

РАССЕЯНИЕ СВЕТА ПРИ ПОВЕРХНОСТНОМ ПЛАВЛЕНИИ ДИФЕНИЛА И ВОЗМОЖНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ

А.А.Чернов, В.А.Яковлев

Впервые обнаружено рассеяние света в пленке расплава, утолщающейся на поверхности кристалла с приближением к температуре его плавления снизу. Рассеяние на гранях (001) и (010) дифенила максимально для переохлаждений $\Delta T \simeq \Delta T_c$, где зависимость толщины пленки от переохлаждения меняется от логарифмической к степенной. Предполагается, что хотя массивный расплав изотропен, пленка жидкокристаллическая при $\Delta T > \Delta T_c$ и претерпевает фазовый переход при $\Delta T = \Delta T_c$.

Твердые поверхности способны упорядочивать прилегающие к ним слои жидкостей. Это ярко проявляется для жидких кристаллов, но требует более тонких опытов для изотропных жидкостей. В частности, об упорядочении последних свидетельствует осциллирующая зависимость расклинивающего давления в пленке от ее толщины на молекулярных масштабах¹, а также логарифмические зависимости от переохлаждения ΔT толщин пленок расплава, возникающих на кристаллах с приближением к температуре плавления T_m , т. е. при поверхностном плавлении (ПП)^{2,3}.

В наших опытах эллипсометрически исследовалось ПП граней (001) и (010) дифенила на их оптическом контакте со стеклом в термостате со стабилизацией лучше 10^{-2} К³. Измеренные с точностью ± 5 Å толщины H пленок расплава на обеих гранях представлены на рис. 1 в координатах $H - \ln \Delta T$ и $\ln H - \ln \Delta T$. Для наиболее плотноупакованной грани (001), атомно гладкой в контакте с массивным расплавом при $T < T_{c(001)} = 69,15^\circ\text{C}$ имеем $H_{(001)}(\text{Å}) = 73 - 28 \ln \Delta T(\text{K})$. Для менее плотной грани (010) для $T < T_{c(010)} = 69,0^\circ\text{C}$, $H_{(010)}(\text{Å}) = 220 - 65 \ln \Delta T(\text{K})$. При переохлаждениях $\Delta T < \Delta T_c$ обе эти зависимости переходят в степенные, $H \sim (\Delta T)^{-1/p}$, $2,5 < p < 3,5$.

При эллипсометрических измерениях гасится лишь поляризованная часть отраженного от образца света, а шум лазера и деполаризованный при отражении свет попадает в регистрирующий ФЭУ. Поэтому минимальный сигнал ФЭУ при наилучшем гашении пропорционален интенсивности деполаризованной части рассеянного света, дающего информацию о фазовых переходах. Измеренная таким образом интенсивность рассеяния J гранью (010) дифенила представлена на рис. 2 в единицах среднего фона рассеяния вдали от T_m , когда $T < T_m$. Пики рассеяния достигаются при $\Delta T_{c(001)} = 0,3$ К и $\Delta T_{c(010)} = 0,45$ К. Никаких изменений ни в объеме кристалла, ни в зоне контакта со стеклом при этом визуально не наблюдалось. С понижением температуры после прохождения T_c вверх наблюдался гистерезис рассеяния и эллипсометрических углов, определяющих толщину пленки. В области $T < T_c$ гистерезиса не было.

За ~ 7 К ниже T_m коэффициенты преломления дифенила n_p, n_m, n_g начинали резко меняться с ростом температуры, а за $0,3 \div 0,4$ К ход $n_{p,m,g}(T)$ становился еще круче. При $T \rightarrow T_m$ все три коэффициента стремятся к показателю преломления массивного расплава. В непосредственной близости к T_m ($\Delta T < 0,07$ К) показания эллипсометра практически не зависят от азимутальной ориентации грани и имеют значения, рассчитанные для отражения от границы расплава дифенила со стеклом.

Пик рассеяния около ΔT_c и одновременное изменение закона $H(\Delta T)$ от логарифмического к степенному, а также гистерезис, свидетельствуют о фазовом переходе в поверхностном слое расплава. Действительно, логарифмический характер $H(\Delta T)$ в низкотемпературной области $T < T_c$ говорит об упорядочении пленки расплава, и эта упорядоченность может иметь характер поверхностной жидкокристаллической (ЖК) фазы. С ростом температуры эта фаза превращается либо в другую ЖК фазу, либо в изотропный расплав, что и объяс-

няло бы рассеяние света. Действительно, ввиду малых энергий межфазных границ в ЖК ($\sim 10^{-2}$ эрг/см²), при фазовых переходах в них происходят сильные флуктуации параметра порядка и рассеяние света. Обусловленный аналогичными причинами в объеме жидкой фазы пик рассеяния наблюдался в пленке МБА толщиной 40 мкм между стеклянными пластинками ⁴.

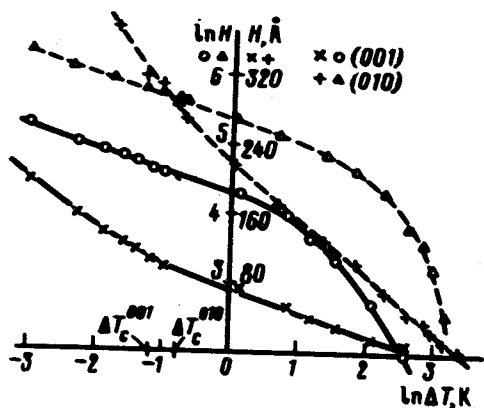


Рис. 1

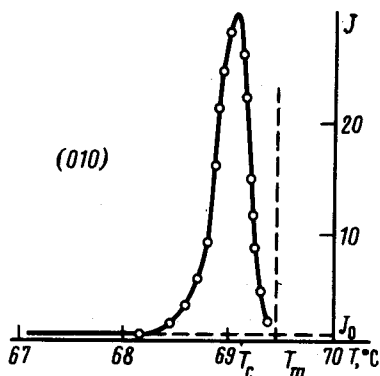


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости толщины H пленочной фазы от переохлаждения ΔT в спрямляющих координатах

Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности рассеянного поверхностью кристалла света

Переходы в поверхностной пленке могут происходить не только в силу повышения температуры самой по себе, но и, вероятнее, в силу быстрого утолщения пленки при $\Delta T \rightarrow 0$ и ослабления влияния стенок на ее структуру и переходу к ситуации, описываемой теорией переходов, индуцированных поверхностью ⁴. Кроме того, при утолщении пленки "раскрепощаются" флуктуации границы упорядоченного приповерхностного слоя толщиной в несколько молекулярных с остальной жидкостью пленки и соответственно изменяется зависимость свободной энергии от ее толщины.

Поверхностное ЖК состояние, видимо, индуцируется поверхностью кристалла, а не стекла. Действительно, эллипсометрия адсорбции паров дифенила на стекле в нашей камере на обнаружила рассеяния света как при увеличении ее температуры от 20 до 75°С, так и при последующем переохлаждении возникшего при нагреве адсорбционного слоя толщиной 1050 Å до $T = 60^\circ\text{C}$, т. е. на $\Delta T = 10$ К.

Интегральную (по температуре) среднюю величину $\eta^* = \sqrt{-\eta_{cl}\eta_{lm}}$ параметров порядка на границах пленки с кристаллом η_{cl} и средой (стекло) η_{lm} удастся вычислить из сопоставления экспериментальных кривых $H(\Delta T)$ с расчетными ³. Эти величины составляют $\eta_{(001)}^* = 0,064$, $\eta_{(010)}^* = 0,139$ соответственно для пленок на гранях (001) и (010).

Наконец, на превращение в пленке может влиять ориентационное плавление в дифениле, начинающееся, по данным ИК спектроскопии ⁶, при $\Delta T = 15$ К и особенно заметное по рассеянию Мандельштама – Бриллюэна при $\Delta T = 0,3$ К ⁷. Движущая сила ориентационного плавления – стремление двух фенильных колец молекулы дифенила взаимно параллельных в кристалле, повернуться друг относительно друга на угол 23°, равновесный для расплава ⁸ (в паре – этот угол равен 45°).

Возможность образования приповерхностной ЖК фазы в изотропном расплаве не противоречит двустадийности ПП свинца ¹⁰, скачкам вязкости в нафталине при $\Delta T = 0,35$ К ⁹ и рассеянию света фронтом кристаллизации сала ¹¹ и воды ¹².

Литература

1. *Horn R.G., Israelishvili J.N.* J. Chem. Phys., 1981, 75, 1400.
2. *Nenov D.* Progr. Cryst. Growth Charact., 1984, 9, 185.
3. *Чернов А.А., Яковлев В.А.* Поверхность, 1986, № 2, 39; ДАН СССР, 1985, 285, 353.
4. *Акопян С.А., Аракелян С.М., Арушанян Л.Е. и др.* Квантовая электроника, 1977, 4, 1387.
5. *Filho A.R., Tilley D.R., Albuquerque E.L., Almedia N.S., Oliveras M.C.* Phys. Stat. Sol. (b), 1984, 124, 457; 125, 45.
6. *Сечкарев А.В., Овчаренко В.В., Семенов А.Е.* Оптика и спектроскопия, 1979, 47, 1078.
7. *Сидоров Н.В., Мухтаров Е.И.* Журнал прикладной спектроскопии, 1982, 36, 154.
8. *Vasa A., Rossetti R., Brus L.E.* J. Chem. Phys., 1979, 70, 5575.
9. *Гегузин Я.Е., Кононенко В.Г., Чан Киеу Зунг.* Укр. физ. журн., 1982, 27, 1175.
10. *Frenken J.W.M., J.F. van der Veen.* Phys. Rev. Lett., 1985, 54, 134.
11. *Mesquita O.M., Neal D.G., Copic M., Cumminz H.Z.* Phys. Rev. B., 1984, 29, 2846.
12. *Boni P., Bilgram J.H., Kanzig W.* Phys. Rev. A., 1983, 28, 2953.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
20 октября 1986 г.