

ПРЕДПЕРЕХОДНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ХОЛЕСТЕРИКАХ С МАЛЫМ ШАГОМ СПИРАЛИ

В.А.Кизель, С.И.Панин

В работе методом кругового дихроизма исследован холестерический жидкий кристалл в области перехода из голубой фазы в изотропную жидкость и ее перегрева. Обнаружены сильно развитые флуктуации в пределах примерно 1°C около точки перехода, дающие вклад в "структурный" круговой дихроизм. Измерена их спектральная и температурная зависимости.

В настоящее время установлено, что у большинства жидкокристаллов (ЖК), обладающих холестерической фазой (ХФ) с достаточно коротким шагом спирали, вблизи ($\sim 1 - 2^{\circ}$) перехода в изотропную жидкость (ИФ) образуются так называемые голубые фазы (ГФ)¹. В общем случае могут существовать три термодинамически устойчивые фазы (ХФ \leftrightarrow ГФ-I \leftrightarrow ГФ-II \leftrightarrow ГФ-III \leftrightarrow ИФ). Структура ГФ-I и ГФ-II в общих чертах выяснена, структура же ГФ-III

сего времени не ясна. Известно также, что в области перехода $\text{ГФ} \leftrightarrow \text{ИФ}$ наблюдаются "предпереходные явления", обычно связываемые с локальными флуктуациями параметра порядка. Вследствие близости перехода к переходу второго рода эти флуктуации могут достигать значительных величин.

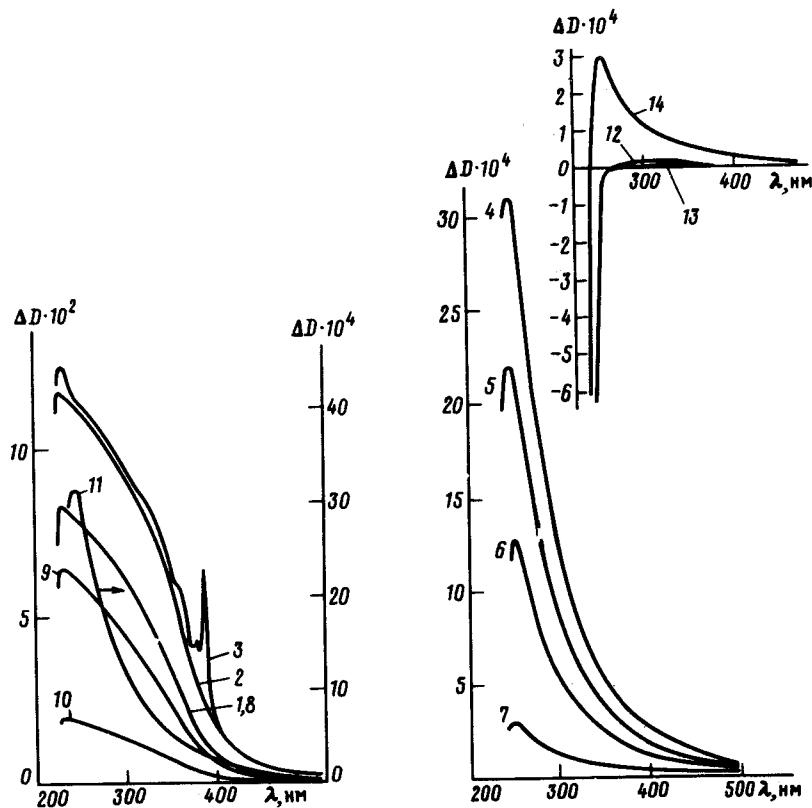


Рис. 1. КД холестерил-ноаноата. Толщина 100 мкм.

Температура перехода в изотропную фазу $T_c = 90,85 \pm 0,005$

1 – 90,820 (ГФ-III)	6 – 91,000 (ИФ)	11 – 90,855 (ИФ)
2 – 90,800 (ГФ-III)	7 – 91,730 (ИФ)	12 – 123,3 (ИФ)
3 – 90,785 (ГФ-III + ГФ-II)	8 – 90,820 (ГФ-III)	13 – 94,06 (ИФ)
4 – 90,855 (ИФ)	9 – 90,835 (ГФ-III)	14 – 92,0 (ИФ)
5 – 90,890 (ИФ)	10 – 90,845 (ГФ-III)	

В настоящей работе при помощи измерений кругового дихроизма (КД) исследуется ход явлений в районе перехода $\text{ГФ-III} \leftrightarrow \text{ИФ}$. Измерения производились на дихромографе Mark III Jobin Yvon, техника приготовления образцов и терmostатирования описаны в ². В качестве объекта исследования выбран ноаноат холестерина. В мезофазе он образует левую спираль, поэтому "структурный" КД в области селективного отражения положителен. Максимум селективного отражения в ХФ (перед переходом в ГФ) лежит у 360 нм. Молекулы ноаноата в области их поглощения обладают, как показывают измерения в растворе или расплаве, отрицательным КД. Вблизи полосы поглощения ноаноата ($\lambda \lesssim 220$ нм) отрицательный молекулярный дихроизм преобладает над структурным и наблюдается характерный загиб криевой (см. рисунки ¹⁻³). Предварительные многократные измерения показали, что характер спектральной зависимости КД ГФ-III слабо изменяется при изменении толщины образца от 9 до 100 мкм (рис. 2) и не зависит от наличия и характера ориентирующего покрытия, в отличие от первых двух ГФ, существенно меняющих ориентацию в зависимости от покрытия. КД в ИФ меняется только по величине, форма спектра остается неизменной. На рис. 1 показаны спектральные зависимости КД, полученные для образцов толщиной 100 мкм без покрытия. Номера спектральных кривых соответствуют последовательности измерений.

Полученная ГФ-III охлаждалась (кривые 1, 2) до появления зародышей ГФ-II, проявляющихся себя возникновением пиков селективного отражения (кривая 3). Затем производился расплав ГФ-III в ИФ и нагрев (кривые 4 – 7). Последующие охлаждение до ГФ-III (кривая 8; 1 и 8 слабо отличаются) и вновь прогрев до ИФ (кривые 9 – 11) показывают, что форма КД, характерная для ГФ-III и ИФ не зависит от тепловой предыстории (с точностью до воспроизведения температур). При большем перегреве (кривые 12 – 14) структурный КД исчезает, в области $3 - 30^\circ$ остается только молекулярный КД и вид кривых (12, 13) не меняется. Спектральный ход кривых ГФ-III и ИФ существенно разный.

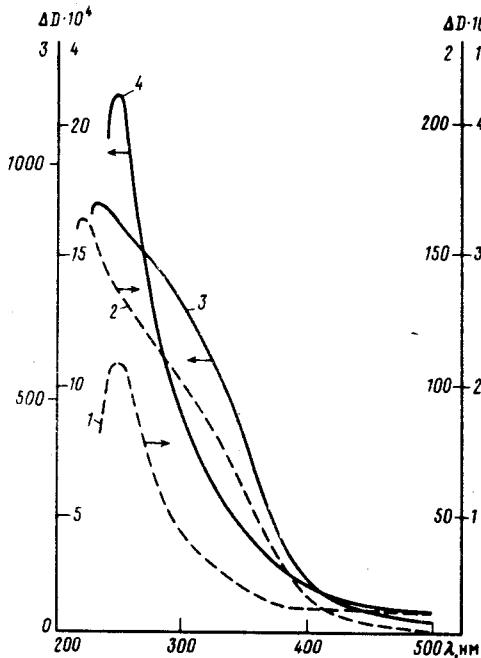


Рис. 2

Рис. 2. КД холестерил-ноаноата для образцов 100 мкм (сплошная) и 9 мкм (пунктир) для ГФ-III (2, 3) и ИФ (1, 4). Номера шкал по ординатам соответствуют номерам кривых

Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента $A(T)$ и величины $1/A(T)$. Температура перехода $T_c = 90,85 \pm 0,005$, $T^* = 90,76 \pm 0,01$

Таким образом видно, что область сильно развитых флуктуаций, дающих "структурный" КД невелика – порядка 1° от точки расплава. В работе ³ рассматривалась возможность описания ГФ-III как сильно развитых предпереходных флуктуаций. Настоящим показано принципиальное отличие ГФ-III от флуктуаций в ИФ, причем спектральная зависимость в ИФ и порядки величин КД коррелируют с оценками, сделанными в ³. Спектральный ход кривой в ИФ весьма хорошо описывается степенной зависимостью вида $\Delta D = A(T)/\lambda^\alpha$ с показателем $\alpha = 5,4 \pm 0,2$ для всех температур. Для сравнения полученной спектральной зависимости с теоретической необходимо учесть дисперсию показателя преломления и анизотропии для x -ноаноата в этой области, однако неучет этого не мешает проинтерпретировать температурную зависимость. Температурная зависимость $A(T)$ изображена на рис. 3 и хорошо аппроксимируется выражением

$$A(T) = \frac{A_0}{T - T^*} ,$$

где $T^* = 90,76^\circ\text{C} \pm 0,01$, $T_c = 90,85^\circ\text{C} \pm 0,01$ (точка перехода в ИФ), т. е. $T_c - T^* = 0,09 \pm 0,01$.

Теоретические описания предпереходных явлений ⁴ рассматривают преимущественно флуктуации моды конической спирали и предполагают корневую температурную зависимость

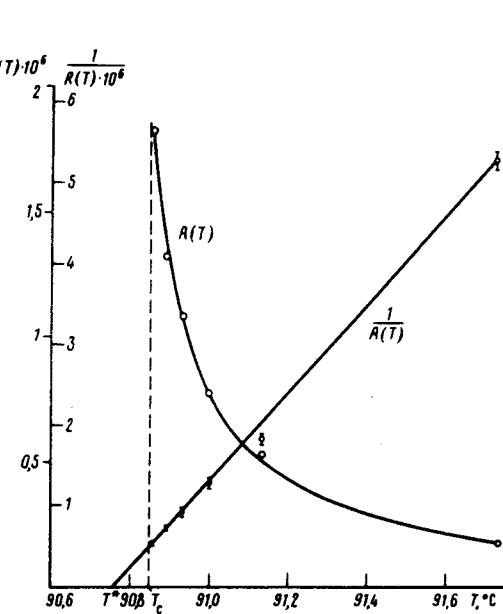


Рис. 3

вращения плоскости поляризации света (ВППС) или КД от расстояния до перехода ($\sim (T - T^*)^{-1/2}$), причем $T_c - T^* \approx 1^\circ$. Такая зависимость экспериментально наблюдалась по измерениям вращения ⁵ на расстояниях до десятков градусов от перехода (ср. также ⁶).

Описанное в настоящей работе явление имеет, по-видимому, другой механизм.

Авторы выражают благодарность В.А.Белякову и В.Е.Дмитриенко за полезные обсуждения.

Литература

1. Беляков В.А., Дмитриенко В.Е. УФН, 1985, **146**, 369.
2. Кизель В.А., Прохоров В.В. ЖЭТФ, 1984, **87**, 450.
3. Hornreich R.M., Shtrikman S. Phys. Rev. A., 1983, **28**, 1791.
4. Cheng S., Meyer R.B. Phys. Rev. A., 1974, **9**, 2744; Bensimon D., Domany E., Shtrikman S. Phys. Rev. A., 1983, **28**, 427; Филев В.М. Письма в ЖЭТФ, 1978, **27**, 625.
5. Долганов В.К. и др. ЖЭТФ, 1980, **78**, 2343; Письма в ЖЭТФ, 1983, **38**, 368.
6. Романов В.П., Шалагинов А.Н. Оптика и спектроскопия, 1985, **59**, 386.

Московский
физико-технический институт

Поступила в редакцию
9 апреля 1986 г.