

03; 12

© 1992

## НОВЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГОЛУБЫХ ФАЗ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

О.Г. В л о х, Ю.А. Н а с т и ш и н,  
Т.М. С о с н о в с к и й

Известно, что наличие трехмерной трансляционной упорядоченности в голубых фазах (ВР) жидких кристаллов (ЖК) проявляется в значительном увеличении вязкости вещества в этих фазах [1]. На рис. 1, а приведена температурная зависимость динамической вязкости  $\eta$  холестерилпеларгоната (ХП). Величина вязкости ЖК однозначно связана со значением электропроводности  $\sigma$ : увеличение вязкости должно приводить к повышению порога возникновения электрогидродинамической неустойчивости и уменьшению величины  $\sigma$ . Таким образом, можно ожидать, что переход в ВР будет сопровождаться минимумом на зависимости  $\sigma(T)$ . На рис. 1, б представлены температурные зависимости  $\sigma(T)$  смеси ХП+НОБК (нониоксibenзойная кислота) в пропорции 7:3 по весу для различных прикладываемых напряжений. Эксперимент показал, что аномалии  $\sigma(T)$  в области голубых фаз отсутствуют, если прикладываемое напряжение  $U$  меньше критического напряжения  $U_{кр}^{ch}$  возникновения электрогидродинамической (ЭГД) неустойчивости в холестерической фазе ( $ch$ ) и проявляются в форме неглубоких минимумов, если  $U > U_{кр}^{ch}$ . Даже при условии  $U \gg U_{кр}^{ch}$  при наблюдении в поляризационный микроскоп в ВР фазах ЭГД потоки не наблюдаются, в отличие от  $ch$  и изотропножидкой (ИЖ) фаз. Величина  $\sigma$  в ВР фазах при этом лишь незначительно меньше (если  $U > U_{кр}^{ch}$ ) или даже больше (если  $U < U_{кр}^{ch}$ ) соответствующих величин в  $ch$  фазе (рис. 1, б).

Как показывает эксперимент, возникновение ЭГД потоков в  $ch$  и ИЖ фазах приводит к резкому увеличению проводимости в десятки раз. Исчезновение ЭГД потоков при температурных переходах из ИЖ в ВР фазу не приводит к заметному уменьшению проводимости, что свидетельствует о более сложном механизме проводимости вещества в ВР фазах по сравнению с  $ch$  фазой. Объяснение поведения  $\sigma(T)$  в ВР можно получить, пользуясь одной из предложенных в литературе моделей голубой фазы. Согласно [1], ВР построена из цилиндров с двойной закруткой директора. Промежутки между ними заполнены изотропной жидкостью. Соотношения между объемами, занятыми двойной закруткой и, ИЖ зависит от способа упаковки цилиндров в кристаллическую структуру. ВР, по сути, являет собой гетерофазную среду, состоящую из облас-

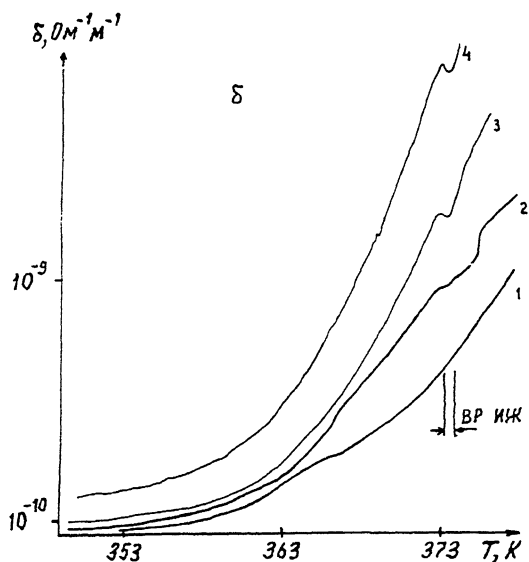
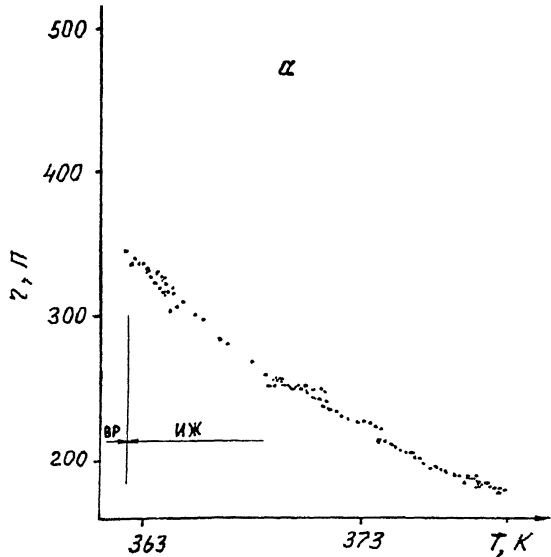


Рис. 1а - температурная зависимость динамической вязкости ХП, б - температурная зависимость электропроводности смеси ХП + +НОВК (7:3 по весу) для различных прикладываемых напряжений, в - температурный гистерезис электропроводности смеси ХП + + НОВК.

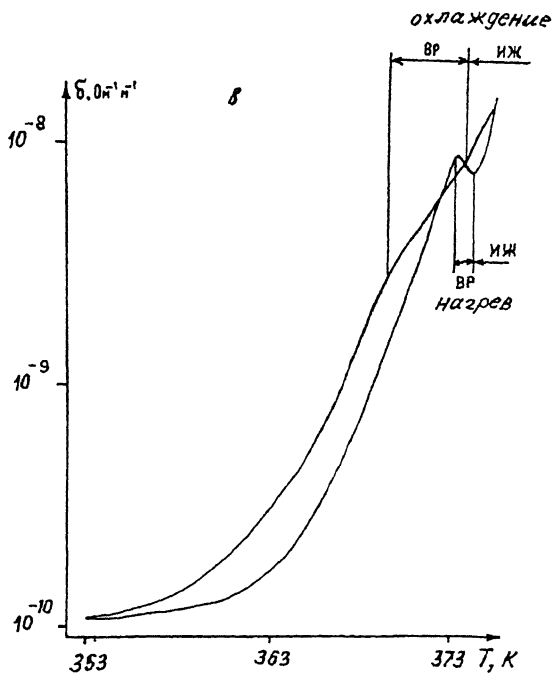


Рис. 1 (продолжение).

тей с разной электропроводимостью. ИЖ промежутки между цилиндрами с двойной закруткой или дисклинации в других моделях [1] могут быть своеобразными каналами, по которым осуществляется перенос основного количества заряда, что и приводит к большим значениям  $\sigma$  даже без возникновения ЭГД потоков. Приняв, что ВР представляет собой гетерофазную среду в виде кристаллического тела с двойной закруткой директора и включающей в себя изотропножидкие каналы, по результатам эксперимента и включающей в себя изотропножидкие каналы по результатам эксперимента можно оценить удельную проводимость среды с двойной закруткой директора. Общую проводимость образца голубой фазы площадью  $S$  и толщиной  $l$  можно записать так:

$$\sigma \frac{S}{l} = \sigma_1 \frac{S'}{l'} + \sigma_2 \frac{S-S'}{l}, \quad (1)$$

где  $S'$  — суммарная площадь поперечного сечения цилиндров с двойной закруткой,  $l'$  — длина одного канала,  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — удельная проводимость цилиндра с двойной закруткой и ИЖ соответственно. Из (1) имеем:

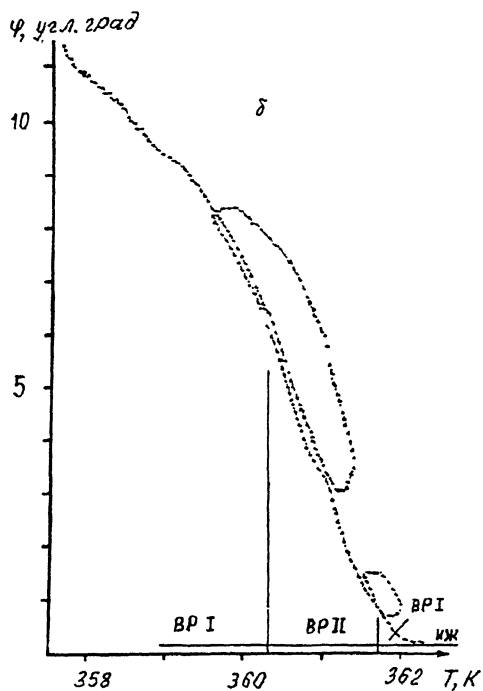
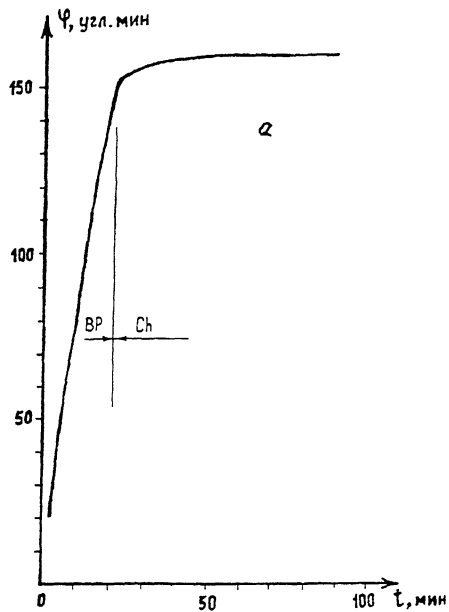


Рис. 2 а - временное изменение оптической активности в ВР, б - петли температурного гистерезиса оптической активности в ВР для ХП.

$$\sigma_1 = \sigma_2 - \frac{1}{S_1} (\sigma_2 - \sigma).$$

Из эксперимента  $\sigma_1 = 1.20 \cdot 10^{-8} \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ,  $\sigma = 0.98 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ .

Используя данные [1, 2], имеем  $\frac{S}{S_1} = 1.67$ . Таким образом, удельная проводимость цилиндра с двойной закруткой  $\sigma_2 = 0.68 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ . Это значение мало отличается от значения проводимости холестерика. Действительно, сопротивление движению ионов перпендикулярно осям закрутки для этих двух способов ЖК упорядочения должны мало отличаться между собой, так как в обоих случаях имеется возможность движения ионов перпендикулярно осям закруток.

Еще одна особенность – температурный гистерезис голубых фаз. На рис. 1, б видно, что в режиме охлаждения голубая фаза претерпевает сильное переохлаждение и интервал ее существования может увеличиваться до  $10^\circ\text{C}$ , причем переохлажденное состояние является поразительно устойчивым ко внешним возмущениям. Даже прикладыванием электрического поля напряженностью  $E = 50\,000 \text{ В/см}$ , приводящего к частичной раскрутке спирали директора, не удается вывести вещество из метастабильного состояния. Однако перемешиванием образца при температуре меньшей температуры перехода из *Ch* в *BP* можно перевести вещество из *BP* в холестерическую фазу.

Возможны, по крайней мере, два механизма температурного гистерезиса при фазовых переходах. Первый из них уже можно назвать классическим. Он заключается в понижении температуры перехода 1 рода при охлаждении по сравнению с температурой  $T_{Ch-BP}$  перехода в режиме нагревания. Затягивание перехода обусловлено необходимостью образования поверхности раздела зародыш–исходная фаза. Чем больше примесей и дефектов содержит исходная фаза, тем меньше величина температурного гистерезиса [3]. Эксперимент показал, что полировка подкладок для планарной ориентации молекул ЖК приводит к исчезновению гистерезиса. К такому же эффекту приводит уменьшение толщины образца до значений  $d \leq 20 \text{ мкм}$ . В больших объемах гистерезис достигает  $10^\circ\text{C}$ . Это обстоятельство необходимо учитывать при измерениях температурных зависимостей в больших объемах вещества ( $d > 100 \text{ мкм}$ ). Факты свидетельствуют о том, что с уменьшением количества дефектов в образце величина гистерезиса уменьшается. Это противоречит природе классического гистерезиса при фазовом переходе 1 рода.

Такое поведение может быть объяснено в рамках так называемого глобального гистерезиса [4]. Он наблюдается в кристаллах с несоразмерной структурой. В отличие от классического, увеличение количества дефектов в этом случае приводит к расширению гистерезиса. Происходит так называемый пинг сверхструктуры на

дефектах. Петля температурного гистерезиса при этом наблюдается не только в окрестности фазового перехода 1 рода, а простирается через всю несоразмерную фазу, захватывая температурные области непосредственно окружающих фаз. Именно такое поведение температурной зависимости электропроводности  $\sigma(T)$  и представлено на рис. 1, в.

С метастабильности голубой фазы при температурах, меньших температуры перехода  $T_{Ch-VP}$  свидетельствует временное изменение оптической активности (рис. 2, а), при постоянной температуре  $T < T_{Ch-VP}$ . Аномальная устойчивость метастабильного состояния по отношению ко внешним воздействиям может быть также объяснена в рамках глобального гистерезиса вязким трением сверхструктуры, локальной структуры и примесных дефектов голубой фазы. Внутренние циклы температурного гистерезиса в VP имеют вид параллелограммов (рис. 2, б). При медленном изменении температуры ( $V = 0.25$  град/мин) форма их может искажаться за счет кинетических явлений. Отметим, что кинетические явления при постоянной температуре являются одним из характерных свойств несоразмерных фаз [5].

Расширение температурного гистерезиса с увеличением количества примесных дефектов, аномальная устойчивость переохлажденного состояния ко внешним воздействиям, форма петли температурного гистерезиса и его внутренних циклов, кинетические явления свидетельствуют о глобальном характере температурного гистерезиса. Более того, такие особенности физических свойств могут быть дополнительными косвенными доказательствами существования сверхструктуры в строении голубой фазы.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] W r i g h t D.C., M e r m i n N.D. // Rev. of Modern Phys. 1989. V. 61. N 2. P. 385-432.
- [2] M e i b o m S., S a m m o n M., B r i n k - m a n W.F. // Phys. Rev. A. 1983. T. 27. N 1. P. 438-454.
- [3] Л а н д а у Л.Д., Л и ф ш и ц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 583 с.
- [4] В л о х О.Г., П о л о в и н к о И.И., Н а с т и ш и н С.А., С в е л е б а С.А. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 7. С. 29-33.
- [5] В л о х О.Г., К а м и н с к и й Б.В., К и т ы к А.В., П о л о в и н к о И.И., С в е л е б а С.А. // ФТТ. 1987. Т. 29. В. 7. С. 2215-2217.

Львовский государственный  
университет им. И. Франко

Поступило в Редакцию  
12 марта 1992 г.