

СТРУКТУРА ГОЛУБЫХ ФАЗ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

В.А.Кизель, В.В.Прохоров

Проведены измерения кругового дихроизма голубых фаз при нормальном и наклонном падении света. Показано, что низкотемпературная голубая фаза обладает объемно-центрированной кубической структурой, высокотемпературная – простой кубической. Определена ориентация структур в образце. Проведены оценки величин фурье-компонент тензора диэлектрической проницаемости обеих структур.

В настоящее время установлено существование у хиральных жидких кристаллов двух термодинамически устойчивых голубых фаз (ГФ) ^{1, 2}. В данной работе приведены измерения кругового дихроизма (КД) смеси холестерил-нонаноата и холестерил-хлорида в отношении 73 : 27 молярных процентов. Применялись хроматографически очищенные вещества. Результаты, полученные для других смесей, качественно похожи. Измерения проводились на дихрографе Mark-III Jobin Yvon. Использовались кварцевые кюветы, полированные до 1/2 полосы толщиной 6 мкм. Ориентация структур задавалась граничной поверхностью, для чего стен-

ки кювет покрывались тонким слоем поливинилового спирта и натирались в определенном направлении. Однородность структуры в пределах всего образца контролировалась наблюдением на поляризационном микроскопе. Образец термостатировался с точностью лучшей $0,005^\circ\text{C}$. Угол падения (θ) и азимут направления натирания (φ) относительно плоскости падения могли изменяться в пределах $0 - 25^\circ$, $0 - 360^\circ$ соответственно поворотом термостата как целого. Все фазы дают ряд хиральных рефлексов и соответственно пики КД (рис. 1 - 3). Спектры КД низкотемпературной фазы ГФ-I зависят от тепловой предыстории. На рис. 1 приведены кривые КД ГФ-I, полученной охлаждением из высокотемпературной ГФ-II, на рис. 2 - при нагреве из обычной холестерической фазы (ХФ). Положение рефлексов КД ГФ-II от тепловой предыстории не зависело. На рис. 3 приведены данные для ГФ-II, полученной при нагревании из ГФ-I.

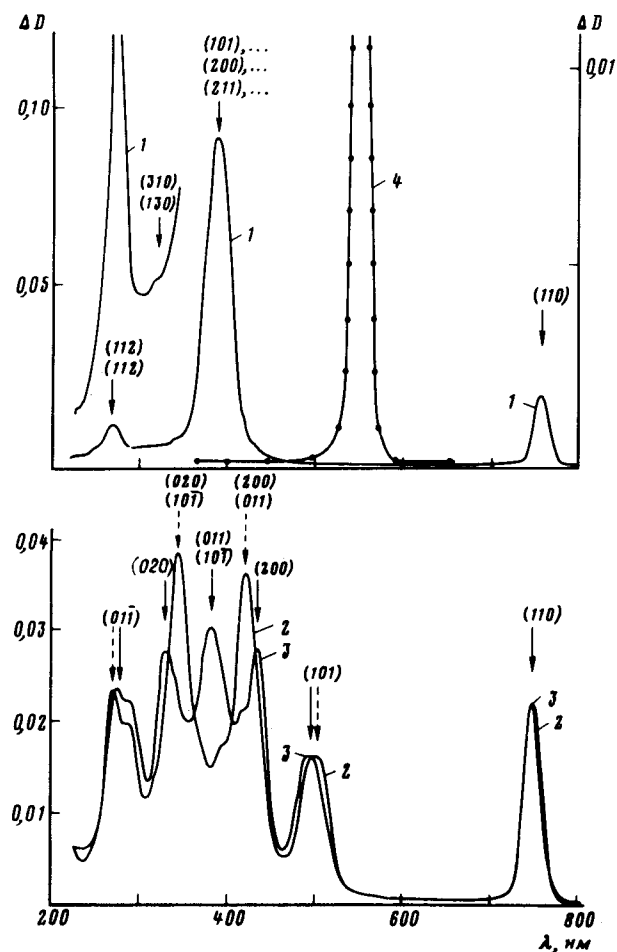


Рис. 1. Спектр КД ГФ-I, полученной охлаждением из ГФ-II при $78, 60^\circ\text{C}$:
 1 - $\theta = 0, \varphi = 0$; 2 - $\theta = 15^\circ, \varphi = 35^\circ$;
 3 - $\theta = 15^\circ, \varphi = 55^\circ$; 4 - ХФ

Интерпретация результатов основана на "кубической модели"^{3, 4}. Выберем систему координат ξ, η, ζ , следующим образом: ось ξ - по нормали к граничной поверхности, ось η - по направлению натирания, ось ζ образует с ними правую тройку. Направление волнового вектора падающего луча задается полярным и азимутальным углами θ и φ . Угол θ отсчитывается от оси ξ , угол φ - от оси η в плоскости $\eta\zeta$ против часовой стрелки. Нами были проведены расчеты спектрального положения рефлексов, исходя из различных физически правдоподобных вариантов ориентации структур в образце. Оказалось, что согласие

с опытом для ГФ-I достигается лишь в предположении, что ее структура является объемно-центрированной со следующей ориентацией относительно нормали к граничной поверхности: в ГФ-I, полученной при охлаждении из ГФ-II, с нормалью совпадает направление [110], при нагревании - же из холестерической фазы (ХФ) - [100]. Расчеты для других возможных предположений об ориентации и отнесении рефлексов не дают даже качественного согласия с опытом (отнесение рефлексов проверяется дополнительно по характеру расщепления при наклонном падении см. ниже).

Из элементарного геометрического рассмотрения нетрудно получить следующие два соотношения для длины волны рефлекса с индексами Миллера (hkl) для этих двух ориентаций:

$$\lambda_{hkl} = \sqrt{2}(h^2 + k^2 + l^2)^{-1} [(h + k)\cos\theta' - (h - k)\sin\theta'\sin\varphi' + \sqrt{2}l\sin\theta'\cos\varphi'] an, \quad (1a)$$

$$\lambda_{hkl} = 2(h^2 + k^2 + l^2)^{-1} [h\cos\theta' + k\sin\theta'\sin\varphi' + l\sin\theta'\cos\varphi'] an, \quad (16)$$

$$\varphi' = \varphi + \psi,$$

где a - размер элементарной ячейки ГФ; n - показатель преломления ГФ; φ - азимут направления натирания относительно плоскости падения; ψ - угол между направлением натирания и направлением [001] ГФ; θ' - угол падения в ГФ: $\sin\theta' = \sin\theta/n$.

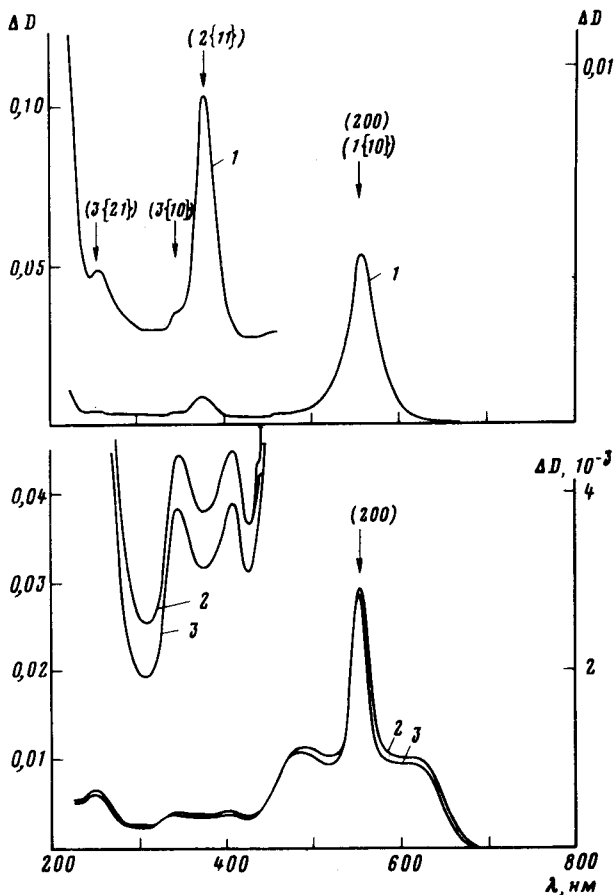


Рис. 2. То же для ГФ-I, нагреванием из ХФ при 78, 70°С: 1 - $\theta = 0$, $\varphi = 0$; 2 - $\theta = 12^\circ$, $\varphi = 15^\circ$; 3 - $\theta = 12^\circ$, $\varphi = 45^\circ$

Азимутальная ориентация структур в образце определяется, поэтому, из данных для наклонного падения - по расщеплению рефлексов. В первом случае (рис. 1) из кривых КД следует, что в пределах всего образца направление [001] структуры ГФ-I, полученной охлаждением из ГФ-II, совпадает с направлением натирания. Для получения такого монодоменного образца ГФ-I выдерживалась при постоянной температуре в течение нескольких часов. На-

против, кривые КД в ГФ-I, полученной из ХФ, свидетельствуют, что образец является полидоменным. Это подтверждается и поляризметрическими наблюдениями; размер доменов ~ 100 мкм, а азимутальная ориентация этих доменов произвольная, так как кривые КД не зависят от азимута φ . Получить монодоменный образец в этом случае не удалось. В ГФ-I наблюдается пять рефлексов: (110), (200), (211), (310), (321); первые три рефлекса наблюдались ранее ^{1, 2}. На рис. 1 и рис. 2 стрелками указаны их положения, рассчитанные по (1). Рефлекс (220) о наблюдении которого сообщалось в ², нами не наблюдался (отсутствует пик КД при $\lambda = 290$ нм на рис. 2). Из рис. 1 и рис. 2 видно, что предложенная модель позволяет отнести все наблюдаемые рефлексы. Символ $(h \{kl\})$ над рефлексом означает, что все рефлексы $(hkl), (h\bar{k}l), (h\bar{k}\bar{l}), (h\bar{k}\bar{l}), (h\bar{k}\bar{l}), (h\bar{k}\bar{l}), (h\bar{k}\bar{l}), (h\bar{k}\bar{l})$ вырождены по частоте.

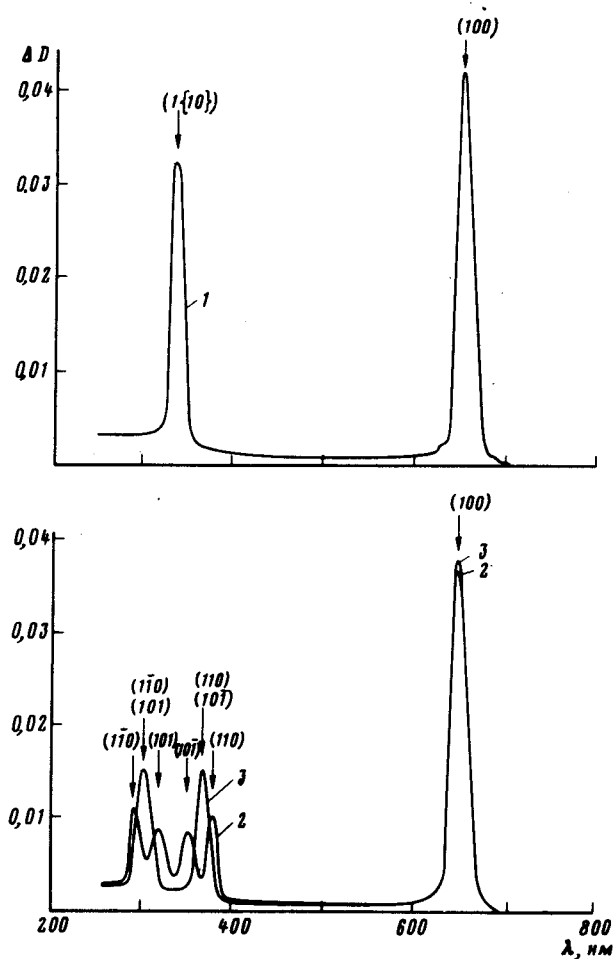


Рис. 3. Спектр КД ГФ-II, полученной нагреванием ГФ-I при $78, 76^{\circ}\text{C}$: 1 - $\theta = 0, \varphi = 0$; 2 - $\theta = 12^{\circ}, \varphi = 20^{\circ}$; 3 - $\theta = 12^{\circ}, \varphi = 45^{\circ}$

Наблюдаемая на рис. 3 картина для фазы ГФ-II, также однозначно объясняется в предположении простой кубической структуры с рефлексами (100) и (110) и следующей ориентацией: направление $[100]$ нормально к граничной поверхности, а $[010]$ совпадает с направлением ее натирания. Других рефлексов в ГФ-II не обнаружено.

На основании наших результатов, выводов работы ⁵ и анализа ³ можно определить пространственную группу обеих ГФ. В качестве возможных остаются лишь O^8 для ГФ-I и O^2 для ГФ-II.

Теория оптических свойств ГФ была разработана в ⁴. Результаты проведенного там анализа использовались нами для оценки относительных значений фурье-компонент ϵ_{hkl} тензорного параметра порядка (диэлектрической проницаемости) из величины наблюдаемых ин-

тегральных интенсивностей I_{hkl} соответствующих рефлексов КД. Малая толщина образца позволяет воспользоваться кинематическим приближением. На основании результатов ⁴ легко получить следующую формулу для I_{hkl} :

$$I_{hkl} = \int \Delta D_{hkl}(\lambda) d\lambda \sim L \epsilon_{hkl}^2 (1 + \sin^2 \theta_B^{hkl}) / \sin \theta_B^{hkl},$$

где L – толщина образца, ΔD – КД, θ_B^{hkl} – брэгговский угол.

Измеренные значения интегральных интенсивностей рефлексов КД при нормальном падении таковы (в отн. единицах):

$$\text{рис. 1: } I(760) = 440, \quad I(390) = 3500, \quad I(270) = 120;$$

$$\text{рис. 2: } I(560) = 1900, \quad I(380) = 170;$$

$$\text{рис. 3: } I(660) = 820, \quad I(340) = 570.$$

Полученные из этих данных оценки величин следующие:

$$\epsilon_{200}^I : \epsilon_{110}^I : \epsilon_{211}^I = 1,1 : 1,0 : 0,3;$$

$$\epsilon_{100}^{II} : \epsilon_{110}^{II} = 2,5; \quad \epsilon_{100}^{II} : \epsilon_{200}^I = 1,4.$$

Средняя ошибка в оценках ϵ с учетом погрешностей в измерении (трудности учета фона и крыльев) и неконтролируемого различия образцов составляет 10 – 15%.

Авторы выражают благодарность В.Е.Дмитриенко за многочисленные и полезные обсуждения и Н.В.Усолицевой за предоставление препаратов.

Литература

1. Meiboom S., Sammon M. Phys. Rev. Lett., 1980, **44**, 882.
2. Johnson D.L., Flack J.H., Crooker P.P. Phys. Rev. Lett., 1980, **45**, 641.
3. Hornreich R.M., Shtrikman S. J. Phys. (Paris), 1980, **41**, 335; Phys. Lett., 1981, **82 A**, 345.
4. Беляков В.А., Дмитриенко В.Е., Осадчий С.М. ЖЭТФ, 1982, **83**, 585.
5. Flack J.H., Crooker P.P., Svoboda R.C. Phys. Rev., 1982, **A 26**, 726.

Московский физико-технический институт

Поступила в редакцию
6 июля 1983 г.
После переработки
2 августа 1983 г.