

## РАДИАЦИОННОЕ ПОДАВЛЕНИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В ХОЛЕСТЕРИЛПЕЛАРГОНАТЕ

Е.Г. Аксельрод, В.А. Добрин,

В.В. Дорохова, И.О. Заплатина, В.И. Крюк

В настоящей работе впервые установлена возможность радиационного подавления мезоморфизма. Объектом изучения являлся холестерилпеларгонат (ХП) – мезоген с детально изученными физико-химическими свойствами [1]. Образцы ХП в твердокристаллической фазе при комнатной температуре подвергались  $\gamma$ -облучению микротрона МТ-20 (ток пучка 7 мкА, максимальная энергия  $\gamma$ -квантов 16 МэВ). Величина поглощенной дозы (Д) варьировалась временем облучения. Температуры фазовых переходов определялись методом ДТА – дифференциально-термического анализа (анализатор „Дюпон“, скорости нагрева и охлаждения 1 К/мин). На рис. 1 приведены термограммы ХП в исходном (необлученном) состоянии, а также после 7-часовой (поглощенная доза Д=242 Мрад) и 15-часовой (Д=520 Мрад) экспозиции. При нагреве необлученный ХП из твердокристаллического состояния последовательно переходит в

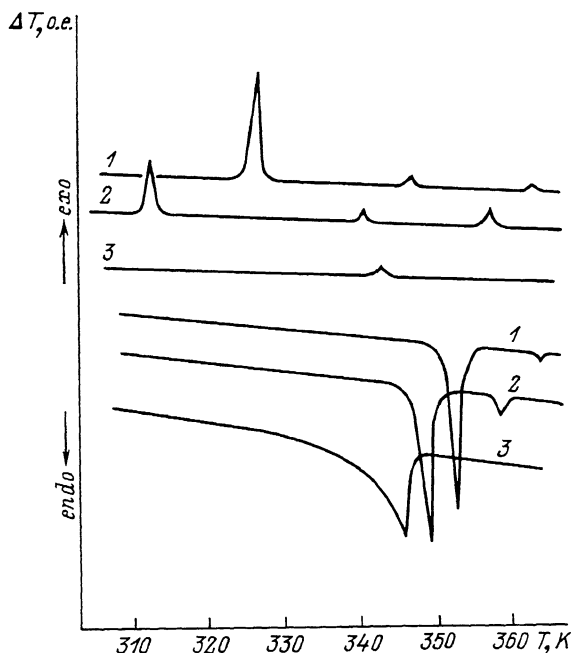


Рис. 1. ДТА – кривые холестерилпеларгоната: 1 – в исходном состоянии, 2 – поглощенная доза Д=242 Мрад, 3 – Д=520 Мрад.

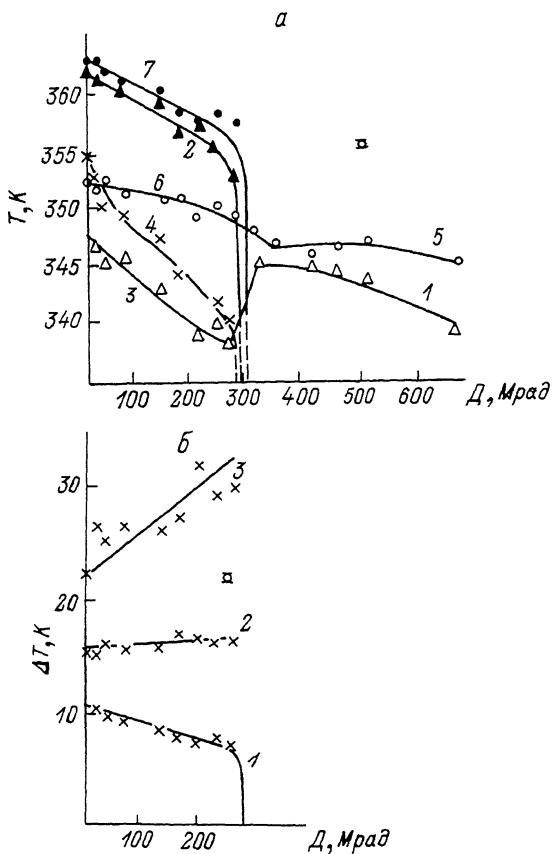
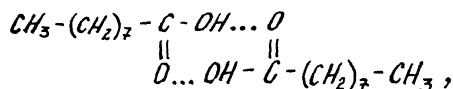


Рис. 2. Дозовые зависимости температур переходов и интервалов существования фаз ХП: а - изменение температур фазовых переходов: 1 - изотропный расплав  $\rightarrow$  аморфная фаза ( $D > 300 Mrad$ ), 2 - изотропный расплав  $\rightarrow$  холестерик ( $D \leq 300 Mrad$ ), 3 - холестерик  $\rightarrow$  смектик ( $D \leq 300 Mrad$ ), 4 - смектик А  $\rightarrow$  твердый кристалл ( $D \leq 300 Mrad$ ), 5 - твердый кристалл  $\rightarrow$  изотропный расплав ( $D > 300 Mrad$ ), 6 - твердый кристалл  $\rightarrow$  холестерик ( $D \leq 300 Mrad$ ), 7 - холестерик  $\rightarrow$  изотропная фаза ( $D \leq 300 Mrad$ ), б - изменение температурных интервалов существования ХП в различных фазовых состояниях: 1 - холестерик (нагрев), 2 - холестерик (охлаждение), 3 - смектик А.

холестерическую (353.0 K) и изотропножидкую (364.0 K) фазы, при охлаждении - в холестерическую (362.7 K), смектическую А (348.3 K) и кристаллическую (326.1 K). Анализ ДТА-кривых облученных образцов (рис. 1 и 2) показывает, что для ХП характерно наличие областей до- и закритических поглощенных доз. В области докритических доз ( $D < 300 Mrad$ ) основными постраднационными эффектами являются снижение температур фазовых переходов

(рис. 2, а) и сужение температурной области существования ЖК (рис. 2, б), при этом не происходит модификаций термограмм, указывающих на изменение описанной выше последовательности прохождения ХП-ом при нагреве (охлаждении) соответствующих фазовых состояний (рис. 1). Установлено, что имеется критическая поглощенная доза ( $D \approx 300$  Мрад), при которой температурный интервал существования холестерической мезофазы скачкообразно уменьшается до нуля (рис. 2, б), а на термограммах (рис. 1) исчезает минимум, отвечающий переходу ЖК в изотропную жидкость. Плавление твердого кристалла ХП ( $D=310$  Мрад) непосредственно в изотропное состояние, минуя ЖК-фазу, подтверждается микрофотографиями характерных переходных текстур. В закритической области доз ( $D > 300$  Мрад) аномальная последовательность фазовых переходов ХП при нагреве сохраняется; в процессе охлаждения до комнатных температур ХП претерпевает лишь один фазовый переход (рис. 1). Указанные эффекты устойчивы по отношению к многократному термодиклированию в температурном интервале кристаллическая - изотропная фаза.

Подавление холестерической мезофазы при нагреве ХП сопровождается аморфизацией изотропного расплава при последующем охлаждении образца (см. единичный максимум на ДТА-кривой рис. 1). Возникающая текстура не изменяется при охлаждении ХП до 273 К, соответственно кристаллизация не начинается и после 24-часовой выдержки при этой температуре. Скачкообразное увеличение температуры перехода (кривая 1 на рис. 2, а), отвечающее максимуму на термограммах в области закритических доз, свидетельствует о том, что образующаяся из изотропного расплава низкотемпературная фаза не является жидкокристаллической (холестерической или смектической). Смектическая А фаза необлученного ХП при той же температуре имеет типичную веерную текстуру. Существенно, что удельная проводимость исходного ХП низка и не превышает  $4 \cdot 10^{-11}$  (Ом·м)<sup>-1</sup>. Это дает основание полагать, что обнаруженное экспериментально явление "исчезновения" ЖК-фазы у облученного ХП не связано с влиянием  $\gamma$ -излучения на молекулы немезогенных примесей, присутствующих в ХП, а обусловлено радиационными изменениями структуры собственно ЖК-молекул. Скачкообразное уменьшение до нуля температурного интервала существования мезофазы показывает, что в области критических поглощенных доз эти изменения носят необратимый характер и приводят к потере молекулами ХП мезогенных свойств. Действительно, в ИК-спектрах ХП после облучения ( $D=690$  Мрад) обнаруживаются существенные по сравнению с необлученными изменения контура полосы  $1732 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на радиационно-индуцированные разрывы молекул ХП по  $\sigma$ -С-О-связи с последующим образованием немезогенных кислотных фрагментов



оказывающих сильное ингибирующее действие на кинетику кристаллизации „аморфной“ фазы ХП.

## Л и т е р а т у р а

- [1] Б е л я к о в В.А., С о н и н А.С. – Оптика холестерических жидких кристаллов. М.: Наука, 1984.

Лесотехнический институт  
им. Ленинского комсомола,  
Свердловск

Поступило в Редакцию  
13 сентября 1987 г.  
В окончательной редакции  
13 декабря 1987 г.

Письма в ЖТФ, том 14, вып. 5

12 марта 1988 г.

### О ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ СТАБИЛЬНОСТИ КРИСТАЛЛОВ $K(D_xH_{1-x})_2PO_4$

Е.Н. В о л к о в а, В.А. К р а м а р е н к о,  
М.Д. Ц и б и з о в а

Хорошо известно, что сегнетоэлектрики семейства KDP являются эффективными нелинейнооптическими материалами, превосходящими остальные кристаллы нелинейной оптики по широте и разнообразию своих применений. За последнее десятилетие значительно вырос интерес к твердым растворам этой группы, получаемым постепенным замещением водорода на дейтерий, что открыло возможность непрерывного изменения некоторых полезных для техники свойств кристаллов. К соединениям указанного типа относятся тетрагональные монокристаллы  $K(D_xH_{1-x})_2PO_4$ , используемые в качестве рабочих тел в пространственных модуляторах, удвоителях частоты и параметрических генераторах света.

Нередко для управления их характеристиками необходимо прибегать к значительным вариациям температуры, поэтому вопрос о температурном интервале стабильности тетрагональной фазы кристаллов приобретает большое практическое значение. Он ограничен двумя фазовыми переходами (высокотемпературным и сегнетоэлектрическим), температуры которых ( $T_p$  и  $T_c$ ) неоднократно измерялись [1–8]. Однако имеющиеся экспериментальные данные весьма противоречивы. Для кристаллов с высоким содержанием дейтерия разброс  $T_p$  составляет  $\sim 50$  К [1–3], а  $T_c \sim 10$  К [4–8], что более чем на порядок превышает точность современного эксперимента. Характер концентрационных зависимостей также различен в разных работах (рис. 1). Выяснение причин этих противоречий, связываемых предположительно [1, 2, 8] с дефектами кристаллической структуры, а также уточнение данных явились задачами настоящей работы.