

УДК 541.64 : 537.3 : 539.2

© 1990 г. Ю. А. Алумян, Б. М. Гинзбург, А. А. Шепелевский

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕКСТУРНО-СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ПОЛИ- γ -БЕНЗИЛ-L-ГЛУТАМАТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ В ЯЧЕЙКЕ ТИПА «САНДВИЧ»

Методами оптической поляризационной микроскопии и малоуглового рассеяния линейно поляризованного света исследовали текстурно-структурные изменения ЖК-растворов поли- γ -бензил-L-глутамата, помещенных в ячейку типа «сандвич» («продольная» геометрия наблюдения) толщиной от 20 до 200 мкм и подвергшихся воздействию электрических полей различной частоты. В отличие от результатов, полученных ранее при «поперечной» геометрии наблюдения, обнаружены сильные пристенные эффекты, препятствующие формированию текстуры «отпечатков пальцев» при отсутствии поля; «шахматная» и «рулетоподобная» упаковка холестерических доменов; дробление л-стенок при увеличении напряжения электрического поля и одновременное увеличение доли гомеотропной текстуры. При определенной толщине «сандвича» и частоте поля наблюдалась необычное объединение материала с гомеотропной текстурой в крупные ячейки. Как и в оптических кюветах, в «сандвиче» наблюдали ту же последовательность структурных перестроек с ростом поля: коническая деформацию, текстурные переходы, частичную раскрутку холестерида, электрогидродинамическую неустойчивость.

При электрооптических исследованиях жидких кристаллов используют два способа наблюдения за структурными превращениями: с поперечной геометрией (направление наблюдения или светового пучка К перпендикулярно направлению электрического поля Е) и с продольной геометрией (К параллельно Е) [1]. В первом случае в качестве ячеек, содержащих исследуемый жидкий кристалл, удобно использовать прозрачные кюветы, предназначенные для различных оптико-спектральных исследований; в ячейки вводят достаточно далеко разнесенные друг от друга электроды цилиндрической или плоской формы. Во втором случае изготавливают ячейки типа «сандвич», где полупрозрачные электроды в виде металлических покрытий нанесены непосредственно на стеклянные стенки ячейки. Основное удобство ячеек первого типа заключается в возможности четкого наблюдения за ориентацией холестерических спиралей (ХС) и за изменениями шага ХС, различным образом ориентированных относительно направления поля. В значительной мере благодаря этому обстоятельству на примере холестерических растворов поли- γ -бензил-L-глутамата (ПБГ) удалось впервые однозначным образом наблюдать и исследовать уменьшение шага ХС, обусловленное конической деформацией [2, 3]. Кроме того, в ячейках первого типа благодаря разнесению электродов можно преобречь пристенными эффектами.

Применение ячеек типа «сандвич» представляет интерес по крайней мере по двум причинам: наблюдения в таких ячейках позволяют взглянуть как бы «сбоку» на те же явления, которые наблюдали при поперечной геометрии, т. е. получить информацию о третьем измерении; малый зазор между электродами позволяет создавать поля большой напряженности даже при сравнительно малой мощности высокочастотных источников тока.

В предыдущих работах [2–5] в оптических кюветах были проведены исследования текстурно-структурных перестроек холестерических раство-

ров ПБГ под действием магнитных и электрических полей промышленной частоты 50 Гц. С ростом напряженности электрического поля была обнаружена определенная последовательность текстурно-структурных перестроек [4] (коническая деформация, текстурные переходы, частичная раскрутка ХС и образование нематических доменов; на заключительном этапе наблюдали электрогидродинамическую неустойчивость (ЭГДН) в виде вихря с гомеотропной текстурой в центре). Было введено также понятие холестерических изохроматов, как неких фрагментов холестерической структуры, поворачивающихся в поле как единое целое [4, 5].

В данной работе методами оптической поляризационной микроскопии и малоуглового рассеяния линейно поляризованного света проведены исследования структурных перестроек в растворах ПБГ, помещенных в ячейки типа «сандвич» и подвергаемых воздействию электрических полей различной частоты и напряженности.

Исследовали растворы ПБГ (с $M_n=2 \cdot 10^5$) в N-метилпирролидоне. Синтез ПБГ и методика приготовления образцов описаны¹ в работах [4, 5]. Концентрация растворов с всегда была несколько выше второй критической, так что растворы были целиком анизотропными. Первоначально растворы готовили в оптических кюветах. После их созревания, гомогенизации и формирования равновесной текстуры «отпечатков пальцев» с помощью поляризационного микроскопа МИН-8 определяли равновесные значения шага P холестерической спирали. Равновесность проверяли по воспроизводимости температурных зависимостей P при многократном повторении циклов нагревание – охлаждение. Затем раствором с равновесной текстурой заполняли ячейки типа «сандвич». Все наблюдения в микроскопе и съемки дифрактограмм вели в скрещенных поляризаторах, в отфильтрованном свете ртутной лампы ($\lambda = 540$ нм). Методика съемок описана в работах [4, 5]. Толщину ячеек варьировали от 20 до ~ 250 мкм. Частоту электрического поля меняли от 50 Гц до 100 кГц. Источником переменного электрического поля был генератор сигналов марки ГЗ-56/1. Напряженность электрического поля повышали ступенчато, выдерживая раствор на каждой ступени до нескольких часов вплоть до прекращения видимых изменений микрокартин.

Начнем рассмотрение результатов с самых толстых ячеек и самых низких из применявшихся частот, т. е. условий, наиболее приближенных к использованным ранее при съемках в оптической кювете [4]. На рис. 1 (а–в) представлена серия микрокартин в ячейке толщиной 210 мкм при частоте поля 50 Гц. Здесь и во всех других случаях употребления «сандвича» проявлялись пристенные эффекты. Во-первых, в исходном состоянии (когда напряжение электрического поля $U=0$) не образуется текстура «отпечатков пальцев», наблюдаются лишь бесформенные темные и светлые участки; очевидно, при перенесении раствора из оптической кюветы в «сандвич» текстура нарушается, а взаимодействие со стенками препятствует ее восстановлению. При последующем включении поля и увеличении напряжения происходит формирование текстуры и ее ориентация (текстурный переход), появляются чередующиеся светлые и темные полосы, характерные для текстуры «отпечатков пальцев». Пристенные эффекты проявляются, однако, и на этом этапе: светлые полосы, как правило, гораздо шире темных, т. е. молекулы преимущественно располагаются параллельно стенкам кюветы, несмотря на перпендикулярное направление поля.

При измерении шага оказывается, что он заметно меньше, чем в исходном растворе, находившемся в оптической кювете: вместо исходного шага $P_0=35$ мкм в «сандвиче» при $U=7$ В наблюдается шаг ~ 27 мкм (рис. 2). Естественно полагать, что вместе с текстурным переходом происходит коническая деформация ХС, что обусловливает уменьшение шага. В дальнейшем, с ростом U значения шага растут (рис. 2), т. е. происходит частичная раскрутка холестерических спиралей, однако, ЭГДН в этой серии экспериментов не наблюдали вплоть до предпробивных значений U .

При более высоких частотах (100, 200, 300, 400 и 500 Гц) наблюдали аналогичную последовательность перестроек с той, однако, разницей, что характерные стадии структурных превращений возникали при меньших (но примерно одинаковых для всех частот, кроме 50 Гц) значениях U

¹ Авторы признательны Г. П. Власову, Л. А. Овсянникову, Г. Д. Рудковской и Б. М. Шабельцу за синтез и предоставление образцов ПБГ.

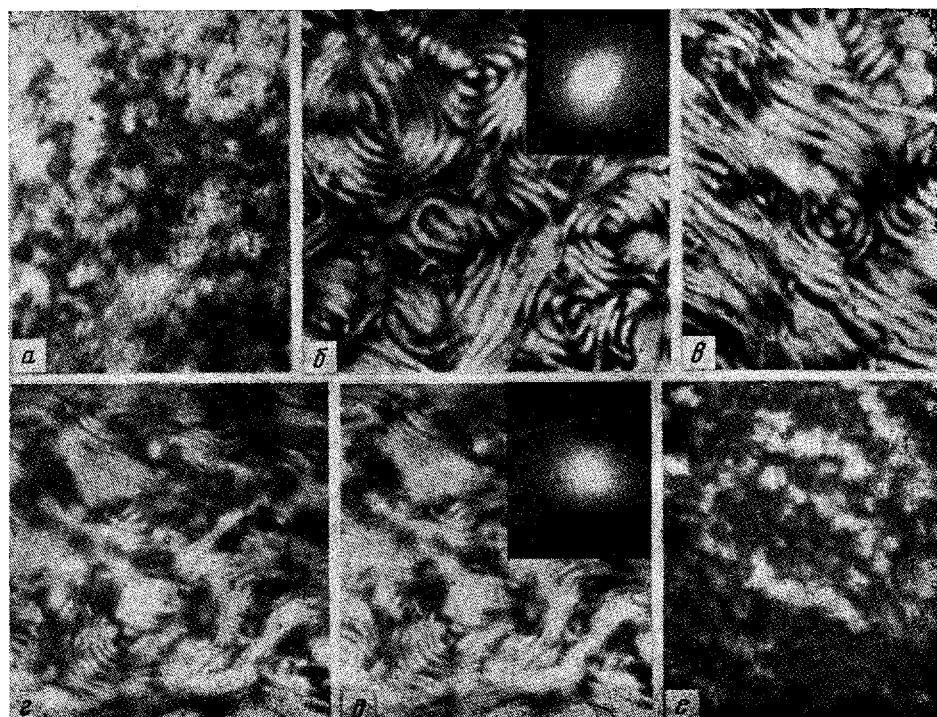


Рис. 1. Микрокартины текстурно-структурных изменений ЖК-растворов ПБГ ($c=18,9\%$, $P_0=35$ мкм, $d=210$ мкм). $f=50$ (а–с) и 300 Гц (д–е). $U=0$ (а), 8 (б), 13 (с), 2 (д), 4 (е) и 10 В (е). Время выдержки от момента включения поля $\tau=120$ (б), 215 (с), 15 (е), 30 (д) и 90 мин (е); е – периодичность исчезла, возникают ЭГДН в виде локальных турбулентностей; б, д – в правом верхнем углу показаны H_v -дифрактограммы

(рис. 1, *д–е*): текстурный переход ($U=1$ – 2 В), ухудшение и исчезновение периодичности в текстуре (3 – 4 В), возникновение ЭГДН в виде локальных турбулентностей (8 – 10 В).

Обратим теперь внимание на форму, размеры и упаковку холестерических изохроматов, наблюдаемых в «сандвиче». В большинстве случаев при наличии текстуры «отпечатков пальцев» наблюдали закругление полос, что соответствует закруглению квазинематических слоев (рис. 1). В совокупности с данными, полученными при поперечной геометрии наблюдения [4], это позволяет представить холестерические изохроматы в виде «рулетоподобных» структур (рис. 3, *а*). Однако часто наблюдается и другая форма изохроматов, напоминающая набор сильно искаженных плоско-параллельных пластин (рис. 3, *б*). Взаимная их упаковка напоминает в сечении «шахматную» упаковку стержневидных молекул (рис. 4).

При уменьшении толщины ячеек возникает повышенная склонность систем к образованию гомеотропной текстуры под действием поля, т. е. переход холестерик – нематик осуществляется легче. Рассмотрим процессы в «сандвичах», где толщина ячейки $d \approx 1,0$ – $1,5 P$ (ячейки средней толщины). При $d=100$ мкм и $P_0=65$ мкм наблюдения проводили на частотах 50 , 100 , 200 , 300 , 400 и 500 Гц. На всех частотах можно было наблюдать: появление очень нечеткой текстуры «отпечатков пальцев» ($U \approx 1$ В), свидетельствующей о текстурном переходе; дробление светлых полос на микрокартинах и общее уменьшение проходящего через образец света ($U=2$ – 3 В); исчезновение периодичности в чередовании светлых и темных полос ($U=3$ – 4 В). При дальнейшем увеличении U препараты ведут себя по-разному, однако прежде чем перейти к этим различиям, остановимся на трактовке второго из указанных этапов.

Уменьшение проходящего через образец света свидетельствует об увеличении доли гомеотропной текстуры. Одновременно наблюдается дробле-

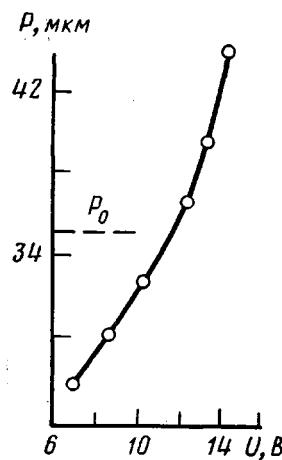


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость шага ХС от напряжения в растворе ПБГ ($c=18,9\%$, $P_0=35$ мкм, $d=210$ мкм, $f=50$ Гц)

Рис. 3. Схема холестерических изохроматов в виде «рулетоподобных» (слева) и «плоскопараллельных» (справа) образований. Размеры указаны в микронах

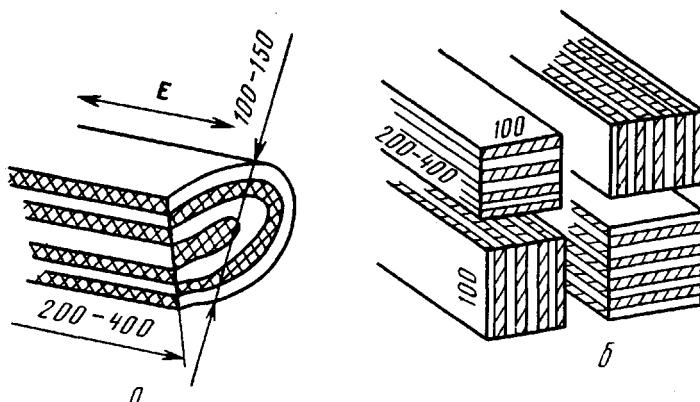


Рис. 3

ние светлых полос и уменьшение их продольных и поперечных размеров. Определенную информацию здесь могут дать H_v -дифрактограммы. От исходных образцов ($U=0$), где наблюдаются лишь бесформенные анизотропные образования, а также от образцов, где наблюдается турбулентное движение, на H_v -дифрактограммах всегда фиксируется лишь диффузное центральное пятно (рис. 1). Рефлексы, отражающие холестерическую периодичность текстуры «отпечатков пальцев», в случае «сандвичевых» ячеек никогда не наблюдались, что можно объяснить рядом причин (малостью рассеивающего объема, полидисперсностью шагов P и т. д.).

Однако почти сразу же после завершения текстурного перехода на H_v -дифрактограммах наблюдается очень интенсивная крестообразная картина, характерная для системы хаотически ориентированных анизотропных стержней [7]. Согласно законам дифракции, чем длиннее стержни, тем меньше «крест» на дифрактограмме. Поскольку длина изохроматов (стержней) составляет 200–400 мкм, то «крест» на H_v -дифрактограммах простирается лишь на очень малую область углов рассеяния. Кроме того, на него накладывается центральное рассеяние, и поэтому этот «крест» плохо разрешается и регистрируется, хотя при визуальном просмотре снимков вполне различим (рис. 1, δ). При дальнейшем росте U и продолжающемся, судя по микрокартинам, дроблении светлых участков появляется второй «крест» на H_v -дифрактограммах (рис. 5, a, β, γ), значительно более слабый по интенсивности и простирающийся на область сравнительно больших углов рассеяния. Этот «крест» соответствует наблюдающейся системе хаотически ориентированных анизотропных образований размером 1–10 мкм. Указанные анизотропные образования можно трактовать как остатки л-стенок ХС.

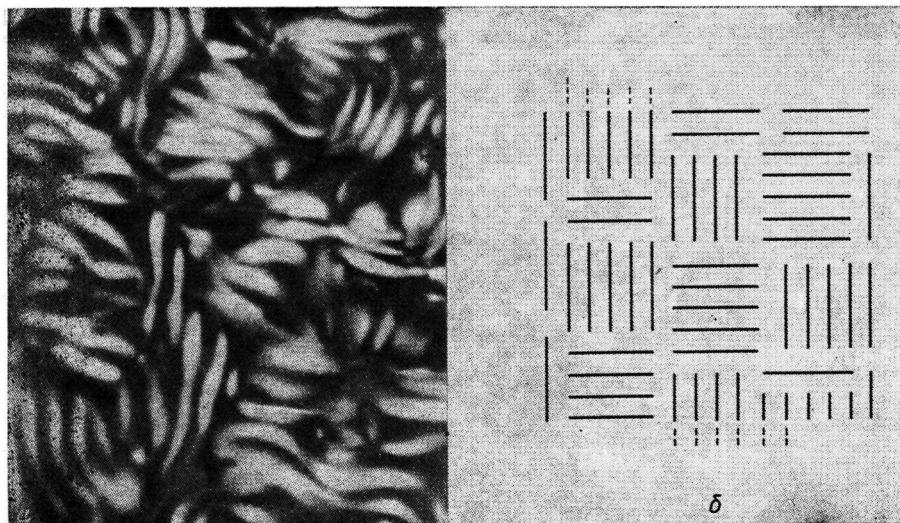


Рис. 4. «Шахматная» упаковка изохроматов в ЖК-растворе ПБГ в N-метилпирролидоне ($c=20,1\%$, $d=100$ мкм, 50 Гц, $U=8$ В) (а) и схема «шахматной» упаковки стержневидных молекул [6] (б)

Рассмотрим влияние частоты поля на последующие структурные изменения в «сандвичах» средней толщины. При частоте 50 и 100 Гц повышение напряжения до $U=6-7$ В приводит к возникновению ЭГДН в виде вихрей круглого сечения с гомеотропной текстурой в центре. При 200 Гц турбулентные вихри появляются лишь при $U\approx 18$ В. Однако наиболее интересной особенностью морфологических изменений, наблюдаемых особенно четко при 200 и 300 Гц, является формирование гомеотропной текстуры в виде довольно крупных ячеек (очень полидисперсных по размерам, от ~ 5 до ~ 300 мкм) овальной формы (рис. 5).

В полном соответствии с имеющимися литературными данными о низкомолекулярных холестериках [1, 8] в «сандвичах» средней толщины внутри гомеотропных ячеек наблюдали так называемые пузырьковые домены (рис. 5, б), представляющие собой торoidalные области с планарной текстурой, разделяющие внутреннюю и наружную гомеотропные области. На микрокартинах пузырьковые домены дают характерный «мальтийский крест».

Рост частоты до 400 и 500 Гц приводит к практическому исчезновению гомеотропных ячеек в «сандвичах» с $d=100$ мкм и $P_0=65$ мкм. Гомеотропная текстура, как и в других подобных случаях, представляет собой как бы матрицу, в которую вкраплены анизотропные светящиеся стержни. С ростом частоты повышается устойчивость систем к электрическому полю, проявляющаяся в том, что при 300–500 Гц не возникает ЭГДН вплоть до $U=57-58$ В.

В наибольшей степени ячеистая гомеотропная текстура развивается в тонких «сандвичах» ($d=20$ мкм). Здесь практически не развивается холестерическая структура, так как $P_0 < d$. Такую структуру гораздо легче развернуть в нематик. Поэтому уже при сравнительно небольших U возникают гомеотропные ячейки, а на H_z -дифрактограммах часто видна четырехлепестковая картина (рис. 5, в–д). С ростом U возрастает размер и количество ячеек; их доля может стать настолько большой, что происходит упорядочение их взаимного расположения, а перемычки между ними (области с планарной текстурой) образуют подобие сетки (рис. 5, д). Совершенно очевидно, что формирование гомеотропных ячеек зависит от частоты приложенного поля (при $U=\text{const}$). Так, для «сандвичей» толщиной 20 мкм при изменении частоты от 50 до 10^5 Гц гомеотропные ячейки крупных размеров (100–300 мкм) наблюдаются на частотах 100, 400, 10^3 и 10^5 Гц, а на других частотах малы или вообще не наблюдаются.

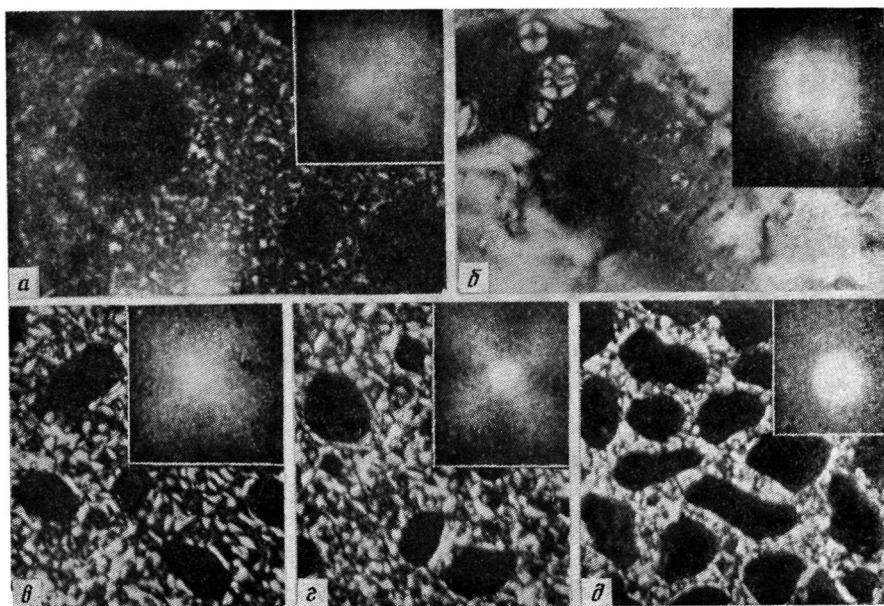


Рис. 5. Микрокартины и H_c -дифрактограммы ЖК-растворов ПБГ ($c=17,8\%$, $P_0=65$ мкм). $d=100$ (а, б) и 20 мкм (в-д). $f=200$ (а), 300 (б), 100 (в, д) и 1 кГц. $U=8$ (а), 11 (б), 2 (в, г) и 15 В (д). а — видны ячейки с гомеотропной текстурой; б — внутри гомеотропных ячеек видны «пузырьковые» домены

Итак, переход холестерик — нематик может происходить двумя путями: либо через образование нематической структуры во всем объеме образца с вкраплениями остатков холестерической фазы, либо через образование нематических доменов с последующим ростом их размеров и числа. Первый путь может быть связан со спинодальным механизмом перехода, второй — с нуклеационным.

Таким образом, исследование текстурно-структурных изменений холестерических растворов ПБГ под действием электрических полей в широком диапазоне напряжений и частот наряду с установленными ранее процессами обнаружило ряд новых явлений, таких как «шахматная» и «рулетоподобная» упаковка холестерических изохроматов, дробление π-стенок, формирование гомеотропной текстуры в виде крупных ячеек овальной формы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блинов Л. М. // Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М., 1978. 384 с.
2. Гинзбург Б. М., Шепелевский А. А., Алумян Ю. А., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 10. С. 723.
3. Гинзбург Б. М., Шепелевский А. А., Алумян Ю. А., Кевер Е. Е., Овсянникова Л. А., Рудковская Г. Д., Власов Г. П., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2155.
4. Шепелевский А. А., Алумян Ю. А., Гинзбург Б. М., Овсянникова Л. А., Власов Г. П., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1614.
5. Шепелевский А. А., Гинзбург Б. М., Алумян Ю. А., Овсянникова Л. А., Власов Г. П., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 596.
6. Де Жени П. Ж. Физика жидких кристаллов. М., 1977. С. 57.
7. Stein R. S., Rhodes M. B. // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. № 11. P. 1873.
8. Беляков В. А., Сонин А. С. Оптика холестерических жидких кристаллов. М., 1982. С. 255.

Ленинградский филиал
Института машиноведения
им. А. А. Благонравова АН СССР

Поступила в редакцию
28.06.89

Yu. A. Alumyan, B. M. Ginzburg, A. A. Shepelevskii

**STUDY OF TEXTURE-STRUCTURAL CHANGES
OF LIQUID CRYSTALLINE SOLUTIONS
OF POLY- γ -BENZYL-L-GLUTAMATE UNDER THE ACTION
OF ELECTRICAL FIELDS IN A «SANDWICH»-TYPE CELL**

S u m m a r y

Texture-structural changes of LC solutions of poly- γ -benzyl-L-glutamate in the «sandwich»-type cell (longitudinal geometry of observation) of the 20-200 mcm thickness under the action of electrical fields of various frequency have been studied by optical polarization microscopy and small-angle scattering of linearly polarized light methods. Unlike results obtained earlier in the case of lateral observation the strong wall effects are observed preventing the formation of the «finger imprints» texture in the absence of the field. Other results are: «chess» and «roll-like» packing of cholesteric domains, crushing of π -walls with increase of voltage and simultaneous increase of the fraction of the homeotropic texture. For some thickness of a «sandwich» and some field frequency the unusual association of the material having the homeotropic texture in large cells is observed. The sequence of structural rearrangements with increase of the field intensity is the same for optical cells and for the «sandwich»: conic strain, texture transitions, partial unfolding of a cholesteric, electrohydrodynamic instability.