

## АНОМАЛЬНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ЖИДКОМ КРИСТАЛЛЕ

Е. Г. Аксельрод, В. А. Добрин, В. В. Дорохова,  
И. О. Заплатина, В. И. Крюк, Г. В. Ратовский

1. В настоящей работе впервые систематически исследовано влияние  $\gamma$ -излучения на морфологические, кинетические и термодинамические характеристики фазового перехода (ФП) жидкий кристалл—твердый кристалл (ЖК—ТК). Объект изучения — холестерил пеларгонат (ХП) подвергался  $\gamma$ -облучению микротрона МТ-20 (энергия  $\gamma$ -квантов до 16 МэВ, ток пучка 7 мкА) при комнатной температуре в ТК состоянии. Температуры и теплоты ФП измерялись методом дифференциальной сканирующей калориметрии на термоанализаторе «Дюпон». Спектры УФ поглощения раствора ХП в гептane (концентрация  $4.4 \cdot 10^{-2}$  моль/л)

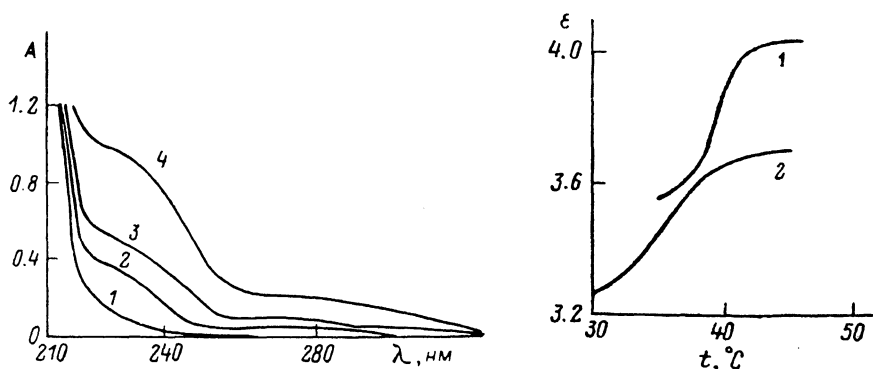


Рис. 1. Спектры УФ поглощения ХП.

Поглощенная доза  $D$ , Мрад: 1 — 0, 2 — 40, 3 — 150, 4 — 340. Толщина кювет 0.52 мм.

Рис. 2. Кинетика изменения диэлектрической проницаемости в области ФП.

$D$ , Мрад: 1 — 0, 2 — 245.

получены на приборе «Спекорд». В спектре исходного ХП имеется только длинноволновое крыло полосы, соответствующей  $\pi$ — $\pi^*$ -переходу двойной связи стероидного ядра молекулы ХП и  $n$ — $\pi^*$ -переходу карбоксильной группы. В спектрах облученного ХП появляются новые полосы с максимумами  $\lambda_1=227$  нм и  $\lambda_2=270$  нм, положение которых отвечает электронным переходам в циклических сопряженных диенах [1] и указывает на изменение структуры и поляризуемости  $\alpha$ -молекул ХП (рис. 1). Существенно, что оптическая плотность  $A$ -полос  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  растет пропорционально поглощенной дозе  $D$  (рис. 1). Поэтому в качестве макроскопического параметра, отслеживающего кинетику накопления радиационных изменений в ХП, использована величина диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , определяемая значением  $\alpha$ . Температурная зависимость  $\epsilon$  ХП в области ФП регистрировалась мостом «Тесла» ВМ-484 ( $f=1592$  Гц) при скоростях нагрева и охлаждения 0.015 К/с. Измерительная сэндвич-ячейка толщиной  $d=50$  мк из кварцевых стекол с полупрозрачными  $\text{SnO}_2$  электродами помещалась на нагревательный столик микроскопа МУФ-6, снабженного телекамерой и видеоконтрольным устройством. Линейная скорость движения  $G$  границы раздела фаз (ГРФ) определялась по экрану монитора. Исходная проводимость ХП после двойной перекристаллизации не превышала  $4 \cdot 10^{-11}$  См/м.

2. Кинетика ФП мезофазы в ТК состоянии в квазизотермических условиях описывается уравнением [2]  $g_{lc} = \exp(-k_A t^{n_A})$ , где  $g_{lc}$  — объемная доля ЖК;  $k_A$  — константа скорости ФП;  $n_A$  — постоянная Авраами, определяющая форму зародышей и морфологию роста ТК. Величина  $g_{lc}$  рассчитывалась из температурной зависимости  $\epsilon$  (рис. 2)  $g_{lc} = (\epsilon - \epsilon_c) / (\epsilon_{lc} - \epsilon_c)$ , где  $\epsilon$  — измеряемое значение проницаемости;  $\epsilon_{lc}$  — проницаемость ЖК, экстраполированная в область ФП;  $\epsilon_c$  относится к ТК фазе и слабо зависит от температуры. Путем двойного логарифмирования экспериментальной кривой  $g_{lc}(T)$  найдены значения постоянной Авраами и температурная зависимость  $k_A$ . Массовая скорость кристаллизации  $\dot{m}/\rho V_0$  ( $V_0$  — объем

ячейки) определялась графическим дифференцированием функции  $g_{1c}(t)$ , дозовые зависимости постоянной  $n_A$  и максимальной скорости ФП  $\dot{m}$  представлены на рис. 3.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что под влиянием  $\gamma$ -облучения морфологические и кинетические параметры ФП претерпевают аномальные изменения. Морфологический критерий перехода — постоянная  $n_A$  от значения 4 в необлученном ХП, типичного для ФП I-го рода из мезофазы в ТК и отвечающего сферическим ТК зародышам с последующим трехмерным ростом [2], уменьшается до значений  $n_A=3$  при  $D=140$  Мрад (дискообразные зародыши, двумерный рост) и  $n_A=2$  при  $D=245$  Мрад (дискообразные зародыши, одномерный рост), характерных для слабых ФП I-го рода, близких ко II-му [3] (рис. 3). Скорости движения ГРФ  $G$  и кристаллизации  $\dot{m}$  также существенно меняются с дозой. В частности, при  $D=315$  Мрад скорость перехода уменьшается более чем на порядок по сравнению с необлученным ХП (рис. 3). Аналогичным образом при сопоставимых температурах уменьшается с ростом дозы и константа скорости  $k_A$ . Теплота превращения при этом меняется слабо и сохраняет обычное для ФП I-го рода значение [2].

3. Приведенные морфокинетические характеристики ФП являются структурно-

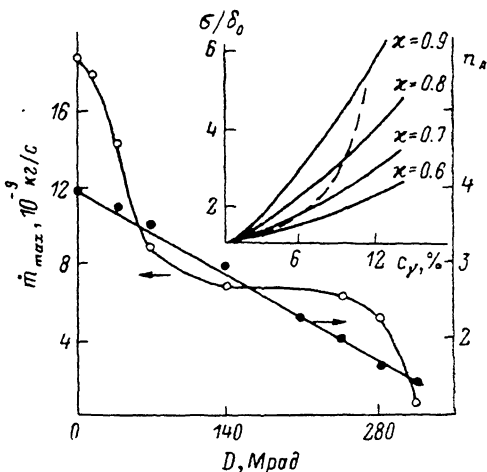


Рис. 3. Дозовые зависимости постоянной Аврама  $n_A$  и скорости перехода  $\dot{m}$ .

На вставке зависимость поверхностной энергии ГРФ  $\sigma$  от содержания примеси  $c$  (сплошная линия — расчет, штриховая — эксперимент).

чувствительными и связаны с термодинамическими параметрами перехода. Согласно [2],  $k_A = AGn_A^{-1} \dot{N}$ , где  $A$  — геометрический фактор,  $A = \pi/3$ ,  $d$  и  $d^2$  для  $n_A=4.3$  и  $2$  соответственно,  $\dot{N}$  — объемная скорость ТК зарождения. Температурная зависимость  $\dot{N}$  определяется [3]  $\dot{N} = N_0 \exp(-E_d/kT) \cdot \exp(-\Delta F^*/kT)$ . Здесь  $\Delta F^*$  и  $E_d$  — энергия активации образования и роста зародыша ТК фазы, причем  $E_d$  не зависит от температуры, а  $\Delta F^* = P \cdot T_m^{n_A-2} / T \times \times (\Delta T)^{n_A-2}$ , где  $P = 8\pi\sigma^3/\rho k\Delta H$  в случае  $n_A=4$  и  $P = 4b_0\sigma^2/\rho^2 k\Delta H$  для  $n_A=3$ ,  $2$  ( $\sigma$  — средняя поверхностная энергия на ГРФ,  $\rho=1$  г/см<sup>3</sup> — плотность ХП,  $b_0=31.8$  Å — молекулярная длина [2],  $\Delta H$  — теплота ФП,  $T_m$  — температура плавления в ЖК,  $\Delta T = T_m - T$  — степень переохлаждения). В начале превращения  $\ln k_A = \text{const} - \Delta F^*/kT - (n_A-1) E_d/kT$ , откуда при условии  $(n_A-1) E_d > \Delta F^*$  (см. ниже) по наклону прямолинейного участка кривой  $\ln k_A (T^{-1})$  рассчитана энергия активации  $E_d$ . По температурному изменению константы скорости  $k_A$  построена зависимость  $\ln(\dot{N}/T) = f(T^{-1})$ , угловой коэффициент которой определяет значение энергии активации  $\Delta F^*$ . Последнее использовано для вычисления поверхностной энергии  $\sigma$  и критического размера зародыша  $r_c$  при температуре начала кристаллизации  $T = T_c$ :  $r_c = q \cdot \sigma \cdot T_m / \rho \Delta H \Delta T$  ( $q=4$  при  $n_A=4$  и  $q=2$  для  $n_A=3, 2$ ). Результаты приведены в таблице.

$D$ , Мрад	$n_A$	$T_c$ , К	$T_m$ , К	$\frac{\Delta H}{D}$ , Дж/г	$\Delta F^*$ , эВ	$E_d$ , эВ	$r_c$ , Å	$\sigma$ , эрг/см <sup>2</sup>	$c$ , %
0	4	321.0	358.9	34.7	0.10	0.32/0.36	25.8	1.96	0
140	3	318.0	355.0	31.0	0.35	0.51/0.56	27.3	3.73	6.7
245	2	319.9	353.0	29.8	0.54	0.69/0.69	54.7	7.28	10.1

Примечание. В знаменателе указаны значения  $E_d$ , полученные независимо из измерений линейной скорости роста  $G = G_0 \exp(-E_d/kT)$ .

4. Анализ табличных данных позволяет заключить, что аномальное изменение морфологических и кинетических параметров ФП связано с существенным возрастанием величины

поверхностной энергии на ГРФ и соответствующими изменениями температуры, теплот и энергии активации перехода. Есть основание полагать, что это обусловлено влиянием немезогенных примесей, возникающих в ХП при облучении [4]. Мольная доля  $c$  радиационно-индуцированных примесей (РИП), рассчитанная по сдвигу температуры ФП  $T_m - T_{m0} = RT_{m0}^2 c / \Delta H$  (нуль относится к необлученному ХП), заметно повышается с ростом дозы. В результате превращения, морфологически и кинетически проявляющее себя как ФП II-го рода, сохраняет термодинамику перехода первого рода.

Ниже кратко описана модель, связывающая изменение  $\bar{\sigma}$  с модификацией модуля сжатия  $B$  смектической (материнской) фазы, индуцированной сегрегацией РИП на дислокационных стоках в ГРФ. В длинноволновом приближении [5] энергия ГРФ  $\bar{\sigma}_d = [11.2 \cdot \lambda \cdot B \delta / l + 1.6 (\lambda^2 B / l) \ln (\delta / 2b_0)]$ , где  $\lambda \approx b_0$  — приведенная длина,  $\delta$  — вектор Бюргерса «зернограничной» дислокации,  $l$  — расстояние между дислокациями на ГРФ. Подстановка экспериментальных значений  $l = 3$  мк,  $\delta = 150b_0$ ,  $B = 1.2 \cdot 10^7$  эрг/см<sup>3</sup> дает величину поверхностной энергии  $\bar{\sigma}_d \approx 3$  эрг/см<sup>2</sup>, согласующуюся с табличной.

Дислокации в структуре ГРФ являются эффективными стоками для молекул РИП. Концентрация РИП на ГРФ — дислокациях определяется выражением  $c_d = c \exp (u_c \Omega B \nabla_x u / kT) (1 + 2c_d / R u_c B)$ . Здесь  $c$  — содержание РИП в объеме ХП,  $u_c$  — концентрационное сжатие,  $R$  — радиус кривизны ГРФ,  $\Omega = 1/9 \pi \lambda b_0^3$  — молекулярный объем РИП ( $\lambda = b/b_0$ ,  $b$  — длина молекулы РИП),  $\nabla_x u$  — дислокационное сжатие,  $\nabla_x u = (\delta / 8 \sqrt{\pi \lambda}) [x \exp (-x^2 / 4\lambda |z|) / |z|^{3/2}]$ , первый множитель описывает упругое взаимодействие РИП с полем деформаций дислокации, второй учитывает эффект Гиббса—Томпсона [6]. РИП при сегрегации на дислокациях изменяют эффективный модуль Франка. Модифицированное значение  $B$  на границе  $B = B_0 [1 + 1/4 \pi \lambda^2 b_0^3 c_d (\nabla_x u)^{-1}]$ . Результаты численного расчета при  $T = T_c$ ,  $|z| = X = 8\lambda$ ,  $u_c = 0.25$  [7], представленные на вставке рис. 3, показывают, что модель описывает экспериментальную зависимость  $\bar{\sigma}(c)$  для  $\lambda = 0.7-0.8$ . Согласие с экспериментом в области доз  $D < 150$  Мрад лучше при  $\lambda = 0.6-0.7$ , а в области больших доз (до 500 Мрад) — при  $\lambda = 0.8-0.9$ . Последнее обусловлено увеличением с ростом дозы доли гибридных рекомбинированных молекул РИП [8] с большей, чем у ХП, длиной.

#### Список литературы

- [1] Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1974. С. 92—99.
- [2] Jabarin S., Stein R. // J. Phys. Chem. 1973. Vol. 77. N 2. С. 409—412.
- [3] Price F., Wendonff J. // J. Phys. Chem. 1972. Vol. 76. N 1. С. 276—279.
- [4] Аксельрод Е. Г., Добрин В. А., Заплатина И. О. и др. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. Вып. 5. С. 405—409.
- [5] Williams C., Kleman M. // J. Phys. 1975. Vol. 36. С. 315—320.
- [6] Brower R., Kessler D. // Phys. Rev. Lett. 1983. Vol. 51. N 12. С. 1111—1114.
- [7] Орлов А. Н. Введение в теорию дефектов в кристаллах. М.: Высшая школа, 1982. 135 с.
- [8] Курик М. В., Лаурентович О. Д., Ливнев В. А. и др. // ЖФХ. 1987. Т. 61. № 6. С. 1634—1639.

Уральский лесотехнический институт  
им. Ленинского комсомола  
Свердловск

Поступило в Редакцию  
29 сентября 1988 г.

## ОБ ОДНОМ МЕХАНИЗМЕ СТОЛКНОВИТЕЛЬНОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ОДНОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ С ТОКОМ

А. М. Атоян, А. А. Рухадзе

Известно, что в термодинамически неравновесной плазме, например в плазме с током, столкновения частиц могут приводить к развитию диссипативных неустойчивостей [1]. Как правило, все они обусловлены изменением знака мнимой части продольной диэлектрической проницаемости (когда речь идет об электростатических неустойчивостях) в условиях, когда токовая скорость больше фазовой скорости возбуждаемой волны  $ku > \omega$ . При этом