

## ФОНОННЫЙ СПЕКТР В ОКРЕСТНОСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА КРИСТАЛЛ — НЕМАТИЧЕСКИЙ ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ И ПАРАМЕТР ПОРЯДКА

*Н.И.Афанасьева, В.М.Бурлаков, Г.Н.Жижин*

Впервые по спектру длинноволнового ИК поглощения изучена ближайшая окрестность фазового перехода кристалл — нематический жидкий кристалл. Из температурного хода интегральной интенсивности фоновой полосы  $24 \text{ см}^{-1}$  в кристалле получен ход параметра порядка при  $T < T_{\text{п}}$ , согласующийся с теорией Ландау.

Нематическая фаза жидких кристаллов характеризуется нулевым значением трансляционного параметра порядка, тогда как параметр ориентационного порядка в ней отличен от нуля [1]. Следовательно, можно было ожидать характерное изменение интенсивностей полос длинноволнового ИК поглощения (в особенности, трансляционного типа) при переходе из кристаллического состояния (К) в нематическую жидкокристаллическую фазу (НЖК).

В спектре кристаллического бутоксибензилиден-амино-бензонитрила (ББАВ):  $\text{C}_4\text{H}_9 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \equiv \text{N}$ , нами найдена изолированная узкая полоса  $24 \text{ см}^{-1}$ , температурная зависимость которой и близких к ней полос была изучена в широком интервале температур (100 — 400К), включающем К, НЖК и изотропную жидкость (ИЖ). Спектры длинноволнового ИК поглощения регистрировались на спектрометре FIS-21 со спектральной шириной щелей  $0,5 \text{ см}^{-1}$  в области  $20 - 40 \text{ см}^{-1}$ . При изучении ближайшей окрестности перехода точность стабилизации температуры составляла  $\pm 0,03^\circ$  [2]. При переходе в НЖК полоса  $24 \text{ см}^{-1}$  исчезает (рис. 1). На рис. 2 приведена температурная зависимость интегральной интенсивности полосы  $24 \text{ см}^{-1}$ . Спад носит ярко выраженный степенной характер и заметен только вблизи точки перехода. Анализ данных показывает, что интенсивность убывает здесь по закону  $K(T - T_{\text{п}})^{\beta}$ , где  $\beta = 0,8$  ( $T_{\text{п}} = 336,3\text{К}$ ).

Для отнесения обсуждаемой полосы был получен спектр ДИК поглощения десятипроцентного раствора этого вещества в четыреххлористом углеороде. В окрестности  $24 \text{ см}^{-1}$  наблюдается лишь слабое размытое поглощение, похожее на аналогичное в ИЖ. В спектре КРС кристаллического образца при комнатной температуре на месте обсуждаемой полосы есть слабая линия  $29 \text{ см}^{-1}$ , тогда как более высокочастотные, например  $43 \text{ см}^{-1}$ , имеют значительную интенсивность. Это позволяет утверждать, что обсуждаемая ДИК полоса  $24 \text{ см}^{-1}$  принадлежит к кристаллическим колебаниям и скорее всего к колебаниям трансляционного типа.

Фазовый переход кристалл — нематический жидкий кристалл является переходом первого рода [3]. Однако предпереходные явления в кристаллической фазе, по-видимому, могут обладать свойствами перехода второго рода. Поскольку переход в НЖК сопровождается исчезновени-

ем периодичности расстояний между молекулами, тогда как направления диполей соседних молекул остаются параллельными, то параметр порядка ( $\sigma$ ) следует связать именно с нарушением трансляционной симметрии в кристалле при  $T < T_{\Pi}$ .

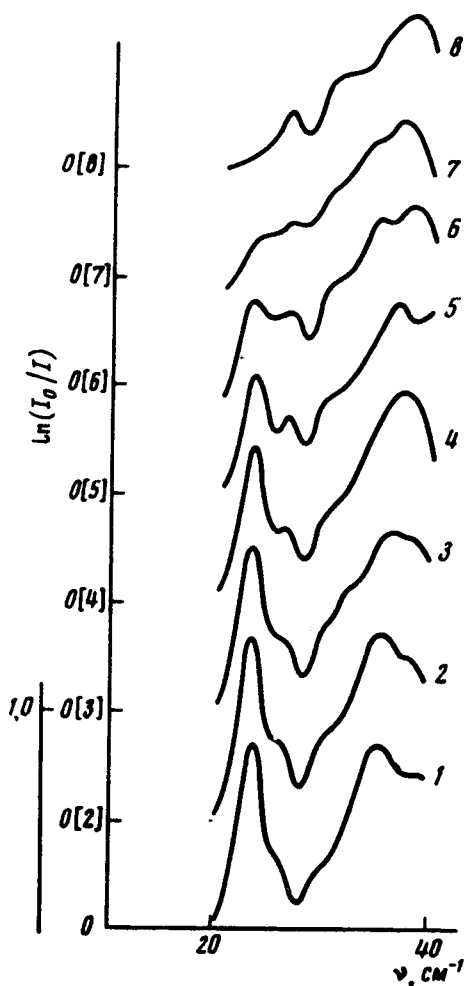


Рис. 1. Спектры поглощения ББАФ в области  $20 + 40 \text{ см}^{-1}$  в окрестности фазового перехода К → НЖК при температурах: 1 – 335,5; 2 – 335,6; 3 – 335,7; 4 – 335,8; 5 – 335,9; 6 – 336,0; 7 – 336,1; 8 – 336,3 К

Разлагая дипольный момент перехода  $\mu$  в кристалле по степеням  $(\sigma - \sigma_0)$  вблизи значения  $\sigma_0$  ( $\sigma_0$  – параметр порядка, при котором происходит "срыв" перехода второго рода на переход первого рода) и ограничиваясь двумя первыми членами, имеем при  $T < T_{\Pi}$ :

$$\mu(\sigma) = \mu(\sigma_0) + (\sigma - \sigma_0) \left( \frac{d\mu}{d\sigma} \right)_{\sigma=\sigma_0} .$$

Поскольку в НЖК обсуждаемая полоса не наблюдается, т. е. в нем нет соответствующего оптического колебания, то  $\mu \approx 0$  при  $T > T_{\Pi}$ . Интегральная интенсивность полосы  $I$  при  $T < T_{\Pi}$  пропорциональна  $\mu^2(\sigma)$ , так что

$$I \sim (\sigma - \sigma_0)^2 \left( \frac{d\mu}{d\sigma} \right)_{\sigma=\sigma_0}^2 .$$

Следовательно, для параметра порядка зависимость от температуры имеет вид

$$\sigma - \sigma_0 = \sqrt{I(T)} \approx (T_{\Pi} - T)\beta/2.$$

Исходя из полученных нами экспериментальных данных,  $\beta/2 = 0,4 \pm 0,1$ , что близко к значению, предсказываемому теорией Ландау [4].

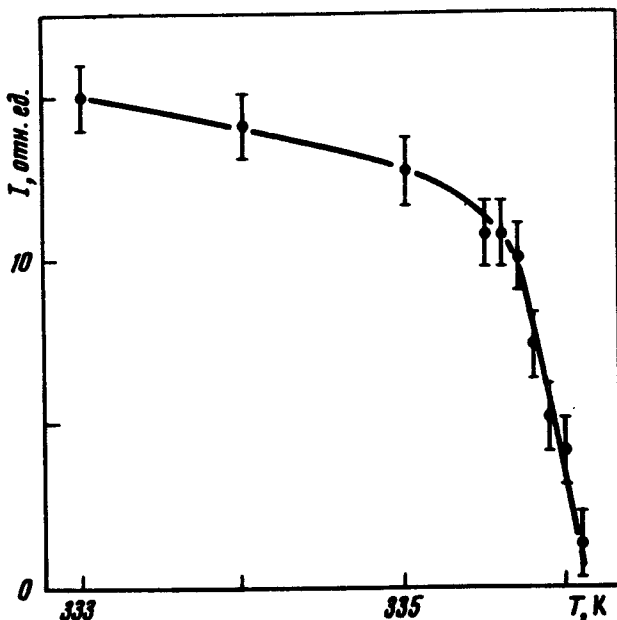


Рис. 2. Температурная зависимость интегральной интенсивности полосы  $24 \text{ см}^{-1}$  в ближайшей окрестности фазового перехода  $K \rightarrow \text{НЖК}$

Частота обсуждаемой полосы вблизи фазового перехода остается строго постоянной. Таким образом, речь идет не о "мягкой моде", а об оптическом колебании, частота которого в кристалле фиксирована, а функцией параметра порядка является только интенсивность поглощения.

В заключение отметим, что при более низких температурах в интервале  $140 + 150\text{K}$  эта полоса расщепляется на два компонента. По-видимому здесь происходит фазовый переход в новую кристаллическую модификацию. Данных об этом фазовом переходе в литературе прежде не было.

Авторы благодарны В.М.Аграновичу и Ю.Е.Лозовику за обсуждение.

Институт спектроскопии  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
21 марта 1976 г.

#### Литература

- [1] К.К.Кобаяши . *Molec. Cryst. and Liquid Cryst.* 13, 137, 1971.
- [2] Н.И.Афанасьева, Н.И.Багданскис, Г.Н.Жижин, Препринт Института спектроскопии АН СССР, №86, 1974.
- [3] S.Chandrasekhar, R.Shashidhar, *Molec. Cryst. and Liquid Cryst.*, 16, 21, 1972.
- [4] Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. *Статистическая физика*, М., 1964.