

06.2;09;10

## **Акустические и оптические исследования размерного эффекта при фазовом переходе нематик—изотропная жидкость в микроэмульсиях жидких кристаллов**

© Г.И. Максимочкин, С.В. Пасечник, А.В. Лукин

Московский государственный университет приборостроения  
и информатики  
E-mail: maksji2@mail.ru

Поступило в Редакцию 24 ноября 2014 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований поглощения ультразвука (на частоте 2.7 МГц), оптического деполяризованного пропускания и деполяризованного рассеяния света (на длине волны 630 нм) в эмульсиях жидких кристаллов (ЭЖК) при переходе из нематической (N) в изотропную (I) фазу в каплях ЖК различного радиуса в диапазоне от 150 до 2300 нм. На основе акустических и оптических данных анализируется влияние размерного фактора на характеристики фазового перехода в каплях ЖК. Демонстрируется перспективность использования акустических и оптических характеристик ЭЖК для анализа фазовых переходов в образцах ЖК субмикронных размеров.

В последние 10–15 лет проявляется значительный интерес к исследованиям структуры и свойств жидких кристаллов (ЖК) в составе микро- и нанодисперсных систем с „твердой“ дисперсионной фазой: полимерных дисперсиях ЖК [1], пористых стеклах и пленках, заполненных жидким кристаллом и др. [2,3]. В таких системах наблюдается так называемый „размерный эффект“, заключающийся в уменьшении температуры фазовых переходов и изменении свойств ЖК в условиях сильных пространственных ограничений. В этом плане значительно меньше исследованы эмульсии жидких кристаллов (ЭЖК) — системы с жидкой дисперсионной фазой [4–7], которые рассматриваются в последнее время как перспективные материалы для разработок биосенсоров [8], микролазеров [9], дисплейных и оптоволоконных устройств [10]. Выяснение особенностей фазовых переходов в каплях ЖК различных

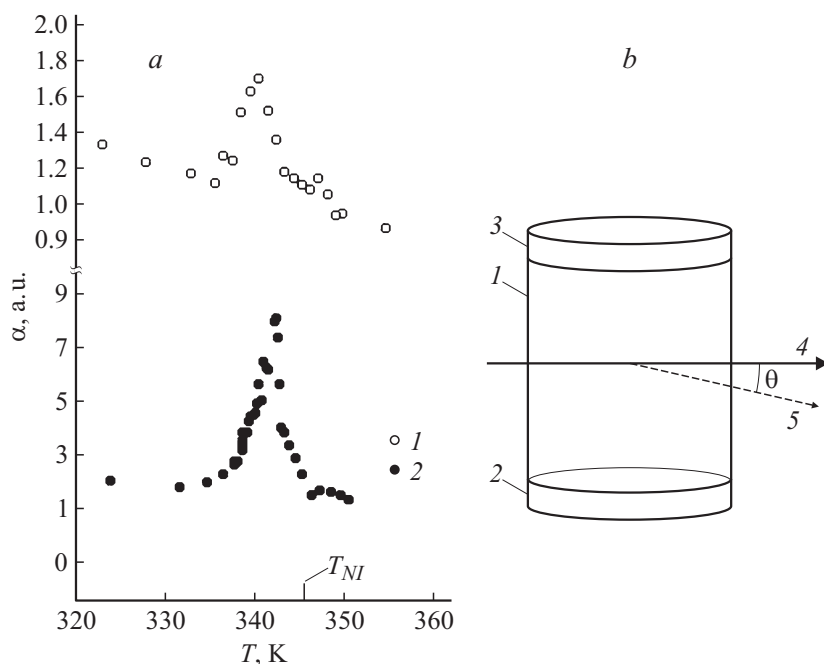
размеров в эмульсиях является необходимым условием для более широкого использования ЭЖК в практических разработках.

Теоретическое описание влияния размерного фактора на фазовое состояние ЖК в системах с сильными пространственными ограничениями может быть выполнено в рамках общей феноменологической модели [4], основанной на приближениях Ландау–Де-Жена [4,5]. Применение данной модели к системе капля ЖК субмикронных размеров, погруженной в изотропную жидкость [5] предсказывает снижение температуры фазового перехода „нематик (N)–изотропная жидкость (I)“,  $T_{NI,R}$  в каплях ЖК с уменьшением их размера (радиуса  $R$ ). Соответствующее уравнение имеет вид

$$T_{NI,R} \approx T_{NI}(1 - X) - [T_{NI} - T_*] \left( \frac{\xi_n^2}{R^2} k_n^2 - \frac{\xi_n^2}{R d_e} \right), \quad (1)$$

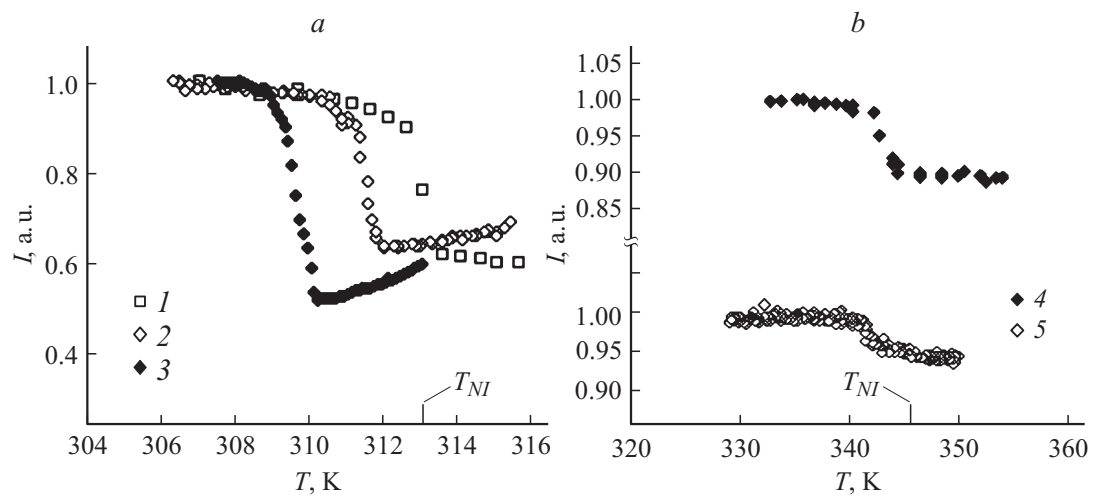
где  $T_{NI}$  — температура просветления объемного образца ЖК (при нагревании),  $T_*$  — температура, соответствующая потере устойчивости изотропной фазы (при охлаждении);  $\xi_n$  и  $d_e$  — соответственно корреляционная длина тензора параметра порядка и поверхностная экстраполяционная длина (при  $T = T_{NI}$ ),  $k_n$  — безразмерный эмпирический параметр. Безразмерные величины  $(\xi_n^2/R^2)k_n^2$  и  $\xi_n^2/Rd_e$  отражают вклады в свободную энергию капли ЖК: вклад, связанный с упругой деформацией поля директора в капле (обратно пропорциональный  $R^2$ ), и 2) вклад поверхностной энергии взаимодействия поля директора капли с окружающей средой. Разность  $T_{NI} - T_*$  соответствует ширине температурного интервала, в котором реализуется двухфазное состояние объемного образца ЖК. Кроме того, в ЭЖК, по-видимому, нельзя пренебрегать взаимной растворимостью жидкости и ЖК. С помощью эмпирического параметра  $X$  в уравнении (1) мы учитываем возможное дополнительное снижение  $T_{NI,R}$  за счет влияния примеси немезогенного соединения в каплях ЖК. Указанная модель фазового поведения ЖК в эмульсии содержит ряд эмпирических параметров, оценить которые можно лишь с привлечением экспериментальных данных об интегральных характеристиках ЭЖК различной дисперсности. В связи с этим представляет интерес выполнить сравнительные исследования ЭЖК различными методами для получения достоверной информации о фазовом состоянии ЖК в данной специфической системе.

С этой целью в данной работе была поставлена задача экспериментального исследования влияния размерного фактора на фазовый

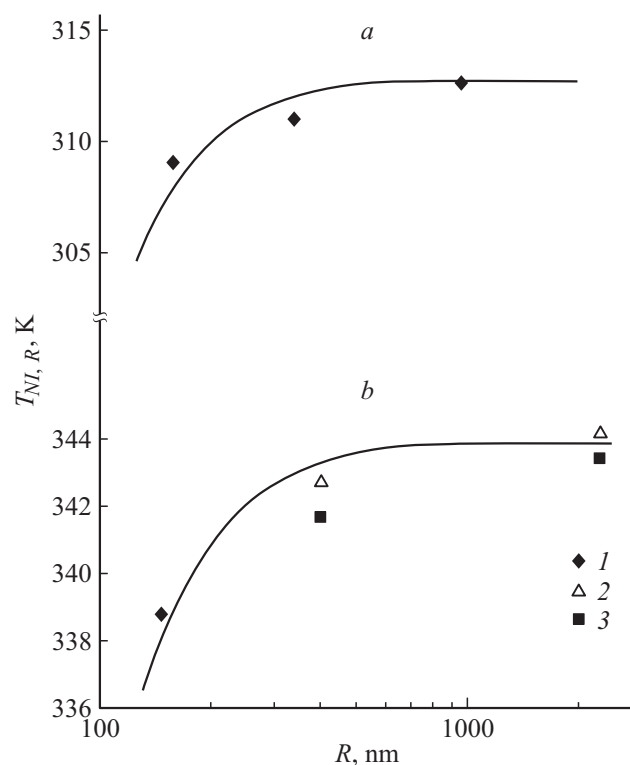


**Рис. 1.** Температурные зависимости (а) акустического параметра  $\alpha$  в образцах эмульсий Н96/вода, содержащих капли ЖК с радиусом  $R$ , nm: 1 —  $400 \pm 150$ , 2 —  $2300 \pm 700$ , полученные в цилиндрической измерительной ячейке (b) с внутренним объемом  $70 \text{ cm}^3$ : 1 — цилиндрическая камера, 2 и 3 — пьезопреобразователи, 4 и 5 — направления распространения света при оптических исследованиях ЭЖК в режимах пропускания и рассеяния света под углом  $\theta$ .

переход N–I в каплях ЖК микронных и субмикронных размеров в эмульсиях двумя независимыми методами: акустическим методом [7], основанным на анализе коэффициента поглощения ультразвука  $\alpha$  в ЭЖК при фазовом переходе N–I на низких ультразвуковых частотах (порядка 2.7 MHz), при которых можно использовать приближение сплошной среды, так как длина волны  $\lambda \gg R$ , что значительно упрощает теоретический анализ результатов акустических исследований, и оптическим методом [5,6], основанным на анализе интенсивности  $I$  деполаризованного рассеяния света при фазовом переходе N–I в



**Рис. 2.** Температурные зависимости: *a* — интенсивности рассеяния света в эмульсии 8СВ/вода, *b* — оптического пропускания в эмульсии Н96/вода в образцах, содержащих капли ЖК с радиусом  $R$ , nm: 1 —  $980 \pm 375$ , 2 —  $340 \pm 68$ , 3 —  $160 \pm 34$ , 4 —  $2300 \pm 700$ , 5 —  $400 \pm 150$ .



**Рис. 3.** Температура фазового перехода N–I  $T_{NI,R}$  в каплях ЖК эмульсий 8CB/вода (a) и N96/вода (b) в зависимости от радиуса каплей  $R$ . Точки — экспериментальные данные, полученные методами: 1 — рассеяния света, 2 — оптического прохождения и 3 — поглощения ультразвука. Сплошные кривые — результаты аппроксимации экспериментальных данных теоретической моделью.

ЭЖК (при наблюдении в режиме скрещенных под углом  $\varphi \approx 90^\circ$  поляризованных).

В качестве исходных ингредиентов для приготовления образцов эмульсий в данной работе использовались: 1) октилцианобифенил (octylcyanobiphenyl) (8CB), хорошо изученный другими методами,  $T_{NI} = 313.2$  К, „MERCK“, Германия; 2) смесь N96, обладающая широкой областью существования нематической фазы,  $T_{NI} = 346.5$  К,

„НИОПИК“, Россия. В качестве дисперсионной фазы использовалась вода, дважды дистиллированная. Капли ЖК наиболее крупных размеров (порядка 1000 nm) получали механическим перемешиванием исходных ингредиентов. Капли ЖК с размерами порядка 400 nm получали воздействием ультразвука на ЭЖК с помощью аппарата УРСК-7Н-22 (частота 22 кГц, мощность 400 W, Россия). Капли с радиусом порядка 100 nm получали быстрым охлаждением водного раствора ЖК. Требуемая дисперсность эмульсии достигалась отстаиванием полидисперсных образцов ЭЖК. Размеры капель ЖК в эмульсиях и интенсивность деполяризованного рассеяния света определяли с помощью спектрометра динамического и статического рассеяния света Photocor Complex (ООО „Фотокор“, Россия), основанного на измерении и анализе автокорреляционной функции интенсивности светорассеяния  $g_2(\tau)$  [11]. Оптическое деполяризованное пропускание измеряли на спектрометре КСВУ-23М (ЛОМО, Санкт-Петербург). Коэффициент поглощения ультразвука  $\alpha$  в ЭЖК измеряли в камере с постоянной акустической базой  $L = 100$  mm фазоимпульсным методом. Более детально экспериментальная техника изложена в работах [5–7,12]. Наиболее предпочтительно измерение физических параметров эмульсии  $\alpha$  и  $I$  и размера капель ЖК в одном и том же образце эмульсии, как это показано на рис. 1.

На рис. 1, 2 приведены полученные температурные зависимости параметров  $\alpha$  и  $I$  в образцах эмульсий Н96/вода и 8СВ/вода с различными размерами капель  $R$ , полученные акустическим методом (рис. 1, *a*) и оптическим методом, при углах рассеяния  $\theta = 90^\circ$  (рис. 2, *a*) и  $\theta = 0^\circ$  (оптическое пропускание, рис. 2, *b*). Здесь же показана  $T_{NI}$  — температура фазового перехода N–I в объемном образце ЖК. Значения температуры, соответствующие максимуму зависимости  $\alpha(T)$  и точке перегиба в зависимостях  $I(T)$  приняты в качестве оценки температуры  $T_{NI,R}$  фазового перехода в каплях ЖК радиусом  $R$ . На рис. 3 приведены полученные экспериментальные данные для  $T_{NI,R}$  эмульсиях с различными размерами капель (точки) и результаты аппроксимации экспериментальных данных теоретической моделью. Уравнение (1) удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными при значениях параметров  $\xi = 200$  nm,  $d_e = 200$  nm,  $k_n = 2$ ,  $T_{NI} - T = 1$  K,  $X = 0.002 \pm 0.001$  (для 8СВ/вода) и  $X = 0.007 \pm 0.003$  (для Н96/вода). Таблица отражает величину размерного эффекта  $\Delta T = T_{NI} - T_{NI,R}$  при различных методах измерения. Таким образом, определены параметры феноменологической модели фазового перехода N–I в каплях ЖК микронных и субмикронных размеров, что позволяет прогнозировать

Величина размерного эффекта  $\Delta T = T_{NI} - T_{NI,R}$  в эмульсиях Н96/вода и 8СВ/вода, определенная акустическим и оптическим методами

R, nm	$\Delta T$ , К		
	Рассеяние света $\theta = 90^\circ, \varphi = 85^\circ$	Оптическое пропускание $\theta = 0^\circ, \varphi = 90^\circ$	Поглощение ультразвука $f = 2.7 \text{ MHz}$
Н96/вода			
150 ± 30	5.2 ± 0.5	–	–
400 ± 150	–	3.5 ± 0.3	4.6 ± 0.5
2300 ± 700	–	2.0 ± 0.2	2.8 ± 0.3
8СВ/вода			
160 ± 34	4.15 ± 0.4	–	–
340 ± 68	2.15 ± 0.2	–	–
980 ± 375	0.65 ± 0.06	–	–

характеристики фазовых переходов в ЭЖК различного дисперсного состава по их акустическим и оптическим характеристикам. На основании выполненных исследований можно сделать вывод о перспективности применения предлагаемых акустического и оптического методов исследования эмульсий жидких кристаллов для экспресс-анализа фазовых переходов в образцах жидких кристаллов микронных и субмикронных размеров.

Выражаем благодарность профессору S. Kralj за обсуждение теоретических аспектов исследуемой задачи.

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России № 3.1921.2014/К.

## Список литературы

- [1] *Liquid Crystals in Complex Geometries Formed by Polymer and Porous Networks* / Eds G.P. Crawford, S. Žumer. London: Taylor & Francis, 1996.
- [2] Kutnjak Ž., Kralj S., Lahajnar G., Žumer S. // Phys. Rev. E. 2003. V. 68. P. 021 705.

- [3] *Semerenco D., Smeliova D., Pasechnik S.* et al. // *Opt. Lett.* 2010. V. 35. N 13. P. 2155–2157.
- [4] *Kralj S., Žumer S.* // *Phys. Rev. A.* 1991. V. 43. P. 2943–2952.
- [5] Максимочкин Г.И., Пасечник С.В., Кралж С. // Вестник Московского государственного областного университета. Сер. Физика-Математика. 2010. № 2. С. 89–101.
- [6] Максимочкин Г.И., Пасечник С.В. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2010. В. 3. С. 11–19.
- [7] Максимочкин Г.И., Пасечник С.В., Максимочкин А.Г. // Акуст. журн. 2011. Т. 57. № 2. С. 272–278.
- [8] *Lin I.-H., Miller D.S., Bertics P.J.* et al. // *Science.* 2011. V. 332. P. 1297–1300.
- [9] *Humar M., Muševič I.* // *Opt. Express.* 2010. V. 18. N 26. P. 26 995–27 003.
- [10] *Zubia J., Durana G., Arrue J., Garces I.* // *Electron. lett.* 2002. V. 38. N 2. P. 66.
- [11] *Yudin I.K., Anisimov M.A., Agayan V.A.* et al. // *Int. J. Thermophys.* 1997. V. 18. P. 1237–1248.
- [12] *Maksimochkin G.I., Pasechnik S.V., Usoltseva N.V., Bykova V.V.* // *Int. J. Thermophys.* 2010. V. 31. P. 1175–1185.