момент  $m_r$ . Наличие течения (сдвига  $\frac{dV_z}{dx}$ ) совершенно необходимо для образования ориентационной картины, способной фокусировать свет. По мере приближения к нормальной ориентации (при увеличении напряжения), поперечный ток  $I_x$  и объемный заряд  $q$  уменьшаются, что приводит к исчезновению петлеобразных доменов.

Другим особым видом доменов являются домены в поперечном электрическом поле  $\vec{E}_x$ , направленном вдоль стеклоклетки. Нами исследовались домены в образце МББА, толщиной  $d=100$  мкм и расстоянием между электродами  $L=0,18$  мм. На рис. 4в показана система доменов при верхней, на рис. 4г — при нижней фокусировке микроскопа. Домены возникают при напряжениях около  $10$  в постоянном поле и растут навстречу друг другу с увеличением напряжения с обоих электродов, как показано на рис. 5б. Если предположить, что структура доменов в поперечном поле  $E_x$  сходна со структурой доменов в поле  $E_z$ , то каждой линии нижней фокусировки соответствует центр вихревой трубки, верхним фокусным линиям соответствуют центры восходящего и ни-

сходящего потоков. Расстояние между центрами соседних вихревых трубок равно  $\sim 110$  мкм, диаметр трубки —  $50$  мкм. Обнаружить вращательное движение частиц между линиями верхней фокусировки не удалось, но наблюдалось интенсивное движение жидкости между электродами (алюминиевая фольга). Наблюдалось, в частности, устойчивое длительное движение частицы, показанное пунктиром на рис. 5б. Направление роста доменов совпадало с направлением течения жидкости между электродами. В ПАА наблюдались сходные системы доменов. Ранее опубликованные в работах ряда авторов [8, 9, 10] микрофотографии не имели указания фокусировки, но в большинстве случаев фокусировка приближалась к нижней. Природу таких доменов нельзя объяснить в рамках теории Хельфриха.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Е. А. Кирсанов. Сборник докладов Второй всесоюзной конференции по жидким кристаллам, 122—129, Иваново, 1973.
- [2] К. Михельс. Основы теории микроскопа. ГИИТД, М., 1955.
- [3] Л. К. Вистинь. Доклады АН СССР, 194, № 6, 1918—1921 (1970).
- [4] W. H. de Jeu, C. J. Gerritsma, J. Chem. Phys. 56, N 10, 4752—4755 (1972).
- [5] W. H. de Jeu, C. J. Gerritsma, Th. W. Lathouwers, Chem. Phys. Lett. 14, N 4, 503—506 (1972).
- [6] P. G. de Gennes, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 276, N 2, 35—39 (1970).
- [7] W. Helfrich, J. Chem. Phys. 51, N 9, 4092—4105 (1969).
- [8] R. Chang, J. Appl. Phys., 44, N 4, 1885—1887 (1973).
- [9] M. Bertolotti, B. Daino, F. Scudieri, D. Sette, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 15, 133—140 (1971).
- [10] W. W. Holloway, M. J. Rafuse, J. Appl. Phys. 42, N 13, 5395—5399 (1971).

Е. А. КИРСАНОВ

### ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ НЕСТАБИЛЬНОСТЬ В НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

#### III. Процессы возникновения и разрушения систем доменов в НЖК с отрицательной диэлектрической анизотропией

Получены новые экспериментальные данные о процессах возникновения и разрушения доменов для НЖК с отрицательной диэлектрической анизотропией: метоксибензилден-бутиланилина (МББА). Исследовались времена переходных процессов по соответствующему изменению интенсивности  $P$  рассеянного на НЖК света со временем. Импульсы получены замыканием и размыканием цепи с источником постоянного или переменного тока (генератор ГЗ-33). Образование доменной структуры в последнем случае происходит в каждом полупериоде колебания электрического поля, о чем свидетельствует модуляция проходящего света с частотой  $2\omega$  в интервале формирования доменной системы (рис. 1а). После завершения формирования системы доменов модуляция прекращается (см. рис. 1а), что свидетельствует о постоянстве ориентационной картины в режиме проводимости. Последнее теоретически обосновано группой Орса [1]. На кривой  $P(t)$  легко выделить чередующиеся участки возрастания  $P$  (формирование доменов) и уменьшения  $P$  (разрушение доменов). Время формирования  $\tau_2$  превосходит время разрушения  $\tau_1$  почти в два раза.

Например, для  $\omega = 21$  гц  $\tau_1 \approx 9 \cdot 10^{-3}$  сек,  $\tau_2 \approx 15 \cdot 10^{-3}$  сек,  $\frac{\tau_2}{\tau_1} \approx 1,7$  при точности измерения порядка  $1 \cdot 10^{-3}$  сек. Для  $\omega = 72$  гц,  $\tau_1 \approx 2,5 \cdot 10^{-3}$  сек,  $\tau_2 \approx 4,5 \cdot 10^{-3}$  сек,  $\frac{\tau_2}{\tau_1} \approx 1,8$  при точности измерения порядка  $0,25 \cdot 10^{-3}$  сек. Разброс экспериментальных данных имеет приблизительно то же значение.

52

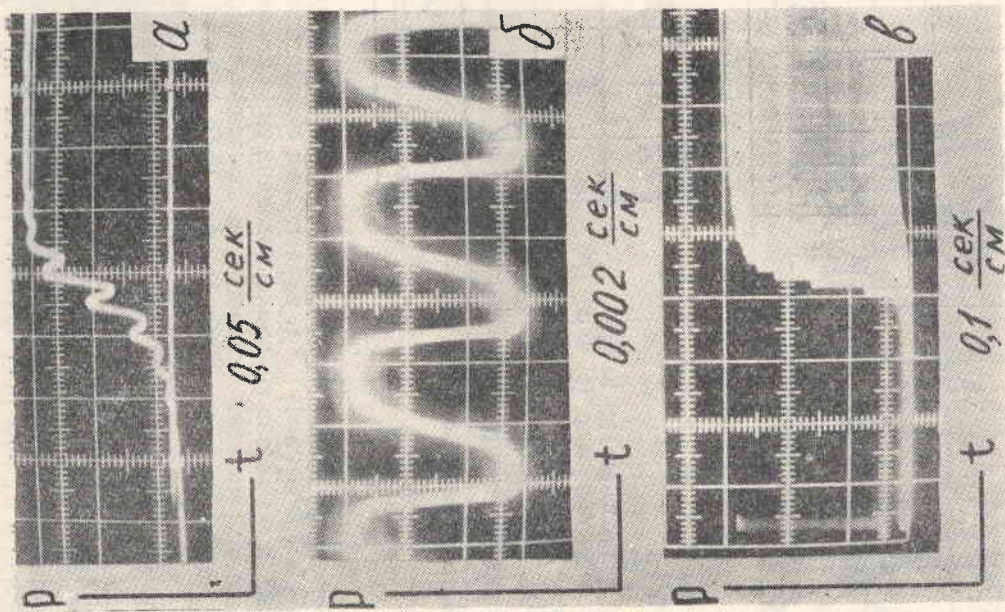


Рис. 1. Осциллограммы: а) возникновение доменов при наложении на образец переменного поля, МББА,  $d = 30$  мкм  $\rho \sim 10^{11}$  ом·см; б) модуляция интенсивности рассеянного света  $P$  в электрическом режиме МББА,  $d = 30$  мкм  $\rho \sim 10^{11}$  ом·см,  $\omega_{cs} \approx 31$  гц; в) установление диэлектрического режима МББА при замыкании цепи с генератором переменного поля



Время  $\tau_v$  определяется в случае постоянного и переменного поля как время достижения устойчивого постоянного значения  $R$  после замыкания цепи. Аналогично определяется время разрушения доменов  $\tau_r$  при разрыве цепи. На ячейку с НЖК подавалось поле с частотой  $\omega$  как больше, так и меньше критической  $\omega_c \approx 31$  гц для МББА  $d=30$  мкм,  $\rho \sim 10^9$  ом·см).

Для режима проводимости получены следующие результаты. Обратное время разрушения системы доменов  $\tau_r^{-1}$  не зависит от  $V$ , но является функцией частоты  $\omega$  и, соответственно, порогового напряжения  $V_p$  (рис. 3а, б). Обратное время возникновения  $\tau_v^{-1}$  увеличивается с ростом напря-

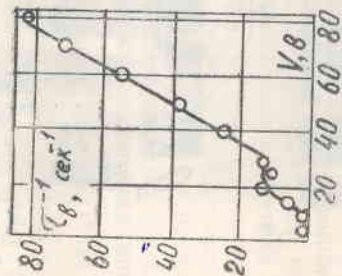
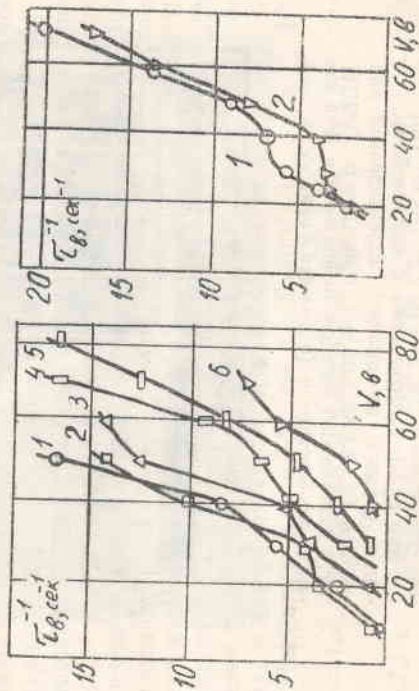


Рис. 2. Обратное время возникновения в функции напряжения  $\tau_v^{-1}(V)$ : а)  $\omega=0$  гц, МББА,  $d=30$  мкм,  $\rho \sim 10^{11}$  ом·см; б) то же для  $\omega=20$  гц (1) и  $\omega=25$  гц (2); в) МББА,  $d=100$  мкм,  $\rho \sim 10^{10}$  ом·см,  $\omega=0$  гц (1), 20 гц (2), 50 гц (3), 80 гц (4), 90 гц (5), 100 гц (6)



жения  $V$ , образуя серию сходных по форме кривых для различных частот, в том числе и для постоянного поля (рис. 2).

Типичная кривая  $\tau_r^{-1}(V)$  имеет два прямолинейных участка, связанных некоторой переходной кривой. Соответствующие отрезки прямых, полученные на различных частотах  $\omega$ , параллельны между собой (рис. 2б, в). Описанные здесь данные повторяются на большинстве графиков и поэтому не могут быть обусловлены экспериментальным разбросом точек. Ранее опубликованные результаты [2, 3, 4] относятся целиком

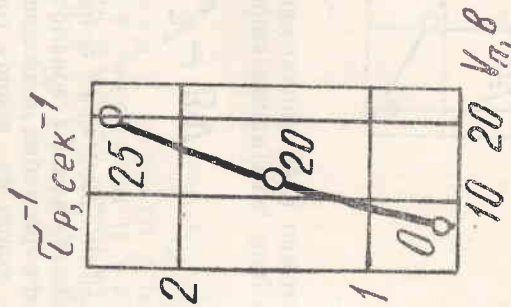
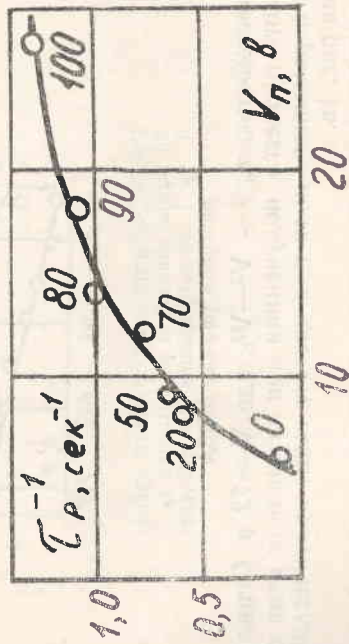


Рис. 3. Обратное время разрушения в функции порогового напряжения  $\tau_r^{-1}(V_p)$ . Для каждой точки указаны частота  $\omega$ , а) МББА,  $d=30$  мкм,  $\rho \sim 10^{11}$  ом·см; б) МББА,  $d=100$  мкм,  $\rho \sim 10^{10}$  ом·см



к случаю постоянного поля, и описанные здесь данные кривой  $\tau_r^{-1}(V)$  исчезают при усреднении. Приближенная зависи-

мость  $\tau_v^{-1} (V)$  описывается как  $\tau_v \sim \frac{1}{V}$  или как  $\tau_v \sim \frac{1}{V^2}$  в различных работах.

Модуляция света в диэлектрическом режиме была обнаружена ранее [5]. Предполагается, что домены успевают возникнуть и полностью исчезнуть за полупериод колебания поля. Кривая модуляции показана на рис. 16. Следует отметить ярко выраженную асимметрию формы кривой на одном полу-периоде. Это свидетельствует о различном характере процессов возникновения и разрушения доменов. Времена возникнове-ния и разрушения, сопоставленные каждому импульсу, подчиняются закону

$$\tau_g^{-1} = AV \quad \tau_p^{-1} = BV$$

где  $B > A$  (рис. 4). Время нарастания амплитуды, модулиро-ванного с частотой  $2\omega$  света при замыкании цепи описывает-

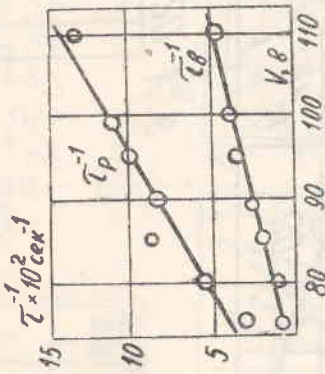


Рис. 4. Зависимость обратного време-ни возникновения и разрушения  $\tau_v^{-1}$  и  $\tau_p^{-1}$  от напряжения  $V$  в диэлект-рическом режиме МББА

ся зависимостью  $\tau_v^{-1} \sim V^2 - V_0^2$ , где  $V_0 \approx 72$  в. Осциллограм-ма такого процесса, полученная при замыкании цепи с источ-ником переменного поля при частоте выше критической, пока-зана на рис. 1в.

Необходимо отметить, что в экспериментах по определе-нию времен переходных процессов заведомо берется напря-жение много больше порогового. Таким образом исследуются процессы возникновения и исчезновения сложных систем до-

менов. Поэтому прямое использование теории Хельфриха-Орса [1], разработанной для доменов вблизи порога  $V_c$ , не-возможно. Отсутствие какой-либо электрогидродинамической теории для сложных систем доменов при напряжении зна-чительно выше порогового затрудняет исследование изло-женных здесь новых экспериментальных результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] E. Dubois-Violette, P. G. de Gennes, O. Parodi, J. de Physique, **32**, 305—317 (1971).
- [2] L. T. Greach, A. R. Kmetz, R. A. Reynolds, IEEE, Trans. Electron. Devices ED-18, N 9, 672—679.
- [3] G. H. Heilmeyer, J. Chem. Phys. **44**, N 2, 644—647 (1966).
- [4] W. Greubel, V. Wolff, Appl. Phys. Lett, **19**, N 7, 213—215 (1971).
- [5] G. H. Heilmeyer, W. Helfrich, Appl. Phys. Lett, **16**, 155—157 (1970).



Е. А. КИРСАНОВ

## ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ НЕСТАБИЛЬНОСТЬ В НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

### IV. Зависимость характера неустойчивости от диэлектрической анизотропии

Результаты действия электрического поля на нематические жидкие кристаллы (НЖК) зависят от знака диэлектрической анизотропии  $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$  и от первоначальной ориентации длинных осей молекул (директора  $\vec{P}_0$ ).

Нами найдены и исследованы два новых вида электрогидродинамической (э. г. д.) неустойчивости: в НЖК с положительной диэлектрической анизотропией  $\epsilon_a > 0$  (этиловый эфир анизальминокоричной кислоты ЭААК) и в изотропной фазе НЖК (метоксибензилденбутиланилин, МББА и ЭААК). Эти виды неустойчивости сравниваются между собой и с э. г. д. неустойчивостью в режиме проводимости, в диэлектрическом режиме и в постоянном поле [1, 2]. Для сравнения выбраны следующие характеристики: зависимость порогового напряжения от частоты  $V_n(\omega)$ , характер движения час-тиц примесей, характер модуляции проходящего света, оптические эффекты, вызванные деформацией ориентации.

Ранее были опубликованы микрофотографии циркулярных образований, наблюдаемых в скрещенных николях в постоянном поле в ЭААК, и истолкованных как пьезоэлектрические домены Майера [3]. Наши эксперименты доказывают, что подобная модель не соответствует действительности.

Циркулярные домены не фокусируют свет аналогично доменам Вильямса, поэтому к ним неприменимы ни модель Хельфриха [1], ни модель Майера [3]. Циркулярные домены имеют характерный крест погасания, ветви которого параллельны плоскостям пропускания анализатора и поляризатора (рис. 1а). В постоянном поле также найдены новые анизотропные образования: светлые полосы, вокруг которых на-

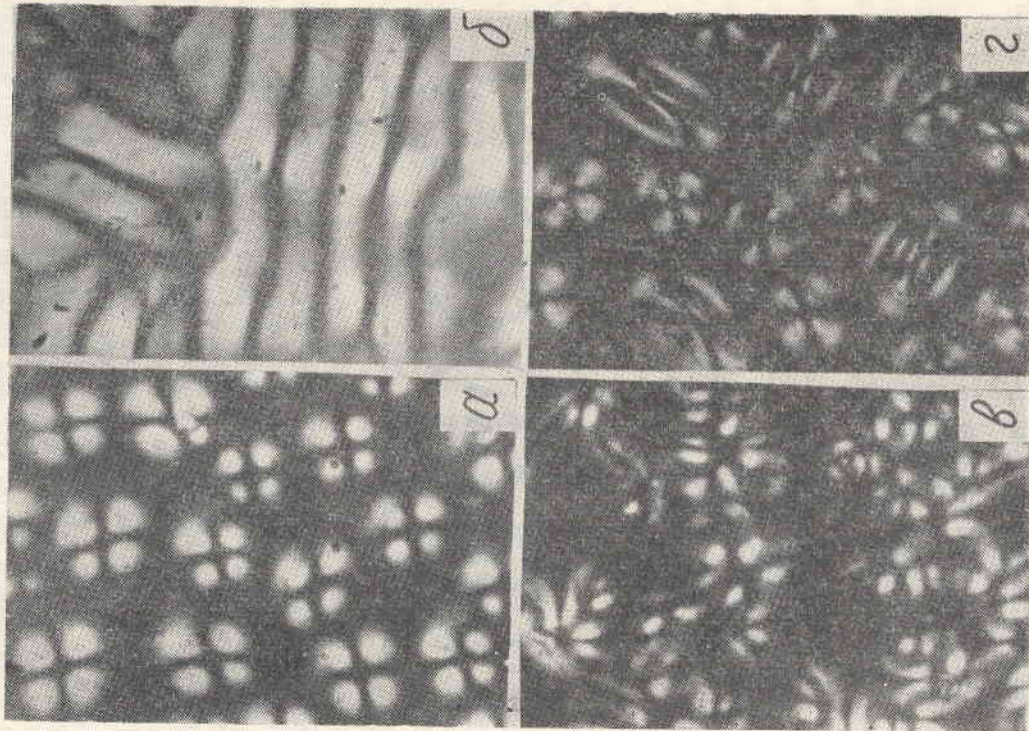


Рис. 1. Микрофотографии э. г. д. неустойчивости в ЭААК: а) циркулярные домены (3в); б) светлые полосы в постоянном поле; в) сетка светлых полос в переменном поле; г) циркулярные домены (4в)



блюдается циркулярное движение частиц примесей (рис. 1б). Циркулярные домены и сетки светлых полос появляются также в переменном синусоидальном электрическом поле (рис. 1в). Первоначальная ориентация молекул ЭААК имеет вид  $\vec{p}_0 \parallel \vec{E}_z$ , и в случае положительной диэлектрической анизотропии  $\epsilon_a \approx 0,43$  [3] механизм Хельфриха-Орсэ [1, 2] не может вызвать перераспределения объемных зарядов, необходимого для возникновения э. г. д. неустойчивости. Вторым известным случаем э. г. д. неустойчивости является неустойчивость Фелиси [4], обусловленная флуктуациями объемного заряда при униполярной инжекции в жидкий диэлектрик. Неустойчивость Фелиси наблюдается в постоянном поле в изо-

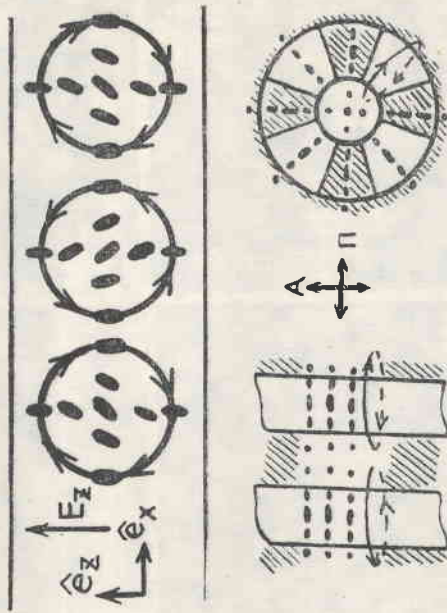


Рис. 2. Схемы: а) равновесного расположения молекул в ЭААК; б) молекулярной ориентации и вихревых потоков для циркулярного домена и двойной полосы в постоянном поле

тропной фазе НЖК, что определяется по циркулярному движению частиц. Поэтому применение модели Фелиси к описываемым явлениям вполне допустимо. Вихревое течение влияет на ориентацию длинных осей молекул НЖК, причем в случае  $\vec{p}_0 \parallel \vec{E}_z$ , момент гидродинамического сдвига  $k_2 \frac{\partial v_z}{\partial x}$

близок к нулю, а момент сдвига  $k_1 \frac{\partial v_x}{\partial z}$

оказывается поворотом молекул, как это показано на рис. 2а. Здесь  $k_1$  и  $k_2$  коэффициенты момента гидродинамического сдвига, описанные Хельфрихом [1]. Ориентационная картина не имеет квадратичного изменения показателя преломления по оси  $x$  и, следовательно, не фокусирует проходящий свет. В тех участках, где молекулы отклонились от перпендикулярного к стеклам направления, происходит пропускание поляризованного света. На схемах показаны проекции осей молекул на плоскости стекла  $xy$  (рис. 2б) и на плоскости  $xz$  в сечении ячейки (рис. 2а). Стрелками показаны траектории движения частиц в циркулярном домене и вокруг светлых полос. Ориентация молекул на схемах полностью отвечает оптической картине на микрофотографиях. При увеличении напряжения скорость течения, а вместе с ней и вращающий момент возрастают, наклон молекул увеличивается, что приводит к экспериментально наблюдаемому появлению интерференционной окраски циркулярных доменов и полос. В каждом секторе домена имеется чередование цветов, соответствующее различным углам поворота на схеме (рис. 2б) и показанное на фотографии (рис. 1г). На рис. 1а показаны домены вблизи порога  $V=4$  в ( $V_p=3$  в), на рис. 1г при  $V=8$  в. При дальнейшем увеличении напряжения форма циркулярных доменов искажается, домены приходят в движение. На отдельных площадях происходит диэлектрический поворот полярных молекул, сопровождаемый изменением цветов интерференции. Таким образом, действие электрического поля  $\vec{E}_z$  на НЖК с  $\epsilon_a > 0$  и  $\vec{p}_0 \parallel \vec{E}_z$  приводит к образованию э. г. д. неустойчивости нового вида.

В изотропной фазе НЖК нами обнаружена э. г. д. неустойчивость в переменном электрическом поле с частотой  $\omega=20$  гц. Наличие неустойчивости здесь определяется по движению частиц примесей, и пороговая характеристика описывается зависимостью  $V_p \sim \omega^2$  (рис. 3).

Дальнейшее изучение ЭААК в переменном поле выявляет неожиданное сходство ее с э. г. д. неустойчивостью в диэлектрическом режиме [2], и с неустойчивостью в изотропной фазе НЖК (МББА и ЭААК). Пороговые кривые для всех трех э. г. д. неустойчивостей имеют одинаковую зависимость



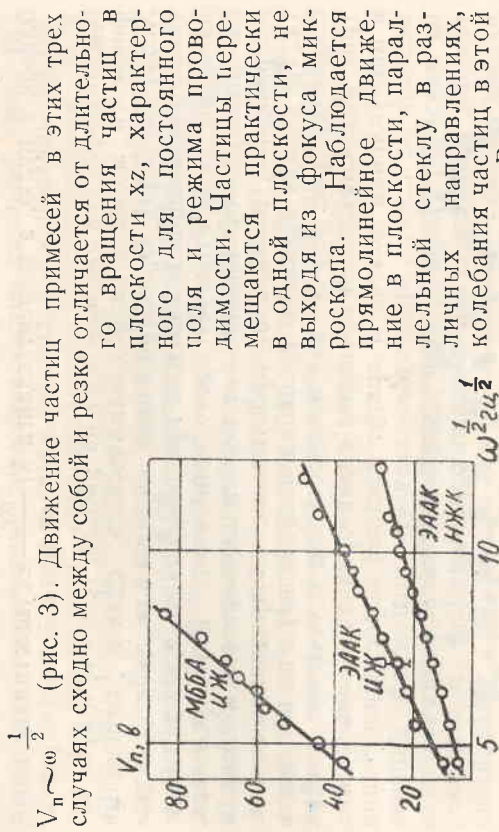


рис. 3. Кривые пороговых напряжений для э. г. д. нестабильности в переменном поле с частотой  $\omega > 20$  гц для изотропно жидкой (ИЖ) фазы МББА и ЭААК и нематической (ИЖК) фазы ЭААК параллельной стеклам ячейки. В ЭААК частицы колеблются между двумя соседними вихревыми трубками (светлыми полосами). Эти явления свидетельствуют о том, что на частоту оказывают воздействие отдельные вихревые потоки, периодически возникающие и исчезающие с большой частотой. Известно, что в диэлектрическом режиме величина и знак объемного заряда в данном районе НЖК постоянны, а электрическое поле меняет свою величину и направление с частотой  $\omega/2$ . Таким образом, вихревые трубки возникают и разрушаются за один полупериод колебания поля, что согласуется с наблюдаемой в диэлектрическом режиме полной модуляцией проходящего света [2] с частотой  $2\omega$ . Аналогичное объяснение характера движения частиц представляется возможным и для двух других обсуждаемых нестабильностей.

Окончательным подтверждением общего происхождения всех трех нестабильностей является обнаруженная нами полная модуляция проходящего света с частотой  $2\omega$  в условиях нестабильности в ЭААК, причем возмущенное состояние характеризуется увеличением пропускания света (рис. 4а, б, в). Форма импульсов в двух соседних полупериодах несколько

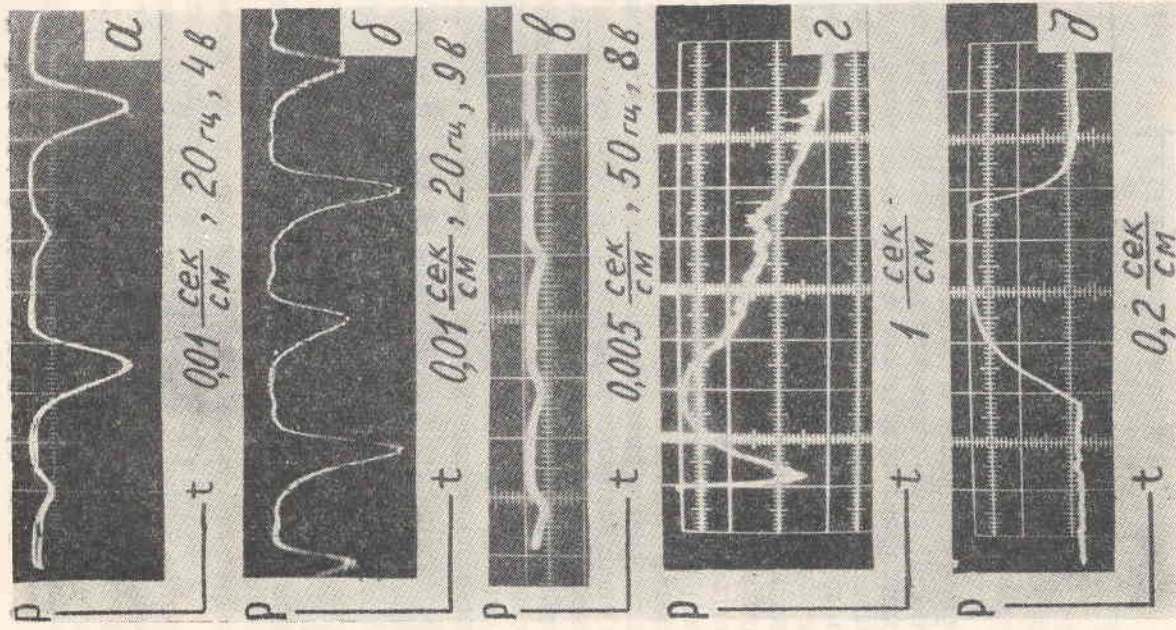


рис. 4. Осциллограммы изменения интенсивности рассеянного света в ЭААК: а), б), в) модуляция в переменном поле, г) возникновение э. г. д. нестабильности в постоянном поле, д) возникновение и разрушение нестабильности при наложении серии прямоугольных импульсов



ко различна, что, возможно, связано, с необходимостью предварительной ориентацией кристаллов в электрическом поле. Это различие уменьшается при увеличении напряжения. Несимметричная форма импульса говорит о различии процессов формирования и разрушения вихревых трубок, что также отмечено для модуляции в диэлектрическом режиме.

Процессы возникновения и разрушения нестабильности в ЭААК были также исследованы по схеме однократного замыкания цепи с источником постоянного тока. Начальное состояние характеризуется полным погасанием. При однократном включении наблюдается интересное явление: появляются интерференционные цвета, связанные с диэлектрическим поворотом молекул на больших площадях. Процесс завершается образованием слоя молекул, ориентированных дипольным моментом в направлении поля  $\vec{E}_z$ , и обладающего большим пропусканием в скрещенных поляроидах. Это свидетельствует о наличии некоторого малого угла  $\alpha$  между дипольным моментом ЭААК и длинной осью молекулы. Часть молекул первоначально имеет дипольный момент, противоположный полю  $E_z$ , их поворот почти на  $180^\circ$  и вызывает цвета интерференции. Затем происходит образование э.г.д. нестабильности, связанное с уменьшением интенсивности рассеянного света Р. Этот процесс показан на осциллограмме (рис. 4г). Время возникновения э.г.д. нестабильности имеет порядок 4-5 сек. Следует отметить, что, подавая серию прямоугольных импульсов, можно ликвидировать участок первичного поворота молекул и существенно уменьшить время образования э.г.д. нестабильности в ЭААК (рис. 4д). При частотах порядка 1 гц время возникновения  $\tau_v \approx 0,8$  сек. для интервала от 4 до 9 в, выше которого течение жидкости становится турбулентным. Время разрушения одинаково при замыкании цепи и при спаде импульса и имеет порядок 0,20-0,25 сек.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] W. Helfrich, J. Chem. Phys. 51, N 9, 4092-4105 (1969).
- [2] E. Dubois-Violette, P. G. de Gennes, O. Parodi J. de Physique 32, 305-317 (1971).
- [3] O. Kogure, K. Murase, Japan J. Appl. Phys., 9, 1280-1281 (1970).
- [4] N. Felici. Rev. Générale d'Electricité 78, 717, (1969).

Т. А. КРУГЛОВА, Е. А. КИРСАНОВ

### ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ РАЗЛИЧНОЙ ЧАСТОТЫ НА ОРИЕНТАЦИЮ МОЛЕКУЛ МББА

В последнее время значительный интерес проявляется к исследованию интенсивности света, проходящего сквозь нематический п-метоксибензилденбутиламин (МББА) в зависимости от различных параметров. В частности, Бальзари-ни [1] была измерена интенсивность монохроматического света, прошедшего через тонкий образец МББА, помещенный между скрещенными поляризаторами, в зависимости от температуры. С ростом температуры вплоть до перехода Н-ИЖ интенсивность монохроматического света осциллировала. Поскольку с ростом температуры величина  $P_e - P_0$  уменьшается, интенсивность проходила через последовательный ряд минимумов. В работе [2] было измерено относительное пропускание I поляризованного света в зависимости от  $\lambda$ . Изменение I также носило синусоидальный характер. Однако в этом случае изменялись сразу два параметра  $\lambda$  и  $P_e - P_0$ , т. к.  $P_e - P_0$  зависит от  $\lambda$ .

Нами был обнаружен электрооптический эффект в жидких поликристаллах МББА в продольном переменном электрическом поле. Этот эффект заключался в периодическом изменении пропускания монохроматического света плоским образцом МББА толщиной 20 мкм, помещенным между параллельными поляризаторами, с ростом напряжения. Рис. 1 показывает интенсивность пропущенного света как функцию приложенного поля частотой 300 и 700 гц.

Синусоидальный характер пропускания хорошо согласуется с формулой пропускания.

$$J = \sin^2 \left\{ \frac{\pi d |n_e - n_o|}{\lambda} \right\}$$

где  $P_e - P_0$  — зависит от приложенного напряжения V.



Из рис. 1 также видно, что величина периода колебания интенсивности света растет с увеличением напряжения.

Эксперимент обнаружил также, что эффект наблюдался на частотах как выше, так и ниже критической ( $f_{\text{крит.}} \approx 800-900$  гц), причем максимумы пропускания для различ-

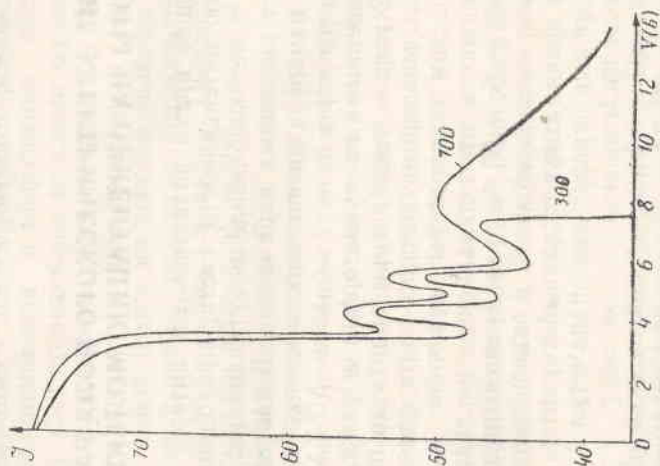


Рис. 1. Кривая зависимости пропускания I от напряжения V

ных частот приложенного поля наблюдались при одних и тех же значениях напряжения. Это свидетельствовало о том, что максимумы, или минимумы интенсивности в интервале напряжений от 0 до V порог. зависят не от частоты поля, а от напряжения.

Экспериментальные кривые показали, что периодичность изменения пропускания света образцом под действием поля наблюдалась только до возникновения доменов. Соответствующие точки на кривых I(V) согласуются с полученной из визуальных наблюдений зависимостью пороговых напряжений образования доменов от частоты (см. рис. 2). Периоды, ле-

жащие выше V порог., исчезают вследствие рассеяния света доменами (рис. 1).

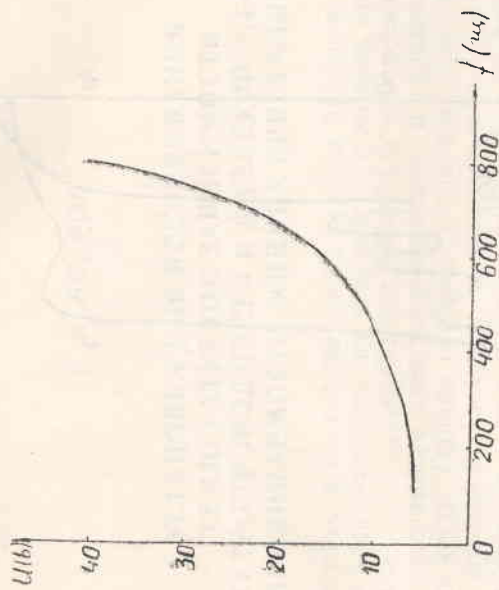


Рис. 2. Кривая пороговых напряжений образования доменов

Дополнительные выводы о начале доменобразования можно также сделать из сопоставления кривой 2, иллюстрирующей изменение пропускания света образцом под действием поля (случай, когда поляризатор и анализатор параллельны) с кривой 1, показывающей ту же зависимость, но полученную с использованием одного поляризатора (3) (рис. 3).

Кривая 1 иллюстрирует поворот дихроичных молекул МББА в электрическом поле, когда дипольный момент составляет достаточно большой угол с направлением двойной связи, ответственной за дихроичное поглощение. Начало доменобразования, отмеченное по резкому увеличению рассеяния света на доменах (или по резкому уменьшению пропускания), примерно совпадает для двух кривых 1 и 2. Для известной формы молекулы и направления двойной связи сопоставление кривых 1 и 2 позволяет получить угол между направлением дипольного момента и длиной осью молекулы. Недавние сходные результаты для МББА были получены с использованием скрещенных поляризаторов [4].

В. И. БОБРОВ

## УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Поскольку в настоящее время ведутся интенсивные исследования электрооптических явлений [1] в жидких кристаллах, то в связи с этим возникла потребность в измерении температурной зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости. Однако готовых установок для измерения данных физических величин не имеется, поэтому нами была сконструирована и изготовлена специальная терморегулируемая измерительная ячейка с изменяемой геометрией образца.

### Описание деталей установки

На рис. 1 показан чертеж измерительной ячейки, которая состоит из чашки-электрода 1, 2 (дно чашки 1, борт чашки-электрода 2 имеет цилиндрическую форму). Борт чашки надевается на дно с помощью горячей посадки. Предварительно дно чашки шлифовалось и полировалось с точностью до 2 мкм. По краю чашки имеется шесть отверстий диаметром 5 мм, в которые вставляются направляющие штифты 8. Эти шесть направляющих штифтов предназначены для того, чтобы чашка-электрод могла перемещаться параллельно самой себе. Измерительный электрод 3 имеет сложную цилиндрическую форму: в верхней части электрода имеется несковозное отверстие диаметром 7 мм, в которое помещался ртутный термометр или термометр. Кроме того, в верхней части электрода имеется резьба, на которую надевается шайба 29 и завертывается гайка 27, крепящая измерительный электрод в проходном изоляторе 23 из тефлона. Охранное кольцо 4 шириной 10 мм и высотой 10 мм крепится с помощью шпилек 24 в проходном-изоляторе. Шпильки диаметром 2 мм завинчиваются под косым углом в охранное кольцо и крепятся в про-

69

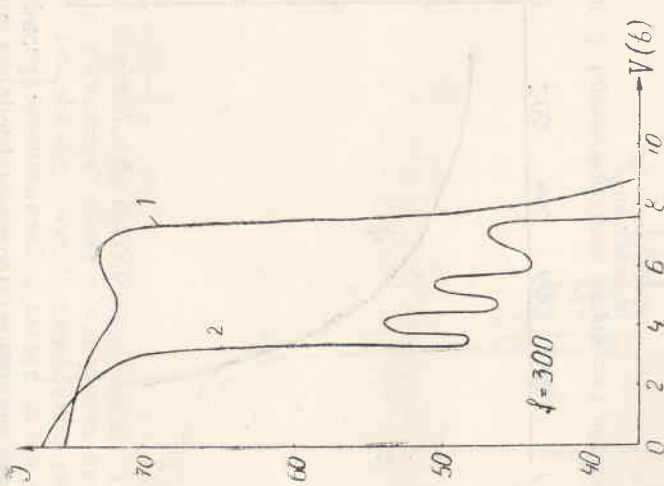


Рис. 3. Кривая изменения интенсивности прошедшего света с изменением напряжения. 1 — в поляризованном свете без анализатора, 2 — с применением параллельных поляризаторов

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] David A. Balzani. *Phys. Rev. Lett.* 25, 14, 914—915, 1970.
- [2] Roger Chang. *Mat. Res. Bull.* 7, 267—278, 1972.
- [3] Т. А. Круглова. Сборник трудов II Всесоюзной конференции по жидким кристаллам. Иваново, 1973.
- [4] J. Nakauchi, Iokoyama, Okamoto. *Chem. Lett.* N 3, 313—316, 1973.



ходном изоляторе гайками 25. Сверху на крепежные гайки накладываются тefлоновые колпачки 26 и 28, необходимые для

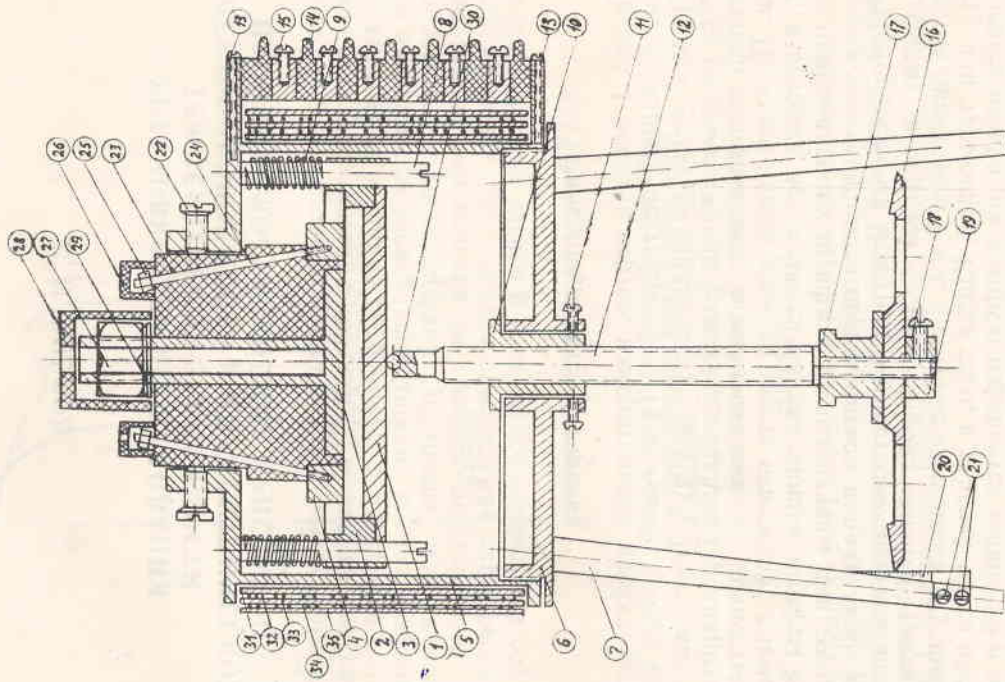


Рис. 1

предотвращения утечки зарядов и для уменьшения теплоотдачи. Поверхность измерительного электрода и охранный

кольца, обращенная к чашке-электроду, шлифовалась с точностью до 2 мкм. Таким образом, проходной изолятор с измерительным электродом и охранным кольцом крепится тремя винтами 22 в цилиндрическом корпусе 5 измерительной ячейки. Корпус ячейки накручивается по резьбе на основную ячейку 6. В основании ячейки крепится двумя винтами 11 полуразрезанная втулка 10. Винты позволяют регулировать жесткость хода микрометрического винта 12 во втулке. На нижней части микрометрического винта расположены детали, крепящие лимб 16, на котором нанесена отсчетная шкала. Лимб укрепляется на нижней части микрометрического винта с помощью верхнего цилиндра 17 и нижнего цилиндра 19 с фиксирующим винтом 18. Оба эти цилиндра предназначены для того, чтобы укрепить отсчетный лимб так, чтобы его плоскость была перпендикулярна оси микрометрического винта. В верхней части микрометрического винта запрессован стальной шарик 30, необходимый для уменьшения площади соприкосновения, чтобы сила, действующая на чашку-электрод, при движении вдоль направляющих штифтов не вызывала перекосов. На все штифты надеты пружины. При закручивании микрометрического винта чашка-электрод при своем движении вверх сжимает пружины, но при выкручивании винта вниз пружины толкают вниз чашку-электрод. Таким образом, микрометрическая подача позволяет регулировать толщину измеряемого образца с точностью до  $\pm 5$  мкм. Вся измерительная ячейка устанавливается на трех ножках 7, на одной из которых укреплен отсчетная шкала 20 с помощью двух клеммных винтов 21. В корпусе ячейки профрезерована косая канавка, в которую уложено платиновое термосопротивление, необходимое для регулирования температуры. В паз корпуса ячейки уложены две бифилярные обмотки 32, 34, служащие для нагрева и регулирования температуры. Между обмотками и между корпусом проложены асбестовые прокладки 31, 33, 35. На корпусе ячейки двумя винтами 13 крепится карболитовая клеммная колодка 14, в которой запрессовано шесть клеммных винтов 15, предназначенных для крепления выводов двух нагревательных обмоток и платинового термосопротивления.

### Регулировочная и измерительная схема установки

Электрическая схема установки приведена на рис. 2. Измерение электропроводности и диэлектрической проницаемости

сти выполнялось по трехклеммной схеме, которая состоит из чашки-электрода, измерительного электрода и охранного кольца. Охранное кольцо необходимо для того, чтобы ток по-

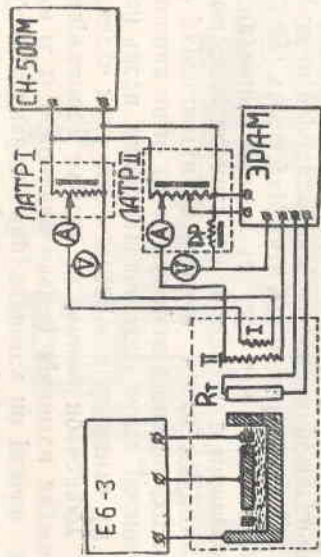


Рис. 2

верхностной проводимости не попадал в измерительную цепь. Этот электрод также необходим для того, чтобы устранить краевые эффекты у измерительного электрода и создать в зазоре между измерительным электродом и электродом-чашкой однородное электрическое поле. Измерительный электрод и охранное кольцо находятся под одинаковым потенциалом. Для нагрева и регулирования температуры измерительной ячейки служат две бифилярные обмотки I и II, питание которых осуществляется от ЛАТР I и ЛАТР II. Дроссель Др в цепи II обмотки служит для устранения колебаний питающего напряжения при работе регулятора температуры. Платиновое термосопротивление  $R_t$  соединяется с электронным автоматическим регулятором температуры, который разывает питающую цепь второй обмотки при повышении температуры выше установленного значения. На первую обмотку подается такое напряжение, чтобы установившаяся температура в ячейке была на несколько градусов ниже необходимой. При этом регулированием питающих напряжений добиваются оптимальных условий для работы электронного автоматического регулятора температуры ЭРА-М. Измерение температуры осуществлялось ртутным термометром с ценой деления  $0,5^\circ\text{C}$ , помещенным в измерительный электрод, также была предусмотрена возможность измерения температуры термометром. Электропроводность измерялась электронным термометром Е6-3. Для измерения диэлектрической проницае-

мости использовался электронный мост Е12-1А. Питание всех регулирующих и измерительных приборов осуществлялось от стабилизатора напряжения СН-500М.

### Методика измерения электропроводности и диэлектрической проницаемости

Прежде чем начать измерения, необходимо превратить ячейку из измерительной ячейки чашку-электрод. Наполнить электрод необходимым количеством вещества и расплавить его для того, чтобы убедиться, что расплавленного вещества достаточно для измерений на требуемых толщинах. Далее, после помещения чашки-электрода с веществом в измерительную ячейку, необходимо будет установить требуемое для измерений расстояние между электродами. Для этого исследуемое вещество в ячейке нагревают до изотропно-жидкого состояния. После этого к чашке-электроду и к измерительному электроду, соединенному с охранным кольцом, подключают омметр ВК6-7. Закручивая отсчетный лимб вверх, замечаем по омметру (в момент закорачивания) момент касания нижней чашки-электрода к измерительному электроду. Показания на лимбе, снятые против отсчетной шкалы, будут нулевыми делениями. Такую операцию продлеваем 10—15 раз и находим среднее нулевое деление  $\pm 10$  мкм. Цена деления на лимбе 1 мкм. От этого установленного нулевого деления выставляем необходимое расстояние между электродами. Измерение объемного сопротивления выполнялось электронным тераомметром Е6-3, а удельная проводимость рассчитывалась по формуле [2]

$$\sigma = \frac{Z}{0,785 R d^2} \quad (1)$$

где  $\sigma$  [Ом см] $^{-1}$  — проводимость,  $Z$  [см] — расстояние между электродами,  $R$  [Ом] — измеренное сопротивление,  $\frac{d_1 + d_2}{2} = d$ , где  $d$  [см] — диаметр измерительного электрода,  $d_2$  [см] — внутренний диаметр охранного кольца.

Измерения емкости измерительной ячейки выполнялись электронным мостом Е12-1А. Обычно для калировки измерительных ячеек используются точно определенные эталонные вещества, но работа с большим количеством эталонных ве-



ществ весьма трудоемка и сложна сама по себе. Поэтому для абсолютных измерений диэлектрической проницаемости мы воспользовались идеей Нернста [3], указавшим на то, что для таких измерений необходимо точно знать лишь рабочую емкость пустой измерительной ячейки  $C_p$ . В нашей ячейке могут быть зафиксированы две рабочие емкости,  $C_p$  — при расстоянии между электродами, равному 0,5 мм, и  $C'_p$  — при 1 мм между электродами, но без вещества. То же самое  $C_m$  и  $C'_m$ , но с веществом.

Диэлектрическая проницаемость рассчитывалась из формулы (2)

$$\epsilon' = \frac{C_m - C'_m}{C_p - C'_p} \quad (2)$$

Преимущество этого метода измерения состоит в том, что влияние паразитной емкости монтажных проводов исключается. То есть в расчетную формулу (2) паразитные емкости не входят. Для таких измерений необходимо только одно калибровочное вещество.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] И. Г. Чистяков, Л. К. Вистинь. Сборник докладов Второй всесоюзной конференции по жидким кристаллам и симпозиума по их практическому применению, стр. 232—249, Иваново, 1973.  
 [2] Д. М. Казарновский, Б. М. Тареев. Испытания электроизоляционных материалов, стр. 13, изд. «Энергия», Л., 1969.  
 [3] Ф. Э. м. е. Диэлектрические измерения для количественного анализа и для определения химической структуры, стр. 55, изд-во «Химия», М., 1967.

В. И. БОБРОВ

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ХОЛЕСТЕРИЛМИРИСТАТА

### Введение

В последнее время [1] заметно возрос интерес к процессам переноса в жидких кристаллах. Этот интерес стимулирован возможностью широкого использования жидких кристаллов в электрооптических, термографических и индикаторных устройствах, а также возможностью изучать с помощью процессов переноса фазовые переходы и изменения электронной структуры мезофазы. Целью настоящей работы является исследование температурной зависимости проводимости, изменение энергии активации  $E_a$  электропроводности при фазовых переходах, вольт-амперных характеристик в поликристаллических образцах холестерилмиристага. При фазовых переходах в жидкокристаллическом состоянии происходит изменение ориентационной упорядоченности. С точки зрения статистической микросимметрии структуры [2] термотропные жидкие кристаллы разделяют на три типа мезофаз: нематическая, смектическая и холестерическая. Третий тип жидких кристаллов обычно образуют производные холестерина. Структура и ориентация у молекул этих веществ является более сложной, чем в нематических и смектических кристаллах. Возникновение такой сложной структуры обусловлено особенностями строения молекул, а именно их пластинчатой формой. В молекуле ХЖК имеется несколько дипольных моментов, что способствует межмолекулярному сплетению, однако взаимодействие молекул изменяется с изменением температуры. Суммарный дипольный момент молекулы производных холестерина находится в пределах 2—2,5 дебай [3].

### Эксперимент

Нами исследован миристиновый эфир холестерина (холестерилмиристат) — двенадцатый член из гомологического ряда эфиров холестерина. Выбор этого вещества обусловлен





необходимо рассчитать энергию активации для этого процесса. На графиках также видны гистерезисные петли в об-

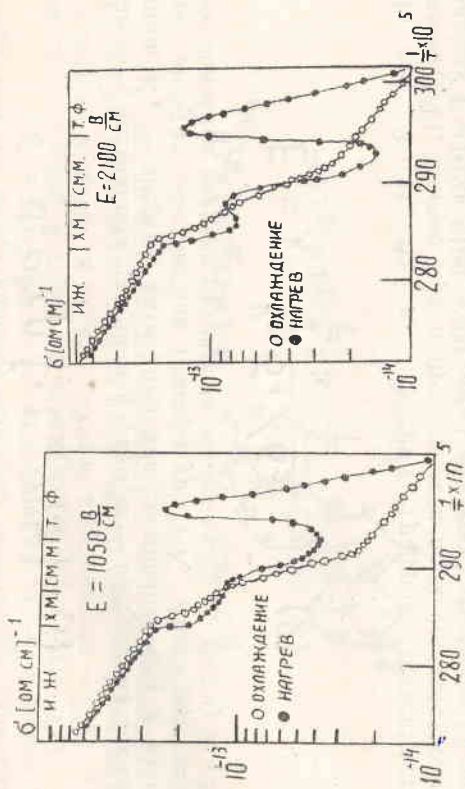


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности холестерилиристора: а) напряженность поля  $E=1050$  в/см; б) напряженность поля  $E=2100$  в/см; в) напряженность поля  $E=4200$  в/см

ласти фазовых переходов. Гистерезисные явления обусловлены перестройкой структуры и переохлаждением вещества.

На рис. 4 приведены вольт-амперные характеристики (вах), построенные для трех температур  $T=62^\circ, 74^\circ, 87^\circ\text{C}$ . При этих температурах вещество находилось в твердом,

жидкокристаллическом и изотропно-жидком состояниях. Толщина образца, на котором измерялась вах, была приблизительно равной  $d \approx 60$  мкм. Эти три характеристики для всех

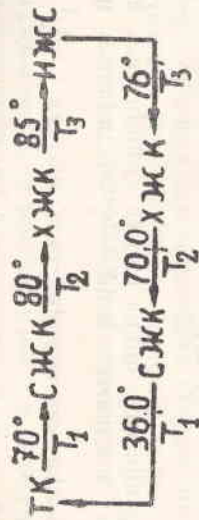


Рис. 3. Схема фазовых превращений в холестерилиристорах

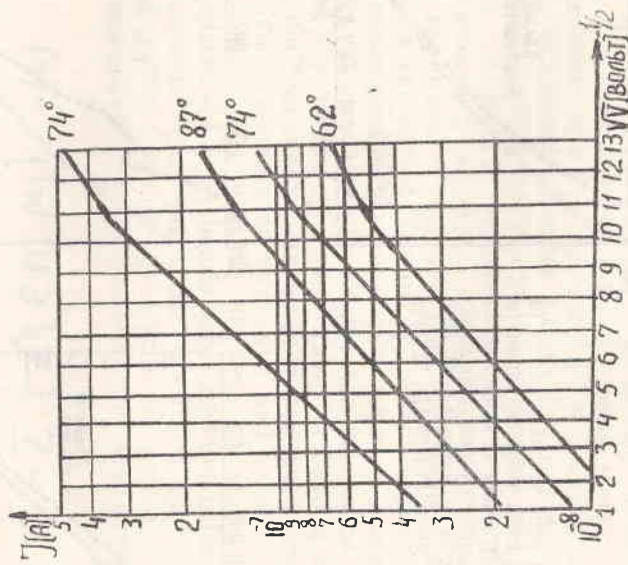


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики. Толщина измеряемого образца  $d \approx 60$  мкм.

трех состояний достаточно хорошо описываются функциональной зависимостью вида.

$$\gamma = \exp[\alpha \sqrt{V + \delta}] \quad (3)$$

где  $\alpha = \frac{d \ln I}{d \sqrt{V}}$ , тангенс угла наклона вах,  $\alpha \gamma$  — постоянная при данной температуре,  $V$  — прикладываемое напряжение,  $I$  — ток. На этих кривых также видно, что при больших на-

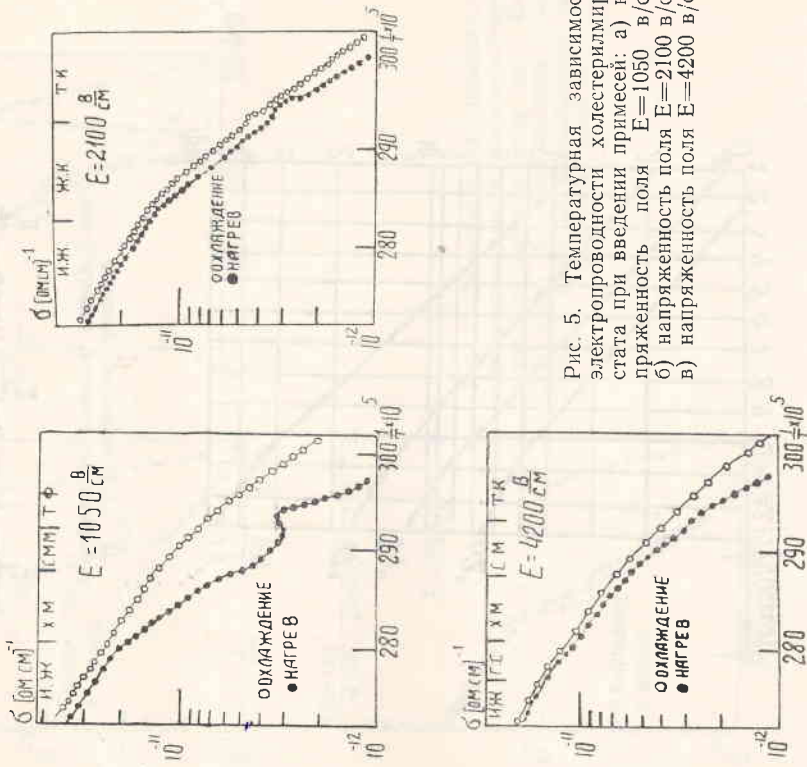


Рис. 5. Температурная зависимость электропроводности холестерилпримесей при введении примесей: а) напряженность поля  $E=1050$  в/см; б) напряженность поля  $E=2100$  в/см; в) напряженность поля  $E=4200$  в/см

пряжениях есть переход от одного режима проводимости к другому, который сопровождается перегибом вах. Верхняя кривая при  $74^\circ$  была снята при добавлении небольшого (неконтролируемого) количества бензола. Однако в связи с этим возник вопрос о том, как влияют полярные примеси на фазо-

вый переход. Кривые рис. 5 а); б), в)  $\ln \sigma = f(1/T)$ , снятые при не контролируемом количестве примесей, показывают, что проводимость значительно изменилась, а пики при фазовом переходе т. к.  $\rightarrow$  ж. к. значительно уменьшились. Из этих же графиков видно, что с увеличением напряженности поля проводимость уменьшается.

## Выводы

Если сравнить графики температурной зависимости проводимости при разных напряженностях между собой, то можно заметить, что они с небольшим искажением перемещаются вдоль оси  $\delta$  вниз с увеличением напряженности электрического поля, отсюда, исходя из формулы (4), проводимости

$$\sigma = \sum_i [z_i e n_i \mu_i] \quad (4)$$

где  $Z_{ie}$  — величина заряда-носителя,  $n_i$  — плотность носителей,  $\mu_i$  — подвижность носителей, можно сделать вывод, что изменяется либо плотность носителей, либо подвижность их. Введение полярных примесей приводит к увеличению проводимости, поэтому мы склонны считать, что с изменением напряженности поля (мы изменяли расстояние между электродами, прикладываемое напряжение оставалось неизменным) изменяется плотность носителей. По-видимому, изменение плотности носителей обусловлено изменением распределения напряженности электрического поля при изменении расстояния между электродами. Поскольку форма вах во всех трех состояниях одинакова, следовательно, и механизм проводимости во всех трех состояниях одинаков. С изменением температуры, следовательно, изменяется плотность носителей. Перегиб в вах указывает на то, что механизм проводимости изменился. Введение примесей изменяет плотность носителей, но при этом перегиб в вах остается. На основании этого факта можно сделать вывод, что в точке перегиба вах изменяется подвижность носителей. Экспериментально полученные значения энергии активации  $E_a$  электропроводности можно интерпретировать с точки зрения двух механизмов [5] переноса. Это туннельный эффект и зонный механизм проводимости, которые не являются взаимоисключаемыми.

Пики, образующиеся вблизи фазовых переходов, обусловлены изменением поляризации пьезоэлектрика вблизи фазо-



вого перехода [6]. Подтверждением этому служит то, что введение бензола в вещество при кристаллизации приводит к гашиению пьезоэлектрического эффекта [7], а вместе с этим заметно уменьшаются и пики проводимости.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Вторая Всесоюзная конференция по жидким кристаллам и симпозиум по их практическому применению. Тезисы докладов. Иваново, 1972.
- [2] И. Г. Чистяков. УФН, 89, 563 (1966).
- [3] C. V. S. S. Gorla Gattisna, C. Nardani, C. R. K. Mitry Trans. Faraday Soc. 53, 63, 8, 1953—1958, 1967.
- [4] Л. Фишер, М. Фишер. Органическая химия, т. 1, 2, изд-во «Химия», Москва, 1970.
- [5] Х. Инокути, Х. Акамагу. Электропроводность органических полупроводников, Москва, 1963.
- [6] И. С. Рез, А. С. Сонин, Е. Е. Цепелевич, А. А. Филимонова. Кристаллография, 4, № 1, 65, 1959.
- [7] B. Z. Mattes. Journ. Appl. Phys. 34, 682, 1963.

В. И. БОБРОВ

### ЭФФЕКТ СВЕЧЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ХОЛЕСТЕРИЛКАПРИНАТА НА СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

При исследовании электропроводности и диэлектрической проницаемости холестерических жидких кристаллов нами был обнаружен эффект образования вспышек света на свободной поверхности в течение процесса кристаллизации холестерилкапринага.

Вещество, помещенное в металлическую чашку, нагревалось до изотропно-жидкой фазы, а затем оно охлаждалось. Переход из изотропно-жидкого состояния в жидкокристаллическое сопровождался известным чередованием цветов при изменении температуры. После этого на поверхности ж. к. начался рост сферолитов. Одновременно с началом роста

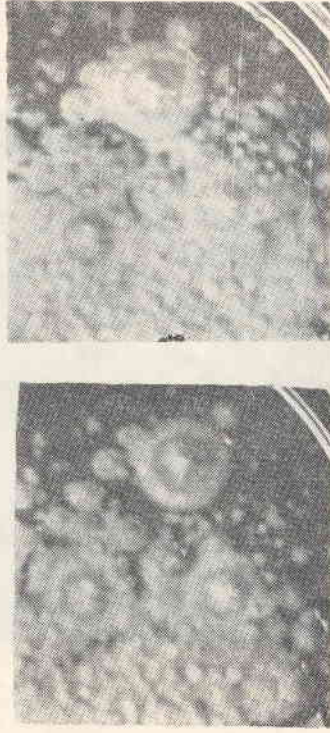


Рис. 1. Образование вспышек на границе твердый кристалл — жидкий кристалл

Рис. 2. Образование вспышек у поверхности сферолитов через 30—40 сек после фотографирования первого рисунка

сферолитов на границе между ж. к. фазой и твердой наблюдались слабые вспышки света, которые хорошо заметны в темноте. Одновременно с образованием вспышек происходи-

ло слабое потрескивание. Вспышки имели белый цвет, но с характерным фиолетовым оттенком. По мере роста сферолитов и увеличения их числа яркость и количество вспышек возрастали. Однако в определенный момент наблюдалось максимальное число вспышек, после чего происходило заметное уменьшение их яркости и числа. Процесс образования вспышек заканчивался с завершением кристаллизации вещества. В качестве иллюстрации эффекта приводим фотографию на рис. 1.

На границе между отдельным сферолитом и ж. к. видна вспышка света. Сплошное, однородное, темное поле — это ж. к., а светлые области — растущие сферолиты. На рис. 2 приведена фотография того же образца, но снятая через 30—40 сек. после первой. Из этого рисунка видно, что число сферолитов возросло, а также заметно уменьшилось количество и яркость вспышек. Если тщательно сравнить между собой рис. 1 и 2, то можно заметить, что вспышки преимущест-



Рис. 3. Поверхность закристаллизовавшегося вещества

венно образуются с одной стороны сферолитов. Это наводит на мысль о том, что образующаяся твердокристаллическая текстура сильно ацентрична. Подтверждением этого служат наличие у холестерилкаприната колоссальной удельной оптической активности [1].

Поверхность закристаллизовавшегося вещества имеет характерные выбросы вещества над общей поверхностью, что придает поверхности заметную шероховатость. Фотография этой поверхности, снятая с боковым искусственным освещением, приведена на рис. 3. Было также замечено, что загрязнение вещества приводит к сильному уменьшению эффекта свечения.

Известно [2], что при кристаллизации полярных жидкостей между жидкостью и твердым телом образуется электрокинетический потенциал  $\xi$  Вормана-Рейнольдса. По-видимому, величина этого потенциала зависит от условий роста и от величины дипольного момента молекул кристаллизующегося вещества.

Образование электрокинетического потенциала  $\xi$  обусловлено тем, что на границе фаз обычно образуется двойной электрический слой, который в свою очередь приводит к тому, что растущие текстуры у полярных жидкостей сильно ацентричны [3]. Цель ориентированных молекул на границе твердого тела с жидким кристаллом простирается в ж. к. на несколько молекулярных слоев. Очевидно, что градиенты электрокинетического потенциала  $\xi$  могут достигать огромных значений. По-видимому, обнаруженное нами явление образования вспышек света обусловлено разрядами электрокинетического потенциала  $\xi$  Вормана-Рейнольдса. Подтверждением нашего предположения служит то, что Ворманом и Рейнольдсом обнаружены резкие колебания разности потенциалов во время кристаллизации льда [2], которые они объяснили утечками заряда.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. В. Шубников. Пьезоэлектрические текстуры, изд-во АН СССР, стр. 12, М.—Л., 1946.  
 [2] Л. Леб. Статическая электризация, стр. 59—71, Госэнергоиздат, М.—Л., 1963.  
 [3] И. Г. Чистяков. Жидкие кристаллы, стр. 12. Изд-во «Наука», М., 1966.



С. Н. МОЧАЛИН

### ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПЛОТНОСТИ СМЕСЕЙ Р-АЗОКСИАНИЗОЛА И ХОЛЕСТЕРИЛПРОПИОНАТА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Широко применение жидких кристаллов, особенно холестерического типа, и их смесей в различных областях техники и медицины, наметившееся за последнее время, постоянно требует систематического изучения их физико-химических свойств, в частности поверхностного натяжения, вязкости и плотности. Учитывая важность проблемы, нами была исследована зависимость плотности ( $\rho$ ) от температуры холестерилпропионата, р-азоксианизола и их смесей, что необходимо, в частности, для расчета поверхностного натяжения, измеренного методом максимального давления в газовом пурзырке при помощи усовершенствованного газового прибора с двумя калиброванными трубками (УГАЗП2КТ) [1].

Плотность была определена с помощью двухкапиллярного пикнометра по методике, описанной в работе [2]. Чистые вещества и смеси (табл. 1) были синтезированы химической группой научно-исследовательской лаборатории Ивановского государственного педагогического института.

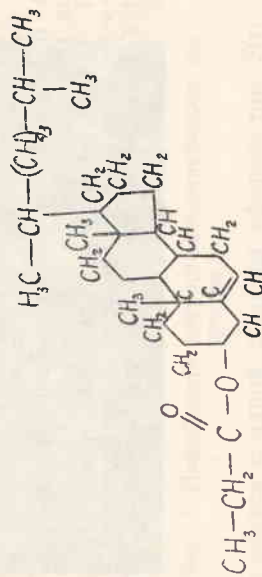


Рис. 1. Структурная формула р-азоксианизола

Исходные вещества р-азоксианизол (рис. 1) и холестерилпропионат имели одну жидкокристаллическую фазу, нематич-

ческую и холестерическую соответственно. Чистота веществ определялась капиллярным методом по точке плавления и точке перехода жидкий кристалл — изотропная. Полученные смеси имели одну холестерическую фазу.

Таблица 1  
Температуры переходов исследованных смесей

№	р-азоксианизол %	хол., пропионат %	$t_1$	$t_2$
1	99,5	0,5	116	135
2	99,0	1,0	115,5	134
3	98,5	1,5	115,0	133,7
4	95,0	5,0	114,0	132,9
5	90,0	10,0	113,0	128,0

Измерения производились в воздушном термостате, аналогичном описанному в работе [3], снятие положения менисков в капиллярах пикнометра производилось катетометром МК-6.

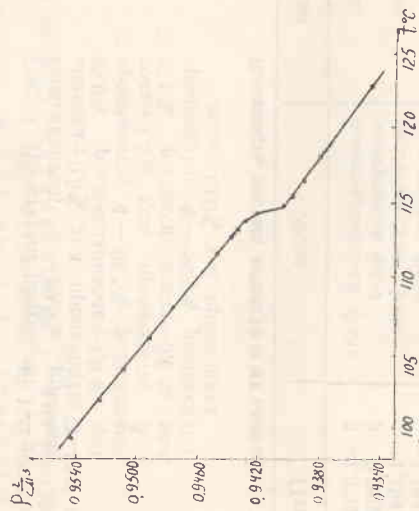


Рис. 2. Подтерма плотности холестерилпропионата

Результаты измерений (рис. 3—4) показывают, что плотность холестерилкаприната, р-азоксианизола и их смесей линейно уменьшается с увеличением температуры, эта зависимость  $\rho$  от  $t$  может быть выражена в виде линейных уравне-

ний, коэффициенты которых рассчитаны методом наименьших квадратов (таблица 2).

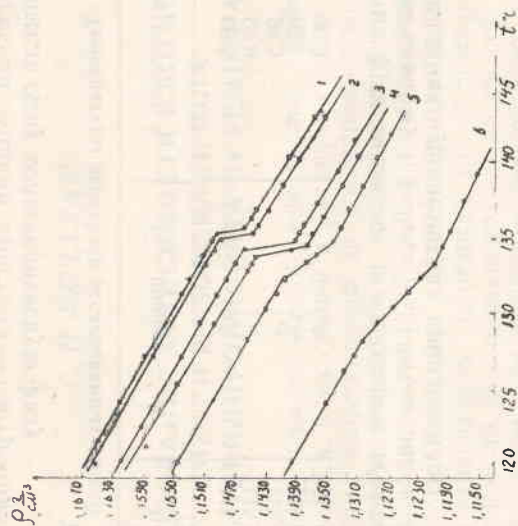


Рис. 3. Полимеры плотности: 1 — р-азоксианизол; 2 — 99,5% р-азоксианизола + 0,5% хол. пропионата; 3 — 99,0% р-азоксианизола + 1,0% хол. пропионата; 4 — 98,5% р-азоксианизола + 1,5% хол. пропионата; 5 — 95,0% р-азоксианизола + 5,0% хол. пропионата; 6 — 90,0% р-азоксианизола + 10,0% хол. пропионата

Таблица 2

Вещество	Фаза	Плотность
хол. пропионат	холестерическая фаза	$\rho = 1,0360 - 0,0008172 t$
р-азоксианизол	изотропная фаза	$\rho = 0,9808 - 0,0003624 t$
99,5 % п.а. + 0,5 % хол. пропионата	немагическая фаза	$\rho = 1,1941 - 0,0003257 t$
99,0 % п.а. + 1,0 % хол. пропионата	изотропная фаза	$\rho = 1,1642 - 0,0016750 t$
98,5 % п.а. + 1,5 % хол. пропионата	холестерическая фаза	$\rho = 1,3119 - 0,0012173 t$
95,0 % п.а. + 5,0 % хол. пропионата	изотропная фаза	$\rho = 1,4653 - 0,0023529 t$
90,0 % п.а. + 10,0 % хол. пропионата	холестерическая фаза	$\rho = 1,3068 - 0,0042020 t$
	изотропная фаза	$\rho = 1,3085 - 0,0012574 t$
	холестерическая фаза	$\rho = 1,3035 - 0,0012672 t$
	изотропная фаза	$\rho = 1,2992 - 0,0012032 t$
	холестерическая фаза	$\rho = 1,2886 - 0,0011362 t$
	изотропная фаза	$\rho = 1,2735 - 0,0010522 t$
	холестерическая фаза	$\rho = 1,2779 - 0,0008860 t$

Для полимеры плотности холестерилпропионата, как и для других веществ холестерического ряда, рассмотренных в работе [4], характерно резкое изменение плотности в области перехода, в то же время визуально можно отметить появление радужной картины, которая постепенно исчезает. Для полимеры плотности р-азоксианизола в точке перехода на характерно наличие резкого скачка, который отмечается на полиграммах плотности и других веществ ряда р-азоксианизола, в данном случае этот скачок имеет величину порядка 0,003 г/см<sup>3</sup>. Полимеры плотностей смесей данных веществ также обнаруживают резкое изменение плотности в области перехода жидкий кристалл изотропная жидкость, но при этом надо отметить, что по мере увеличения в смеси холестерилпропионата область перехода расширяется, образуя гетерогенную фазу.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] П. П. Пугачевич, С. Н. Мочалин. Химия и химическая технология, 1973.  
 [2] П. П. Пугачевич, В. М. Зотковецкий. Зав. лабор. 33, 837, 1967.  
 [3] П. П. Пугачевич, И. Г. Чистяков, Н. И. Калининко- в а. Ученые записки Ив. гос. пединститута, 1967.  
 [4] С. Н. Мочалин, П. П. Пугачевич. Сборник трудов первой науч. конф. по жид. кр., 1970.



И. И. ГОРИНА, И. Г. ЧИСТЯКОВ

### ТЕКСТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕСТАБИЛИЗИРОВАННЫХ И СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ СТАРЕНИЯ

Большинство жидких кристаллов и их смеси являются неустойчивыми системами. В процессе эксплуатации и просто при стоянии они стареют, т. е. меняют свой физический и оптический свойства, например, снижаются температуры фазовых переходов, сужается температурный интервал жидкокристаллического состояния, уменьшается интенсивность цвета вплоть до исчезновения его и т. д. Поскольку жидкие кристаллы находят все большее практическое применение в различных областях техники, то все более острой становится проблема продления срока службы жидких кристаллов, т. е. проблема стабилизации. Такие исследования, насколько нам известно, у нас в СССР пока не проводились, а в зарубежной печати они представлены несколькими работами [1—4].

В индивидуальных веществах старение обусловлено окислительными процессами. В случае смесей жидких кристаллов старение носит более сложный характер. Можно выделить два типа процессов старения смесей. Во-первых, это нарушение гомогенности системы за счет кристаллизации одного из компонентов. Другой тип процессов старения связан с необратимыми химическими изменениями в системе в результате окисления компонентов при воздействии кислорода воздуха, тепла и света. Все эти изменения, по-видимому, будут сказываться на текстуре смесей жидких кристаллов.

В данной работе проводятся результаты микроскопического исследования старения смесей холестерических жидких кристаллов. Нас интересовал вопрос, меняется ли текстура в системах в процессе старения, и влияет ли это изменение на оптические свойства холестерических смесей, в частности на интенсивность и однородность цвета. Исходными компонен-

тами были пеларгонат холестерина, олеат холестерина ( $T_{пр} = 43$ ), олеат холестерина ( $T_{пр} = 26 - 275$ ), пропионат холестерина, бензоат холестерина.

Были исследованы двух-, четырех- и пятикомпонентные смеси с различным процентным соотношением компонентов, без стабилизаторов и со стабилизаторами. Добавка стабилизатора варьировалась от сотых до десятых долей %, в некоторых случаях до нескольких %. Исследовано влияние антиоксидантов и светостабилизаторов. Смеси готовили путем смешивания компонентов в изотропном состоянии. Образцы в виде тонкого слоя помещали между предметным и покровным стеклом и испытывали в условиях, которые соответствовали реальным условиям использования этих систем на практике, а именно: на воздухе, при комнатной т-ре, при повышенных т-рах ( $55 - 60^\circ$ ), на свету и в темноте. Критерием начала процесса старения служило появление фиолетовой каймы по краям образца. Наличие фиолетовой каймы свидетельствует об изменении точек фазового перехода на данном участке жидкокристаллического образца в результате накопления продуктов окисления, которые действуют как примеси, понижающие точки перехода. Микроскопические наблюдения проводили на поляризационном микроскопе МИН-8.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Состав исследованных смесей приведен в табл. 1. Пятикомпонентные смеси даны в табл. 2—4.

Содержание компонентов смесей в весовых %

Таблица 1

Компоненты	Содержание компонентов смесей в весовых %										
	х-1	х-2	х-3	х-4	х-5	х-6	х-7	х-8	х-9	х-10	х-11
1. Пеларгонат холестерина	32	35	25	35	39,5	40	40	42	50	43	30
2. Олеат холестерина ( $T_{пр} = 26 - 27,5^\circ$ )	68	65	75	32	31,5	32	34	33	—	—	—
3. Олеат холестерина ( $T_{пр} = 43^\circ$ )	—	—	—	20	21	20	17,5	16,7	—	—	—
4. Пропионат холестерина	—	—	—	7	8	8	8,5	8,3	—	—	—
5. Холестерил-олеил карбонат (ХОК)	—	—	—	—	—	—	—	—	50	60	70

\* Вещества синтезированы в лаборатории Ивановского педагогического ин-та. Различие в  $T$  у холестерилолеата обусловлено использованием для синтеза последнего олеиновой кислоты разной степени чистоты.

Свежеприготовленные смеси имели богатую цветовую гамму в интервале 18—40°C, быстро реагировали на изменение температуры и механические воздействия. Наиболее чувствительные смеси получены на основе четырехкомпонентных систем с добавками небольших количеств (от десятых долей до нескольких весовых %) холестерилбензоата (ХБ), холестериллорида (ХХ) и МБА.

Большим недостатком исследованных смесей является то, что они быстро портятся. Находясь на свету на воздухе при комнатной т-ре двухкомпонентные смеси через 1—2 месяца становятся фиолетовыми, а затем превращаются в густую, студнеобразную мутно-белую массу. Многокомпонентные смеси после 8—10 месяцев стояния превращаются в прозрачную полужатвердевшую смолу.

При исследовании образцов, приготовленных в виде тонкой пленки (между предметным и покровным стеклом), нам удалось проследить за развитием процессов старения в смесях и установить, что старение смесей сопровождается постепенными цветовыми и текстурными изменениями.

**Цветовые изменения смесей.** На образцах  $x=1$ ,  $x=2$ ,  $x=3$  уже на следующий день после приготовления появляется фиолетовая кайма, ширина ее быстро растет, и примерно через месяц большая часть образца переходит в низкотемпературную, окрашенную в фиолетовый цвет, смесь. В случае многокомпонентных систем, кайма появляется через 7—10 дней и за 2—3 месяца стояния достигает 2—4 мм. Одновременно с появлением и ростом каймы претерпевает изменение и центральная часть образцов: падает интенсивность цвета, образец постепенно тускнеет, приобретаая перламутрово-радуужный вид, появляются области, окрашенные в разные цвета, и бесцветные участки. Двухкомпонентные смеси, содержащие холестериллоридкарбонат (ХОК), устойчивее смесей с олеатом холестерина: появление каймы наблюдается через 20—30 дней, но цветовые изменения наступают раньше и так же, как и в предыдущем случае, смеси становятся перламутрово-радуужными.

**Старение смесей в присутствии стабилизаторов.** Быстрое старение смесей обусловлено неустойчивостью соединений, в первую очередь олеата холестерина и холестериллоридкарбоната, способных легко окисляться под действием  $O_2$  воздуха, света и тепла [3].

Известно, что окисление органических веществ протекает по радикально-цепному механизму [5, 6]. Для торможения окислительных реакций или, что то же самое, для увеличения

индукционного периода окислительных процессов вводят различного рода стабилизаторы. Нами испытано действие антиоксидантов и светостабилизаторов на смеси, содержащие олеат холестерина.

Результаты сведены в табл. 2—4. Эффективность стабилизатора оценивалась качественно по индукционному периоду — это время, в течение которого в образце отсутствует кайма. На таблице 2 видно, что лучше стабилизирующее действие оказывает ионол: в случае двухкомпонентных смесей индукционный период возрастает до 2 недель, в четырех- и пятикомпонентных системах — до одного месяца. Из всех светостабилизаторов эффективным оказался гидрохинон (табл. 3). Совместное действие антиоксиданта и светостабилизаторов (табл. 4) фактически не отличается от действия одного антиоксиданта, исключение составляет система ионол — гидрохинон.

После индукционного периода, т. е. после появления каймы, дальнейшие процессы окисления смесей со стабилизаторами протекали по-разному. Двухкомпонентные смеси с антиоксидантами вели себя так же, как и смеси без антиоксидантов. Присутствие одновременно антиоксидантов и светостабилизаторов в большинстве случаев ускорило старение смесей: кайма быстро увеличивалась и имела несколько цветовых границ. Особенно ускорил окисление смесей витамин Е и оливокковое масло. Стабилизированные многокомпонентные смеси оказались сравнительно устойчивее двухкомпонентных смесей: кайма в них росла медленно и достигала 2 мм за 7—8 месяцев стояния.

**Старение смесей в объеме.** Двухкомпонентные нестабилизированные смеси, а также смеси, содержащие антиоксиданты, витамин Е, оливокковое масло, либо светостабилизаторы, через 1—2 месяца приобрели фиолетовую окраску. В присутствии ионола и гидрохинона время превращения исходного образца в фиолетовую смесь увеличилось в 2—3 раза. Более эффективные результаты получены для двухкомпонентных смесей Х-1, содержащих антиоксидант ионол и 4010А, либо смесь стабилизаторов ионола с УФ-2211 и ионола с УФ-247; эти системы сохраняли цветовую гамму при стоянии больше года.

Хорошо сохранились многокомпонентные смеси ( $x=8$ : холестерилбензоат), стабилизированные ионолом и гидрохиноном: по внешнему виду они не отличались от свежеприготовленных смесей (стояние >1 года) и показывали цветовую



гамму примерно в той же области температур, что и исходные смеси. Нестабилизированные многокомпонентные смеси за этот период времени превращались в полустатвердевшие смолоподобные продукты.

**Микроскопические наблюдения.** Как говорилось ранее, старение нестабилизированных и стабилизированных смесей в тонком слое сопровождается существенными внешними изменениями: по краям образцов появляется фиолетовая кайма, увеличивающаяся по мере старения смесей: центральная часть постепенно тускнеет, становясь перламутрово-радужной, а затем бесцветной. Микроскопические наблюдения смесей показали, что одновременно с ухудшением оптических свойств в системе происходят текстурные изменения. Глубина и скорость текстурных превращений зависят от условий старения, от природы стабилизатора и его %-ного содержания в смеси. Рассмотрим нестабилизированные двухкомпонентные системы.

Исходной текстурой свежеприготовленных смесей в большинстве случаев были мелкие конфокальные сферолиты, изменения начинаются с нарушения правильной сетки. Морфологические изменения ветвей сферолита (рис. 1), образуется текстура,

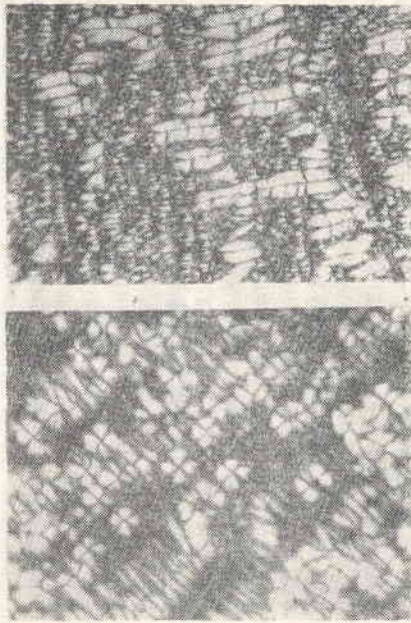


Рис. 1

Рис. 2

которую мы будем далее называть искаженной конфокальной текстурой. В матрице искаженной конфокальной текстуры зарождаются новые образования — ленты (рис. 2) и спирали (рис. 3—4), которые, по-видимому, являются текстурами од-

ного типа, но различаются степенью совершенства, причем спирали соответствуют более глубокой стадии текстурного превращения. В результате текстура нестабилизированного

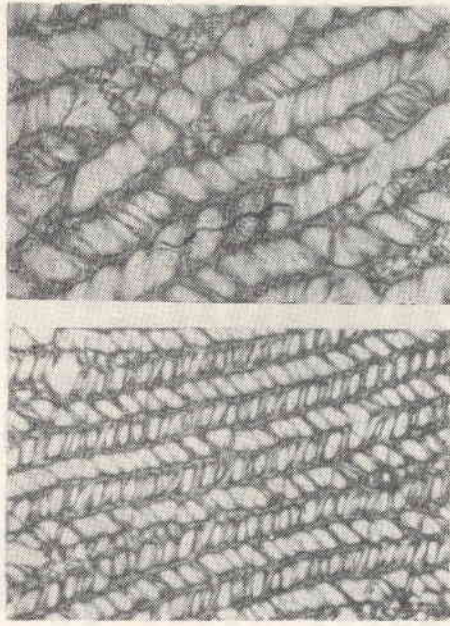


Рис. 3

Рис. 4

образца в первые дни старения будет выглядеть следующим образом: кайма — составлена из лент и спиралей, а центральная область — искаженная конфокальная текстура, в которой пока еще редко разбросаны ленты и спирали. Через 10—15 дней текстурная граница каймы уже не различима, образец состоит в основном из лент и спиралей и остатков искаженной конфокальной текстуры.

Стабилизированные смеси, содержащие антиоксидант, в индукционном периоде каймы не имеют, нет ее и в текстурном смысле — весь образец представляет собой искаженную конфокальную текстуру, в матрице которой видны зародыши лент и спиралей. В присутствии ИП-22К, 4010А, альдоля, неа-зона Д и др. ленты и спирали зарождаются в начале индукционного периода (через 2—3 дня старения). В случае ионола — к концу. После появления каймы, стабилизированные смеси имеют тот же набор текстур, что и смеси без стабилизаторов (табл. 2). Текстурные изменения смесей со светостабилизаторами отражены в табл. 3. Отметим, что в случае УФ-247, УФ-2211 и др. ленты и спирали зарождаются вскоре после приготовления смеси (1—2 ч.). Смеси, содержащие одновременно антиоксиданты и светостабилизатор (табл. 4), характеризовались более быстрыми морфологическими изме-



нениями и еще большим набором текстур. Дополнительно возникла веерная текстура (в отличие от веерной текстуры свежеприготовленных смесей она имела полосчатое строение и расплывчатые границы раздела между веерными доменами), а также светящиеся нити, разбросанные по темному полю. Под влиянием пучка света микроскопа нити быстро прорастают (рис. 5), заполняя все поле с образованием искаженной конфокальной текстуры. Все многообразные текстур, образующиеся в процессе старения нестабилизированных и стабилизированных двухкомпонентных систем, наблюдаются и в случае многокомпонентных смесей, но после длительного стояния (больше месяца). В начальной стадии старения, до появления каймы, наблюдается зарождение веерной текстуры в недрах конфокальной, и, наоборот, если исходной текстурой была веерная. Возникают также небольшие темные области. Процессы текстурного превращения ускоряются при повышении температуры. Так, смеси, подвергнутые старению при  $t$ -ре 55—60°C, в течение недели почти нацело состояли из лент и спиралей, уложенных в сферолитоподобные образования (рис. 6).

Смеси, помещенные в темноту, дольше сохраняли текстурную гомогенность и цвет.

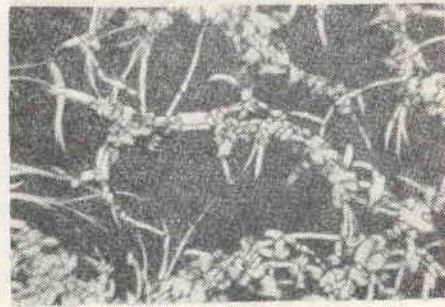


Рис. 5

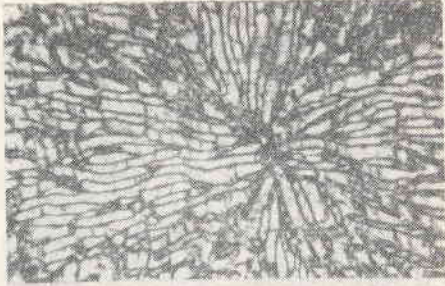


Рис. 6

Таким образом, холестерические смеси в процессе старения превращаются в текстурно-гетерогенную систему с большим набором разных типов текстур. Эти типы текстур сосу-

ществуют в одном и том же образце. Текстуриная гетерогенность приводит к возникновению неоднородности окраски смесей и к изменению интенсивности цвета, которая падает по мере увеличения степени превращения исходной текстуры в другие типы текстур.

Исходя из текстурной картины смеси в индукционный период, по-видимому, можно качественно оценивать эффективность стабилизатора. Стабилизатор хороший, если смесь будет долго сохранять исходную текстуру и текстурную гомогенность. Однако надежность такой оценки будет зависеть от учета следующего обстоятельства. Оказалось, что многие из использованных нами стабилизаторов сами изменяли исходную текстуру смеси, в частности, они способствовали образованию темных участков, представляющих собой, по-видимому, плоскостную текстуру. Такой тип текстурного превращения также сопровождался цветовыми изменениями образца. Увеличение концентрации стабилизатора приводило, во-первых, к ускоренно образованию темной плоскостной текстуры и к возрастанию доли холестерического материала, претерпевшего такой текстурный переход. Темная плоскостная текстура очень чувствительна к незначительному повышению температуры (доли градуса) и сдвигу, при этом нарушается ориентация ее оптических осей и восстанавливается исходная текстура и исходная цветовая гамма образца. Текстуриные превращения и цветовые изменения в данном случае носят обратимый характер. Обратимость теряется при стоянии смесей, при этом темная плоскостная текстура постепенно, отдельными участками переходит в ленты, спирали и другие типы текстур (табл. 2—4).

Таким образом, цветовые изменения холестерических смесей могут быть вызваны и обратимыми и необратимыми текстурными превращениями. Необратимые текстурные переходы обусловлены необратимыми химическими процессами в системе, в результате которых накапливаются различные продукты окисления, действующие как активные примеси, способные влиять на ориентацию молекулярных осей, на дефектность жидкого кристалла, на степень упорядочения дислокационных линий и т. д. Все это находит свое выражение в возникновении различных типов текстур в пределах одной фазы. Обратимые текстурные изменения происходят под влиянием вводимых добавок. Зарубежными исследователями показано [1, 2, 4], что даже механические примеси (частицы пыли, ворсинки, пузырьки воздуха и т. д.) и структура



Старение тонких пленок холестерических смесей в присутствии антиоксидантов (на свету, на воздухе, при T<sub>ком</sub>)

№	Смесь	Антиоксидант	в весовых %	Индукционный период в днях	Исходная	Текстура смеси	
						после индукционного периода	после индукционного периода
1	x-1	—	—	1	A	Искаженная конфок. лент и спираль	Остатки конфок. текстуры, лент и спираль
2	x-1	ИП-22К	0,03	5	A	Зарождение лент и спиралей в матрице искаженной конфокальной текстуры	Остатки конфокальной текстуры, лент и спираль
3	x-1	ИП-22К	0,08	6	A	Темная плоскокостная; плоская текстура	«
4	x-1	ИП-22К	0,1	8	A	кажени, конфок. лент и спираль	Спираль, лент, остатки искаженной конфок. текстуры
5	x-1+2% XB	ИП-22К	0,08	8	A	Искаженная конфокальная текстура	Искаженная конфок. текстуры
6	x-1	Инол	0,07	14	A	Искаженная конфок. лент и спираль	Спираль, лент, спираль в матрице искаженной конфок. текстуры
7	x-1	Инол	0,1	14	A	Темная плоскокостная; искаженная конфок. лент	Искаженная конфок. текстуры
8	x-1	Параоксинеозон	0,1	8	A	Темная плоскокостная; искаженная конфок. лент и спираль	Остатки конфок. текстуры, лент, спираль
9	x-1	4010A	0,1	8	A	Темная плоскокостная; искаженная конфок. лент и спираль	Искажен. конфокальная, текстура, лент, спираль, темная плоскокост.

\*7

Продолжение табл. 2

№	Смесь	Антиоксидант	в весовых %	Индукционный период в днях	Исходная	Текстура смеси	
						после индукционного периода	после индукционного периода
10	x-1	Альдоль	0,1	8	A	Темная плоскокостная; зарожде- лый в матрице искажен. конфок. текст.	Темная плоскокостная, искаженая конфок. текстура, лент, спираль
11	x-1	Неозон Д	0,1	8	B	Темная плоскокостная; конфок. текстура	Искажен. конфок. текстура, лент, спираль, темная плоскокостная
12	x-2	Витамин Е	0,1	2	B	Темная плоскокостная текстура	Берная, конфокальная, зарожде лый лент, темная плоскокостная
13	x-4	—	—	5	B	Берная, конфокальная	Берная, конфокальная, лент, спираль
14	x-4+1,5% XB	—	—	5	B	Искажен. конфок. текстура, зарожде лый лент	Берная, искажен. конфок. лент, спираль
15	x-4+1,5% XB	Инол	0,05	30	B	Берная, у-ки конфокальной текстуры	Берная, конфок. текстура, спираль
16	x-4+2,5% XB	—	—	6	B	Конфокальная текстура, темная плоскокостная	Искажен. конфок. текстура, берная, спираль
17	x-4+2,5% XB	Инол	0,4	30	B	Берная, у-ки конфокальная	«
18	x-4+3% XB	—	—	6	B	Берная, у-ки конфокальная	«
19	x-4+3% XB	Оливковое масло	2,7	2	B	Берная, у-ки конфокальная	Берная, искажен. конфокальная текстура, лент, спираль

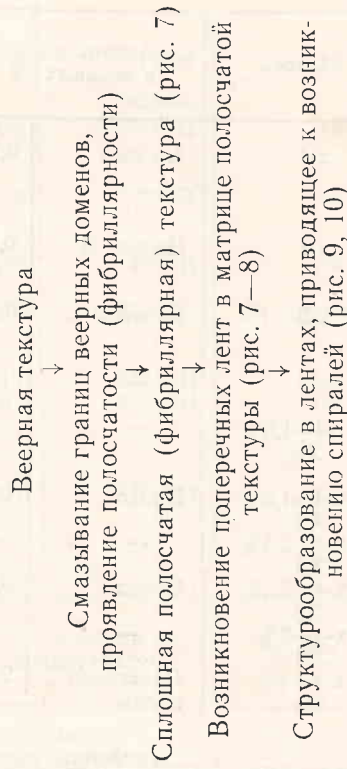
Примечание. А-конфокальные сферолиты; Б-конфокальная, В-берная.

поверхностей, между которыми заключен жидкий кристалл, изменяют текстуру холестерической смеси в процессе стояния или эксплуатации, что сопровождается постепенным обесцвечиванием образца.

По-видимому, имеет смысл говорить о третьем типе старения смесей жидких кристаллов — о текстурном старении, которое будет носить обратимый или необратимый характер в зависимости от того, происходит ли в системе химические изменения. Таким образом, проблема стабилизации жидкокристаллических систем оказывается еще более сложной, так как необходимо ингибирование не только окислительных процессов, важна также текстурная стабилизация смесей в отсуствии окислительных процессов.

**Взаимосвязь различных типов текстур.** Оказалось, что образующиеся в процессе старения холестерических смесей различные типы текстур взаимосвязаны. Нам удалось проследить динамику текстурных изменений и установить, что переход одной текстуры в другую происходит не сразу, а постепенно, путем зарождения новой текстуры в матрице старой. Это было продемонстрировано на рис. 1—5 на примере роста спиральных образований в недрах конфокальной текстуры. Еще более наглядно взаимосвязь текстур проявлялась в процессе их разрушения. Это достигалось очень слабым нагреванием образцов (на 1—2°C). Часто текстурные переходы происходили под действием светового лучка в микроскопе, без дополнительного нагрева.

#### Схема текстурных переходов



При повторении цикла нагрев — охлаждение имеет место возврат к все более дефектным спиральям, при многократном

повторении исчезают и спирали и ленты, образуется искажен-  
ная конфокальная текстура. При стоянии образца вновь вос-  
производится схема текстурных переходов и вновь наблюда-  
ются спирали.



Рис. 7

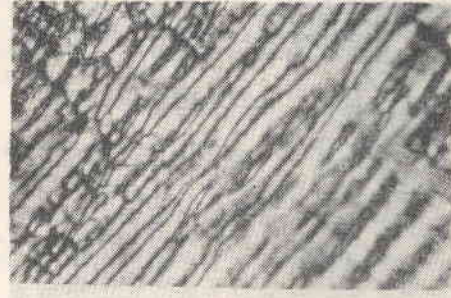


Рис. 8

Вернемся к схеме текстурных переходов и продолжим на-  
грев образца. В этом случае происходит разрушение спиралей

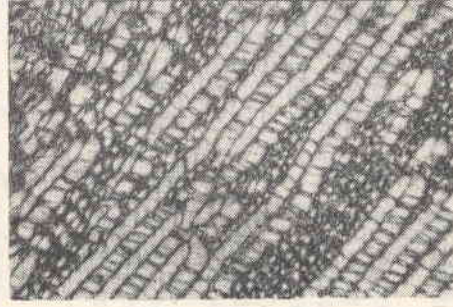


Рис. 9



Рис. 10

с образованием плоскостной текстуры с большим числом ци-  
линдрических трубок. При повторном цикле охлаждения —



нагрев текстурные переходы происходят по иному пути, в частности выладеет стадия образования спиралей, полная схема превращений воспроизводится только после стояния образца. Видимо для образования новой текстуры, в частности спиралей, необходимы какие-то заготовки в матрице старой. Если заготовки разрушить (что мы и делаем либо путем многократного повторения цикла охлаждения — нагрев, либо путем переплава спиралей), то для возникновения их вновь требуется какое-то время. Таким образом, выявляется интересная особенность текстурных превращений в пределах одной фазы (холестерической), заключающаяся в том, что текстурные превращения управляются скорее кинетическим фактором, нежели энергетическим. Об этом свидетельствует также факт сосуществования различных типов текстур в одном и том же образце.

Отметим, что спиральные текстуры в жидких кристаллах наблюдались впервые. Они зарождались в матрице конформальной текстуры всегда в виде двоянных спиральных лент (рис. 2, 3, 4) — правой и левой. Принцип правой и левой спиралей сохранялся при укладке их в ряды (рис. 3, 4) и более сложные сферолитоподобные образования (рис. 6). Ширина спиралей — от долей  $\mu$  до 20  $\mu$ . Крупные спиралей красиво окрашены. Для более ясного и полного представления о строении спиралей требуются дополнительные исследования.

### Выводы

1. Исследовано старение нестабилизированных и стабилизированных смесей холестерических жидких кристаллов в различных условиях. Проведена качественная оценка эффективности стабилизаторов.
2. С помощью поляризационно-микроскопического метода показано, что старение холестерических смесей сопровождается постепенными текстурными изменениями, в результате которых исходная однородная смесь превращается в текстурно-гетерогенную систему, с большим набором взаимосвязанных между собой различных типов текстур. Текстурная гетерогенность обуславливает неоднородность окраски образца и изменение интенсивности цвета.
3. Впервые для жидких кристаллов (холестерическая фаза) получены спиральные текстуры.
4. Высказано предположение о необходимости текстурной стабилизации смесей при отсутствии окислительных процессов в системе.

Старение тонких пленок холестерических смесей в присутствии светостабилизаторов (на свету, на воздухе, при  $T_{ком}$ )

№	Смесь	Светостабилизатор	в весовых %	Индукционный период (дни)	Текстура смеси	
					в индукционный период	через 20 дней
1	X-1	Гидрохинон	0,1	10	A	Темная плоскокостная
2	X-2	УФ-531	0,1	2	A	Берная, конфок, темная, плоскокостная
3	X-1	пентахлорфенил-салицилат	0,1	1	A	конфок, ленты, спираль, у-к-и берной
4	X-1	УФ-247	0,1	1	B, ленты	Спираль
5	X-1	УФ-2211	0,1	1	B, ленты	спираль, искаженная
6	X-1	диэтилпирилат, пропан	0,1	1	искажен, конфок, спираль, искаженная	конфок, спираль, искаженная
7	X-1	диэтилпирилат, пропан	0,1	1	искажен, конфок, спираль, конфок	конфок, спираль, конфок
8	X-1	люминоген зеленый	0,1	1	A	конфок, темная плоскокостная
9	X-1	люминоген красный	0,1	1	B	ленты в матрице плоскокостная
10	X-4+2,5% X-B	гидрохинон	0,1	30	B	берная, конфок, спираль
11	X-4+2,5% X-B	гидрохинон	0,9	30	B	берная, конфок, темная плоскокостная, спираль

1. L. C. Scala, G. D. Dixon, Mol. Cryst. and Liquid Cryst., 7, 443, 1969
2. L. C. Scala, G. D. Dixon, Mol. Cryst. and Liquid Cryst., 10, 411, 1970.
3. G. D. Dixon, L. C. Scala, Mol. Cryst. and Liquid Cryst., 10, 327, 1970.
4. G. D. Dixon, L. C. Scala, Mol. Cryst. and Liquid Cryst., 10, 317, 1970.
5. К. Ингольд, VX, 33, вып. 9, 1107, 1964.
6. У. Прайер, Свободные радикалы, Атомиздат, М., 1970.

Таблица 4

Старение тонких пленок холестерических смесей  
в присутствии антиоксиданта и светостабилизаторов  
(при  $T_{ком}$  на свету, на воздухе)

№	Смесь	Антиоксидант в весовых %	Светостабилизатор в весовых %	Индук- ционный период (дни)
1	x-1	ионол	УФ-531	14
2	x-1	ионол	пентахлорфенил- салицилат	10
3	x-1	ионол	дисалицилат дифенилол пропан	14
4	x-1	ионол	УФ-247	7
5	x-1	ионол	УФ-2211	14
6	x-1	ионол	люмоген крас.	15
7	x-1	ионол	люмоген желт.	1
8	x-1	ионол	люмоген светло- зеленый	6
9	x-2	витамин Е	пентахлорфенил- салицилат	3
10	x-2	витамин Е	дисалицилат дифенилол пропан	3
11	x-2	витамин Е	УФ-531	3
12	x-2	витамин Е ионол	пентахлорфенил- салицилат	15
13	x-4+4% ХБ	ионол	гидрохинон	30
14	x-4+4% ХБ	олнжковое масло	гидрохинон	15



Г. Г. МАЙДАЧЕНКО, Б. П. СМИРНОВ

### ПРОИЗВОДНЫЕ П-АМИЛОКСИКОРИЧНОГО АЛЬДЕГИДА С МЕЗОМОРФНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Многие производные п-алкилоксибензальдегидов (азометины, алкоксикоричные кислоты) обладают жидкокристаллическими свойствами, которые подробно изучены авторами работ [1, 2, 3]. П-алкилоксикоричные альдегиды и их производные исследованы мало. В литературе сообщается о синтезе только первого члена этого ряда п-метоксикоричного альдегида [4], который получен конденсацией анисового альдегида и ацетальдегида в присутствии щелочей. Этот способ приводит к образованию п-метоксикоричного альдегида с выходом 20-30%. В последнее время для изготовления

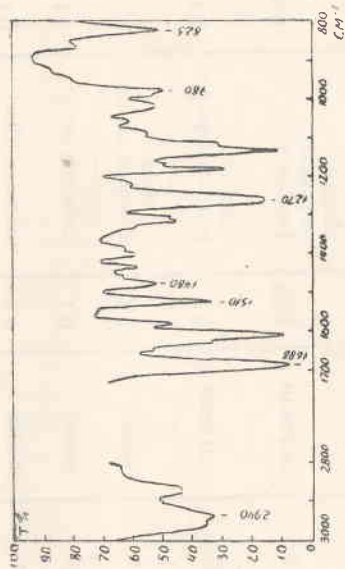


Рис. 1. ИК-спектр п-амилоксикоричного альдегида (жидкая пленка, ИР 20)

$\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных альдегидов с успехом применяют конденсацию диэтилацеталей альдегидов с винилэтиловым эфиром в присутствии хлористого цинка с последующим отщеплением  $\beta$ -этоксигруппы уксусной кислоты [5]. Этот способ в модификации Вильмана и Тонниса [6] был использован нами для синтеза п-амилоксикоричного альдегида. Исходный диэтила-

цеталь п-амилоксибензальдегида получен обработкой альдегида ортоуравновесным эфиром в присутствии ортофосфорной кислоты и использовался для конденсации с этилвиниловым эфиром без выделения. Этилвиниловый эфир изготовлен нагреванием диэтилацетала ацетальдегида с пятиокисью фосфора в среде хинолина [7].

П-амилоксикоричный альдегид получен вышеуказанным методом с выходом 70%, т. кип. — 130—132 мм,  $n_D^{20}$  — 1,5640; динитрофенилгидразон, т. пл. 166—167° (из спирта). Его строение подтверждается ИК-спектром (рис. 1). Полоса при 1685  $\text{см}^{-1}$  характерна для карбонильной группы  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных альдегидов [8]. В исходном соединении карбонильной группе соответствует полоса поглощения при 1688  $\text{см}^{-1}$ .

Конденсацией эквимолекулярных количеств п-амилоксикоричного альдегида и аминов синтезированы новые азометины, обладающие мезоморфными свойствами, характеристики которых приведены в таблице 1.

Таблица 1  
Характеристики азометинов на основе п-амилоксикоричного альдегида

R	Температуры фазовых переходов °С			Найдено N, %	Брутто формула	Вычислено N, %	Выход %
	ТК-НЖК	НЖК-ИЖ	НЖК-ТК СЖК-ТК				
Me	142,0	—	152,1 (110°)	4,61	$C_{21}H_{25}NO$	4,56	90,5
MeO	110,0 (79,0)	—	120,5 (67,5)	4,57	$C_{21}H_{25}NO_2$	4,33	90,6
N-NPh	150,0	—	205,0 (122)	11,00	$C_{20}H_{27}N_2O$	10,58	83,1
—	168,0	—	180,2   168,0	6,45	$C_{28}H_{36}N_2O_2$	6,50	85,9
$C_6H_4$	206,0	—	258,0   206,0	5,42	$C_{31}H_{40}N_2O_3$	5,53	79,8

$n-(C_3H_7O \cdot C_6H_4 \cdot CH=CH \cdot C_6H_4 \cdot R - n'$   
 $n-(C_3H_7O \cdot C_6H_4 \cdot CH=CH \cdot C_6H_4 \cdot R - n'$

Аналогично синтезированы и исследованы азометины п-амилоксибензальдегида с теми же аминами (таблица 2).

Нематическая фаза у полученных азометинов имеет в основном мраморную текстуру, смектическая фаза дает веерную текстуру.

Проведенные исследования жидкокристаллических свойств азометинов показали, что для указанных веществ увеличение

цепи сопряжения за счет введения еще одной двойной связи в соединениях с амилкоксикоричным альдегидом не приводит к расширению области существования мезофазы.

Т а б л и ц а 2  
Характеристика азометинов п-амилоксибензальдегида

R	Температура фазовых переходов °С				Найдено N, %	Брутто формула	Вычислено N, %	Выход %
	TK-НЖК	СЖК-НЖК	СЖК-ИЖ	НЖК-ИЖ				
Me	59,0	—	(44,0)	63,5	5,00	C <sub>10</sub> H <sub>23</sub> NO	4,98	92,0
MeO	—	106,1	—	(100)	4,50	C <sub>10</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub>	4,71	91,0
N=NPh	—	137,0	—	173,0	10,83	C <sub>21</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O	11,32	91,1
—	136,8	—	—	154,7	7,04	C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7,37	86,9
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	173,5	—	—	270,5	6,32	C <sub>30</sub> H <sub>33</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	6,14	80,2

$n - (C_6H_{11}O \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot R + n'$   
 $n - (C_6H_{11}O \cdot C_6H_4 \cdot CH = N)_2 \cdot R - n''$

#### Экспериментальная часть

**П-амилоксикоричный альдегид.** 0,05 г-моля п-амилоксибензальдегида, 0,055 г-моля ортомуравинового эфира и 0,2 мл 85%-ного H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> перемешивают 6 часов при ~20°C, через ночь охлаждают до 0°C и добавляют 2 мл 10%-ного раствора хлористого цинка в этилацетате, прибавляют по каплям при 0°C 0,1 моля этилвинилового эфира, перемешивают 15 минут при 0°C, затем — 4 часа при 20°C, после чего добавляют 50 мл уксусной кислоты, раствор 5,2 г ацетата натрия в 4,5 мл воды и нагревают 2 часа при 100°C при перемешивании.

Реакционную массу выливают в воду, экстрагируют CCl<sub>4</sub>, сушат CaCl<sub>2</sub> и перегонкой выделяют п-амилоксикоричный альдегид. Найдено %: C-76,9; H-8,12; C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено %: C-77,1; H-8,26.

**Азометины** получены при нагревании эквимолекулярных количеств альдегида и соответствующего амина в спирте в течение 20 минут.

#### Выводы

1. Изготовлен п-амилоксикоричный альдегид.
2. Синтезированы азометины (из них 7 получены впервые) на основе п-амилоксибензальдегида и п-амилоксикоричного альдегида. Изучены и сравнены мезоморфные средства этих соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] C. Weygand, R. Gabler, J. pr. Chem., 155, 334, (1940).
- [2] G. W. Gray, B. Jones, J. Chem. Soc., 1954, 1467.
- [3] Г. Г. Майдаченко. Диссертация, Иваново, 1973.
- [4] Bellstein, 8, 130, 1 558, II 150.
- [5] Л. Фишер, М. Фишер. Реагенты для органического синтеза. IV, 251, изд-во «Мир», М., 1971.
- [6] J. H. Billman, J. A. Tappin, J. Pharm. Sci., 60, N 8, 1188 (1971).
- [7] Houben-Weyl, Band VI/3, стр. 98.
- [8] К. Наканья. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Изд-во «Мир», М., 1965.



Б. Н. МАКАРОВ, Г. Г. МАЙДАЧЕНКО

### НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ АЗО-АЗОКСИ-СОЕДИНЕНИЯ

Для использования в электронике необходимы нематические мезофазы, имеющие низкотемпературную область существования. Нами синтезированы низкотемпературные жидкокристаллические вещества класса азо-азокси-соединений.

Так как для синтеза вышеуказанных веществ были необходимы п-н-алкиланилины, довольно широко применяемые в синтезе жидких кристаллов, мы более подробно остановимся на методе получения этих веществ, так как существующие методики их получения крайне трудоемки, опасны и технически громоздки.

Нами разработан новый оригинальный метод получения п-н-алкиланилинов, отличающийся от предыдущих простой, экономичностью, хорошим выходом конечного продукта. Основываясь на ранее проведенных работах [1], синтез п-н-алкиланилинов проводился по следующей схеме:



где  $R = C_nH_{2n+1}$

В круглодонной трехгорлой колбе на 250 мл, снабженной мешалкой и обратным холодильником, растворяли в 120 мл диэтиленгликоля 30 г соответствующего п-аминоалкилфенона, 25 мл гидразингидрата, 10 г КОН и 10 мл воды. Содержимое колбы грели на масляной бане в течение двух часов при 120—140°C. Затем обратный холодильник с мешалкой заменили на прямой холодильник, и температуру масляной бани повышали до 200°C. Из реакционной массы отгоняется вода и небольшое количество продукта. После отгонки воды содержимое колбы охлаждали и выливали в 3-х-5-кратное

количество воды, п-аминоалкилфенон собирается вверху в виде темно-желтого маслянистого слоя, его соединили с дистиллятом, промывали водой, сушили сульфатом натрия и отгоняли под вакуумом. Выход 80%.

На основе полученных п-н-алкиланилинов синтезированы азосоединения путем диазотирования п-н-алкиланилинов, последующим азосочетанием с фенолом и метилированием диметилсульфатом.

Данные температур фазовых переходов и микроанализа сведены в таблицу 1.



Таблица 1

№	R	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	Найдено		Формула	Рассчитано			
				C%	N%		C%	N%		
1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	74	—	75,05	11,60	6,70	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> ON <sub>2</sub>	75,00	11,66	6,66
2	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	58	65	75,55	11,1	7,15	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ON <sub>2</sub>	75,59	11,02	7,09
3	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	33	47	76,15	10,51	7,52	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> ON <sub>2</sub>	76,12	10,44	7,48

Микроскопические исследования [2] синтезированных соединений показали, что азосоединения образуют энантиотропную нематическую фазу. Жидкокристаллическая фаза переохлаждается.

Полученные азосоединения были окислены до азоксисоединений путем кипячения при перемешивании в ледяной уксусной кислоте с перекисью водорода. Конец реакции характеризуется переходом цвета реакционной массы из темно-красного в светло-желтый.

Данные температур фазовых переходов и микроанализа сведены в таблицу 2.

Азоксисоединения также образуют энантиотропную нематическую фазу. Мезофаза переохлаждается.

Указанные вещества обладают повышенной стабильностью по сравнению с основаниями Шиффа и могут быть рекомендованы для применения в устройствах отображения информации.

Таблица 2

№	R	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	Найдено		Формула	Расшигано	
				С %	Н %		С %	Н %
1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	37	70	70,35	10,89	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	70,31	10,96
2	C <sub>8</sub> H <sub>1</sub>	42	91	71,15	10,41	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	71,11	10,37
3	C <sub>1</sub> H <sub>0</sub>	19	74	71,89	10,01	C <sub>17</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	71,83	9,99

где T<sub>1</sub> — температура перехода твердого кристалла в жидкокристаллическую фазу;

T<sub>2</sub> — температура перехода жидкокристаллической фазы в изотропную жидкость.

### Выводы

1. Разработана методика получения П-Н-алкиланилинов, крайне необходимых для синтеза жидких кристаллов.
2. На основе полученных П-Н-алкиланилинов синтезированы низкотемпературные жидкокристаллические вещества класса азокси- и азо-соединений, изучены их температуры фазовых переходов и текстур.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] R. Steinsträsser, L. Pohl, Z. Naturforsch., 26a, 577, (1971).
- [2] И. Г. Чистяков. Жидкие кристаллы, изд. «Наука», Москва, 1966.

Л. С. ШАБЫШЕВ, Б. Н. МАКАРОВ,  
А. И. АЛЕКСАНДРОВ

## УСТАНОВКА ДЛЯ ЗОННОЙ ОЧИСТКИ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Одним из наиболее существенных вопросов развития науки и промышленности является получение все более чистых веществ, что в свою очередь требует разработки совершенных методов их очистки.

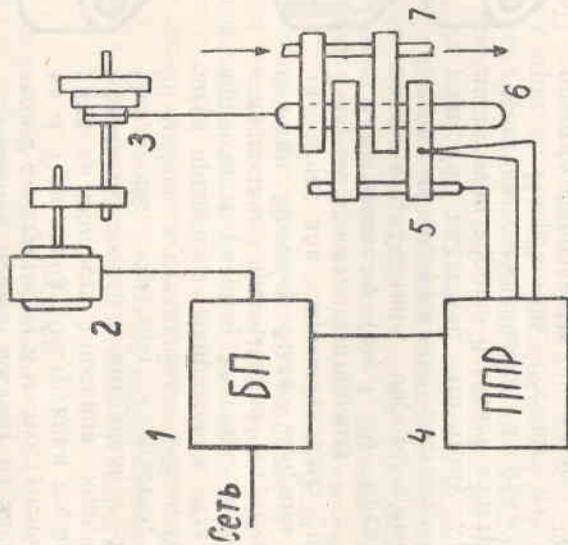


Рис. 1. Схема установки для зонной очистки жидкокристаллических веществ

Широко распространение получил метод зонной очистки, особенно при получении высокочистых полупроводниковых материалов. Этот метод применим и при очистке органических



соединений [1, 2]. Мы поставили перед собой задачу применить метод зонной очистки к жидкокристаллическим веществам.

Нами была разработана и изготовлена установка для зонной плавки таких веществ, как эфиры холестерина. Схема установки приводится на рис. 1.

Вещество загружается в стеклянную колонку 6, которая с помощью механизма подачи 2, 3 протягивается через ряд чередующихся горячих и холодных зон нагревателя 5 и холодильника 7.

Колонки изготавлиются из тонкостенных пирексовых трубок. Размеры колонки определяются количеством очищаемого вещества и оптимальной геометрией [3]. Мы использовали колонки с внешним диаметром 9 мм. При длине 20 см такая колонка вмещает более 6 г вещества.

Механизм подачи состоит из электродвигателя 2 с редуктором и многоступенчатого блока 3. При такой конструкции подающего механизма скорость движения колонки можно менять ступенями в интервале 2—24 мм/час. Оказалось, что при скоростях, больших 20 мм/час, в стеклянных колонках развиваются предельные напряжения, что зачастую приводит к разрыву колонок. Малые скорости подачи чрезвычайно удлиняют время очистки. Поэтому были выбраны скорости 14 мм/час для первоначальных проходов и 7 мм/час для заключительных.

К нагревателю (рис. 1, 5) предъявляются высокие требования, определяемые необходимостью поддержания постоянной ширины зоны. Мы полагаем, что этому требованию достаточно хорошо отвечает конструкция нагревателя, схематически изображенного на рис. 2. Нагреватель состоит из отдельных пластин, нанизанных на трубку. Свободные отверстия пластин образуют канал, через который протягивается колонка с веществом. Диаметр канала 9,2 мм. Толщина пластин определяется шириной зоны, которая обычно

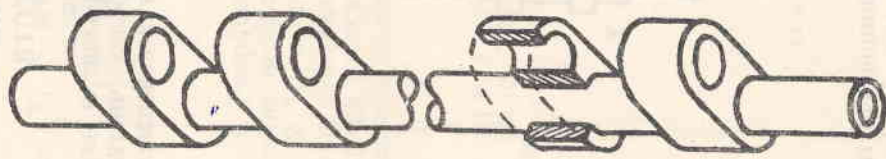


Рис. 2. Унифицированный блок нагревателей

бывает равна диаметру колонки. Предложенная конструкция нагревателя позволяет производить нагрев, либо пропуская через трубку теплоноситель (вода, масло, прогоняемые через термостат), либо электрическим током. В последнем случае через трубку пропускается электрическая спираль. Для контроля и стабилизации температуры нагревателя в этом случае

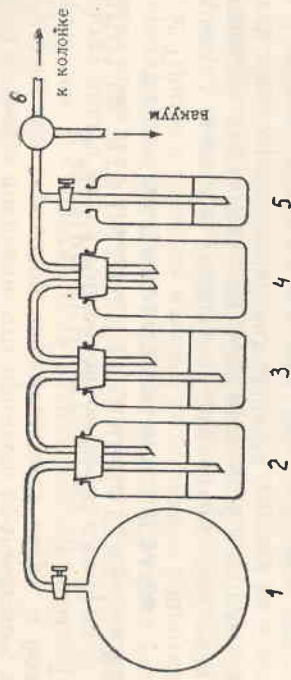


Рис. 3. Схема заполнения колонки инертной атмосферой

можно использовать, например, показывающий и регулирующий потенциометр ППР4-02 (рис. 1, 4).

Кроме того, при такой конструкции блок легко использовать в качестве холодильника. Жидкие кристаллы сильно переохлаждаются, как правило. Поэтому применение холодильника в сочетании с нагревателем совершенно необходимо (рис. 1, 7). В качестве хладагента при очистке эфиров холестерина использовалась вода.

Чтобы избежать в процессе нагревания взаимодействия очищаемого вещества с кислородом воздуха очистку зонной плавкой необходимо вести в инертной атмосфере. Схема заполнения колонки азотом приведена на рис. 3. Сюда включается резервуар с азотом 1, сосуд для осушки азота серной кислотой 2 и поглотителя кислорода пиррогаллолом 3, резервуар для чистого азота 4, ртутный манометр для контроля давления газа 5 и трехходовой кран 6 для переключения колонки с вакуумирования на заполнение азотом. По окончании заполнения колонка отпаивается.

Установка питается от сети через блок питания (рис. 1, 1), включающий стабилизатор и автотрансформатор.

С помощью описанной установки очищались пальмитат холестерина. Исходный материал дает жидкие кристаллы холестерического типа в области 76,8—80,7°C. Через образец

прошло 45 расплавленных зон, которые перемещались сверху вниз.

Эффективность очистки и характер распределения примесей вдоль слитка оценивались различными методами. Для этого слиток разбивали на участки, равные длине зоны, которые нумеровались в направлении снизу вверх.

Были определены температуры фазовых переходов каждой зоны. Измерения показали, что примеси, понижающие температуру фазовых переходов, перемещаются вверх, к большему номерам зон, т. е. против хода расплавленной зоны. Тот же результат дает и метод тонкослойной хроматографии.

Была измерена зависимость удельного сопротивления от температуры для исходного материала и для разных участков слитка. Примеси заметно влияют на удельное сопротивление материала. Заметное увеличение последнего для очищенного вещества указывает на эффективность метода зонной очистки жидкокристаллических веществ.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] W. R. Wilkox, R. Friedenberg and N. Back, Zone Melting of Organic Compounds, Chem. Reviews, **64**, 187 (1964)
- [2] D. Fischer, Zonenschmelzen von aromaten. Dokt. Diss. Universität Stuttgart (1970).
- [3] Е. Харингтон. Зонная плавка органических веществ. Изд. «Мир», М., 1965.

Л. И. МИНЕЕВ, Р. И. ЖАРЕНОВ

### УСТРОЙСТВО ДЛЯ ОЧИСТКИ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ФРАКЦИОННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В настоящее время к химическим веществам, в том числе и к жидкокристаллическим, предъявляются повышенные требования к их чистоте.

Методы зонной кристаллизации вещества вошли в практику после того, как Бриджмен показал, что при направленной кристаллизации примеси оттесняются растущим кристаллом и сосредотачиваются в жидкой фазе [1]. Если отделить ту часть образца, которая закристаллизовалась первой, и повторить процесс, то можно достичь значительной очистки вещества. Захваченные же кристаллом примеси распределяются при соответствующих условиях равномерно.

На основе этого явления Пфан предложил метод зонной очистки [2]. Этот метод позволяет разделить первую порцию твердой фазы от всей остальной. Зонная очистка наиболее применима для окончательной очистки кристаллических веществ малыми порциями. Для предварительной очистки органических веществ в большом объеме наиболее применим метод фракционной кристаллизации, который заключается в том, что вещество загружается в удлиненную колбу и при наличии температурного градиента по высоте колбы медленно кристаллизуется из расплава [3]. При этом рост кристаллов происходит направленно. После окончания кристаллизации 1/10 часть объема колбы, где содержится максимум примеси, отделяется от основного вещества. Процесс кристаллизации повторяется несколько раз до заданного предела чистоты.

Эффективность очистки зависит от многих факторов и, в частности, от скорости охлаждения, температурного градиента и интенсивности перемешивания жидкой фазы в погранич-



ном слое. Ранее для очистки кристаллических веществ применялись устройства, где в качестве термостага использовался сосуд Дьюара. Это не позволяло регулировать процесс и производить визуальный контроль.

В настоящей работе для фракционной кристаллизации применяется полуавтоматическое устройство, которое позволяет управлять процессом очистки. На рис. 1 показан внешний вид прибора. Он состоит из двух основных частей: термокамеры и регулирующего устройства.

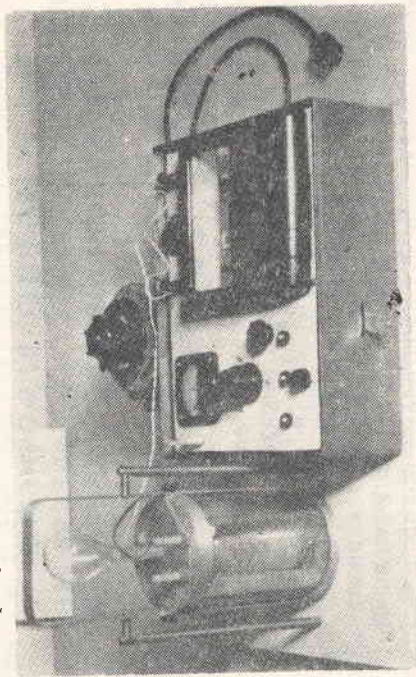


Рис. 1.

### Термокамера

Термокамера представляет собой устройство для создания необходимых температурных условий при кристаллизации. На рис. 2 приведен чертеж термокамеры. Она состоит из алюминиевого каркаса 1, стеклянного стакана 2, каркаса с нагревателем 4, сосуда для вещества 3, эл. двигателя 8 с мешалкой 6.

В стеклянном стакане за счет нагревателя создаются условия направленной кристаллизации. Неравномерность намотки спирали на каркасе приводит к созданию температурного градиента 1 град./см по высоте стакана. Движение фронта кристаллизации (фронта постоянной температуры) происходит со скоростью, которая задается регулирующим устройством. В термокамере установлена хромель-копелевая термопара, имеющая контакт с колбой, является температурным датчиком. Термопара установлена в нижней части термокамеры. Для повышения эффективности очистки в тер-

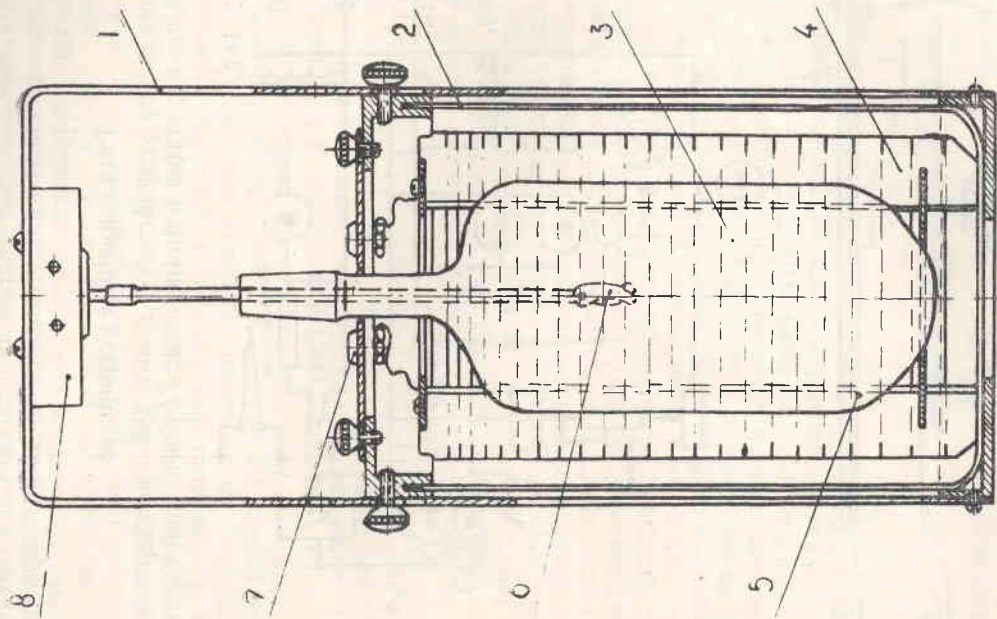


Рис. 2. Термокамера: 1 — каркас термокамеры; 2 — стеклянный стакан; 3 — колба для вещества; 4 — нагреватель; 5 — место нахождения спая термопары; 6 — мешалка; 7 — выводы нагревателя; 8 — эл. двигатель (220 в 180 об/мин.)



мокамере установлен эл. двигатель со съёмной мешалкой. Режимы фракционной кристаллизации задаются при помощи регулирующего устройства.

### Регулирующее устройство

Регулирующее устройство служит для поддержания постоянной температуры в движущемся фронте кристаллизации

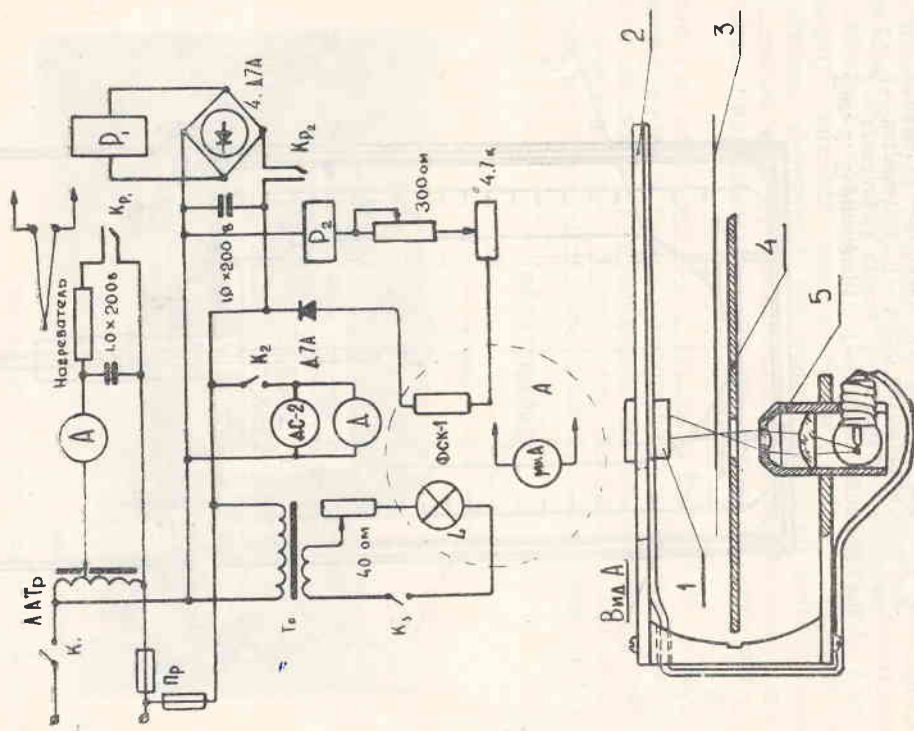


Рис. 3. Электрическая и оптическая часть регулирующего устройства: 1 — фотоэлемент; 2 — кронштейн; 3 — стрелка миллиамперметра; 4 — шкала; 5 — осветитель

и медленного передвижения его по высоте колбы. На рис. 3 приведена электрическая и оптическая схема регулирующего устройства. Электрическая схема позволяет осуществлять питание нагревателя, задает движение фронта постоянной температуры (рис. 3). Схема питается от сети переменного тока напряжением 220 вольт. При замыкании контактов  $K_1$  и  $K_3$  лампочка «Л» (2,5 в, 2 вт), входящая в оптическую систему 5, освещает фотоэлемент 1. Реле  $P_2$ , стоящее в цепи фотоэлемента, срабатывает, замыкая контакт  $K_2$ , включая при этом балластное реле  $P_1$ , которое посредством контакта  $K_1$  включает нагреватель. При достижении в термокамере температуры заданной величины, стрелка 3 миллиамперметра (М-194), связанного термопарой с термокамерой, флажком перекрывает световой луч. При этом размыкаются контакты  $K_2$  и  $K_1$  — нагреватель отключается. Таким образом, в термокамере поддерживается постоянная температура на уровне спая термопары. Для передвижения фронта кристаллизации замыкается контакт  $K_2$ . При этом эл. двигатель (ДС-2) через редуктор и систему привода перемещает кронштейн 2 с укрепленными на нем осветителем и фотоэлементом. Это позволяет уменьшать температуру в термокамере на уровне термопары. Оптическая система установлена на основе миллиамперметра (М-194). На конце его стрелки прикреплен флажок, который перекрывает световой луч в момент перегрева, тем самым производит регулировку температуры. Осветитель состоит из двух линз и лампочки. Он дает световой луч, фокус которого находится на уровне хода флажка. Это позволяет повысить точность регулировки температуры, так как разброс регулируемой величины зависит от ширины светового луча. У данного осветителя ширина луча составляет в фокусе 0,2 мм. Следовательно, разброс регулируемой величины  $\pm 0,15^\circ\text{C}$ .

### Механическая часть

Механическая часть является приводом для перемещения кронштейна вдоль шкалы. Кинематическая блок-схема приведена на рис. 4. Кронштейн 1 перемещается посредством стальной струны 6, которая закреплена на кронштейне и намотана на приводной барабан 7. Приводной барабан получает вращение через редуктор 9 от эл. двигателя 10. Скорость перемещения кронштейна регулируется ступенчато. Меняя плечо вращения кронштейна, можно регулировать скорость в пределах



до 0,1 град./час. Отсюда следует, что процесс очистки в один проход может длиться от 5 часов до 5 суток. Конструкцией предусмотрено ручное перемещение кронштейна при помощи штурвала 8.

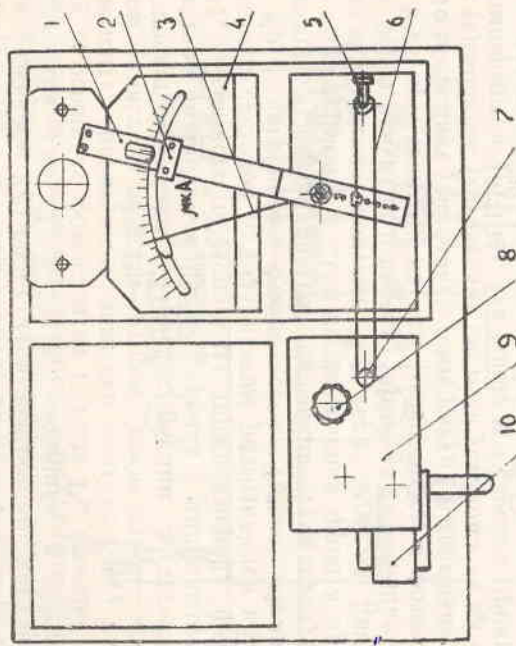


Рис. 4. Кинематическая блок-схема регулирующего устройства: 1 — кронштейн; 2 — фотоэлемент ФСК-1; 3 — стрелка миллиамперметра; 4 — миллиамперметр; 5 — натяжной блок; 6 — стальная струна; 7 — приводной барабан; 8 — штурвал; 9 — ручная настройка; 10 — электродвигатель ДС-2.

#### Методика работы

Вещество загружается в специальную колбу и устанавливается в термокамеру. Включается регулирующее устройство в сеть, по амперметру устанавливается ток в нагревателе 1,5 ампера. Штурвалом ручной настройки по визирю кронштейна устанавливается температура плавления вещества. После того как вещество расплавилось, в колбу вводится мешалка так, чтобы ее лепестки погружались в вещество не более, чем на 10 мм. Включается привод мешалки и кронштейна. Далее процесс идет самостоятельно. После кристаллизации всего вещества 1/10 его верхнего объема расплавляется и сливается в отход. Далее процесс перекристаллиза-

ция повторяется несколько раз до требуемой степени чистоты. Очищенное вещество извлекается из колбы вылавливаем. Вещества, быстро окисляющиеся на воздухе, следует очищать в инертных средах.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] О. Г. Козлова. Рост кристаллов. «Мир», 1967.
- [2] У. Вайнгард. Введение в физику кристаллизации металлов. «Мир», 1967.
- [3] Е. Харлингтон. Зонная плавка органических веществ. «Мир», 1965.

### ГЕРМЕТИЗИРОВАННЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ТЕРМОИНДИКАТОРНЫЕ УСТРОЙСТВА

Проблема измерения температуры является одной из актуальных в современной измерительной технике. Температура часто является важным параметром во многих процессах энергетики, металлургии, химии, медицины и других областях науки и техники. Термоиндикаторы — сравнительно новый, но уже вошедший в практику исследования метод измерения температуры, основанный на изменении цвета, фазового состояния или яркости свечения специальных лакокрасочных покрытий. Они позволяют быстро и достаточно точно контролировать тепловые колебания в широких температурных пределах.

Применение термоиндикаторов не требует сложных операций и дорогостоящего оборудования. Хотя термоиндикаторы являются контактным методом измерения, их можно отнести к способу неразрушающего контроля температуры, что является существенным преимуществом бесконтактных методов. Кроме того, измерение термоиндикаторами может быть осуществлено в тех случаях, когда другие методы не пригодны. Во многих практических случаях необходимо определить температуру не в отдельной точке, а ее распределение по поверхности, т. е. установить температурное поле.

Часто требуется определить температуру таких деталей, на которых невозможно установить термометры или это сопряжено с большими трудностями, например: внутри сложных агрегатов, на вращающихся деталях на больших поверхностях, на тонкостенных деталях и на токоведущих частях, определить температуру на участках, на которых необходимо избежать дефектов поверхности, связанных с установкой терматурных датчиков, добиться экономичности и быстроты измерений. И, наконец, даже при измерениях в труднодоступных зонах заманчиво использовать какой-либо менее трудоемкий метод определения температуры, чем устанавливать датчик,

прокладывать измерительные магистрали и применять достаточно сложные вторичные приборы.

Однако метод измерения температуры существующими до настоящего времени термоиндикаторами не лишен недостатков: сравнительно невысокая точность измерений ( $2\text{--}5^\circ\text{C}$ ) и необратимость (1).

В последнее время проявляется особый интерес к жидкокристаллическим веществам, как к поверхностно-градиентным индикаторам температуры. Этот интерес не случаен, так как на основе жидкокристаллических смесей, которые обладают высокой температурной чувствительностью и обратимыми свойствами, можно создавать индикатор, отличающийся простотой в применении. Очень высокая чувствительность жидких кристаллов  $0,025^\circ\text{C}$  и обратимость дает возможность создания простых по конструкции приборов, визуализирующих даже слабые воздушные потоки, которые можно видеть только с помощью сложной аппаратуры (интерферометров).

### Холестерические термоиндикаторные жидкокристаллические смеси

Для решения задач в термографии требуются вещества с различной термочувствительностью и различными температурными областями изменения цвета.

Так, в термографических медицинских исследованиях необходимы жидкие кристаллы, изменяющие цвет в температурном интервале, близком к температуре человеческого тела.

Для некоторых технических целей, например, при изучении распределения температур на изделиях радиоэлектроники подходят вещества, изменяющие цвет в области близких к  $50^\circ, 70^\circ$  и выше.

Сдвиг рабочего интервала в сторону более низких или более высоких температур достигается изменением процентного соотношения входящих в смеси компонентов [2, 3]. Для практического применения имеют значение чувствительность смеси, скорость ее кристаллизации, яркость окраски и скорость смещения температурного рабочего интервала при длительном хранении термографической смеси.

Необходимо остановиться на некоторых вопросах, связанных с внедрением жидких кристаллов в практику. Одной из основных проблем является получение высококачественных жидкокристаллических соединений с последующей стерильностью изготовления приборов.



Причины, вызывающие нестабильность, различны — действие кислорода воздуха, паров, ультрафиолетового излучения, температуры, электрического поля и др. [4].  
Различны и пути стабилизации.

1. Введение антиоксидантов и фотоантиоксидантов.
2. Герметизация рабочих ячеек.
3. Микрокапсулирование холестерических систем.  
Долговечность индикаторных устройств находится в значительной зависимости от качества и способа герметизации устройства.

Окислительные процессы, протекающие при контакте жидкого кристалла с кислородом, резко сокращают срок службы индикаторных устройств. Постепенно происходит сужение и сдвиг температурного диапазона жидкого кристалла, а затем окончательное разложение вещества.

Одним из наиболее распространенных методов использования холестерических жидких кристаллов и их смесей для термометрии является способ непосредственного нанесения (намазывания кисточкой, распыления из пульверизатора, разбавленного растворителем) жидких кристаллов на исследуемую предварительно зачерненную поверхность. Нанесенный слой жидкого кристалла непосредственно на исследуемую поверхность используется только один раз и к тому же жидкий кристалл непосредственно контактирует с окружающей средой воздуха, отчего он быстро приходит в негодность. Долговечность жидкого кристалла, нанесенного на поверхность, исчисляется сутками, а в некоторых случаях — часами. Для предотвращения диффузии жидких кристаллов в пористую подложку, последнюю приходится предварительно покрывать тонким защитным слоем нитролака и в некоторых случаях чернить.

### Пленочные жидкокристаллические термоиндикаторы

Исключают подготовительные операции (чернения и нанесения защитного слоя), используются многократно (исчисляемое временем работоспособности, которое возрастает во много раз и исчисляется месяцами и годами) [5].

Нами был предложен способ заключения жидкого кристалла между двумя полимерными пленками с калиброванной толщиной этого слоя.

На полиэтилентерефталатной пленке толщиной 5—20 мк помещается тонкая капроновая сетка. Затем наносится слой жидкого кристалла или смеси с определенной температурой

цветопрооявления таким образом, чтобы заполнились все промежутки капроновой сетки. С целью уменьшения вязкости жидкокристаллической смеси ее нагревают. Для этого полиэтилентерефталатную пленку помещают на ровную поверхность металлической плиты, которую снизу подогревают.

Черная капроновая сетка необходима для лучшего поглощения теплового излучения, на черной поверхности лучше видна селективная рассеянность жидкими кристаллами и для создания калиброванной толщины, определяемой толщиной сетки. Добавление газовой сажи в количестве 3—5% от веса жидких кристаллов, для придания черного цвета и лучшего селективного отражения, не приводит к желаемым результатам: плохая гамма цветов и сохраняемость. Поэтому надо применять сетку и окрашивать нижнюю пленку.

Сверху жидкий кристалл закрывается прозрачной полиэтилентерефталатной пленкой толщиной 5—20 мк и прикатывается валиком или стеклянной палочкой для предотвращения образования воздушных пузырьков. Весь этот «сандвич» (рис. 1) (толщиной 120—150 мк) для избежания контак-

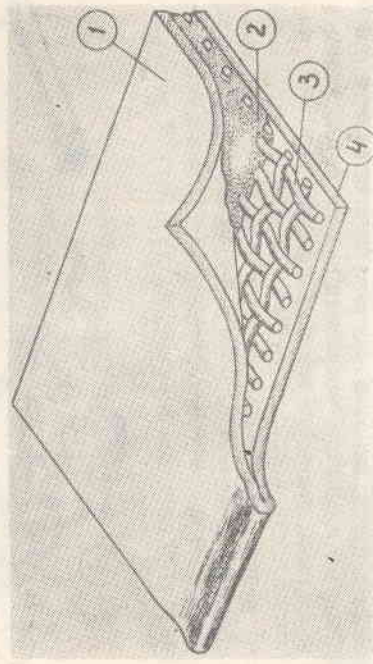


Рис. 1. 1 и 4 — полиэтилентерефталатная пленка; 2 — жидкокристаллическая смесь; 3 — капроновая сетка

та с воздухом по периферии оплавляется или заклеивается липкой пленкой «скотчем», а в некоторых случаях зажимается между двумя кольцами или натягивается на рамку. Долговечность такой пленки уже исчисляется месяцами и может использоваться для многократных экспериментов, торжуря перед каждым экспериментом, т. к. со временем диапазон температур цветопроявления меняется.

Края полиэтилентерефталатной пленки легко оплавливаются, если «сэндвич» поместить между двумя металлическими пластинками, выставив за края последних 0,8—1 мм длины и над пламенем спиртовки оплавить. Подобные операции выполняются со всех сторон.

Другой способ заключения жидкокристаллической смеси в пленку без калибровочной сетки состоит в следующем.

Жидкий кристалл помещается между двумя полиэтилентерефталатными пленками, одна из которых гофрированная, а другая гладкая. Здесь высота выступа гофрированной пленки будет представлять калиброванную толщину (рис. 2).

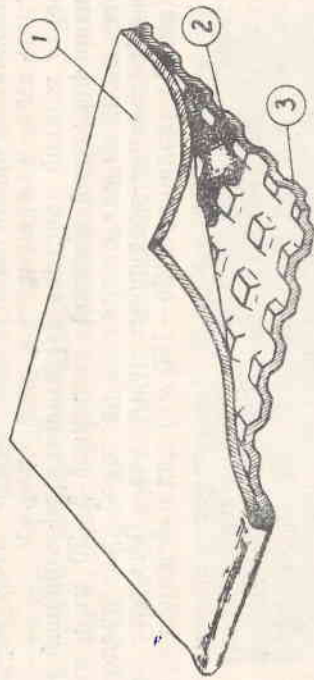


Рис. 2. 1 — полиэтилентерефталатная пленка; 2 — жидкокристаллическая смесь; 3 — гофрированная пленка

Жидкий кристалл как и в первом случае помещается между двумя пленками. Далее проводятся аналогичные операции по удалению воздушных пузырьков и герметизации краев пленки. Для лучшего поглощения тепла и лучшей рассматриваемости селективного отражения нижнюю пленку покрывают с внешней стороны слоем черного вещества (черня). В этом случае жидкокристаллическое вещество находится как бы в отдельных ячейках, представляющих собой растровый рисунок.

Более тонкие термоиндикаторные пленки можно получить, заключив жидкокристаллические смеси между двумя полиэтилентерефталатными пленками, одна из которых с внутренней стороны покрыта слоем латекса, в массе которого находится черный краситель (сажа газовая) (рис. 3). Долго-

вечность (работоспособность) таких пленок ограничена, по видимому контакт жидкокристаллической смеси с латексом или сажей, входящий в один из компонентов латекса, приводит к изменению свойств жидких кристаллов.

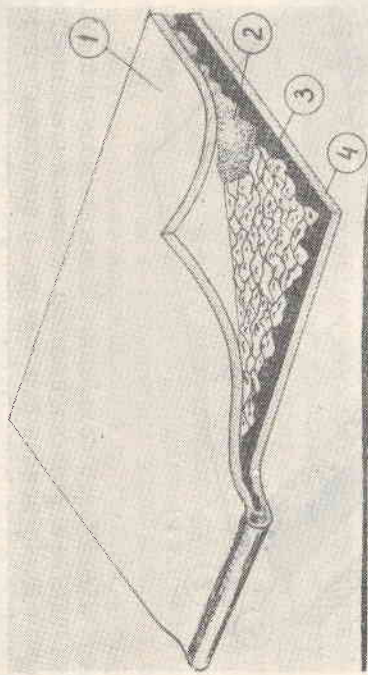


Рис. 3. 1 и 4 — полиэтилентерефталатная пленка; 2 — жидкокристаллическая смесь; 3 — слой латекса на нижней пленке

### Закапсулированная пленка

Пленка, содержащая жидкокристаллическое вещество, может быть образована, если жидкокристаллическое вещество эмульгировать со сложным желеобразным коллоидным веществом с последующим застудиванием этого коллоида. Практически жидкие кристаллы в коллоидном веществе участвуют в производстве капсульных стенок [6].

Капсульное вещество, содержащее жидкие кристаллы, может использоваться непосредственно для покрытия бумаги, чтобы образовать пленку, в которой каждая из капель заключена в свою собственную затвердевшую коллоидную капсулу.

Такая закапсулированная пленка (рис. 4) исключает возможность контакта с окружающим воздухом, хорошо сохраняется.

Существует несколько способов закапсулирования жидких кристаллов. 3 в. ч. жидкокристаллической смеси суспендируются в закрытом бюксе с 5 в. ч. 10% раствора поливинилового спирта в воде (молекулярный вес поливинилового спирта 88000).



Во всех случаях смесь непрерывно перемешивается, но так, чтобы не вызвать пенообразования. Затем наносится на подложку, раскатывается стеклянной палочкой и высушивается при температуре 25°C.

В качестве подложки используется полиэтилентерефталатная пленка толщиной 5—20 мм или черная бумага. Может быть использована также полиэтилентерефталатная пленка, покрытая латексом, в массе которого содержится газовая сажа.

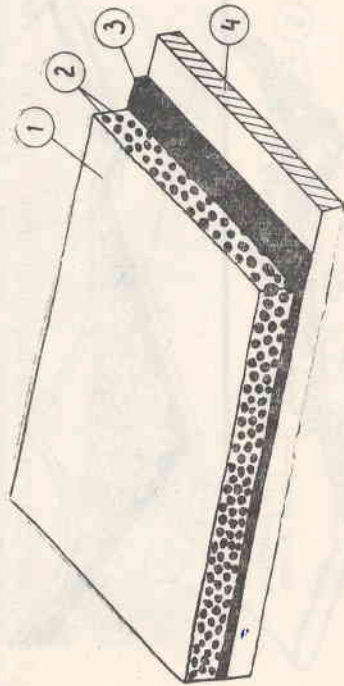


Рис. 4. 1 — коллоидное вещество; 2 — капилляр жидкокристаллического вещества; 3 — черный подложки; 4 — полиэтилентерефталатная пленка

Предлагаем и другой способ закапсулирования. 3 в. ч. жидкокристаллической смеси эмульгируются в 5 в. ч. 1% по весу водного раствора желатина или 22% водного раствора полиакрилатаммония РН 8,5—9,5.

#### Капиллярные жидкокристаллические термоиндикаторы

Нами предложен метод визуализации воздушных потоков с помощью жидкокристаллических термоиндикаторов, заключенных в капилляры. При использовании жидких кристаллов для измерения температуры в аэродинамическом эксперименте необходимо их защищать в жесткую оболочку от воздействия механического сдвига и от контакта с воздухом окружающей среды. С этой целью некоторые авторы [7] предлагают добавку различных кремнийорганических лаков, защищающих жидкие кристаллы от механического сдвига.

К жидким кристаллам, наносимым непосредственно на исследуемую модель, добавлялись различные количества крем-

нийорганических лаков: от 1 до 10%. Концентрация лака, равная 4%, надежно задерживает кристалл на поверхности и защищает его от механического сдвига. Однако с увеличением концентрации лака температуры селективного рассеяния света понижаются и увеличивается фон зеркального отражения света от поверхности покрытия, на котором становятся трудно выделить преобладающую в спектре длину волны. (К тому же окисляются и используются только одноразово).

Жидкие кристаллы подвергаются окислительному воздействию с поверхности, граничащей с воздухом. При герметизации жидкого кристалла в капилляр окислительному воздействию можно подвергаться очень малая поверхность, равная двум диаметральному сечением капилляра. Поэтому сохранность его исчисляется годами. Вещество, помещенное в капилляр, сохранило свои термоиндикаторные свойства в течение двух лет без заметного сползания температуры, которая наблюдается при циклических нагревах жидких кристаллов на воздухе. По-видимому это от того, что тот ничтожно малый объем воздуха, который попал в систему, уже вступил в реакцию и вещество стабилизировалось, а дальнейшего поступления воздуха не наблюдается.

Для заполнения капилляров жидкокристаллической смесью была собрана специальная установка. Заполнение капилляров жидкокристаллической смесью производится с помощью вакуумного насоса и специальных трубочатых нагревателей, внутри которых помещается капилляр. Трубочатые нагреватели необходимы для подогрева жидкокристаллической смеси, уменьшая этим вязкость вещества при заполнении капилляра. После заполнения капилляра жидкокристаллической смесью оба конца запаиваются или заливаются сурьмочом, или эпоксицидной смолой.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Б. Г. Абрамович. «Термоиндикаторы и их применение». Изд-во «Энергия», М. (1972).
- [2] И. Г. Чистяков. Докт.ская диссертация. ИКАН. М. (1972).
- [3] Г. Г. Майдаченко. Диссертация. Иваново (1973).
- [4] И. Г. Чистяков, Л. К. Вистинь. Сб. трудов II Всесоюзной конференции по жидким кристаллам. 232 Иваново (1973).
- [5] О. Я. Боксер, И. Г. Чистяков. Авторские свидетельства № 278007 и 280750, (1970).
- [6] Patented Ang 13, (1969) 1,161,039 (British).
- [7] Г. М. Жаркова. Диссертация. Новосибирск (1973).

В. С. ЩАДРОВ, С. Н. ХЕСТАНОВА,  
А. Г. ЧЕСНОКОВ, Р. И. ЖАРЕНОВ

### ПРИМЕНЕНИЕ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ТЕЧЕНИЙ НА ИНТЕГРАТОРАХ ЭГДА

Для изучения потенциальных течений жидкостей, газов и электрического тока получили широкое применение интеграторы ЭГДА (1,2). Построение характерных линий течений при этом осуществляется отысканием точек поля на электропроводной бумаге вручную двойным или одинарным зондами. Такой процесс построения картины течения трудоемок и недостаточно точен.

Применение жидких холестерических кристаллов в интеграторах ЭГДА позволяет автоматически получить визуальные картины изучаемых течений и значительно упростить процесс их исследования.

При включении интегратора в цепь питания через исследуемую модель из электропроводной бумаги проходит ток, плотность которого зависит от заданных граничных условий. Происходит выделение джоулева тепла, и модель нагревается.

Установившееся состояние теплообмена с внешней средой запишется в виде

$$c \gamma^2 A = \kappa F (t_m - t_0)$$

Это же выражение для элементарного участка модели со сторонами  $\Delta x$  и  $\Delta y$  при замене силы тока через плотность можно представить в виде

$$c \gamma \Delta x^2 \rho \frac{\Delta y}{\Delta x} = \kappa \Delta x \Delta y (t_m - t_0)$$

тогда:

$$j^2 = \frac{\kappa}{c \rho} (t_m - t_0)$$

Условные обозначения:  $I$  — сила тока,  $c$  — электрический тепловой эквивалент,  $R$  — активное сопротивление исследуемого участка модели,  $\kappa$  — коэффициент теплопередачи,  $F$  — площадь исследуемого участка модели,  $t_m$  — температура на рассматриваемом участке модели,  $t_0$  — температура окружающей среды,  $j$  — плотность электрического тока,  $\rho$  — удельное электрическое сопротивление бумаги.

Отсюда следует, что линии постоянных температур будут линиями постоянных плотностей тока, которые в свою очередь, являются электрическими аналогами скоростей течений жидкостей или газов.

Если на изучаемую модель, включенную в цепь интегратора ЭГДА, нанести слой жидких холестерических кристаллов с малым интервалом цветопроявлений, то на бумаге будут видны линии равных температур, соответствующих температуре цветопроявления используемых кристаллов. Так как рассматриваемые течения автономодельны, можно, изменяя ток в цепи интегратора, получить на всей плоскости модели серию линий равных температур (плотностей, напряженностей электрического тока, скоростей воздушных потоков).

Для количественной оценки изучаемых течений достаточно на каждой изотерме сделать по одному замеру напряженности электрического тока.

Жидкие кристаллы наносятся тонкой пленкой на поверхность электропроводной бумаги, предварительно покрытой слоем нитролака (для предотвращения диффузии кристаллов в массу бумаги). Для продления срока службы жидких кристаллов и устранения влияния посторонних воздушных потоков последние покрываются пленкой из лавсана или стеклом.

Для изучения вопросов строения полей желательны проведение исследований по получению жидкокристаллических вешеств или устройств с несколькими температурами цветопроявления. Применение таких устройств даст возможность мгновенного получения всего спектра линий изучаемых полей без изменения напряжения в цепи интегратора ЭГДА.

### Выводы

Предложен визуальный метод изучения потенциальных течений жидкостей, газов и электрического тока на интегра-



торах ЭГДА с применением жидких холестерических кристаллов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Г. А. Рязанов. Опыты и моделирование при изучении электромагнитного поля. М., «Наука», 1966.  
[2] В. С. Щадров, А. Г. Чесноков, С. Н. Хестанова. Применение электрического моделирования при изучении аэродинамики вентиляций. «Техническая промышленность», 1972, № 3.

Р. И. ЖАРЕНОВ

### ИМПУЛЬСНЫЙ ОСВЕТИТЕЛЬ ДЛЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО МИКРОСКОПА

Во время регистрации и фотографирования различных объектов исследования под микроскопом часто приходится сталкиваться с проблемой недостаточной освещенности препарата.

Еще хуже обстоит дело, когда требуется сфотографировать в поляризованном свете микроскопа при скрещенных николях подвижный объект. Чтобы изображение было четким и не смазанным, требуется короткая экспозиция. Приходится прибегать к применению высокочувствительных фотоматериалов или очень сильных источников света. Применение высокочувствительных пленок нежелательно ввиду их большой зернистости получаемого изображения и малой разрешающей способности. Сильные источники также не желательны, так как направленный поток света сильно разогревает исследуемый объект.

Вспышка импульсной лампы отличается большой (мгновенной) мощностью и позволяет производить моментальную съемку подвижных объектов.

При вспышке импульсной лампы с одинаковым успехом возможна съемка на изоляхроматических и на цветных фото материалах типа ДС (сбалансированных под дневной свет) без применения компенсационных светофильтров, так как излучаемый свет близок по спектральному составу к среднему дневному свету.

Цветные пленки, как обычно, выпускаются малой и средней чувствительности 22,32 единиц ГОСТ. И поэтому снять на цветную пленку подвижный объект, освещенный лампами накаливания, не представляется возможным, так как выдержка составляет несколько секунд. Применение голубых компенсирующих светофильтров также снижает освещенность и увеличивает экспозицию [1].

Основной характеристикой импульсной лампы является номинальная энергия вспышки, выражающаяся в джоулях и равная:

$$\frac{CU^2}{2}$$

где  $C$  — емкость питающего конденсатора в микрофарадах;  $U$  — напряжение на токоведущих электродах в киловольтах. Одна и та же лампа может работать при условии, что напряжение на электродах лежит в определенных пределах, т. е. не меньше напряжения зажигания и не больше напряжения самопробоя лампы.

Изменение емкости  $C$  при постоянстве напряжения  $U$  ведет к примерно пропорциональному изменению длительности вспышки и световой энергии; изменение напряжения  $U$  при постоянстве емкости  $C$  почти не влияет на длительность вспышки и вызывает практически квадратичное изменение световой энергии.

Изменение  $\frac{CU^2}{2}$  позволяет пропорционально изменить минимальный интервал между вспышками и ведет к приблизительно обратному пропорциональному изменению срока службы импульсной лампы [2].

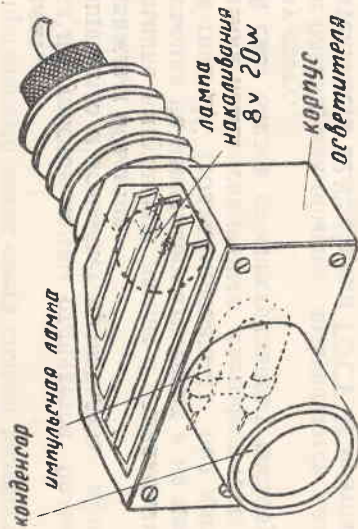


Рис. 1. Внешний вид осветителя

Учитывая это, был разработан и сконструирован специальный импульсный осветитель, который может крепиться

вместо основного на поляризационном микроскопе МИН-8, внешний вид которого показан на рис. 1, а электрическая схема на рис. 2. Осветитель может быть так же укреплен на штативе для освещения зеркала любого микроскопа.

Импульсный осветитель включает в себя непосредственно осветитель и питающее устройство. Осветитель состоит из

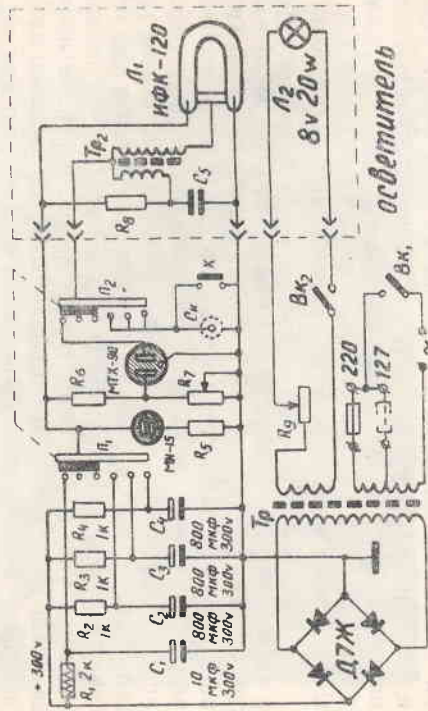


Рис. 2. Электрическая схема импульсного осветителя

силуминового корпуса, внутри которого расположены импульсная лампа Л<sub>1</sub> (ИФК-120), поджигающий (импульсный) трансформатор Тр, конденсатор С<sub>2</sub>, резистор R<sub>3</sub> и лампа накаливания Л<sub>2</sub> (8 вольт, 20 ватт), необходимая для наблюдения за объектом в перерывах между вспышками.

Питающее устройство содержит в себе выпрямитель, ре-лакционный генератор (20—30 гц) на тиристоре МТХ-90, блок питающих конденсаторов С<sub>1</sub>—С<sub>4</sub>, переключатель (энергетический) режимов работы П<sub>1</sub>—П<sub>2</sub>, регулировочные резисторы R<sub>7</sub> и R<sub>9</sub>, кнопку сброса — К, индикаторную лампу МН-15 и резисторы.

Осветитель подключается к питающему устройству через разъем. Импульсная лампа может работать в четырех режимах. Переключатель режимов работы расположен в блоке питания и ручка выведена на переднюю панель.

В первом положении переключателя П<sub>1</sub>—П<sub>2</sub> включается в цепь тиристор МТХ-90. В этом режиме импульсная лампа вспыхивает с частотой 20—30 гц, что позволяет юстировать



свет лампы ИФК-120 в поле зрения микроскопа перемещением конденсатора осветителя. Емкость питающего конденсатора  $C_1$  выбрана относительно небольшой, что обеспечивает «облегченный» режим работы лампы и увеличивает срок ее службы. Энергия вспышки в этом режиме каждого импульса приблизительно равна 0,5 дж.

Во втором, третьем и четвертом положении переключателя отключается цепь тириатрона и подключается штеккер синхронизации. Вторая плата переключателя включает соответственно: во втором положении питающий конденсатор емкостью 800 мкф, в третьем — 2 конденсатора общей емкостью 1600 мкф и в четвертом — все три конденсатора, общей емкостью 2400 микрофард. Следует учитывать, что энергия вспышки зависит от величины питающего конденсатора. Поэтому форсированные режимы следует применять по возможности реже, так как резко уменьшается срок службы лампы ИФК-120.

Энергия вспышки во втором положении переключателя — 36, в третьем — 72 и в четвертом — 108 джоулей. Вспышка нужна только для фотографирования, а для наблюдения за объектом исследования в периоды между вспышками в поле зрения микроскопа включается тумблером  $B_2$  лампа накаливания  $L_2$ , яркость которой регулируется реостатом  $R_0$ . Юстировка лампы накаливания производится перемещением патрона с лампой в тубусе осветителя.

Выдержка при съемке с освещением импульсной газоразрядной лампой определяется продолжительностью самого светового импульса, которая всегда меньше времени полного открытия затвора фотоаппарата. Поэтому регулирование экспозиции может осуществляться только путем подбора питающего конденсатора (энергии вспышки).

Вследствие того, что длительность вспышки близка к 1/1000 секунды, у аппаратов со шторными затворами должна выбираться выдержка порядка 1/25—1/30 секунды, когда шторки одновременно открывают весь кадр. У аппаратов с центральными затворами может выбираться любая выдержка.

Отключение лампы  $L_2$  на время экспозиции не обязательно, так как ее энергия сравнительно мала с энергией вспышки ИФК-120 и существенного влияния не вносит в экспозицию.

Чем больше емкость питающих конденсаторов включена, тем дольше происходит их зарядка и, следовательно, время между съемками увеличивается. Готовность аппарата (осве-

тителя) к работе показывает загоревшаяся неоновая лампа МН-15.

На рис. 3 показана фотография начала момента динамического рассеяния в нематической жидкокристаллической смеси МББА и ЭББА.



Рис. 3. Мгновенная фотография начала динамического рассеяния в жидкокристаллической смеси, увеличено в 300 раз

Снять при обычном освещении такую фотографию не представляется возможным, так как объект очень подвижный.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Л. Я. Крауш. Фотографические материалы. М., «Искусство», 1971.
- [2] Е. А. Иофис, В. Г. Пельс. Справочник фотолюбителя. М., «Искусство», 1961.

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
1. Б. К. Вайштейн. Предисловие	3
2. В. М. Чайковский, И. Г. Чистяков. Рентгенографическое изучение воздействия магнитного поля на структуру некоторых жидких кристаллов	5
3. Б. И. Бельцов, В. М. Чайковский. Степень ориентации $-S$ и функции $D(\varphi)$ для МББА в зависимости от магнитного поля	25
4. А. Д. Иноземцев. Возможности оптического моделирования для изучения нарушений сеток	29
5. Е. А. Кирсанов. Электрогидродинамическая нестабильность в нематических жидких кристаллах. I часть. Сложные системы доменов	36
6. Е. А. Кирсанов. Электрогидродинамическая нестабильность в нематических жидких кристаллах. II часть. Изменение систем доменов при увеличении надрезания выше порогового. Особые виды доменов	44
7. Е. А. Кирсанов. Электрогидродинамическая нестабильность в нематических жидких кристаллах. III часть. Процессы возникновения и разрушения систем доменов в НЖК с отрицательной диэлектрической анизотропией	52
8. Е. А. Кирсанов. Электрогидродинамическая нестабильность в нематических жидких кристаллах. IV часть. Зависимость характера нестабильности от диэлектрической анизотропии	58
9. Т. А. Круглова, Е. А. Кирсанов. Влияние электрического поля различной частоты на ориентацию молекул МББА	65
10. В. И. Бобров. Установка для исследования температурной зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости жидких кристаллов	69
11. В. И. Бобров. Электропроводность холестерилиристага	75
12. В. И. Бобров. Эффект свечения в процессе кристаллизации холестерилкаприната на свободной поверхности	83
13. С. Н. Мочалин. Исследование зависимости плотности смесей р-азоксанизола и холестерилпропionato от температуры	86
14. И. И. Горина, И. Г. Чистяков. Текстурные превращения нестабилизированных и стабилизированных смесей холестерических жидких кристаллов в процессе старения	90
15. Г. Г. Майдаченко, Б. П. Смирнов. Производные п-амлоксикоричного альдегида с мезоморфными свойствами	106
16. Б. Н. Макаров, Г. Г. Майдаченко. Низкотемпературные жидкокристаллические азо-азокси-соединения	110
17. Л. С. Шабышев, Б. Н. Макаров, А. И. Александров. Установка для зонной очистки жидкокристаллических веществ	113
18. Л. И. Минеев, Р. И. Жаренов. Устройство для очистки жидкокристаллических веществ методом фракционной кристаллизации	117
19. Р. И. Жаренов. Герметизированные жидкокристаллические термондикаторные устройства	124
20. В. С. Щадров, С. Н. Хестанова, А. Г. Чесноков, Р. И. Жаренов. Промывание холестерических жидких кристаллов при изучении потенциальных течений на интеграторах ЭГДА	132
21. Р. И. Жаренов. Импульсный осветитель для поляризационного микроскопа	135



КЕ-01560. Подписано в печать 28/II-74 г. Формат издания 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
П. л. 9. Усл. п. л. 8,3. Зак. 1411. Тир. 600. Цена 1 руб. 30 коп.

Типография УУЗ Минэнерго СССР, г. Иваново, ул. Ермака, 41