

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД НЕМАТИК–НЕМАТИЧЕСКОЕ СТЕКЛО В ПОРАХ

Е.И. Кац

*Институт теоретической физики им. Л.Д.Ландау РАН
117940 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 7 апреля 1997 г.

Обсуждаются свойства нематического жидкого кристалла в пористой матрице. На масштабах, больших некоторого характерного, жидккий кристалл ведет себя как нематическое стекло. Дальний ориентационный порядок восстанавливается приложением слабого магнитного поля.

PACS: 61.10.Eq, 64.70.Md

1. Пористые среды (в частности, так называемые аэрогели) представляют собой удобные системы для изучения роли поверхностных взаимодействий и физических свойств различных систем. На ранних этапах исследования в основном изучался характер заполнения пор простыми жидкостями и собственно структура пористых сред, однако в последние годы стали актуальны более тонкие эффекты, связанные с поведением в пористой матрице сверхтекучего геля [1] или жидких кристаллов (см., например, работы [2–5] и цитированную там литературу).

Имеются, грубо говоря, два типа эффектов для нематического жидкого кристалла, заключенного в пористой матрице. Во-первых, это непосредственное взаимодействие с поверхностью пор, а во-вторых, – просто ограничение доступного для жидкого кристалла объема. Само взаимодействие с поверхностью также имеет двойное влияние на жидкий кристалл. С одной стороны, оно влияет на модуль параметра порядка (таким образом подавляя или стимулируя фазовый переход нематик–изотропная жидкость), а с другой стороны, оказывает ориентирующее влияние на директор n жидкого кристалла (эта часть поверхностной энергии традиционно называется энергией сцепления).

Непосредственное взаимодействие с поверхностью может приводить к сдвигу температуры перехода. Фазовый переход I рода нематик–изотропная жидкость имеет место, когда термодинамические потенциалы Ω обоих фаз, а также их химические потенциалы совпадают:

$$\Omega_I(T_c + \Delta T) + \frac{c\gamma_I}{R} = \Omega_N(T_c + \Delta T) + \frac{c\gamma_N}{R}. \quad (1)$$

Здесь R – характерный радиус поры (предполагается достаточно узкое распределение пор по размерам), T_c – температура объемного перехода нематик–изотропная жидкость, γ – поверхностное натяжение, c – численный множитель, зависящий только от геометрии поры, а индексы I и N обозначают изотропную и нематическую фазы, соответственно. Из (1) находим для сдвига температуры перехода:

$$\Delta T = \frac{cT_c(\gamma_N - \gamma_I)}{QR}, \quad (2)$$

где Q – скрытая теплота перехода.

Ограничение доступного для жидкого кристалла объема приводит, во-первых, к размытию самого фазового перехода (так как рост корреляционного радиуса обрезается на размере поры), а во-вторых, к уменьшению температуры перехода $\propto 1/R^2$ (в отличие от рассмотренного выше эффекта $\propto 1/R$, знак которого не фиксирован из общих соображений).

Однако описанные выше эффекты связаны с индивидуальным действием поверхности пор и никак не учитывают связь последних друг с другом. В отличие от этого, энергия сцепления ориентации с поверхностью аэрогеля носит коллективный характер и потому оказывает влияние не только на поведение жидкого кристалла в индивидуальной поре, но и на всю макроскопическую систему. Анализу этого влияния и посвящена настоящая статья.

2. Свободная энергия нематического жидкого кристалла, заполняющего пористую матрицу, может быть представлена в виде суммы следующих вкладов:

$$F = F_g + F_a + F_m. \quad (3)$$

Здесь F_g – энергия Франка (градиентная), F_a – энергия сцепления ориентации с поверхностью и F_m – энергия взаимодействия жидкого кристалла с внешним магнитным полем. Выражения для всех этих вкладов хорошо известны [6]. Энергия Франка в одноконстантном приближении имеет вид

$$F_g = \frac{1}{2} K \int dV (\nabla n)^2, \quad (4)$$

где K – модуль упругости Франка ($\sim 10^{-6}$ эрг/см) и n – единичный вектор директора.

Энергия сцепления

$$F_a = \frac{1}{2} W \int dS (nl)^2, \quad (5)$$

где W – характеристическая энергия сцепления ориентации с поверхностью, а l – единичный вектор нормали к поверхности. Величина W меняется в довольно широких пределах в зависимости от материала и физико-химической обработки поверхности ($W \sim (10^{-2} - 1)$ эрг/см²). Интеграл в (5) берется по поверхности пористой матрицы и потому пропорционален плотности аэрогеля.

Наконец,

$$F_m = -\frac{1}{2} \chi_a \int dV (Hn)^2, \quad (6)$$

где χ_a – анизотропия диамагнитной восприимчивости жидкого кристалла ($\sim 10^{-7}$) и H – внешнее магнитное поле.

Фигурирующие в F вклады в энергию (4)–(6) задают несколько характерных масштабов с размерностью длины. Во-первых, это глубина проникновения поверхностных возмущений в объем:

$$\lambda_s = \frac{K}{W}. \quad (7)$$

Во-вторых, это магнитная длина когерентности

$$\xi_H = \frac{W}{\chi_a H^2}. \quad (8)$$

В-третьих, существует, разумеется, характеристический геометрический размер – радиус поры R и, наконец, в окрестности фазового перехода (а для жидкокристаллов это практически вся область существования нематика) существенную роль играет корреляционный радиус ξ .

Предположим, что $\xi \gg R$ (для аэрогелей это выполняется во всей области существования нематической фазы, так как в типичных случаях $R \sim 20 - 30 \text{ \AA}$, тогда как $\xi \sim 10^2 - 10^3 \text{ \AA}$). Поэтому формально поверхностная энергия (5) играет роль анизотропных и случайно ориентированных примесей. Как известно [7], случайная локальная анизотропия приводит в трехмерных системах к разрушению ориентационного порядка на больших масштабах. Характерный масштаб Λ , на котором происходит это разрушение, может быть найден следующим образом. На этом масштабе выигрыш в энергии, связанный со случайным поверхностным сцеплением, компенсируется проигрышем в упругой энергии. Сравнивая поэтому (4) и (5), получаем

$$WR^2 c^{1/2} \simeq K\Lambda, \quad (9)$$

где c – концентрация случайных "примесей" на масштабе Λ :

$$c \simeq \frac{\Lambda^3}{R^3}. \quad (10)$$

Из (9), (10) с учетом определения (7) находим:

$$\Lambda = \frac{\lambda_s^2}{R}. \quad (11)$$

На масштабах порядка Λ и больших происходит разрушение ориентационного порядка. Нематический жидкий кристалл в пористой матрице аэрогеля на больших Λ расстояниях ведет себя как анизотропное стекло, то есть $\langle n(r) \rangle = 0$, однако жесткость по отношению к неоднородным деформациям и сохраняется. Более аккуратно, этот факт означает, что в этом состоянии нематического стекла обычный нематический параметр порядка (симметричный бесследовый тензор второго ранга) равен нулю:

$$\langle Q_{\alpha\beta}(r) \rangle = 0.$$

Однако билинейные средние отличны от нуля, и именно они играют роль параметра порядка нематического стекла:

$$\langle Q_{\alpha\beta} Q_{\gamma\delta} \rangle = S_{\alpha\beta\gamma\delta}(r).$$

В то же время, приложение достаточно сильного внешнего магнитного поля восстанавливает дальний ориентационный порядок. Величина критического

поля H_c определяется из условия, что магнитная энергия F_m превышает энергию случайной анизотропии:

$$WR^2\left(\frac{\Lambda}{R}\right)^{3/2} = \chi_a H_c^2 \Lambda^3. \quad (12)$$

Используя определения (7) и (11), находим

$$H_c = \frac{1}{\sqrt{\chi_a}} \frac{W}{R} \left(\frac{R}{\lambda_s}\right)^3. \quad (13)$$

Таким образом, в поле H_c происходит фазовый переход нематик–нематическое стекло.

Автор выражает свою признательность Г.Е.Воловику, стимулировавшему написание данной работы и ознакомившему его с полезной литературой по данному вопросу. Эта работа была выполнена в рамках государственной программы "Статистическая физика" Министерства науки, а также частично поддержана грантом INTAS 94-40-78 и Российским фондом фундаментальных исследований.

-
1. Г.Е.Воловик, Письма в ЖЭТФ **63**, 281 (1996).
 2. N.Clark, T.Bellini, R.M.Malsender et al., Phys. Rev. Lett. **71**, 3505 (1993).
 3. S.Tripathee, Ch.Rosenblatt, and F.M.Aliev, Phys. Rev. Lett. **72**, 2725 (1994).
 4. T.Bellini, A.G.Rappaport, N.A.Clark, and B.N.Thomas, Phys. Rev. Lett., **77**, 2507 (1996).
 5. L.Radzihovsky and J.Toner, E-prints, Archive, Cond. Mat. /97 02 011.
 6. П.Ж.де Жен, *Физика жидких кристаллов*, М.: Мир, 1977.
 7. Y.Imri and S.Ma, Phys. Rev. Lett. **35**, 1399 (1975).