

ТРИ СОСТОЯНИЯ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА В МИКРОПОРАХ

Ф.М. Алиев

Обнаружено существование трех состояний холестерического жидкого кристалла в порах с размером 80 Å: прозрачного (А) и мутного (В), существующих при одинаковой температуре, и прозрачного (С), существующего при более высоких температурах. Для состояния (В) наблюдается аномальное рассеяние света.

В последнее время интенсивно изучается влияние поверхности на физические свойства конденсированного состояния вещества. Это влияние может приводить к возникновению новых фаз и различных переходов между ними¹. Особенно перспективными объектами, в этом плане, являются жидкие кристаллы (ЖК), введенные в поры мелкопористой кварцевой матрицы, в которой площадь поверхности пор достигает величины 10^5 см^2 на 1 см^3 . В этом случае мы имеем упорядоченную систему, находящуюся в ограниченном объеме пор, в которой могут возникать стабильные дефекты структуры ЖК².

При исследовании холестерилолеата (ХЖК), который в объеме имел температуру перехода в изотропную фазу $T_{is} = 299,5 \text{ К}$, в порах при $T > 295 \text{ К}$ обнаружено существование трех состояний ХЖК.

ХЖК вводился в поры прямоугольной пористой пластины толщиной $l = 0,1 \text{ см}$. Концентрация пор в матрице равна $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, функция распределения пор по размерам d имеет острый максимум при $d = 80 \text{ Å}$, суммарный объем пор составлял 27% от объема образца³.

На рис. 1 (кривые 1 – 3) приведены зависимости пропускания света τ от T на длине волны $\lambda = 560 \text{ нм}$, для которой и в матрице и в ХЖК поглощение отсутствует и наблюдаемое ослабление светового потока обусловлено его рассеянием. При $T = 316 \text{ К}$ образец находится в состоянии с максимальным τ ($\tau = 92\%$) – прозрачное состояние С. При охлаждении со скоростью изменения T большей, чем $0,1 \text{ К/мин}$, τ изменяется в соответствии с кривой (1). При $T < 300 \text{ К}$ τ принимает наименьшее значение ($\tau = 5\%$) и от T практически не зависит; возникает мутное состояние В. Кривая 2 соответствует переходу от В к С при увеличении T . Каждая точка на кривой 2 измерялась после тщательного термостатирования.

При охлаждении из состояния С со скоростью изменения T меньшей чем $0,1 \text{ К/мин}$ образец в интервале температур $273 \text{ К} < T < 316 \text{ К}$ остается прозрачным и τ слабо зависит от T (кривая 3). Возникает низкотемпературное (по отношению к С) прозрачное состояние А. При дальнейшем понижении T состояние А разрушается, что связано с кристаллизацией ХЖК в порах. Этот переход является обратимым и при увеличении T вновь восстанавливается состояние А.

Состояния А и В, существующие в одном температурном интервале без внешнего воздействия сохраняются длительное время (тысячи часов) и могут быть переведены друг в друга тепловым воздействием.

Наблюдаемые изменения $\tau = f(T)$ не могут быть объяснены тривиальной причиной рассеяния света, связанной с отличием показателей преломления матрицы n_M и ХЖК n и зависимостью $n(T)$.

Если бы ослабление светового потока было обусловлено только рассеянием света на оптических неоднородностях связанных с отличием $n(T)$ от n_M , то коэффициент экстинкции $\sigma \sim [n_M - n(T)]^2$. Соответствующая расчетная кривая $\tau = f(T)$, полученная с учетом отражения света и с использованием температурного коэффициента показателя преломления ХЖК в изотропной фазе $\alpha = 2,64 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, представлена на рис. 1 кривой 4. Видно, что при $T > 315 \text{ K}$ экспериментальные точки согласуются с кривой 4 и ХЖК в порах проявляет свойства изотропной жидкости. При $T < 315 \text{ K}$ изменение τ связано с возникновением двух различных надмолекулярных структур ХЖК в порах.

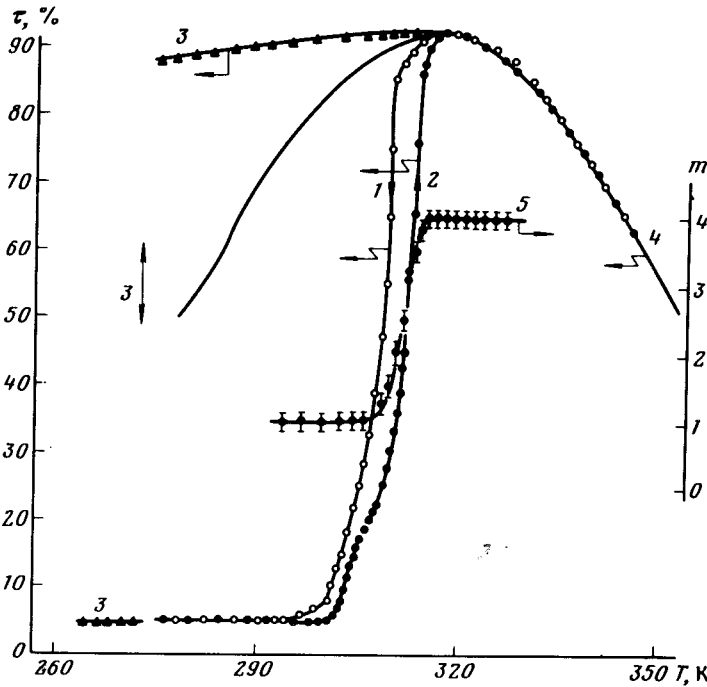


Рис. 1

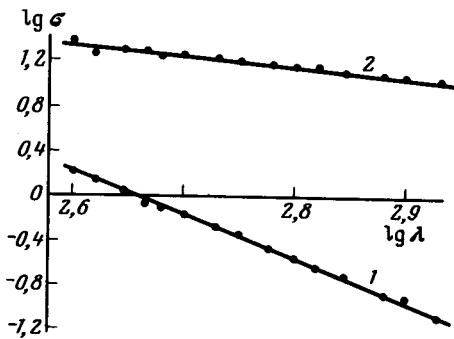


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости: левая шкала – светопропускания τ – 1 – 4; правая шкала – показателя степени m ($I \sim \lambda^{-m}$) – 5

Рис. 2. Зависимость коэффициента экстинкции σ (см^{-1}) от длины волны λ (нм) в двойном логарифмическом масштабе: 1 – прозрачное состояние А, 2 – мутное состояние В; $T = 290 \text{ K}$

Влияние пор разрушает спиральную структуру ХЖК и приводит к изменению ^{4,5} температуры фазового перехода и оптической анизотропии. У исследованного ХЖК в объеме при $T = 293 \text{ K}$ $|\Delta n| = |n_e - n_o| = 1,55 \cdot 10^{-2}$, а в порах в состоянии А $|\Delta n| = 3 \cdot 10^{-7}$.

На рис. 2 приведены спектральные зависимости σ для состояний А и В при $T = 290 \text{ K}$. Для состояния А $\sigma \sim \lambda^{-4}$, что свидетельствует о релеевском характере рассеяния света. Для В наблюдается аномальное рассеяние света на центрах рассеяния, размеры которых соизмеримы с λ и $\sigma \sim \lambda^{-1}$. Результаты спектральных исследований интенсивности рассеяния света ($I \sim \lambda^{-m}$) в зависимости от T при переходе из В в С приведены на рис. 1 (кривая 5). Из рисунка вид-

но, что m меняется с увеличением T от 1 до 4 в том же интервале T , где τ меняется от наименьшего до максимального значения.

Измерения степени деполяризации рассеянного света ⁶ для состояния A дают значения $\Delta_V = 0,22$, $\Delta_u = 0,5$ и нетривиальное $\Delta_n = 1,8$. Для состояния B $\Delta_V = 1$, $\Delta_n = 1$, $\Delta_u = 1$, что является указанием на многократное рассеяние.

Для выяснения агрегатного состояния ХЖК в порах проведено сравнение спектров и степени поляризации P флуоресценции для систем: 1 – ХЖК в порах, активированный молекулами родамина 6-G (Р6Ж) в состоянии A ; 2 – в состоянии B ; 3 – раствор Р6Ж в этаноле; 4 – Р6Ж, адсорбированный на стенках пор сухой матрицы и в матрице, пропитанной этанолом – 5, при концентрации Р6Ж $2,7 \cdot 10^{16}$ см⁻³ и $T = 293$ К. Соответствующие значения положения максимума полосы флуоресценции λ_m и P равны: $\lambda_{1m} = \lambda_{2m} = \lambda_{3m} = \lambda_{5m} = 552$ нм, $\lambda_{4m} = 538$ нм; $P_1 = 0,36$; $P_2 = 0,08$; $P_3 = 0,05$; $P_4 = 0,29$; $P_5 = 0,1$. Значение $P_2 = 0,08$ связано не с увеличением вращательной подвижности молекул Р6Ж, а с деполяризацией, обусловленной рассеянием излучения флуоресценции мутной средой образца. По измеренным значениям P_1 и P_3 , используя формулу Левшина – Перрена ⁷, можно оценить соотношение вязкостей этанола η_0 и эффективной вязкости η ХЖК в порах: $\eta = 21\eta_0 = 0,25$ пуаз, тогда энергия потенциального барьера, препятствующего свободному вращению молекул Р6Ж равна $W = 11,5$ кДж/моль, что по порядку величины совпадает со значениями η и W , характерными для ЖК.

Автор выражает благодарность Е.И.Кацу за обсуждение работы, В.И.Земскому и Ю.Л.Колесникову за помощь в измерениях λ_m и P и И.К.Мешковскому, инициировавшему исследование.

Литература

1. Pokrovsky V.L. Adv. Phys., 1979, 25, 595.
2. Воловик Г.Е., Лавренко О.Д. ЖЭТФ, 1983, 85, 1997.
3. Земский В.И., Мешковский И.К., Сечкарев А.В. Докл. АН СССР, 1982, 267, 1357.
4. Kuzma M., Labes M. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1983, 100, 103.
5. Алиев Ф.М., Мешковский И.К., Кузнецов В.И. Докл. АН СССР, 1984, 279, 848.
6. Фабелинский И.Л. Молекулярное рассеяние света. М.: Наука, 1965.
7. Саржевский А.М., Севченко А.Н. Анизотропия поглощения и испускания света молекулами. Минск: БГУ, 1971.