

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ДОБАВОК НА ПАРАМЕТРЫ
ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА МББА

А. Ц. САРКИСЯН, А. Э. ДИНГЧЯН, С. С. АРАКЕЛЯН, Л. Л. ЗАРАЕЛЯН

Исследовано влияние свободных иминоксильных радикалов на ширину и время образования доменов в жидком кристалле МББА. Рассмотрено влияние этих радикалов на фокусное расстояние линз, образующихся в МББА при воздействии электрического поля с частотой 20 гц. Показано, что иминоксильные радикалы существенно меняют как вязкостные, так и электрические свойства жидкого кристалла.

Одним из основных проблем жидкокристаллического состояния является проблема взаимодействия мезофазы с внешними полями — электрическим, магнитным и т. д., что приводит к образованию доменов в жидких кристаллах и эффекту динамического рассеяния. Для возникновения доменов требуется приложить электрическое напряжение определенной величины V_c , так называемое пороговое напряжение. Это напряжение не зависит от толщины образца и слабо зависит от температуры. Когда $V > V_c$, устойчивая структура приходит в колебание и начинает разрушаться, наблюдается ячеистая доменная структура. Ячеистая структура сопровождается появлением гидродинамических течений. При дальнейшем увеличении напряжения достигается второе пороговое напряжение V_{n2} , при котором течение в жидкости становится турбулентным. Вещество становится оптически неоднородным и неупорядоченным и рассеивает свет во всех направлениях. Это сильное рассеяние называется эффектом динамического рассеяния. Все описанные явления могут наблюдаться как в переменном, так и в постоянном электрическом поле.

Наибольшее развитие в объяснении указанных выше явлений получила так называемая теория гидродинамической неустойчивости [1]. На основе этой теории образование доменной картины объясняется тем, что нематическая жидкость в электрическом поле теряет механическое равновесие (до включения поля предполагается монодоменная структура вещества с директором, параллельным оси x) и в ней возникает макроскопическое движение. При рассмотрении этого движения, имеющего периодический характер в плоскости ZX , необходимо учитывать объемные силы, которые действуют на жидкость, содержащую сторонние заряды, силы внутреннего трения, обусловленного вязкостью нематической жидкости, и жидкокристаллические упругие силы. Распределение директора в данном случае имеет периодический характер в плоскости ZX и дает наблюдаемую оптическую картину чередующихся темных и светлых полос вдоль оси y . Таким образом, домены представляют собой как бы вращающиеся шнуры жидкокристаллического вещества и ведут себя как цилиндрические линзы с фокальным расстоянием, зависящим от напряжения [2].

В электрических свойствах жидких кристаллов, как известно, особую роль играют различные примеси. Так, например, обнаружено, что степень уменьшения времени срабатывания бинарной смеси по сравнению с пленкой исходного жидкого кристалла сложным образом зависит от состава и концентрации введенной добавки [3].

В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния стабильных иминоксильных радикалов на гидродинамическую нестабильность МББА. Выбор иминоксильных радикалов в качестве добавок к нематической жидкости обусловлен тем, что они дают возможность получить ответ на ряд вопросов, как, например, а) идет ли радикальное разложение жидкого кристалла в сильных электрических полях, б) образуются ли ион-радикалы при этих условиях, а также, используя полупроводниковые свойства иминоксильных радикалов, выяснить влияние «побочных токов» на исследуемые эффекты и т. д.

Методика эксперимента

Измерения параметров доменной структуры—ширины доменов d и фокусного расстояния линз F —проводились при помощи поляризационного микроскопа МРІ-5 со специальной термокамерой для поддержания нужной температуры исследуемого объекта. Наблюдения велись в переменном поле с частотой 20 Гц. Жидкокристаллическая ячейка с толщиной слоя 20 мкм изготовлялась по стандартной методике, т. е. в отсутствие внешнего электрического поля был получен монодоменный (монокристаллический) слой жидкого кристалла с директором, направленным вдоль оси x ; вектор напряженности электрического поля был направлен вдоль оси Z .

Экспериментальные результаты и их обсуждение

1. Все измерения проводились для МББА без добавок или к ним добавлялись иминоксильные радикалы, химические формулы которых приведены на рис. 1. Микроскопические наблюдения привели к следующим качественным заключениям, общим для всех типов радикалов.

1. Наблюдается зависимость ширины доменов d от концентрации радикалов. При некоторых концентрациях она имеет максимальные и минимальные значения (см. рис. 2). Такая зависимость наблюдается и в электрических измерениях для тока, протекающего через исследуемую ячейку, при данном пороговом напряжении.

2. Обычно огранки доменов бывают непрямолинейными (см. рис. 1 в [11]). Добавление радикалов выпрямляет эти огранки, придав доменам более линейную форму, причем чем больше концентрация радикалов, тем более линейны домены.

3. Чем больше ток, протекающий через ячейку, тем более стабильна доменная структура. Под стабильностью здесь понимается следующее. В обычных условиях при электрическом пороговом поле оптическая неоднородная картина (что и понимается как доменная структура жидкого кристалла) меняет свое расположение в поле зрения микроскопа. При прочих

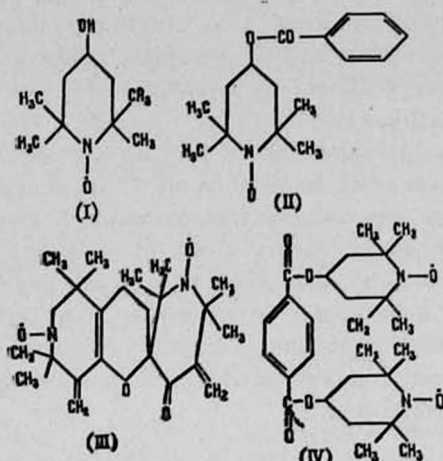
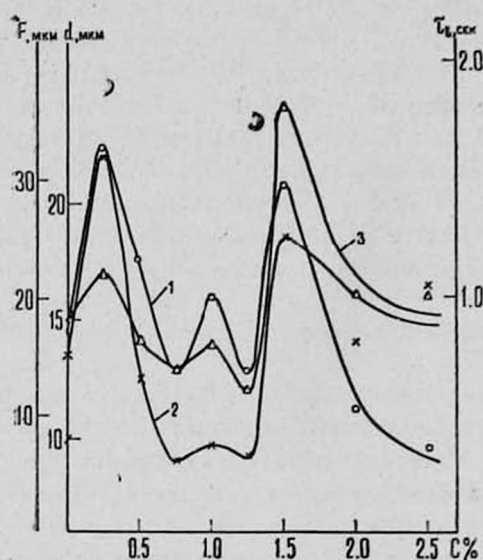


Рис. 1. Иминоксильные свободные радикалы.

Рис. 2. Зависимость параметров доменов в МББА от концентрации свободных радикалов (толщина ячейки—20 мкм, напряжение на ячейке— $U=7,5$ в, $T=22^\circ\text{C}$): 1—ширина доменов, 2—фокусное расстояние, 3—время образования доменов.

одинаковых условиях с добавлением радикалов эта подвижность снижается, т. е. доменная структура становится более устойчивой.

Зависимости d , F и τ_b — времени образования доменов — от концентрации радикала I приведены на рис. 2. Аналогичные кривые получаются и при добавлении к МББА радикалов II—IV. Приведенные кривые на этом рисунке показывают, что вышеуказанные характеристики доменной структуры весьма сложным образом зависят от концентрации свободных радикалов. Наличие нескольких экстремальных точек и точек перегиба на

этих кривых говорит о ряде механизмов взаимодействия между молекулами жидкого кристалла и свободного радикала. Возможность протекания химической реакции между этими веществами, по-видимому, исключается, поскольку, как известно [4], в смесях ЖК+радикал спектр ЭПР совпадает со спектром чистого радикала в бензольном растворе. Кроме того, число введенных радикалов со временем тоже не меняется.

Следовательно, остается предположить, что взаимодействие между молекулами жидкого кристалла и свободного радикала либо приводит к определенной закономерности распределения директора в объеме исследуемой смеси, что соответственно меняет упругие свойства жидкого кристалла, либо добавки влияют на коэффициенты вязкости, которые определяют b и τ_b .

В качестве другой возможной причины, обуславливающей сложность характера вышеприведенных зависимостей, можно предложить влияние свободных радикалов на электрические характеристики жидкокристаллической среды, как, например, изменение плотности объемного заряда в жидком кристалле или изменение его диэлектрических свойств в зависимости от концентрации радикалов и т. д.

Наконец, не исключается и возможность одновременного влияния всех перечисленных предполагаемых механизмов взаимодействия.

Ниже мы попытаемся проанализировать возможные влияния изменений различных характеристик жидкого кристалла при добавлении к нему свободных радикалов различной концентрации. Для такого анализа воспользуемся общепринятой гидродинамической теорией неустойчивости жидких кристаллов в переменном электрическом поле в случае проводящего режима [1, 5—7].

На основании этой теории можно составить систему простых алгебраических уравнений между интересующими нас параметрами жидкого кристалла:

$$d = 2l \sqrt{\frac{g}{2}}, \quad g = \frac{1}{3} \left(1 - \frac{\alpha_2}{\beta_2} + \frac{K_{33}}{K_{11}} + \frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}} \right), \quad (1)$$

$$V_n = 2\pi g \sqrt{\frac{3\pi K_{11}\beta_2\sigma_{\perp}}{\gamma_1(\varepsilon_{\perp}\sigma_{\parallel} - \varepsilon_{\parallel}\sigma_{\perp})}}, \quad (2)$$

$$\tau_{\text{гн}} = \frac{\eta l^2}{\pi^2 K_{33}}, \quad (3)$$

$$F = [(n_{\parallel} - n_{\perp}) \theta_0^2 q^2 l]^{-1}, \quad (4)$$

$$\theta_0^2 = \frac{\alpha_3}{\alpha_2}, \quad \gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2, \quad (5)$$

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\alpha_2} + \frac{2}{\beta_2}, \quad (6)$$

$$\tau_b = \frac{4\pi\gamma_1 l^2}{\varepsilon_{\perp}/\varepsilon_{\parallel} \Delta\varepsilon U^2 - 4\pi^3 K_{11}}. \quad (7)$$

В приведенных выражениях α_2 , α_3 , β_2 , γ_1 и η — коэффициенты Лесли [8], K_{11} , K_{33} — коэффициенты упругости Франка [9], d , V_n , F и τ_b — со-

ответственно ширина, порог образования, фокусное расстояние и время образования доменов Виллямса, $\varepsilon_{\parallel}$, $\sigma_{\parallel}$, $n_{\parallel}$ и $\varepsilon_{\perp}$, $\sigma_{\perp}$, $n_{\perp}$ — соответственно диэлектрическая проницаемость, электропроводность, коэффициент преломления света вдоль длинной оси молекул жидкого кристалла и перпендикулярно к ней, q — волновое число отклонения директора, $\tau_{\text{сп}}$ — время спада динамического рассеяния света, l — толщина слоя жидкого кристалла.

К написанным уравнениям можно добавить еще одно, используя тот факт, что время нарастания динамического рассеяния существенно не меняется при варьировании концентрацией свободных радикалов [4],

$$\frac{\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}}{4\pi} \frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}} \left(\frac{\pi^2 K_{33}}{l^3} \right)^{-1} = C, \quad (8)$$

где C — постоянная, величину которой можно определить, подставляя в (8) соответствующие значения ε , K_{33} и l для чистого МББА.

Чтобы получить концентрационные зависимости коэффициентов упругости, вязкости и других параметров жидкого кристалла при добавлении к нему свободного радикала воспользуемся экспериментальными данными, приведенными на рис. 2, и аналогичными данными для $\tau_{\text{сп}}$, которые в этой работе не приведены.

После несложных преобразований систему уравнений (1) — (8) можно легко решить, если предположить, что K_{33}/K_{11} , $\varepsilon_{\perp}/\varepsilon_{\parallel}$, $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ и α_2/α_1 не зависят от концентрации свободных радикалов, и ввести среднюю электропроводность $\sigma = (\sigma_{\parallel} + \sigma_{\perp})/2$. Решение этой системы приводит к следующим результатам:

$$\beta_2 = -\frac{\alpha_2}{c_1}, \quad c_1 = \frac{3d^2}{2l^2} - P - 2,5, \quad (9)$$

где

$$P = \frac{K_{33}}{K_{11}}, \quad \alpha_2 = \frac{\tau_b (PU^2 c_2 - l^2) \pi^2 K_{11}}{(\theta_0^2 - 1) l^4}, \quad c_2 = -\frac{\Delta\varepsilon}{4\pi} 1,15 \frac{l^2}{\pi^2 K_{33}};$$

$$K_{11} = \frac{\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}}{D}, \quad (10)$$

где

$$D = -\frac{4\pi^3 c_2 P}{1,15 l^2}.$$

Как видно из (1), зависимость d от концентрации радикалов определяется аналогичной зависимостью коэффициентов вязкости α_2 и β_2 . Уравнение (9) показывает, что эти коэффициенты выражаются через $\tau_{\text{сп}}$, τ_b и d . Зависимость β_2 от концентрации приведена на рис. 3 (кривая 1). Сопоставление кривых 1 на рис. 2 и 3 показывает, что число экстремальных точек в интервале концентраций радикалов $0 < C < 1,25\%$ на этих кривых одинаково, с той разницей, что максимумам рис. 2 соответствуют минимумы на рис. 3.

Это говорит в пользу того, что, действительно, отношения K_{22}/K_{11} и $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ существенно не меняются при изменении концентрации радикалов, т. е. изменение ширины доменов обусловлено только изменением вязкости жидкого кристалла, если к нему добавляется радикал.

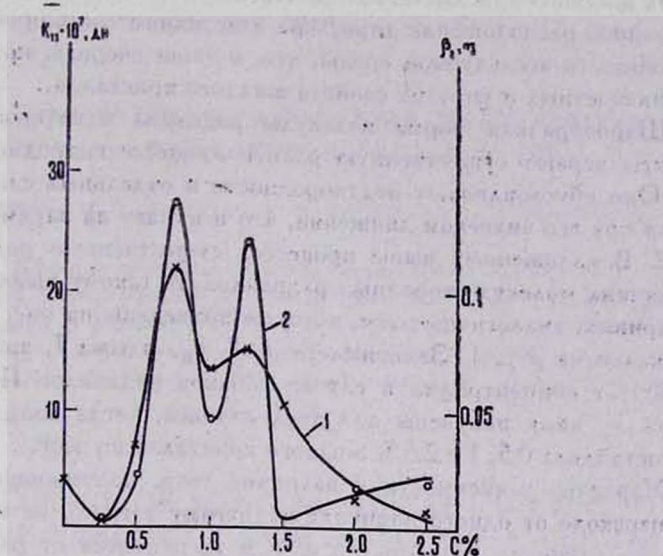


Рис. 3. Зависимость коэффициентов вязкости и упругости от концентрации свободных радикалов: 1—коэффициент вязкости β_2 . 2—коэффициент упругости K_{11} .

При концентрациях радикалов выше 1,25%, по-видимому, сказывается образование дополнительных объемных зарядов из-за полупроводниковых свойств радикалов и из-за анизотропии проводимости жидкого кристалла.

Более трудным является вопрос зависимости фокусного расстояния линз и времени образования доменов от концентрации радикалов. Эти величины, согласно (4) и (7), являются функциями не только вязкости, но зависят и от диэлектрической постоянной и от коэффициентов упругости.

Зависимость K_{11} от концентрации, определяемая уравнением (10), приведена на рис. 3 (кривая 2). На этой кривой наблюдается столько экстремальных точек, сколько их имеется на кривых 2 и 3 рис. 2.

Из всего сказанного следует, что присутствие свободного радикала I меняет как механические, так и электрические характеристики жидкого кристалла, причем при низких концентрациях ($C < 1\%$) больше сказываются изменения механических свойств, а при высоких концентрациях — изменения электрических свойств жидкокристаллической среды.

Это явление, на наш взгляд, можно объяснить тем, что молекулы радикала I с молекулами жидкого кристалла создают аддукты, что очень свойственно этому радикалу [10]. Процесс образования аддуктов и их разрушение носит равновесный характер с определенной константой равновесия. По-видимому, это является следствием того, что с дальнейшим увеличением числа радикалов в жидком кристалле (концентрация радикала

больше 1,25%) число парных молекул, образующих аддукт, не увеличивает. Поэтому механические свойства жидкого кристалла особенно сильно не изменяются, хотя такое изменение можно ожидать еще из-за того, что молекула радикала по своей геометрической форме близка к шару, и в тех местах жидкого кристалла, где располагается эта молекула, нарушается гомеотропное расположение директора в исходном состоянии, и это нарушает однородность исследуемой среды, что, в свою очередь, приводит к изменению вязкостных и упругих свойств жидкого кристалла.

Шарообразная форма молекулы радикала и ее свойство образовывать аддукты играют существенную роль в процессе гидродинамического течения. Они обуславливают неоднородность в отдельных слоях жидкого кристалла при его вихревом движении, что и влияет на параметры доменов.

2. В изложенных выше процессах существенную роль играют форма и величина молекул свободных радикалов. К такому выводу приводит анализ кривых, аналогичных тем, которые приведены на рис. 2, для остальных радикалов на рис. 1. Зависимости d , F , τ_b и тока I , протекающего через ячейку, от концентрации в случае добавок радикалов II—IV к жидкому кристаллу нами получены для трех случаев, когда концентрация радикалов составляла 0,5, 1 и 2,5% жидкого кристалла по весу.

Характер зависимости и величина тока, протекающего через ячейку, при переходе от одного радикала к другому заметно не меняются. Однако концентрационная зависимость d , F и τ_b меняется от радикала к радикалу, причем эти зависимости качественно совпадают отдельно для радикалов I и III и отдельно для радикалов II и IV, т. е. соответствующие кривые для этих радикалов попарно симметричны.

Таким образом, мы приходим к следующим выводам.

1. Иминоксильные радикалы меняют коэффициенты вязкости и упругости и электрические характеристики жидкого кристалла.

2. При концентрациях радикалов меньше 1% в процессе образования доменной структуры важную роль играют изменения механических параметров жидкого кристалла, а при концентрациях свыше 1% существенными становятся изменения электрических характеристик.

3. Количество радикалов до 3% по весу не лишает систему ее жидкокристаллических свойств.

Авторы благодарят В. А. Родионова за предоставление свободных радикалов.

Горисские научно-технические
лаборатории ВЦ АН АрмССР

Поступила 10.IX.1975

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Helfrich. J. Chem. Phys., 51, 4091 (1969).
2. И. Г. Чистяков, А. К. Вистинь. Кристаллография, 19, 195 (1974).
3. Е. Н. Макеева, А. Б. Беклемишев. Тезисы докладов III Всесоюзной научной конференции по жидким кристаллам, Иваново, 1974, стр. 105.
4. А. Ц. Саркисян и др. Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по жидким кристаллам, Иваново, 1974, стр. 97.

5. А. М. Блинов. УФН, 114, 67 (1974).
6. С. А. Пикин. ЖЭТФ, 60, 1185 (1971).
7. E. Dubois-Violette, P. G. de Gennes, O. Parodi. J. de Physique, 32, 305 (1971).
8. F. M. Leslie. Quart. J. Mech. Appl. Math., 19, 357 (1966).
9. F. C. Frank. Disc. Farad. Soc., 25, 19 (1958).
10. Э. Г. Розанцев. Свободные иминоксильные радикалы, Изд. Химия, М., 1970.
11. P. A. Penz. Phys. Rev. Lett., 24, 1405 (1970).

**ՄԻ ՔԱՆԻ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԲԲԱ ՀԵՂՈՒԿ ԲՅՈՒՐԵՂԻ
ԴՈՄԵՆԱՅԻՆ ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԻ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԻ ՎՐԱ**

Ա. Յ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ա. Է. ԴԻՆԳՉՅԱՆ, Ս. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Լ. Լ. ՋԱՐԱՅԵԼՅԱՆ

Հետազոտված է իմինօքսիլ ազատ ռադիկալների ազդեցությունը ՄԲԲԱ հեղուկ բյուրեղում դոմենների լայնության և կազմավորման ժամանակի վրա: Քննարկված է այդ ռադիկալների ազդեցությունը սպինյակների ֆոկոսային հեռավորության վրա, որոնք առաջանում են ՄԲԲԱ-ում 20 հց հաճախության էլեկտրական դաշտի ազդեցությամբ: Ցույց է տրված, որ իմինօքսիլ ռադիկալները էապես փոխում են հեղուկ բյուրեղի ինչպես մածուցիկ, այնպես էլ էլեկտրական հատկությունները:

**THE INFLUENCE OF SOME ADDITIONS ON DOMAIN
STRUCTURE PARAMETERS OF LIQUID MBBA CRYSTAL**

A. T. SARKISYAN, A. E. DINGCHYAN,
S. S. ARAKELYAN, L. L. ZARAEKYAN

The influence of free iminoxyl radicals on the wideness and the formation time of domains in liquid MBBA crystal is studied. The influence of these radicals on the focal length of lenses formed in MBBA under the action of 20 *Hz* electric field is considered. It is shown that the iminoxyl radicals essentially change the viscosity as well as the electric properties of the liquid crystal.