

14. Nyquist R.M., Ebelhardt A.S., Silks L.A., Li Z., Swanson B.I. // *Langmuir*. 2000. V. 16. P. 1793.
15. Lu J.R., Su T.J., Thomas R.K., Penfold, Webster J. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1998. V. 94. 3279.
16. Bogacheva E.N., Chulichkov A.L., Dolgov A.A., Shishkov A.V., Vedeniapina E.V. // *Computer simulation in tritium planigraphy*. 5th European Conference on Computational Biology, January 21-24, 2007, Eilat (Israel), P79.
17. Долгов А. А., Богачева Е. Н., Чуличков А. Л., Шишков А. В. Взаимодействие потока атомов трития с поверхностью наноразмерных частиц вируса гриппа А // *Перспективные материалы*, 2010, в печати.

TRINIUM PLANIGRAFY: A TECHNIQUE, AREA OF APPLICATION, SOME RESULTS

E. Bogacheva, A. Dolgov, A. Shishkov

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
119991, Москва, Косыгина, 4,*

*Institute of Chemical Physics them. N.N. Semenov of the Russian academy of sciences,
4, Kosygin st., Moscow, 119991*

Abstract. Stated the method of tritium planigraphy (TP). A comparison with other methods. A comprehensive approach to the study of the spatial structure of proteins, based on the joint use of the experimental method and the TP software package for the interpretation of experimental data and prediction of protein structure. Some results of this approach to a wide range of tasks such as building three-dimensional structure of biomolecules and its comparison with the crystal (if known), the definition of the orientation of the molecule and its degree of immersion, when it is at the interface, and others.

Key Words: tritium planigraphy, fiber, biomolecule.

УДК 534.2:535.36

УЛЬТРАЗВУКОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ЭМУЛЬСИЯХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Г.И. Максимочкин,^{*} С.В. Пасечник,^{**} С. Краль^{***}

^{*} *Московский государственный университет приборостроения и информатики,*

^{**} *Московский государственный университет приборостроения и информатики,*

^{***} *Университет Марибор, Словения*

Аннотация: Исследованы скорость распространения и коэффициент поглощения ультразвука на частоте 2,7 МГц в эмульсиях жидкого кристалла (ЖК) Н96 в воде с размерами капель в диапазоне 200...5000 нм (образец I) и 200...1500 нм (образец II). Показана возможность изучения на основе анализа акустических параметров

ЖК эмульсий характеристик фазового перехода нематик – изотропная жидкость и критической динамики ЖК в каплях микронных и субмикронных размеров.

Ключевые слова: жидкокристаллические эмульсии, капли жидких кристаллов, ультразвуковые исследования, фазовые переходы.

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы опубликовано значительное число работ, посвященных исследованиям ограниченных жидкокристаллических систем [1]. Было показано, что пространственное ограничение жидких кристаллов (ЖК) сопровождается изменением в них характеристик фазовых переходов [2-5]. При условии $R \approx \xi$, где R - величина, характеризующая линейные размеры ограничений, ξ - длина корреляции параметра порядка, наблюдается изменение характера фазовых переходов [6-8]. Кроме того, в условиях пространственных ограничений существенно изменяются релаксационные характеристики жидких кристаллов при различных воздействиях. Однако, лишь ограниченное число экспериментальных методов пригодно для исследования динамических свойств ограниченных жидкокристаллических систем. Известно, что акустический метод оказался весьма полезным для исследования критической динамики ЖК при фазовых переходах, в объемных образцах [9]. При изучении ограниченных ЖК систем акустический метод до последнего времени не использовался. Была, насколько нам известно, единственная попытка [10] использования акустического метода для изучения релаксационных свойств ограниченных ЖК систем: суспензий твердых частиц (аэросилов) в жидкостях. Однако в этой работе не затрагивались проблемы, связанные с фазовыми переходами и критическим поведением ЖК в условиях пространственных ограничений.

Мы представляем результаты акустических исследований дисперсных систем на основе жидких кристаллов и изотропных жидкостей: жидкокристаллических эмульсий, представляющих собой новый, мало изученный класс, ограниченных жидкокристаллических систем, удобных для изучения фазовых переходов и критической динамики в условиях пространственных ограничений [11, 12].

Как будет показано ниже, ультразвуковой метод применим для изучения критической динамики ЖК в жидкокристаллических эмульсиях (ЖКЭ) с микронными и субмикронными размерами капель дисперсной фазы. Для обеспечения стабильности ЖКЭ, без использования поверхностно активных веществ (ПАВ), что важно для экспериментов с фазовыми переходами, следует выбирать ЖК и жидкости с близкими плотностями. Желательно также, чтобы и акустические импедансы компонентов эмульсии были близкими по значениям, для уменьшения нерелаксационного вклада в поглощение ультразвука, пропорционального разности плотностей компонентов в дисперсной системе, установленного ранее в [13]. Последний механизм может быть важен для ранее изученной в [10] дисперсной системы твердых частиц в жидком кристалле. В качестве дисперсионной фазы в ЖКЭ выгодно использовать жидкости с малым коэффициентом поглощения ультразвука, такие, как вода. Это обеспечивает возможность измерения малых изменений поглощения ультразвука в эмульсиях, вызванных каплями жидкого кристалла при малых концентрациях дисперсной ЖК фазы, порядка 0,02 ... 0,2 %. Обеспечивается также возможность акустического исследования ЖКЭ при температурах в непосредственной близости от точек фазовых переходов, что не доступно в случае исследования объемных образцов ЖК, из-за сильного возрастания поглощения ультра-

тразвука. При исследованиях ЖКЭ следует учитывать растворимость жидкости в жидком кристалле, которая также приводит к изменениям характеристик фазовых переходов в ЖК [14].

II. ТЕОРИЯ

А. Сдвиг T_{IN} .

Для оценки температурного поведения жидкого кристалла вблизи фазового перехода в эмульсиях при сильных пространственных ограничениях можно использовать феноменологическое приближение Ландау-де Жена [15]. Рассмотрим одноосное упорядочение, выраженное в терминах параметра порядка S и поля нематического директора $\vec{n}$. Свободная энергия F жидкого кристалла в пределах капли может быть представлена как: $F = \int f_v d^3r + \int f_i d^2r$, где первый интеграл взят по объему капли, а второй – по ограничивающей ее поверхности. В F мы принимаем во внимание лишь наиболее существенные вклады в плотность свободной энергии:

$$f_v \approx a(T - T_*)S^2 - bS^3 + cS^4 + LS^2|\nabla\vec{n}|^2 \text{ и } f_i \approx -WS(\vec{n}\vec{e})^2. \quad (1)$$

Здесь a, b, c – материальные константы, T_* – температура переохлаждения нематической фазы, L – базовая константа упругости, W – сила сцепления, $\vec{e}$ – вектор, описывающий ориентацию легкой оси ЖК на границе раздела с изотропной жидкостью. В дальнейшем заменим S в капле его средним значением $\langle S \rangle$. Мы также предположим, что типичные деформации поля директора распределены по радиусу, т.е. $|\nabla\vec{n}|^2 \approx 1/R^2$. Получим выражение для безразмерной свободной энергии системы $G = F/F_0$, где $F_0 = a_0(T_{IN} - T_*)S_0^2$, $S_0 = S(T_{IN})$ как функции безразмерного параметра порядка q , эффективной приведенной температуры r и эффективного поверхностного потенциала σ :

$$G = F/F_0 = rq^2 - 2q^3 + q^4 - \sigma q. \quad (2)$$

Здесь $q = \langle S \rangle / S_0$, $r = (T - T_*)/(T_{IN} - T_*) + \xi_n^2/R^2$ и $\sigma = \xi_n^2/(Rd_e)$. Величины $\xi_n \approx \sqrt{L/a_0}$ и $d_e \approx LS_0/W$ представляют, соответственно: корреляционную длину нематического параметра порядка и поверхностную экстраполяционную длину, - определяемые при температуре T_{IN} объемного образца. Поведение эффективного Гамильтониана (2) детально исследовано в работе [16]. Для значений $\sigma < 0,5$ переход $I - N$ остается скачкообразным и имеет место при температуре:

$$T_{IN}(R) \approx T_{IN} + (T_{IN} - T_*) \left(-\frac{\xi_n^2}{R^2} + \frac{\xi_n^2}{Rd_e} \right). \quad (3)$$

В последнем выражении, вклад упругих искажений, пропорциональный величине $1/R^2$, приводит к уменьшению температуры фазового перехода, в то время как поверхностный вклад, пропорциональный $1/(Rd_e)$, поддерживает нематическую упорядочен-

ность. Переход $I-N$ становится непрерывным при значениях $\sigma \geq \sigma_c \equiv 0,5$, где $\sigma \propto 1/R$. Таким образом, для значений $R \gg \xi_n$ следует ожидать квазиобъемного упорядочения. Если величина R сравнима с ξ_n и $\sigma < 0,5$, ограничение может влиять на температуру перехода. В очень маленьких каплях, для которых $\sigma > 0,5$, ограничения нарушают скачкообразность I-N перехода.

В. Поглощение ультразвука.

Температурная зависимость релаксационного (критического) вклада в поглощение ультразвука для объемных образцов ЖК в низкочастотном пределе ($\omega\tau < 1$) может быть представлена [9] в виде:

$$\Delta\alpha / f^2 \sim A(T)\tau \sim (\Delta\alpha / f^2)_0 \Delta T^{-\beta}, \quad (4)$$

где $A(T) \sim 1/\Delta T^\gamma$, $\tau \sim 1/\Delta T^\eta$, $\beta = \gamma + \eta$, $\Delta T(T > T_{IN}) = T - T_*$, $\Delta T(T < T_{IN}) = T_{**} - T$, τ - время релаксации параметра порядка, γ, η - критические показатели, T_{**} - температура перегрева нематической фазы. Коэффициент поглощения ультразвука в ЖК эмульсии может быть представлен в виде:

$$\Delta\alpha / f^2 \sim \frac{\int R^3 P(R) \frac{(\Delta\alpha / f^2)_0}{\Delta T(R)^\beta} dR}{\int R^3 P(R) dR}, \quad (5)$$

где $P(R)$ - функция распределения капель по радиусам. Полученное выражение устанавливает связь между локальными температурными зависимостями коэффициента поглощения ультразвука в однородной жидкокристаллической среде $(\alpha / f^2)_0$ и интегральными температурными зависимостями данного параметра в неоднородной среде (жидкокристаллической эмульсии) в области фазового перехода нематический жидкий кристалл – изотропная жидкость с учетом распределения капель ЖК по размерам.

III. ЭКСПЕРИМЕНТ

А. Приготовление образцов ЖКЭ

В данной работе образцы ЖК эмульсий были приготовлены из ЖК Н96 ($T_{IN} = 345,3$ К, Харьков, Украина) и дистиллированной воды путем ультразвукового перемешивания (использовался аппарат УРСК-22Н, Россия, частота 45 кГц) в течение 10 мин, последующего нагревания при температуре около 90 градусов в стеклянной колбе в течение часа и повторного ультразвукового перемешивания - 5 мин. Н96 – представляет собой смесь, содержащую *n*-*n*-бутил-*n*-гексилокси-азоксибензол ($T_{IN} = 353,4$ К), *n*-*n*-бутил-*n*-метокси-азоксибензол ($T_{IN} = 338,5$ К), *n*-бутил-*n*-(*n*-этоксифенокси-карбонил)-фенилкарбонат ($T_{IN} = 354$ К) и *n*-бутил-*n*-(*n*-гексилоксифенокси-карбонил)-фенилкарбонат. Смесь Н96 имеет широкий температурный диапазон нематической фазы (более 60 град), что обеспечивает возможность исследования предпереходных явлений; химически стабильна при контакте с водой. Образцы эмульсий кроме капель ЖК могли содержать газовые пузырьки различных размеров. Газовая дисперсная фаза удалялась из образцов центрифугированием. Исходный

объемный состав эмульсии: Н96 - 0,2%, H₂O - 0,98%. Ультразвуковое перемешивание компонентов приводит к формированию капель ЖК микронных размеров. При нагревании эмульсии небольшая часть ЖК растворялась в воде до состояния насыщенного раствора. При охлаждении эмульсии создавалось пересыщенное состояние указанного раствора и из него выделялись капли ЖК субмикронных размеров. Необходимым условием получения ЖК эмульсии по данной технологии является ненулевая, но ограниченная растворимость ЖК и изотропной жидкости. Дисперсная и дисперсионная фазы в ЖКЭ (при постоянной температуре) фактически представляют собой насыщенные растворы исходных компонентов (ЖК и жидкости). В данной работе под термином «капля ЖК» в эмульсии будем подразумевать капли насыщенного раствора «жидкость/жидкий кристалл» с преобладающим содержанием ЖК. Концентрация воды в каплях ЖК в эмульсиях различных размеров в состоянии насыщения одинакова и определяется температурой. Изменение температуры могло приводить к изменению растворимости компонентов и, как следствие, к изменению размеров «капель ЖК» и их состава. В данной работе были приготовлены образцы ЖКЭ с различным дисперсным составом: образец **I** с максимальным размером капель порядка 5 мкм и образец **II** – с каплями ЖК преимущественно субмикронных размеров.

В. Структура ЖКЭ.

Проведена оценка дисперсного состава образцов путем фотометрического анализа изображений капель (рис. 1 а, б), полученных на поляризационном микроскопе МС-400А (Micros, Австрия). Использовалась компьютерная обработка изображений. Распознавались изображения капель при заданном уровне дискриминации яркости. Определялись радиусы и объемы капель. Строились гистограммы распределения величин V_i/V_s и $(\sum V_i)/V_s$ по радиусам капель R_i где V_i - объем фракции капель заданного диапазона размеров, V_s - объем эмульсии (рис. 2 а, б),. По этим данным, наибольший объем дисперсной фазы сосредоточен: в образце **I** - в каплях с диаметром $R_m \approx 2,3$ мкм и в образце **II** - в каплях с диаметром $R_m \approx 400$ нм; объемная концентрация дисперсной фазы равна примерно 0,2 и 0,02 % для образцов **I** и **II** соответственно.

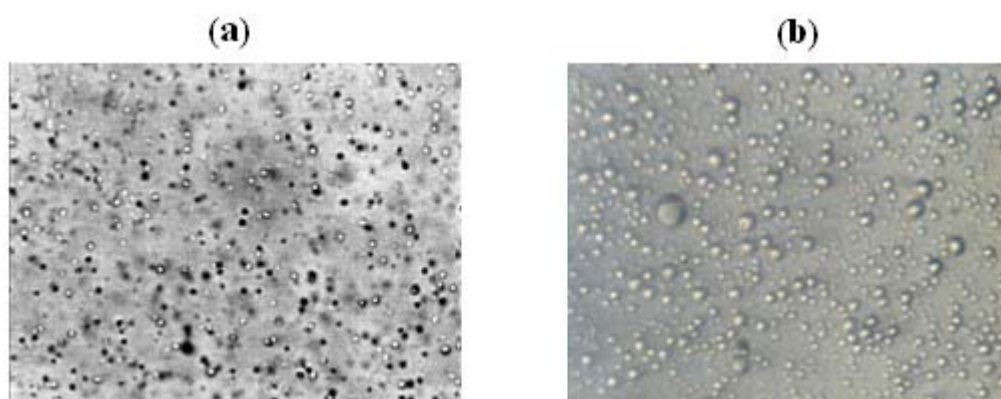


Рис. 1. Изображение капель дисперсной фазы в эмульсиях Н96/вода в образцах: **I** - (а) и **II** – (б). Поляриды параллельны; увеличение $\times 400$.

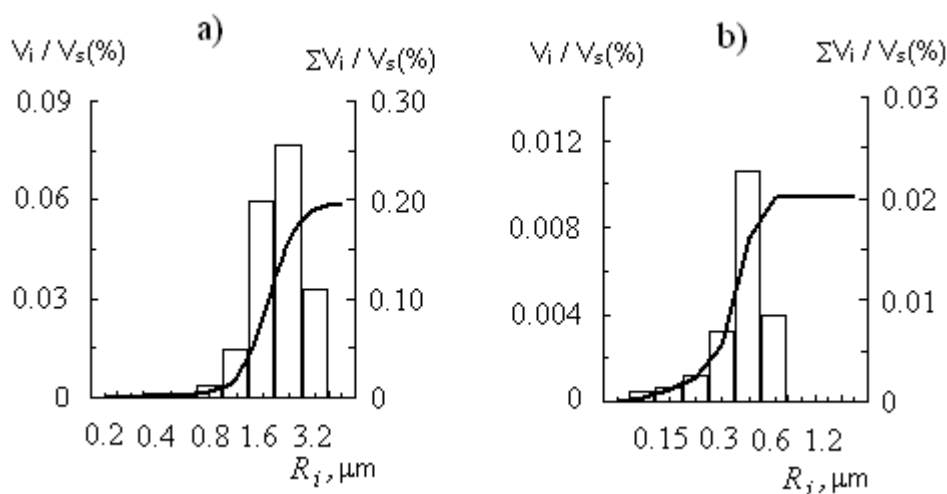
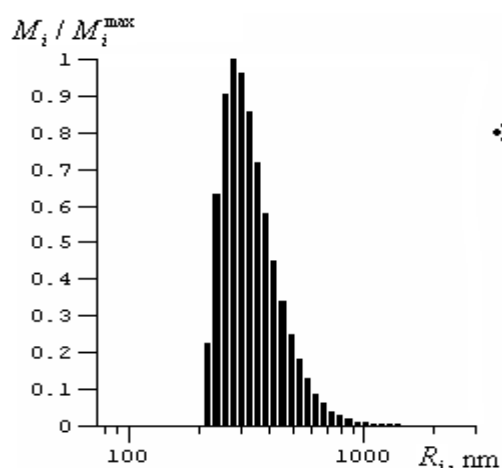


Рис. 2. Распределения объема дисперсной фазы по размерам капель для образцов ЖКЭ Н96/вода: **I** – (a) и **II** – (b).

Результаты микрофотометрических исследований ЖКЭ могут содержать существенные погрешности, связанные с дифракционными искажениями и субъективным фактором при обработке размытых изображений капель. Особенно это касается образца **II** с каплями преимущественно субмикронных размеров. Мы провели, дополнительно, исследования дисперсного состава образца **II** методом динамического рассеяния света [17] на спектрометре Photocor Complex (Photocor Instruments, Inc.) с программным обеспечением DynaLC (Alango, Ltd, US). Полученное этим методом массовое распределение дисперсной фазы $M_i / M_i^{\max}$ по радиусам капель R_i для образца **II** показанное на (рис. 3) подтвердило представление о том, что образец **II** содержит капли преимущественно субмикронных размеров. Уточненные характеристики распределения для образца **II**: средневзвешенное значение радиуса капель $R_m = 341$ нм, пиковое значение радиуса $R_p = 278$ нм.



❖ Анализ распределения

Каналы : [1; 67]
Число интервалов : 100
Границы : [3.074; 1.0e+4]
Разрешение : 0

№ пика	R_m , nm	R_p , nm	STD
1	341.0	278.3	104.2

$$\chi^2 = 0.001$$

Рис. 3. Распределение массы дисперсной фазы в ЖКЭ ($M_i / M_i^{\max}$) по R_i в образце **II**, определенное методом динамического рассеяния света. R_m и R_p - соответственно, средневзвешенное и пиковое значение радиуса в распределении.

С. Ультразвуковые измерения.

Проведены измерения скорости распространения (c) и коэффициента поглощения (α) ультразвука в образцах **I** и **II** на частоте 2,7 МГц при температурах в диапазоне 293...363 К. Измерения проводились в камере с постоянной акустической базой $L=100$ мм методом перекрывающихся (длительных) импульсов [18-20]. В исследуемый образец излучались когерентные импульсы с длительностью $\tau_e \gg L/c$ с частотным заполнением f . Измерялись характеристики сигнала на выходе камеры в состоянии резонанса (рис.4 а) и амплитудно-частотные характеристики системы образец-камера (рис.4 б).

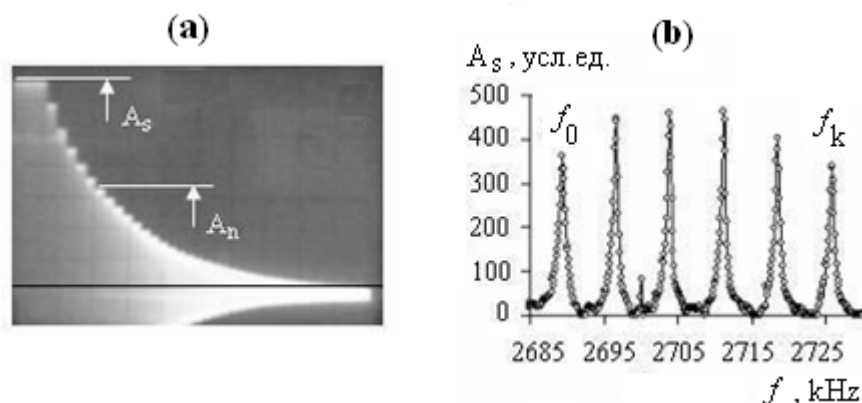


Рис. 4. Измеряемые характеристики акустического сигнала (а) и вид амплитудно-частотной зависимости системы образец-камера в методе перекрывающихся импульсов.

Абсолютные значения акустических параметров вычисляли по формулам: $\tilde{n} = 2L(f_k - f_o)/k$, $A_n = A_s \exp(-\alpha_s 2Ln)$, $\alpha = \alpha_s - \alpha_k$, где α_k – параметр, учитывающий собственные потери камеры (определялся градуировкой по воде). Погрешность абсолютных измерений α и c составляет порядка 5 и 0,05 % соответственно. Этим методом может осуществляться качественная оценка малых относительных изменений акустических параметров по формулам: $c/c_o = F/F_o(1 + b(T - T_o))$ и $\alpha(T)/\alpha_o(T_o) \approx A_{so}(T_o)/A_s(T_o)$. В этом случае, при возможных систематических погрешностях, достигается на порядок большая чувствительность к малым изменениям скорости и поглощения ультразвука [21].

Д. Оптические измерения.

Для проверки результатов акустических исследований характеристик фазовых переходов в ЖКЭ независимым методом были проведены измерения деполаризованной составляющей оптического пропускания образцов **I** и **II** в плоской оптической ячейке толщиной 2 мм. Экспериментальная установка выполнена на базе спектрального комплекса КСВУ-23М (ЛОМО, Россия). Температура в ячейке поддерживалась с точностью 0,02 К.

IV. РЕЗУЛЬТАТЫ

А. Акустические параметры

На рис. 5 и рис. 6 представлены, полученные авторами, типичные результаты по температурным зависимостям коэффициента поглощения ультразвука (параметра

α / f^2) и скорости распространения ультразвука (c) для образцов эмульсий **I**: Н96 0,2 % - вода 99,8 %; $R_i \in (0,2 \dots 5)$ мкм; $R_m = 2,3$ мкм и **II**: Н96 0,02 % - вода 99,98 %; $R_i \in (0,2 \dots 1,4)$ мкм; $R_m = 0,34$ мкм.

Микродисперсные ЖКЭ.

Зависимость $\alpha / f^2(T)$ для образца **I** имеет асимметричный вид (рис. 5, а); ветвь кривой поглощения при $T > T_{NI}$ идёт более круто, чем при $T < T_{NI}$, что характерно и для объемных образцов ЖК (рис.5.с). Указанная асимметрия объясняется существованием двух механизмов поглощения ультразвука в жидких кристаллах. Первого, связанного с критическими флуктуациями параметра порядка, в изотропной и в нематической фазах. И второго, связанного с взаимодействием волны с параметром порядка S , только в нематической фазе [22]. В каплях микронных размеров в ЖК эмульсиях, по-видимому, сохраняются оба указанных механизма. Это открывает возможность исследования динамики жидких кристаллов при фазовых переходах в каплях эмульсий различных размеров акустическим методом. В качестве оценки температуры фазового перехода $T_{IN}(R_m)$ в каплях с радиусами $R \approx R_m$ в эмульсиях примем температуру, соответствующую максимуму в зависимости $\alpha / f^2(T)$ в эмульсии. По акустическим данным для образца **I** получено меньшее значение $T_{IN}(R_m)$ в каплях эмульсии по сравнению с температурой фазового переход $T_{IN} = 345,3$ К в объемном образце Н96: $\Delta T_{IN}(R_m) = T_{IN} - T_{IN}(R_m) = 2,8$ К (Таблица 1). Величину полученного сдвига $\Delta T_{IN}(R_m)$ трудно объяснить поверхностными ограничениями, так как в образце **I** условие $R_m \approx \xi$ выполняется для капель, составляющих лишь незначительную по объему фракцию дисперсной фазы. Обнаруженный сдвиг может быть связан с присутствием растворенной воды в каплях ЖК эмульсии, так как известно влияние немезогенных растворителей на температуру фазовых переходов в жидких кристаллах [14]. Кроме того, при определенных условиях, например при циклических нагреваниях и охлаждениях микроэмульсий типа ЖК/Ж в каплях дисперсной фазы возможно образование обратных эмульсий типа Ж/ЖК с каплями субмикронных размеров. Для такой сложной дисперсной системы условие $R_m \approx \xi$ выполняется (для капель обратной эмульсии) и могут проявляться эффекты, связанные пространственными ограничениями.

Субмикродисперсные ЖКЭ.

Для (образца **II**) с каплями преимущественно субмикронных размеров получен более симметричный вид температурной зависимости коэффициента поглощения (рис. 5, б) по сравнению с образцом **I**. Это, возможно, указывает на постепенное разрушение механизма поглощения ультразвука в ЖК эмульсиях, связанного с взаимодействием волны с параметром порядка S . Известно, что с уменьшением размера капель ЖК искаженная (двухполярная) нематическая упорядоченность в них разрушается и формируется радиальная упорядоченность, что эквивалентно, в какой-то мере, переходу в изотропное состояние. В целом, для образца **II** выполняется условие $R_m \approx \xi$ и $\sigma < 0.5$. Смещение $\Delta T_{IN}(R_m)$ для образца **II**, найденное из обработки акустических данных (Таблица 1) примерно на 1,8 К больше чем для образца **I** с микродисперсной ЖК фазой.

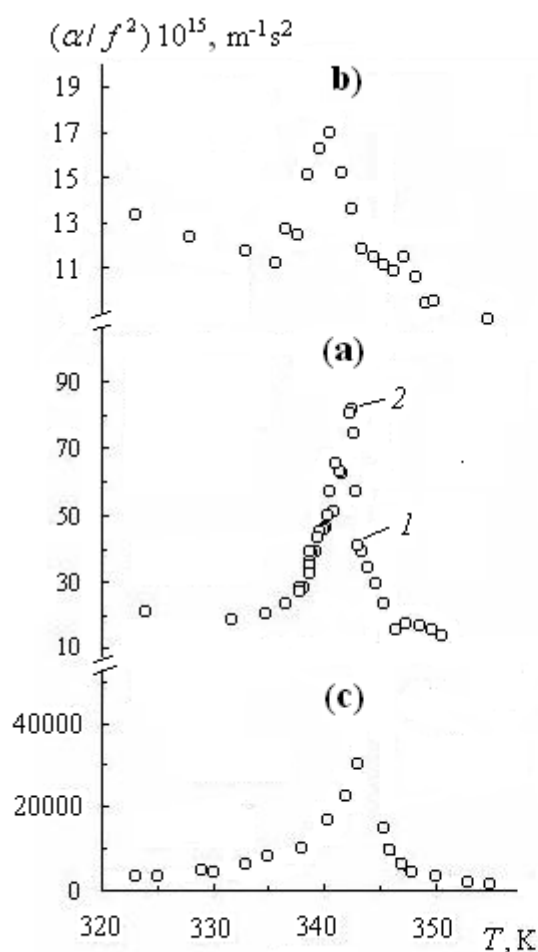


Рис. 5

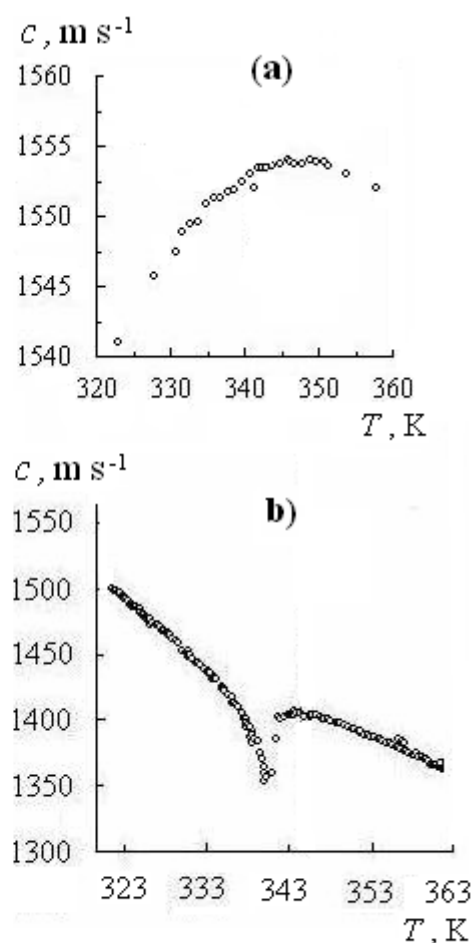


Рис. 6

Рис. 5. Акустический параметр α / f^2 на частоте 2,7 МГц в образцах эмульсии Н96/вода:

I – (а) и **II** – (б), а также в объемном образце Н96 [23] (с).

Рис. 6. Скорость ультразвука в образцах ЖК эмульсий: **I**, Н96 0,2 % - вода 0,98 % –(а) и ЖК440 3 % - ПМС5 97 % - (б).

В образце 1 наблюдалось лишь незначительное уменьшение скорости ультразвука на величину $\approx 0,2\%$ при температурах вблизи T_{IN} (рис. 6 а). Для получения приемлемой чувствительности к фазовым переходам в эмульсиях по измерениям скорости необходимо использовать образцы эмульсий с концентрацией ЖК порядка 3%. Это было установлено при исследованиях эмульсии ЖК440 3 % - ПМС5 97 %, рис.6, б.

В. Оптическое пропускание

Полученные акустические результаты по сдвигам $\Delta T_{IN}(R_m)$ в образцах **I** и **II** были проверены независимым оптическим методом, путем измерения деполяризованной составляющей оптического пропускания $I/I_0(T)$ (рис. 7) при скрещенных под углом 90 градусов поляроидах. В качестве оценки величины $T_{IN}(R_m)$ была принята температура, соответствующая перегибу зависимости $I/I_0(T)$. Данные $\Delta T_{IN}(R_m)$ в образцах **I** и **II**, полученные акустическим и оптическим методами совпали в пределах ошибок опыта.

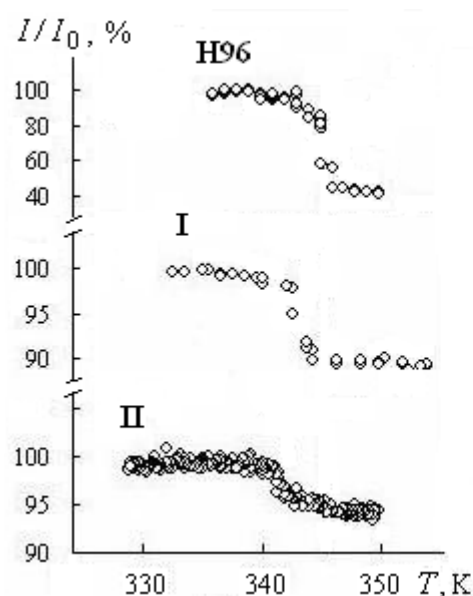


Таблица 1.

Зависимости $\Delta\alpha/f_{\max}^2(X_d)$ и $\Delta T_{IN}(R_m)$ для образцов I и II относительно H96

X_d , % vol.	$\Delta\alpha/f_{\max}^2 10^{15}$, $s^2 m^{-1}$	R_m , μm	ΔT_{IN} , K	
			акуст. метод	оптич. метод
100	3000	—	0	0
0.2	73	2.3	2.8	2.0
0.02	7	0.34	4.6	3.5

Рис. 7. Деполяризованная составляющая оптического пропускания для объемного образца H96 и образцов эмульсий I и II. Поляроиды скрещены под углом 90 градусов.

С. Критические явления

Выполнен анализ температурной зависимости поглощения ультразвука в окрестности температуры фазового перехода в нематической и изотропной фазах. Анализ данных проводился по схеме ранее применявшейся при акустических исследованиях фазовых переходов в образцах ЖК макроскопических размеров [9, 24].

Из экспериментально найденных зависимостей $\alpha/f^2(T)$ для образцов I и II выделена «критическая» составляющая:

$$\Delta\alpha/f^2(T) = \alpha/f^2(T) - \alpha/f_b^2(T), \quad (6)$$

где $\alpha/f_b^2(T)$ - базовая линия, найденная аппроксимацией экспериментальных данных $\alpha/f^2(T)$ по точкам, взятым при температурах удаленных от T_{IN} на величину более 10 град. Экспериментальные данные по зависимости $\Delta\alpha/f^2(T)$ аппроксимированы простыми степенными функциями, в области нематической фазы:

$$\Delta\alpha/f^2 = a_I/(T - T_*)^\beta \quad (7)$$

и в области изотропной фазы:

$$\Delta\alpha/f^2 = a_N/(T_{**} - T)^{\beta_N}. \quad (8)$$

По аналогии со свойствами объемных ЖК [9] для ЖКЭ было принято: $T_* = T_{IN} - 1$ и $T_{**} = T_{IN} + 0,1$. В качестве температуры фазового перехода в каплях эмульсии $T_{IN}(R)$ принималась температура, соответствующая $\Delta\alpha/f_{\max}^2$ в ЖКЭ. Полученные результаты представлены на рис. 7 а, б. Установлено, что зависимости $\Delta\alpha/f^2(T)$ при темпера-

турах $T < T_{**} - 2$ для образцов ЖКЭ I и II хорошо описываются простыми степенными функциями с критическими индексами примерно равными единице как в нематической фазе (рис. 7 а – 2, 4), так и в изотропной фазе (рис. 7 б – 3, 5), т.е. для ЖКЭ $\beta N \approx \beta I \approx 1$. Ранее такое поведение поглощения ультразвука было установлено для объемных образцов ЖК [9] и предсказывается теорией динамического скейлинга [24] в низкочастотном пределе. В области температур $T_{**} - 2 < T < T_{**}$ в нематической фазе в объемных ЖК наблюдается уменьшение критического индекса до значений $\beta N \approx 0,4$, что объясняется нарушением условия низкочастотного предела за счет замедления релаксационных процессов в критической области [9]. Это также качественно согласуется со свойствами ЖК эмульсий (рис. 7 а): для фрагмента зависимости 1 (образец I) получено $\beta N \approx 0.14$.

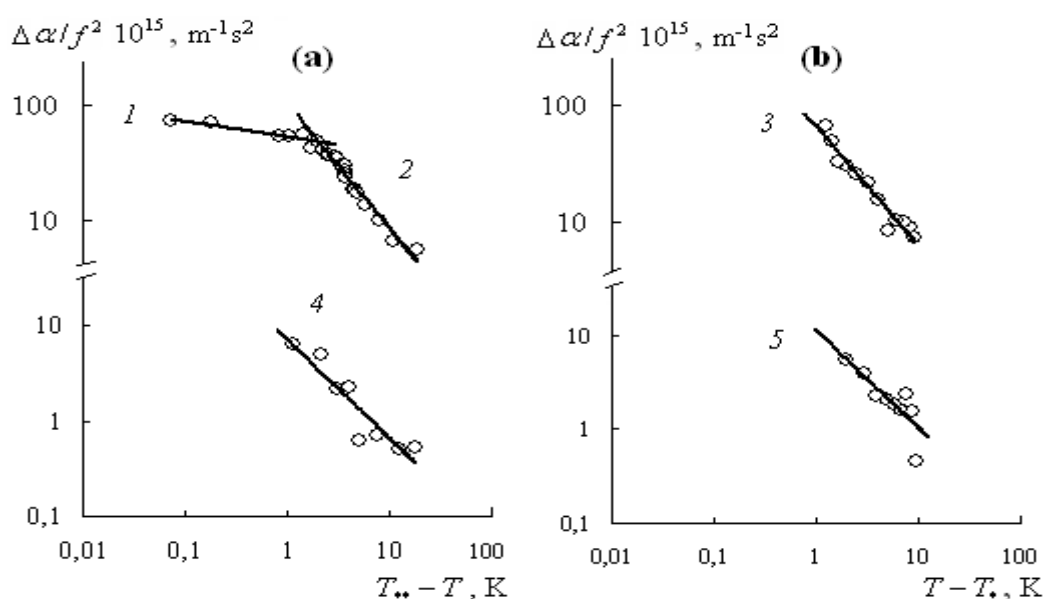


Рис. 7. Температурные зависимости параметра $\Delta\alpha/f^2$ для нематической (а) и изотропной (б) фаз образцов I (1-3) и II (4, 5).

Сплошные линии представляют аппроксимацию экспериментальных данных степенными функциями $\Delta\alpha/f^2 = a_N/(T_{**} - T)^{\beta N}$ (а) и $\Delta\alpha/f^2 = a_I/(T - T_*)^{\beta I}$ (б) при значениях критических индексов,

$$\begin{aligned} \beta N : & (1) 0.14 \pm 0.02 \ (R^2 = 0.85, \chi^2 = 23.7); \\ & (2) 1.06 \pm 0.07 \ (R^2 = 0.95, \chi^2 = 5.46); \\ & (4) 0.97 \pm 0.16 \ (R^2 = 0.907, \chi^2 = 0.526) \text{ и} \\ \beta I : & (3) 1.21 \pm 0.13 \ (R^2 = 0.945, \chi^2 = 20.2); \\ & (5) 0.95 \pm 0.11 \ (R^2 = 0.898, \chi^2 = 0.22). \end{aligned}$$

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен ультразвуковой метод изучения характеристик фазовых переходов и критической динамики в каплях жидких кристаллов микронных и субмикронных размеров, диспергированных в изотропных жидкостях. На примере эмульсии Н96/вода показано, что акустические свойства ЖК эмульсий с каплями дисперсной фазы микронных и субмикронных размеров и с малым объемным содержанием ЖК в эмульсии

(0,02...0,2%) по широкому спектру характеристик соответствуют свойствам объемных образцов жидких кристаллов. На примере жидкокристаллической эмульсии показана перспективность использования акустического метода для исследования характеристик фазовых переходов в ограниченных жидкокристаллических системах, а также критической динамики микро - и нанодисперсных фаз жидких кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов: АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» 2.1.1/5873 и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 гг.» НК-410П/77.

ЛИТЕРАТУРА

1. Crawford G. P., Zumer S. Phase transitions in Restricted Geometries / In Liquid Crystals in Complex Geometries Formed by Polymers and Porous Networks. Ed. by G.P. Crawford and S. Zumer. Chap. 1. London: Taylor and Francis, 1996. P. 323 – 343.
2. Aliev F.M. and Breganov M.N. // Sov. Phys. JETP. 1989. Т. 66. С. 70 – 76.
3. Zidanšek A. et al. // Phys. Rev. E. 1995. Vol. 51. P. 3332 - 3340.
4. Kralj S., Zidanšek A., Lahajnar G., Žumer S. and Blinc R. // Phys. Rev. E. 1998. Vol. 57. P. 3021 - 3032.
5. Kuna Z., Kralj S., Lasagna C., Žumer S. // Rhys. Rev. E. 2003. Vol. 68. P. 021705-12.
6. Golemme A. et al. // Phys. Rev. A. 1988. V. 37. P. 559 - 569.
7. Kralj S., Žumer S., Allender D.W. // Phys. Rev. A. 1991. V. 43. 2943-2952.
8. Kralj S. and Žumer S., Phys. Rev. A. 45, 2461-2470, 1992.
9. Пасечник С.В., Баландин В.А., Прокопьев В.И., Шмелев О.Я. // ЖФХ. 1989. Т. 63, №2, С. 471-475.
10. Sperkach V.S., Glushenko A.V., Yaroshchuk O.V. // Mol. Cryst. & Liq. Cryst. 2000. Part 4. P. 463/3251.
11. Pasechnik S.V., Maksimochkin G.I., Tsvetkov V.A. // Book of abstr., 7th ECLC, Jaca, Spaine, 2003. P. 25.
12. Максимочкин Г.И., Пасечник С.В. // Труды 13-й Сессии Российского Акустического Общества (РАО), Москва, 2003. Т. 1, С. 178-181.
13. Богуславский Ю.А. // Акустический журнал. 1978. Т. 24. №1. С. 46.
14. Богданов Д.Л., Геворкян Э.В., Романов А.А., Шевчук М.В. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 5. С. 118-120.
15. de Gennes P.G. and Prost J., The Physics of Liquid Crystals. Oxford University Press, Oxford, 1993.
16. Cleaver D. J. et al. // In Liquid Crystals in Complex Geometries formed by polymer and porous networks, eds. G. P. Crawford, S. Žumer. Taylor and Francis press, 1996. P. 467-476.
17. Yudin I.K., Anisimov M.A., Agayan V.A. и др. // Int. J. Thermophys. 1997. N. 18. P. 1237-1248.
18. Труэлл Р., Эльбаум Ч. Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. М.: Мир, 1972, 307 с.
19. Mason W.P. Physical acoustics and properties of solids. N.Y.: Acad. press, 1964. 418 с
20. Голенищев-Кутузов В.А., Самарцев В.В., Хабибуллин Б.М. Импульсная оптическая и акустическая когерентная спектроскопия. М.: Наука, 1988. 224 с.

21. Максимочкин Г.И. // Труды 13-й Сессии Российского Акустического Общества (РАО), Москва, 2003. Т. 1, С. 69-72.
22. Ландау Л.Д., Халатников И.М. ДАН СССР. 1954. Т. 96. 469. 19. Kralj S. and Popa-Nita V., Eur. Phys. J. E **14**, 71 (2004)
23. Ларионов А.Н. Влияние давления на динамику ориентационных процессов в нематических жидких кристаллах. Докт. дисс., М., МГОУ, 2008. 246 с.
24. Анисимов М.А., Воронов В.П., Гольденштейн А.С. и др. // ЖЭТФ. 1984. Т. 87. С. 1969.

ULTRASOUND STUDY OF PHASE TRANSITIONS IN LIQUID CRYSTAL EMULSIONS

G. Maksimochkin,^{*} S. Pasechnik,^{} S. Kralj^{***}**

^{*} *Moscow State University of Instrument Engineering and Computer Science, Russia*

^{**} *Moscow State University of Instrument Engineering and Computer Science, Russia*

^{***} *University of Maribor, Slovenia*

Abstract: The velocity of propagation and the coefficient of absorption of ultrasound, at frequency 2.7 MHz, in emulsions of liquid crystal (LC) N96 in water has been studied using samples with sizes of droplets in the range from 200 to 5000 nm (sample I) and from 200 to 1500 nm (sample II). The possibility of an acoustic study of characteristics of phase transition from nematic to isotropic phase and critical dynamics of LC in droplets of both microns and submicrons sizes is shown using analyze of ultrasound characteristics of LC emulsions.

Key words: liquid crystal emulsions, liquid crystal droplets, ultrasound measurements, phase transitions

УДК 537.8

ПРЯМОУГОЛЬНЫЙ ВОЛНОВОД С ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ ПЕРИОДИЧЕСКИ ЗАПРЕДЕЛЬНОЙ УСИЛИВАЮЩЕЙ СРЕДОЙ

Е.П. Захарченко

Поволжский государственный университет телекоммуникаций и информатики (ПГУТИ) г. Самара

Аннотация. Многослойные периодические структуры широко применяются в устройствах различных частотных диапазонов и сравнительно подробно исследованы в области прозрачности сред. В этой работе получены дисперсионные характеристики двухкомпонентной структуры с запердельным слоем усиливающей среды. Установлено, что введение среды с усилением позволяет получить дисперсионные характеристики с постоянным по частоте коэффициентом усиления.