

КРИТИЧЕСКИЙ РОСТ ФЛУКТУАЦИЙ ИЗГИБА МОЛЕКУЛ И ХАРАКТЕР ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НЕМАТИК – ИЗОТРОПНАЯ ЖИДКОСТЬ

Е.М.Аверьянов, В.А.Жуйков, А.Я.Корещ,

В.Ф.Шабанов, П.В.Адоменас

Обнаружен критический рост флуктуаций изгиба подвижных цепей молекул нематика, индуцирующий скачкообразный переход в изотропное состояние в системе жестких молекулярных ядер и непрерывный переход в системе примесных молекул красителя.

1. Природа фазового перехода между нематической фазой жидкого кристалла (НЖК) и изотропной жидкостью в настоящее время не ясна. Молекулы ЖК имеют, как правило, жесткое молекулярное ядро и достаточно длинные гибкие цепи, роль подвижности которых в устойчивости ЖК может быть существенной. Недавно [1] мы сообщали о разупорядочивающем влиянии удлинения гибких цепей на систему жестких молекулярных ядер в НЖК класса толанов. Информацию о подвижности молекулярных цепей можно получить из сравнения параметров ориентационного порядка жестких молекулярных ядер S_0 ЖК-матрицы и $S_{кр}$ примесных молекул красителя [2].

2. В данной работе мы исследовали поведение параметров S_0 и $S_{кр}$ легированного красителем (4-диметиламино-4'-нитроазобензол) НЖК 4-н-пентил-4'-цианобифенила (5ЦБ) в температурном интервале $22 + 35^\circ\text{C}$ существования мезофазы. Согласно рентгеноструктурным данным [3] 5ЦБ имеет локальную квазисмектическую структуру, в которой следовало ожидать сильной подвижности гибких цепей и заметных предпереходных эффектов. Кроме того, при $t = 28^\circ\text{C}$ значения параметров порядка S_k отдельных сегментов гибкой цепи 5ЦБ были измерены методом ЯМР [4]. Воспроизводимая планарная ориентация молекул в слоях ЖК толщиной 10 – 40 мкм достигалась направленной полировкой внутренних поверхностей ячейки-сэндвича из плоскопараллельных пластинок NaCl. Точность измерения температуры и термостабилизации $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Концентрация красителя 0,1 мол% не изменяла температуры T_{HI} перехода НЖК-изотропная фаза (Н – И) чистого 5ЦБ. Параметр порядка жестких ядер молекул матрицы найден по дихроизму полосы ИК-поглощения валентного C \equiv N-колебания 5ЦБ ($\lambda_{max} = 4,5$ мкм) по ранее описанной методике [1]. Параметр $S_{кр}$ получен из дихроизма полосы электронного поглощения красителя ($\lambda_{max} = 490$ нм). При $\Delta T = 4^\circ\text{C}$ наши данные $S_0 = 0,50 \pm 0,01$ (рис. 1) согласуются с ЯМР-измерениями $0,51 \pm 0,02$ [4]. Различие величин S_0 и $S_{кр}$ в 5ЦБ значительное и возрастает при подходе к Н – И переходу.

3. Без учета четно-нечетной альтернации представим гибкую алкильную цепь в виде совокупности n сегментов длиной $l = l_{C-C} \cdot \sin 56^\circ$, ориентированных вдоль оси цепи (n – число углеродных атомов в цепи, l_{C-C} – длина C – C-связи). Тепловая флуктуация ϕ^2 угла между осями соседних сегментов цепи возрастает по мере удаления их от жесткого моле-

кулярного ядра в первом приближении линейно: $\overline{\phi_{i-1,i}^2} = \overline{\phi^2} + a(i-1)$, $i = 1, \dots, n$. Обозначим $S(\phi_i) = 1 - 3/2 \sin^2 \phi_{i-1,i} \approx 1 - 3/2 \overline{\phi_{i-1,i}^2}$ и с учетом только линейных по $\overline{\phi^2}$ членов получим параметр порядка k -го сегмента гибкой цепи

$$S_k = S_0 \prod_{i=1}^k S(\phi_i) = S_0 - \sigma_1 k - \sigma_2 k^2, \quad (1)$$

где $\sigma_1 = 3S_0(\overline{\phi^2} - a/2)/2$, $\sigma_2 = 3S_0 a/4$. При $a = 0$ формула (1) дает линейную зависимость $S(k)$ в согласии с экспериментом [4] для НЖК с короткими гибкими цепями.

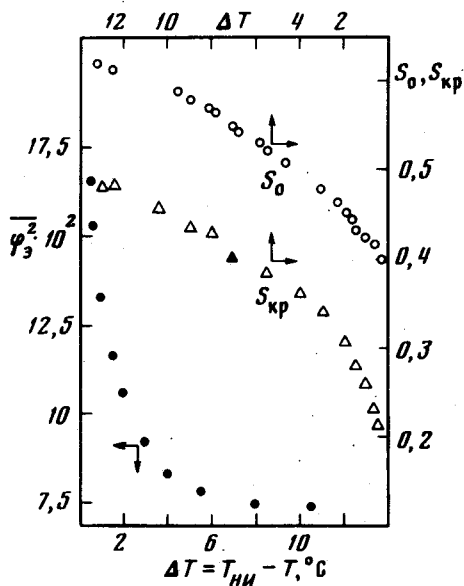


Рис. 1. Температурное поведение характеристик примесного НЖК 5ЦБ: (○) — параметр порядка S_0 жестких ядер молекул матрицы; (Δ) — параметр порядка $S_{кр}$ примесных молекул красителя; (\blacktriangle) — $S_{кр}$, найденное по формуле (2) из ЯМР-данных по S_k [4]; (●) — эффективная флуктуация $\overline{\phi_3^2}$ изгиба алкильной цепи молекул 5ЦБ

Согласно [2]

$$S_{кр} = \sum_{k=0}^N S_k l_k / \Lambda_M - \kappa (\Lambda_M - \Lambda_{кр}), \quad (2)$$

где l_k — длина k -го сегмента молекулы матрицы, Λ_M , $\Lambda_{кр}$ — продольные размеры молекул матрицы и красителя. В 5ЦБ в качестве Λ_M следует выбрать длину ассоциата двух молекул с перекрытыми ядрами и антипараллельной ориентацией [3]. Для ЖК цианобифенилов и подобных ДМАНАБ красителей из [5] получаем $\kappa = 6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$. По молекулярным данным и ЯМР-значениям S_k [4] при $t = 28^\circ C$ из (2) находим $S_{кр} = 0,405$ в хорошем соответствии с экспериментом (рис. 1). Подстановка (1) в (2) позволяет выразить эффективную флуктуацию изгиба цепи 5ЦБ через экспериментальные значения параметров S_0 и $S_{кр}$ в виде

$$\overline{\phi_3^2} = \overline{\phi^2} + 4/3 a = \Lambda_M [S_0 - S_{кр} - \kappa (\Lambda_M - \Lambda_{кр})] / 45 S_0 l. \quad (3)$$

Рассчитанная по (3) температурная зависимость $\overline{\phi_3^2}$ имеет явно выраженный критический рост вблизи $T_{\text{НИ}}$ (рис. 1). В интервале температур $0,5^\circ\text{C} \leq \Delta T \leq 4^\circ$ изменение $\overline{\phi_3^2}$ описывается формулой $\overline{\phi_3^2} = 0,02 \times (1 - T/T_{\text{НИ}})^{-0,33 \pm 0,01}$. Критический рост $\overline{\phi_3^2}$ приводит к непрерывному переходу в неупорядоченное состояние в системе гибких цепей молекул, так как при $T \rightarrow T_{\text{НИ}}$ $S(\phi_i)$, S_k , $1/n \sum_{k=1}^n S_k \rightarrow 0$. В то же время

система жестких молекулярных ядер ЖК испытывает в точке $T_{\text{НИ}}$ фазовый переход первого рода со скачком параметра S_0 . Принимая во внимание результаты работы [1], можно заключить, что ориентационное плавление гибких цепей индуцирует фазовый переход Н – И в системе жестких молекулярных ядер НЖК.

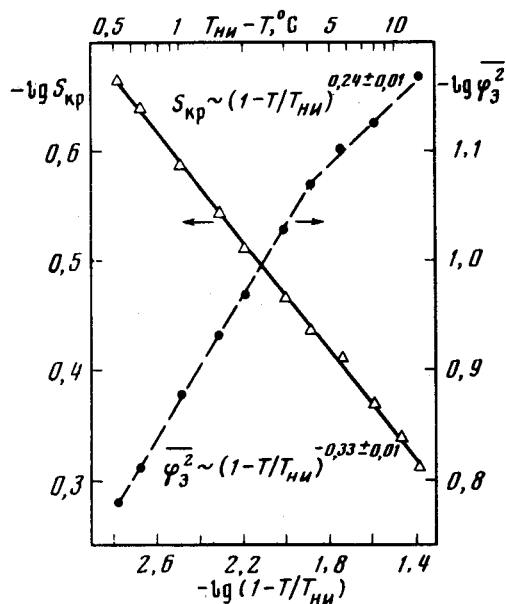


Рис. 2. Зависимость $S_{\text{кр}}(\Delta)$ и $\overline{\phi_3^2}(\bullet)$ от $(1 - T/T_{\text{НИ}})$ в двойном логарифмическом масштабе

Как следует из (3), при быстром росте $\overline{\phi_3^2}$ для примесной подсистемы НЖК возможен непрерывный переход в неупорядоченное состояние при температуре $T^* < T_{\text{НИ}}$, причем величина $(T_{\text{НИ}} - T^*)$ возрастает при росте $\kappa(\Lambda_{\text{М}} - \Lambda_{\text{КР}})$. Как следует из рис. 2, поведение $S_{\text{кр}}$ в интервале температур $0,5^\circ\text{C} \leq \Delta T \leq 13^\circ\text{C}$ хорошо описывается выражением $S_{\text{кр}} = (1,0 \pm 0,05)(1 - T/T_{\text{НИ}})^{0,24 \pm 0,01}$. Таким образом, фазовый переход Н – И является результатом взаимодействия двух параметров порядка

S_0 и среднего по гибкой цепи $\overline{S} = 1/n \sum_{k=1}^n S_k$. Для детального понимания

этого взаимодействия необходимы дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования.

Институт физики
им. Л.В.Киренского
Академии наук СССР
Сибирское отделение

Поступила в редакцию
20 февраля 1980г.

Литература

- [1] Е.М.Аверьянов, А.Вайткявичюс, А.Я.Корец, Р.Сируткайтис, А.В.Со-рокин, В.Ф.Шабанов. ЖЭТФ, 76, 1791, 1979.
 - [2] Е.М.Аверьянов. Препринт ИФ СО АН СССР, №121Ф, Красноярск, 1980.
 - [3] A.J.Leadbetter, R.M.Richardson, C.N.Colling. J. de Phys. Colloq. C1, 36, C1-37, 1975.
 - [4] J.M.Emsley, J.C.Lindon, G.R.Luckhurst. Mol. Phys., 30. 1913, 1975.
 - [5] J.Constant, E.P.Rayens, I.A.Shanks, D.Coates, G.W.Gray, D.G.McDon-
nell. J. Phys. D: Appl. Phys., 11, 479, 1978.
-