

ОРИЕНТАЦИОННОЕ ПЛАВЛЕНИЕ НИЗКИХ ЦЕПЕЙ МОЛЕКУЛ И ХАРАКТЕР ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НЕМАТИК – СМЕКТИК А

Е.М.Аверьянов, П.В.Адоменас, В.А.Жуйков, В.Я.Зырянов

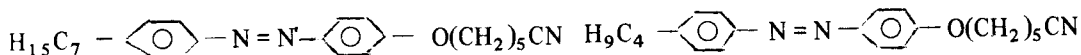
Обнаружено ориентационное плавление концевых фрагментов гибких молекулярных цепей при переходе из нематической в смектическую А фазу жидкого кристалла, что оказывает сильное влияние на взаимодействие параметров порядка этих фаз и локализацию трикритической точки на линии переходов нематик – смектик А.

1. Фазовый переход (ФП) нематик – смектик ($N - A$) отличается рядом особенностей, не имеющих пока объяснения ^{1, 2}. Так область существования N -фазы $\Delta = 1 - T_{NA}/T_{NT}$, соответствующая трикритической точке (ТКТ) на линии ФП $N - A$, зависит от природы исследуемых объектов и изменяется от значений $\Delta_T \approx 0,1$ ³, близких к предсказанию микротерии ⁴, до аномально малых величин $\Delta_T \approx 10^{-2} \div 10^{-3}$ ⁵⁻⁷. Это указывает на неуниверсальность параметра Δ для описания характера ФП $N - A$ и наличие зависящих от особенностей молекулярного строения дополнительных ограничений на характер взаимодействия параметров порядка N - и A -фаз. Микроскопические причины этих ограничений пока не ясны. С другой стороны, не имеет объяснения и тот факт, что при увеличении Δ от 0,025 до 0,13 прямая корреляционная длина ξ_{\parallel}^0 в бислойных смектиках растет от 4 до 40 Å ⁸, это приводит к подавлению флуктуационных аномалий теплоемкости, нематического параметра порядка и объема вблизи ФП $N - A$ ².

В настоящей работе на основе новых экспериментальных данных показано, что эти особенности ФП $N - A$ можно объяснить обнаруженной здесь впервые сильной взаимной связью жесткости и ориентационной упорядоченности гибких цепей молекул с параметрами порядка N - и A -фаз.

2. Изменение Δ_T указывает на зависимость связи смектического и нематического упорядочения ⁴, или константы взаимодействия соответствующих параметров порядка ² от особенностей молекулярного строения, определяющих природу смектического мезоморфизма. Поскольку конденсация смектической волны плотности обусловлена сильным взаимодействием молекул через гибкие концевые цепи, то важно выяснить влияние гибких цепей на характер взаимодействия параметров порядка N - и A -фаз, т. е. экспериментально исследовать изменение ориентационной упорядоченности концевых фрагментов гибких цепей в этих фазах.

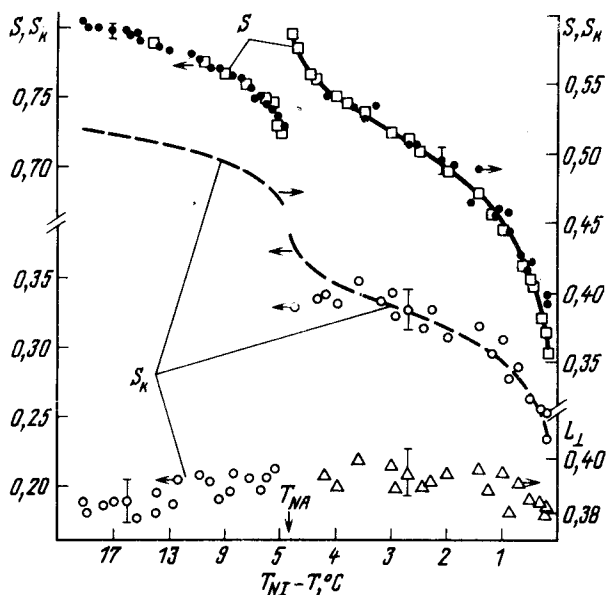
Эксперимент проведен на ЖК смеси (50/50 вес. %)



со следующими температурами (°С) ФП: кристалл 62°А 74,3° N79,2° I. Параметр ориентационного порядка концевых фрагментов цепей $S_k = \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle / 2$ (θ – угол между направлением выделенной оси фрагмента и директором ЖК, скобки $\langle \dots \rangle$ означают статистическое усреднение по всем молекулам образца) определен из дихроизма ИК-полосы валентного колебания $C \equiv N$ ($\nu_{max} = 2245 \text{ см}^{-1}$), по методике ⁹. Параметр S_0 для жестких молекуляр-

ных остовов найден из дихроизма дублетной полосы ($\nu_{max} = 1585$ и 1600 см^{-1}) колебания бензольного кольца, поляризованного вдоль направления $N \dots O$. Нематический параметр порядка $S \sim (n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2)^{-1}$ найден из показателей преломления $n_{\parallel, \perp}$ смеси при $\lambda = 589, 735 \text{ нм}$ и нормирован на значение S_0 при $\Delta T = T_{NI} - T = 14^\circ$ в A -фазе. Методики спектральных измерений, рефрактометрии и определения компонент тензора Лоренца L_{\perp} по дихроизму полосы колебания $C \equiv N$ в N -фазе (в A -фазе принято $L_{\perp} = 0,395$) описаны в ⁹. Измерения S_0 и S_k выполнены в сэндвичевых ячейках из флюорита с планарной и гомеотропной ориентацией молекул в N - и A -фазах при толщине слоя ЖК5 и 30 мкм. Погрешность термостабилизации образцов $\pm 0,1^\circ \text{C}$. Результаты измерений представлены на рисунке.

3. Значения S и S_0 хорошо согласуются между собой за исключением окрестности T_{NI} , где $S < S_0$ и это различие увеличивается с уменьшением ΔT . Последнее обусловлено уменьшением вклада гибких цепей в двулучепреломление ЖК за счет снижения жесткости цепей в предпереходной области ^{10, 11}. При $T \rightarrow T_{NA}$ в N -фазе наблюдается предсказанное ранее ² предпереходное аномальное увеличение S , обусловленное флуктуациями смектического упорядочения, что указывает на близость ФП $N-A$ в смеси к ТКТ. При переходе $N-A$ возрастание S на величину $\sim 0,14$ происходит в интервале $\Delta T \approx 0,2^\circ$, который дает верхнюю оценку ширины возможной двухфазной области. В N -фазе концевые фрагменты $C \equiv N$ гибких цепей гораздо менее упорядочены, чем жесткие остовы молекул. С ростом S параметр S_k возрастает, но вблизи T_{NA} этот рост замедляется, а при ФП $N-A$ S_k резко уменьшается до значений меньших, чем $S_k(T_{NI})$. С понижением температуры A -фазы наблюдается снижение S_k , в то время как S заметно возрастает. Таким образом, ФП $N-A$ сопровождается ориентационным плавлением концевых фрагментов гибких цепей, а вклады ориентационного и трансляционного упорядочения молекул ЖК в изменение S_k противоположны по знаку.



Температурные зависимости параметра нематического порядка S (\square), параметров ориентационного порядка жестких остовов S_0 (\bullet) и концевых фрагментов гибких цепей молекул S_k (\circ), компоненты L_{\perp} (Δ) тензора Лоренца в N - и A -фазах ЖК смеси. Сплошная линия – интерполяция данных по S и S_0 , штриховая – рассчитанная по (1) зависимость $S_k(S)$ при $\lambda_1 \chi = 0,642$

Из общих свойств симметрии N - и A -фаз ¹ следует зависимость S_k от нематического (S) и смектического (Ψ) параметров порядка

$$S_k = \chi (\lambda_1 S - \lambda_2 |\Psi|^2 + \dots), \quad (1)$$

где χ – восприимчивость ЖК к изменению параметра порядка S_k в "поле" h , роль которого играет выражение в скобках, $|\Psi|$ – амплитуда волны плотности смектических слоев, $\lambda_{1,2}$ – константы.

Зависимость (1) хорошо описывает изменение $S_k(S)$ в N -фазе. Вблизи ФП $N-A$ при $T \rightarrow T_{NA}$ ожидаемая и наблюдаемая зависимости $S_k(S)$ различаются, что указывает на ори-

ентационное плавление цепей за счет флуктуаций смектического упорядочения. В A -фазе рассчитанные по (1) значения $S_k(S)$ гораздо выше экспериментальных. Сравнение расчета с экспериментом для S_k при $\Delta T = 19^\circ$ и оценка $|\Psi|^2 \approx 0,1^2$ дают $\lambda_2/\lambda_1 \approx 5$, т. е. упорядоченность цепей гораздо более чувствительна к особенностям смектического упорядочения, чем нематического. Не случайно поэтому характер упорядочения концевых фрагментов цепей качественно отличается от того же для жестких остовов при ФП между смектическими фазами¹².

4. Ориентационное плавление концевых фрагментов цепей стабилизирует слоевую смектическую структуру, препятствуя диффузии молекул из слоя в слой и ослабляя флуктуации фазы смектической волны плотности. Связь параметров порядка S и Ψ при этом ослабляется, а константа λ_0 их взаимодействия в соответствующем слагаемом свободной энергии $\lambda_0 S |\Psi|^2$ ^{1, 2} перенормируется в сторону уменьшения $\lambda = \lambda_0 - \lambda_1 \lambda_2 \chi$, что приводит к уменьшению Δ_T . Сильное плавление концевых фрагментов при ФП $N-A$ следует ожидать для молекул с двумя гибкими цепями разной длины, либо для молекул с одной цепью и сильно полярным остовом, склонных к образованию ассоциатов и бислойных смектических структур. К этим двум типам объектов и относятся исследованные ранее ЖК 10S 5⁵, ООГЦС⁶ и 9СВ⁷ с аномально малыми значениями Δ_T . С другой стороны, для молекул с двумя цепями одинаковой длины плавление концевых фрагментов при ФП $N-A$ проявляется заметно слабее (обсуждение этих результатов будет проведено отдельно), чему соответствует увеличение λ и Δ_T . Подобные объекты исследовались в³. Таким образом, плавление цепей при ФП $N-A$ позволяет понять зависимость Δ_T от молекулярной структуры.

С учетом зависимости жесткости цепей от S ¹⁰ в (1) добавятся слагаемые $\sim S^m$ с $m \geq 3$ ¹¹, роль которых возрастает с увеличением Δ и S . При больших Δ, S жесткость цепей увеличивается, амплитуда $|\Psi|$ уменьшается⁴ и ориентационное плавление цепей незначительно. При этом прямая корреляционная длина ξ_{\parallel}^0 в направлении параллельно директору должна приблизительно соответствовать межслоевому расстоянию d (для бислойных смектиков типа n ОСВ⁷ $d \approx 30 \div 40 \text{ \AA}$).

С уменьшением Δ, S жесткость цепей быстро уменьшается, $|\Psi|$ увеличивается⁴, $S_k(T < T_{NA}) < S_k(T_{NI})$ (см. рисунок) и ξ_{\parallel}^0 уменьшается до масштабов корреляции внутримолекулярных фрагментов $\sim 5 \text{ \AA}$, как в изотропной фазе. Эти особенности изменения $\xi_{\parallel}^0(\Delta)$ и наблюдаются в эксперименте⁸.

Авторы признательны Л.М.Блинову, М.А.Анисимову, Б.И.Островскому, М.А.Осипову, Э.В.Геворкяну, В.Ф.Шабанову за интерес к работе и обсуждения.

Литература

1. Кац Е.И. УФН, 1984, 142, 99.
2. Анисимов М.А. Письма в ЖЭТФ, 1983, 37, 11.
3. Achard M.F., Hardouin F., Sigand G., Gasparoux H. J. Chem. Phys., 1976, 65, 1387.
4. McMillan W.L. Phys. Rev., 1971, A4, 1238; 1972, A6, 936.
5. Brisbin D., DeHoff R., Lockhart T.E., Tohnson D. Phys. Rev., Lett., 1979, 43, 1171.
6. Арутюнян Н.В., Даугвилла Ю.Ю., Островский Б.И. и др. ФТТ, 1981, 23, 1373.
7. Cloen J., Marynissen H., Van Dael W. Phys. Rev. Lett., 1984, 52, 204.
8. Litster J.D., Garland C.W., Lushington K.J., Schaetzing R. Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 1981, 63, 145.
9. Аверьянов Е.М., Жуйков В.А., Зырянов В.Я., Шабанов В.Ф. ЖЭТФ, 1984, 86, 2111.
10. Аверьянов Е.М., Жуйков В.А., Корец А.Я., Шабанов В.Ф., Адоменас П.В. Письма в ЖЭТФ, 1980, 31, 511.

11. *Аверьянов Е.М.* Сб. "Нелинейная оптика и спектроскопия молекулярных сред", Изд. ИФ СО АН СССР, Красноярск, 1984, стр. 51.

12. *Береснев Л.А., Блинов Л.М., Пурванецкас Г.В.* Письма в ЖЭТФ, 1980, 31, 37.

Институт физики им. Л.В.Киренского
Академии наук СССР
Сибирское отделение

Поступила в редакцию
2 декабря 1985г.