

## РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ В СМЕКТИЧЕСКОЙ А-ФАЗЕ ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА ОКИЛЦИАНОБИФЕНИЛА (8ЦБ)

А.Н. Зисман, Д.В. Никуфоров, Б.И. Островский, Е.М. Терентьев

Проведено рентгеновское исследование структуры смектической А-фазы октилцианобифенила (8ЦБ) с применением спектрометра высокого разрешения. Установлено наличие в ориентированном смектике А блочной структуры с характерным размером  $\sim 5$  мкм. Полученные результаты интерпретируются на основе предположения о конденсации точечных дефектов в смектической А-фазе.

Фазовый переход из нематической (N) в смектическую А (A) фазу связан с возникновением одномерного трансляционного порядка в трехмерной жидкости. Характерной особенностью таких одномерно-упорядоченных систем является отсутствие истинного дальнего порядка вследствие неустойчивости по отношению к длинноволновым флуктуациям фазы параметра порядка <sup>1</sup>. В результате, структурный фактор  $S(\mathbf{Q})$ , характеризующий рассеяние рентгеновского излучения с волновым вектором  $\mathbf{Q}$  и равный для систем с дальним позиционным порядком  $S(\mathbf{q}) \sim \delta(\mathbf{q})$ , может быть в гармоническом приближении записан в виде (для случая  $\mathbf{q} \parallel \mathbf{Q}$ ):

$$S(q) \sim |q|^{-2+\eta}; \quad \mathbf{q} = \mathbf{Q} - \mathbf{Q}_0, \quad (1)$$

где  $\mathbf{Q}_0 = 2\pi/d$  – волновой вектор отвечающий периоду слоистой структуры –  $d$ ,  $\eta$  – показатель степени, величина которого определяется степенью близости  $\tau$  системы к температуре фазового перехода  $T_c$  ( $\tau \equiv 1 - T/T_c$ ) <sup>2, 3</sup>. Учет ангармонических эффектов приводит к несколько иному выражению для структурного фактора <sup>4, 5</sup>:

$$S(q) \sim q^{-2} [1 - \gamma \ln(aq)]^{4/5}, \quad (\mathbf{q} \parallel \mathbf{Q}_0). \quad (2)$$

В единственной экспериментальной работе, посвященной проверке этих утверждений <sup>6</sup>, было установлено, что в А-фазе жидкого кристалла 8ОЦБ интенсивность рассеяния рентгеновского излучения в окрестности  $\mathbf{Q}_0$  может быть описана в с помощью (1), даже и в непосредственной окрестности фазового перехода в нематик (при  $\tau \approx 10^{-6}$ ). Такое согласие в достаточной мере удивительно, поскольку выражения (1) и (2) получены в пренебрежении флуктуациями амплитуды параметра порядка  $|\psi|$ , которые в окрестности перехода также должны давать существенный вклад в рассеяние. Отметим, также, что в <sup>6</sup> не рассматривалось возможное изменение профиля линии связанное с ограниченностью областей однородности А-фазы (блочностью), определяемой различного рода дефектами.

В настоящей работе мы излагаем результаты аналогичного исследования рассеяния рентгеновских лучей в смектической А-фазе жидкого кристалла 8ЦБ. В ходе работы мы установили, что профиль рассеяния, получаемый в А-фазе имеет ширину, превышающую аппаратную функцию рентгеновского дифрактометра, и асимметричную форму, что не позволило подтвердить применимость выражений (1), (2). Однако, мы установили, что размеры  $L$  однородных областей в А-фазе составляют малую, хотя и макроскопическую величину  $\approx 4,8$  мкм ( $\approx 1500$  слоев), причем в точке перехода А – N величина  $L$  не зависит от граничных условий и предыстории образца.

Геометрическая схема эксперимента показана на рис. 1. Рентгеновский пучок от Mo анода после трехкратного брэгговского отражения (220) на щелевом кристалле монохроматоре (1), изготовленном из кремния проходит через щель (2), где выделяется  $K_{\alpha 1}$ -линия. Рассеянное на образце (3) излучение после трехкратного отражения на щелевом кристалле-анализаторе (4) регистрируется сцинтилляционным детектором (5). Использование бездисперсионной схемы расположения кристаллов и щелевых монохроматоров <sup>7</sup> позволило исследовать сечение узла обратной решетки в направлении параллельном  $\mathbf{Q}_0$  с разрешением  $\approx 2,9$  угл. с. На рис. 2 показана характерная кривая рассеяния в смектической А фазе в ок-

рестности  $Q_0 = 0,1985 \text{ \AA}^{-1}$  (угол брэгга  $\theta = 0,642^\circ$ ). Пунктиром показана аппаратная функция спектрометра, реализованная в данном эксперименте.

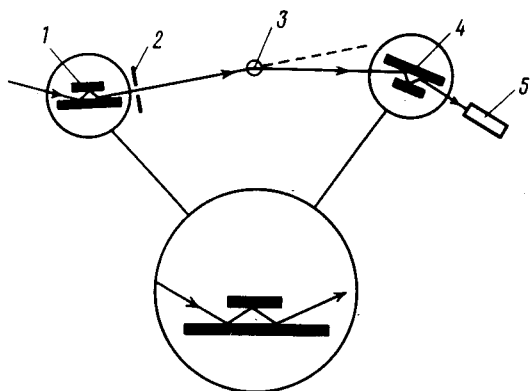


Рис. 1

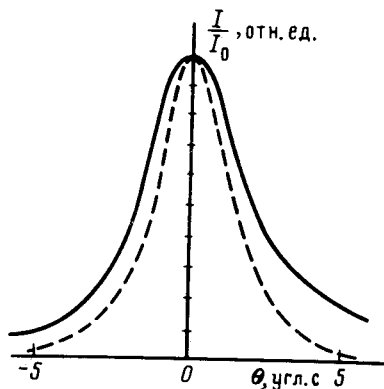


Рис. 2

Рис. 1. Схема эксперимента: 1 – монохроматор; 2 – коллиматор; 3 – образец; 4 – кристалл анализатор; 5 – детектор

Рис. 2. Профиль рентгеновской линии в окрестности вектора обратной решетки  $Q_0$ . Пунктиром показана аппаратная функция спектрометра

Образцы помещались в термостатируемую камеру, точность стабилизации и измерения температуры составляла 0,01 К. Ориентация директора осуществлялась в магнитном поле  $H \approx \approx 0,2 \text{ Тл}$  с помощью миниатюрных постоянных магнитов изготовленных из сплава  $\text{Sa} - \text{Co}$ .

Образец жидкого кристалла октилцианобифенила 8ЦБ (производства фирмы BDH Chemicals) в одном варианте представлял собой свободно висющую каплю размером  $\sim 1 \text{ мм}$ , которая удерживалась в рабочей зоне термостата за счет сил поверхностного натяжения, в другом – образец помещался в тонкостенный  $\sim 0,01 \text{ мм}$  кварцевый капилляр диаметром 1 мм и имел высоту 2 – 3 мм. Как правило, образец медленно проводился через переходы  $I - N$  ( $\approx 41^\circ \text{C}$ ) и  $N - A$  ( $\approx 33^\circ \text{C}$ ) и охлаждался до температуры  $\approx 25^\circ \text{C}$ . Разориентация директора составляла величину  $\approx 3^\circ$ , не изменяющуюся по мере приближения к переходу  $A - N$ .

Сопоставление профиля линии рассеяния с аппаратной функцией прибора (рис. 2) показало, что во всем температурном интервале существования  $A$ -фазы ширина дифракционных пиков превышает ширину аппаратной функции дифрактометра и составляет величину 4 – 6 угл.с. Наиболее естественным объяснением этого нам представляется (по аналогии с обычным кристаллом) ограниченность однородных областей (блочность) смектической  $A$ -фазы. Как следует из работ <sup>3, 8</sup> при конечности размеров образца ЖК интенсивность рассеяния будет определяться двумя слагаемыми, одно из которых есть выражение вида (1) – (2), а второе является рудиментом брэгговского рефлекса  $\delta(\mathbf{q})$ . Однако, если размеры блоков малы, вместо  $\delta$ -функции будет наблюдаться профиль конечной ширины  $I(q)$ , описываемый выражением типа:

$$I(q) \sim (\sin^2 qL)/q^2, \quad (3)$$

где  $L$  – размер блока <sup>9</sup>. Следует также иметь в виду, что при малых размерах блоков сингулярные выражения (1), (2) также должны быть видоизменены. Интенсивность рассеянного сигнала не превышала 20 имп/с, поэтому надежно разделить вклады от рудимента брэгговского рефлекса, флуктуаций амплитуды и флуктуаций фазы параметра порядка было невозможно тем более, что все три вклада имеют закон спада близкий к  $1/q^2$ .

В этой ситуации единственной надежной информацией является характерный размер блока, определяемый из ширины линии. Мы исследовали поведение этой величины в зависимости от температуры. При этом оказалось, что в случае свободно висящей капли ширина линии и, следовательно, характерный размер блока  $L$  практически не зависит от температуры и составляет величину  $\approx 4,8$  мкм. Когда образец был помещен в кварцевый капилляр, ширина линии в глубокой  $A$ -фазе ( $\tau \gg 0,01$ ) оказалась примерно в 1,5 раза больше, чем для свободной капли, что соответствовало  $L \approx 3$  мкм. При приближении к температуре перехода  $A - N$  ширина линий начала уменьшаться, что отвечает укрупнению однородных блоков, и в точке перехода совпала с шириной полученной в случае свободной капли (рис. 3).

Попробуем, хотя бы качественно, объяснить полученные результаты.

Различие в поведении величины  $L$  в свободной капле и капилляре довольно естественно объясняется тем, что в последнем случае из-за специальных граничных условий (направление директора перпендикулярно оси цилиндрического капилляра) повышена концентрация дислокаций в объеме образца. При приближении к переходу ( $\tau \rightarrow 0$ ) согласно <sup>10</sup> энергетически выгодно слияние отдельных дислокаций, уменьшение их концентрации и увеличение эффективного размера блоков. При этом однако остается неясным, почему вне зависимости от граничных условий в непосредственной окрестности перехода размер блоков ограничен величиной  $\sim 5$  мкм.

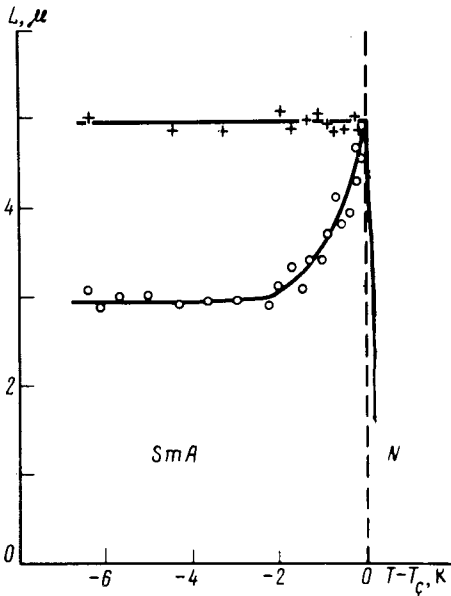


Рис. 3. Зависимость размеров блоков  $L$  от температуры:  $\circ$  – в кварцевом капилляре;  $+$  – в свободной капле

Можно предположить, что размер блоков в окрестности перехода определяется в первую очередь примесями, концентрация которых в ЖК составляет величину  $0,01 - 0,001$ . Согласно теореме взаимности <sup>11</sup> взаимодействие точечных дефектов, создающих в  $A$ -фазе поле деформации  $U_D \sim d^2 \exp(-\rho^2/4\lambda |z|)/z$ , описывается притягивающим потенциалом вида:  $\Phi \sim -Kd^4 \exp(-\rho^2/4\lambda |z|)/\lambda z^2$  где  $\lambda = \sqrt{K/B}$ ;  $B$  и  $K$  – константы упругости;  $\rho, z$  – координаты в плоскости и по нормали к слоям. Таким образом, при образовании  $A$ -фазы ( $B > 0$ ) точечные дефекты начинают сливаться; этот процесс аналогичен выпадению новой фазы из твердого раствора <sup>12</sup>. Ограниченный объем не позволяет нам привести здесь анализ равновесной формы примесного конденсата и кинетики его образования (это будет сделано в отдельной работе). Здесь же укажем, только, что конденсат должен выпадать за время  $\sim 0,1$  с и представлять собой тонкие (толщиной  $\sim d$ ) слои, параллельные основным смектическим слоям.

Таким образом, корреляционные свойства смектического упорядочения должны отличаться от таковых в идеальной структуре. Наличие в системе случайно расположенных ино-

родных слоев приводит к сбою фазы смектического параметра порядка и, следовательно, образец вдоль направления нормали к слоям становится поликристаллическим. Характерный размер  $L$  вдоль оси  $z$  монокристаллических областей легко оценить, исходя из концентрации  $X$  примеси в веществе:  $L \sim 2d/X \leq 6$  мкм, при  $X \geq 0,001$ . Эта оценка хорошо согласуется с результатами нашего эксперимента.

Еще раз отметим, что описанное явление может быть объяснено существованием в  $A$ -фазе иных протяженных дефектов (например, дислокаций), однако в этом случае остается непонятным, почему их концентрация в точке перехода не зависит от граничных условий и предыстории образца.

Авторы выражают признательность Л.М.Блинову и С.М.Стишову за постоянное внимание и интерес к работе.

#### Литература

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика, М.: Наука, 1976.
2. Caille A. Compt. rend. Acad. Sci. B, 1972, 274, 891.
3. Gunter L., Imry Y., Lajzerowicz J. Phys. Rev. A., 1980, 22, 1733.
4. Grinstein G., Pelcovitz R.A. Phys. Rev. Lett., 1981, 47, 856.
5. Кац Е.И. ЖЭТФ, 1982, 83, 1376.
6. Als-Nielsen J., Litster J.D., Birgeneau R.J. et al., Phys. Rev. B, 1980, 22, 312.
7. Bonse U., Hart M. Appl. Phys. Lett., 1965, 7, 238.
8. Геворкян Э.В. Кристаллография, 1981, 26, 682.
9. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука, 1967.
10. Логинов Е.М., Терентьев Е.М. Кристаллография, 1985, 30, 10.
11. Теодосиу К. Упругие модели дефектов в кристаллах. М.: Мир, 1985.
12. Хачатурян Д.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974.

Институт кристаллографии  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
5 ноября 1986 г.  
После переработки  
15 декабря 1986 г.