

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ ЛОКАЛЬНОГО ПОЛЯ В ДИСКОТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

Е.М.Аверьянов¹⁾, В.А.Гуляков, А.Я.Корец*, О.Б.Акопова⁺

Институт физики им. Л.В.Киренского Сибирского отделения РАН
660036 Красноярск, Россия

* Красноярский государственный технический университет
660036 Красноярск, Россия

+ Ивановский государственный университет
153025 Иваново, Россия

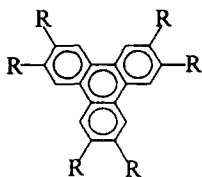
Поступила в редакцию 20 мая 1999 г.

Получены спектры поляризованного поглощения света на монокристаллах планарно-ориентированных образцах дискотика D_{ho} . Обнаружены предсказанные ранее спектральные эффекты, индуцированные резонансными диполь-дипольными взаимодействиями молекул. Реализованы новые методы определения параметров локального поля в D_{ho} -фазе с учетом смешивания молекулярных возбуждений. Показано, что двумерная кристаллическая упорядоченность молекулярных колонок снижает анизотропию локального поля для этой фазы.

PACS: 61.30.-v, 78.20.-e

1. Экспериментальные данные об анизотропии локального электрического поля в жидких кристаллах (ЖК) с дискообразными молекулами важны для анализа целого ряда активно обсуждаемых вопросов: возможности реализации сегнетоэлектрического состояния в дискоидных нематиках N_D [1,2], полярности молекулярных колонок и их антисегнетоэлектрического упорядочения в дискотиках $D_{h(0,d)}$ [3,4], квазиодномерной электрической и фотоэлектрической проводимости фаз $D_{h(0,d)}$ [5], качественного различия особенностей в спектрах поляризованного поглощения каламитных и дискоидных ЖК [6], влияния двумерного кристаллического упорядочения колонок на анизотропию диполь-дипольного взаимодействия молекул. Однако до сих пор такие данные отсутствовали. Определение параметров локального поля в дискотиках с использованием спектральных методов [7] требовало их модификации с учетом смешивания молекулярных возбуждений [8], а также получения монокристаллических образцов для поляризационных спектральных исследований. Эти задачи решены в настоящей работе.

2. В качестве объекта исследования использовался дискотический ЖК TNE7 с указанными температурами ($^{\circ}\text{C}$) фазовых переходов кристалл-дискотик D_{ho} – изо-



R : $-\text{OC}_7\text{H}_{15}$

K 68 D_{ho} 92.5 I

¹⁾ e-mail: aver@iph.krasnoyarsk.su

тропная жидкость ($K - D_{h0} - I$). Одноосная фаза D_{h0} представляет собой двумерную гексагональную решетку молекулярных колонок, перпендикулярных этой решетке и параллельных директору \mathbf{n} [5]. Молекулярные остовы трансляционно упорядочены вдоль осей колонок. Ориентационный порядок молекулярных осей \mathbf{l} , перпендикулярных плоскости остова, относительно \mathbf{n} характеризуется параметром порядка $S = \langle 3 \cos^2 \theta_{ln} - 1 \rangle / 2$.

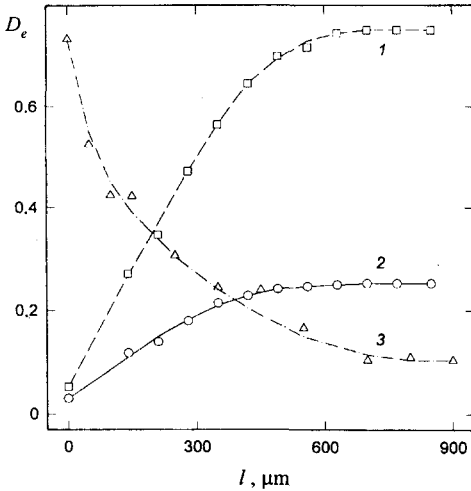


Рис.1. Зависимости оптической плотности $D_e(\nu)$ ЖК TNE7 при $T = 70.2^\circ\text{C}$ для необыкновенной световой волны от относительного сдвига подложек l при $\nu = 830$ и 865 см^{-1} (1 и 2, ячейка из KBr, $d = 12.4 \text{ мкм}$), $\nu = 1616 \text{ см}^{-1}$ (3, ячейка из CaF₂, $d = 17.6 \text{ мкм}$). Кривые - интерполяция

Монодоменные пленки дискотика D_{h0} площадью в несколько см^2 и толщиной $d = 10 \div 20 \text{ мкм}$ с однородной ориентацией \mathbf{n} параллельно подложкам получались в ячейках из NaCl, KBr, CaF₂, Ge с использованием модифицированной методики [9]. Полированные подложки очищались традиционными химическими методами без применения сурфактантов. Исходная однородная гомеотропная ориентация ЖК с оптической осью нормально подложкам получалась капиллярным заполнением ячейки в изотропной фазе с последующим медленным охлаждением и снижением температуры ЖК до рабочей области. Затем при контролируемой плоскопараллельности подложек и фиксированном значении d с помощью микрометрического винта проводился однонаправленный пошаговый сдвиг одной подложки относительно другой с 15-минутными интервалами с визуальным и спектральным контролем ориентации образца в конце этих интервалов. Спектральный контроль состоял в измерении зависимости $D_e(\nu_k, l)$ оптической плотности полос ИК поглощения для необыкновенной световой волны, поляризованной в плоскости Ns , от величины l сдвига подложки. Здесь \mathbf{N} - нормаль к поверхности ячейки, совпадающая с направлением распространения световой волны, а \mathbf{s} - направление относительного смещения подложек. Для ряда полос поглощения зависимости $D_e(\nu_k, l)$ приведены на рис.1. Насыщение этих зависимостей, соответствующее планарной ориентации директора \mathbf{n} и равенству $D_e(\nu_k, l_c) = D_{\parallel}(\nu_k)$, наблюдается при значениях $l_c \approx 50d$. При ортоскопическом наблюдении в скрещенных николях такой образец площадью в несколько см^2 представляет собой однородно окрашенный домен, фрагмент которого показан на рис.2. Для обыкновенной световой волны, поляризованной нормально плоскости Ns , положение полос ИК поглощения и их оптическая плотность $D_{\perp}(\nu_k, l)$ не изменяются в процессе ориентации ЖК и совпадают с теми же для исходной гомеотропной и ко-

нечной планарной ориентаций. Это иллюстрируется рис.3. Спектры получены на автоматизированном спектрофотометре Specord M82-57 с многократным сканированием и последующим усреднением.

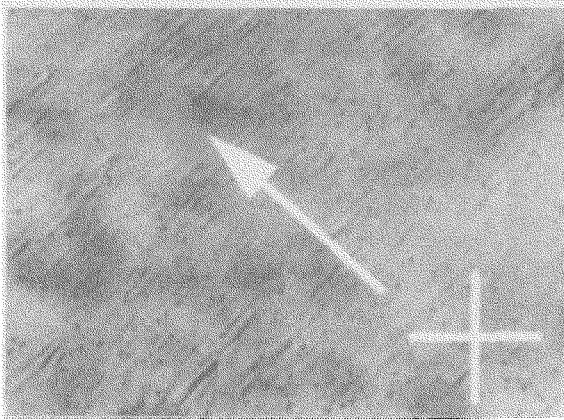


Рис.2. Текстура планарно-ориентированного дискетика ТНЕ7 в скрещенных николях, показанных крестом. Направление относительного сдвига подложек $s \parallel n$ показано стрелкой

При $d = 10 \div 20$ мкм планарная ориентация дискетика стабильна в течение многих часов. С уменьшением d или приближением к температуре перехода $D_{ho} - I$ время релаксации планарно-ориентированного образца в неориентированное состояние быстро снижается. С ростом $d > 20$ мкм ухудшается однородность исходного гомеотропного и получаемого из него планарно-ориентированного образцов. Приводимые ниже результаты относятся к температуре $\Delta T = T_{ID} - T = 22.3$ К, далекой от перехода $D_{ho} - I$.

3. Смещение максимумов ν_{mj} полос ИК поглощения ЖК, поляризованных параллельно ($j = \parallel$) и перпендикулярно ($j = \perp$) директору, относительно их положения ν_{mi} в изотропной фазе определяется параметром порядка молекул S , анизотропией $\tau = (L_{\parallel} - L_{\perp})/3$ тензора Лорентца L ЖК и углом β между моментом перехода d и молекулярной осью I . Для всех изолированных полос поглощения ТНЕ7 выполняется ожидаемое неравенство $\nu_{m\perp} > \nu_{mi}$ [6] независимо от значения β . Представленные на рис.4 полосы $\nu_{mi}^{(1)} = 780$, $\nu_{mi}^{(2)} = 811$, $\nu_{mi}^{(3)} = 836$, $\nu_{mi}^{(4)} = 869.5$ и $\nu_{mi}^{(5)} = 908$ см⁻¹ характеризуются различными значениями β , причем для наиболее интенсивных из них $\beta_2 > 54.7^\circ > \beta_4 > \beta_3 \approx 0$. Этим неравенствам соответствуют соотношения $\nu_{mi}^{(n)} > \nu_{m\parallel}^{(n)}$ для $n = 2 \div 4$ и $\Delta\nu^{(3)} > \Delta\nu^{(4)}$, ожидаемые для дискоидного ЖК [6]. Здесь $\Delta\nu^{(n)} = \nu_{mi}^{(n)} - \nu_{m\parallel}^{(n)}$. Значения $\Delta\nu^{(3)} = 6.6$ и $\Delta\nu^{(4)} = 4.2$ см⁻¹ демонстрируют первое уверенное наблюдение расщепления поляризованных полос собственного поглощения ЖК за счет резонансных диполь-дипольных межмолекулярных взаимодействий. По своей природе это расщепление аналогично давидовскому расщеплению поляризованных полос экситонного поглощения в молекулярных кристаллах [7,10]. Область высоких значений S и малых β в дискоидных ЖК является оптимальной для наблюдения этого эффекта в одноосных ЖК [6], что и подтверждается настоящим экспериментом.

Из рис.3 видно выполнение другого необычного соотношения $\nu_{m\parallel} = \nu_{m\perp} > \nu_{mi}$, возможного в дискоидных ЖК при $\beta \leq 90^\circ$, высоких значениях S и τ [6]. Полоса поглощения $\nu_{mi}^{(6)} = 1613.5$ см⁻¹ соответствует колебаниям молекулярного остова

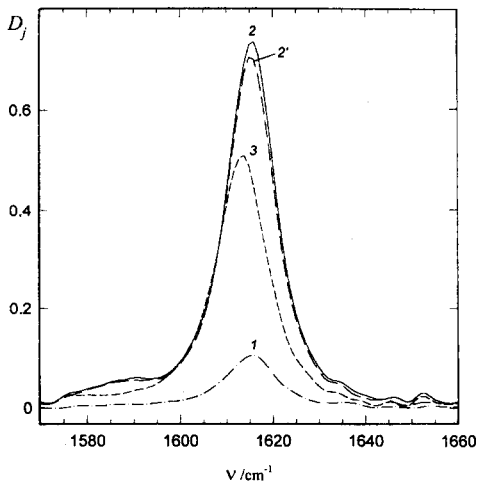


Рис.3. Поляризованные компоненты $D_j(\nu)$ полосы поглощения ЖК ТНЕ7 при $j = \parallel$ (1), \perp (2, 2') для образца с планарной (1, 2) и гомеотропной ориентацией (2') и в изотропной фазе (3, ячейка из CaF_2 , $d = 17.6$ мкм)

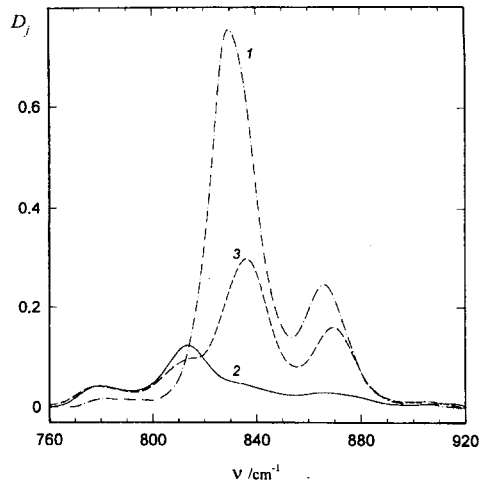


Рис.4. Поляризованные компоненты $D_j(\nu)$ полос поглощения ЖК ТНЕ7 (ячейка из КВг, $d = 12.4$ мкм). Обозначения рис.3

ТНЕ7 с $\beta \approx 90^\circ$ и является оптимальной для наблюдения этого эффекта, причем неравенство $\Delta\nu^{(3)} \gg |\Delta\nu^{(6)}|$ согласуется с ожидаемым [6].

Таким образом, поляризованное поглощение планарно-ориентированного дискотика D_{ho} демонстрирует наиболее характерные спектральные особенности, качественно отличающие одноосные дискоидные ЖК от одноосных каламитных ЖК (образованных стержнеобразными молекулами) и обусловленные различием локальной симметрии этих объектов [6]. Наблюдаемые для двумерного кристалла D_{ho} соотношения $\nu_{m\perp} > \nu_{mi} > \nu_{m\parallel}$ и $\nu_{mj} > \nu_{mi}$ исправляют распространенное представление о "красном" лорентцевом смещении полос поглощения при кристаллизации жидкости.

4. Для определения компонент L_j использовалась отмеченная выше изолированная группа полос $\nu^{(1)} \div \nu^{(5)}$ и полоса $\nu^{(6)}$. Переход от разбавленного раствора ТНЕ7 в CCl_4 к изотропной фазе ЖК сопровождается низкочастотным смещением полос $\nu^{(1)} \div \nu^{(5)}$, изменением их относительных интенсивностей и полуширин. Это свидетельствует о наличии смешивания соответствующих им молекулярных колебаний в ЖК за счет эффектов локального поля [8]. С учетом этого смешивания компоненты L_j находятся из системы уравнений [8]

$$\text{SpL} = 1, \quad N_2 g_2 (N_1 g_1 + 2) = 3, \quad (1)$$

где $N_1 = D_{\parallel}/D_{\perp}$ и $N_2 = D_{\perp}/D_i$ – дихроичные отношения интегральных оптических плотностей D_j всей группы полос $\nu^{(1)} \div \nu^{(5)}$,

$$g_1 = \frac{n_{b\parallel}}{n_{b\perp}} \left(\frac{f_{b\perp}}{f_{b\parallel}} \right)^2, \quad g_2 = \frac{\rho_i n_{b\perp}}{\rho n_{bi}} \left(\frac{f_{bi}}{f_{b\perp}} \right)^2, \quad (2)$$

n_{bj} – фоновые показатели преломления для группы рассматриваемых полос, $f_{bj} = 1 + L_j(n_{bj}^2 - 1)$ – фоновые компоненты тензора локального поля f_b , ρ и ρ_i – плотности жидкокристаллической и изотропной фаз. Значения $n_{b\parallel} = 1.452$, $n_{b\perp} = 1.527$ ($\Delta T =$

= 22.3 К) и $n_{bi} = 1.487$ ($\Delta T = -10$ К) измерены в области прозрачности ЖК $\nu = 1900 \div 2500 \text{ см}^{-1}$ интерференционным методом в ячейке из Ge. При тех же значениях ΔT измерено отношение $\rho/\rho_i = 1.026$. Системе (1) соответствуют параметры $L_{\parallel} = 0.679$, $L_{\perp} = 0.161$, $g_1 = 0.457$ и $g_2 = 1.338$.

Для полосы $\nu^{(6)}$ компоненты L_j определялись тремя разными методами. В первом из них используется система уравнений (1) с параметрами $N_1^* = \delta_1 N_1$ и $N_2^* = \delta_2 N_2$, где поправки [8]

$$\delta_1 = \frac{1 + D_{\parallel}^{(7)}/D_{\parallel}^{(6)}}{1 + D_{\perp}^{(7)}/D_{\perp}^{(6)}}, \quad \delta_2 = \frac{1 + D_{\perp}^{(7)}/D_{\perp}^{(6)}}{1 + D_i^{(7)}/D_i^{(6)}} \quad (3)$$

учитывают смешивание полосы $\nu^{(6)}$ с интенсивной полосой $\nu_{mi}^{(7)} = 1507 \text{ см}^{-1}$, для которой $\beta_7 = \beta_6$. Для условий эксперимента, соответствующих рис.3, получено $\delta_1 \approx 1$ и $\delta_2 = 0.8$. Использование этих параметров в (1) дает следующие значения: $L_{\parallel} = 0.642$, $L_{\perp} = 0.179$, $g_1 = 0.498$, $g_2 = 1.285$, $SS_{\beta} = -0.447$. При $\beta_6 = 90^\circ$ отсюда получаем $S = 0.894$ и $\tau_0 = \tau(S = 1) = 0.173$.

Приведенные параметры локального поля очень чувствительны к учету смешивания полос $\nu^{(6)}$ и $\nu^{(7)}$. Приближение $\delta_{1,2} = 1$ дает почти изотропные значения $L_{\parallel} = 0.391$, $L_{\perp} = 0.305$, $g_1 = 0.915$, $g_2 = 0.997$ и сильно заниженные величины $S = 0.809$ и $\tau_0 = 0.035$. Двум последним значениям соответствуют неравенства $\nu_{m\parallel}^{(6)} > \nu_{mi}^{(6)} > \nu_{m\perp}^{(6)}$ [6], которые противоречат рис.3.

Второй метод определения компонент L_j использует равенство $\nu_{m\parallel} = \nu_{m\perp}$, эквивалентное уравнению [6]

$$N_1^* \frac{n_{b\perp} f_{b\perp}}{n_{b\parallel} f_{b\parallel}} = \frac{L_{\perp}(3n_{b\perp}^2 + 1) - 1}{L_{\parallel}(3n_{b\parallel}^2 + 1) - 1} \quad (4)$$

или уравнению

$$\frac{n_{b\perp}^2 f_{b\parallel}(3 - 2N_2^* g_2)}{n_{b\parallel}^2 f_{b\perp} N_2^* g_2} = \frac{L_{\perp}(3n_{b\perp}^2 + 1) - 1}{L_{\parallel}(3n_{b\parallel}^2 + 1) - 1}, \quad (5)$$

поскольку приравнивание левых частей (4) и (5) дает второе из уравнений (1). Использование условия $\text{SpL} = 1$ совместно с (4) дает: $L_{\parallel} = 0.645$, $L_{\perp} = 0.177$, $g_1 = 0.495$, $g_2 = 1.290$, $SS_{\beta} = (N_1^* g_1 - 1)/(N_1^* g_1 + 2) = -0.447$, $\tau_0 = 0.175$. Замена уравнения (4) уравнением (5) приводит к близким значениям: $L_{\parallel} = 0.640$, $L_{\perp} = 0.180$, $g_1 = 0.501$, $g_2 = 1.282$, $SS_{\beta} = 1 - N_2^* g_2 = -0.444$, $\tau_0 = 0.173$. В приближении $N_2^* = N_2$ система уравнений $\text{SpL} = 1$ и (5) не имеет физических корней L_j , что также означает необходимость учета смешивания полос $\nu^{(6)}$ и $\nu^{(7)}$.

Третий метод определения компонент L_j состоит в использовании второго уравнения из (1) и уравнения (4), или (5), что позволяет избежать априорного предположения $\text{SpL} = 1$. В результате имеем: $L_{\parallel} = 0.663$, $L_{\perp} = 0.179$, $\text{SpL} = 1.021$, $g_1 = 0.485$, $g_2 = 1.285$, $S = 0.894$, $\tau_0 = 0.180$. Отсюда следует выполнимость (в пределах экспериментальной точности) условия $\text{SpL} = 1$, бывшего предметом дискуссий в рамках молекулярно-статистической теории [7].

5. Представленные результаты, полученные на планарно-ориентированных образцах в ячейках из разного материала, разными методами и для разных групп полос, дают близкие значения: $L_{\parallel} = 0.66 \pm 0.02$, $L_{\perp} = 0.17 \pm 0.01$, $g_1 = 0.48 \pm 0.02$, $g_2 = 1.31 \pm 0.03$. Величина $S = 0.890 \pm 0.004$ согласуется с данными ЯМР $S =$

$= 0.88 \pm 0.92$ [5,11] для гомолога ТНЕ6 при том же значении ΔT . Соотношение компонент $f_{b\parallel} = 1.73$ и $f_{b\perp} = 1.23$ тензора локального поля соответствует более высокой электрической проводимости дискотика D_{ho} вдоль колонок [5] и противоположно соотношению тех же компонент в одноосных каламитных ЖК [7]. Экспериментальная величина $\tau_0 = 0.18 \pm 0.01$ превышает оценочные значения этого параметра [1], допускающие возможность образования полярной фазы дискоидного нематика, и снижает нижнюю границу требуемой для этого величины постоянного дипольного момента молекулы, направленного вдоль оси \mathbf{I} . Однако значение τ_0 ниже теоретического $\tau_0^* = 0.227$, рассчитанного для ТНЕ7 по формуле (4) работы [12] с учетом ориентационного упорядочения молекул и экспериментальных значений [13] диаметра колонки $2a_t = 21.94 \text{ \AA}$ и межмолекулярного расстояния в колонке $2a_l = 3.59 \text{ \AA}$. Поскольку значение τ_0^* не учитывает трансляционного упорядочения молекул в колонках и двумерного упорядочения самих колонок, то соотношение $\tau_0^* > \tau_0$ свидетельствует о снижении анизотропии тензора \mathbf{L} в D_{ho} -фазе за счет различия дискотического и нематического упорядочения молекул.

Использование представленной здесь методики получения и контроля планарно-ориентированных образцов дискотических ЖК существенно расширяет возможности исследования структуры и свойств этих объектов методами поляризационной спектроскопии поглощения, комбинационного рассеяния света и люминесценции.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по гранту 97-03-33719 и поддержке Государственной научно-технической программы "Фундаментальная спектроскопия" по гранту 2.3.

-
1. P.Palfy-Muhorray, V.A.Lee, and R.G.Petschek, Phys. Rev. Lett. **60**, 2303 (1988).
 2. C.Ayton and G.N.Patey, Phys. Rev. Lett. **76**, 239 (1996).
 3. J.J.Weis, D.Levesque, and G.J.Zarragoicoechea, Phys. Rev. Lett. **69**, 913 (1992).
 4. C.Ayton, D.Q.Wei, and G.N.Patey, Phys. Rev. **E55**, 447 (1997).
 5. S.Chandrasekhar, Handb. Liq. Cryst. **2B**, 749 (1998).
 6. Е.М.Аверьянов, Письма в ЖЭТФ **66**, 805 (1997); Оптич. журн. **65**(7), 5 (1998).
 7. Е.М.Аверьянов, М.А.Осипов, УФН **160**(5), 89 (1990); **160**(10), 206 (1990).
 8. Е.М.Аверьянов, ЖЭТФ **108**, 258 (1995).
 9. M.Ghabria, M.Cagnon, and G.Durand, J. de Phys. Lett. (Fr.) **46**, L-683 (1985).
 10. В.М.Агранович, УФН **112**, 143 (1974).
 11. X.Shen, R.Y.Dong, N.Boden et al., J.Chem.Phys. **108**, 4324 (1998).
 12. Е.М.Аверьянов, ЖЭТФ **110**, 1820 (1996).
 13. A.M.Levelut, J. de Phys. Lett. (Fr.) **40**, L-81 (1981).