Письма в ЖЭТФ, том 43, вып. 7, стр. 324 – 327 *10 апреля 1986 г.*

ГОЛУБАЯ ФАЗА ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ: РАССЕЯНИЕ СВЕТА И МОДУЛИ УПРУГОСТИ

В.Е.Дмитриенко

В рамках теории Ландау вычислены модули упругости голубой фазы жидких кристаллов. Обсуждается возможность их измерения по рассеянию света на флуктуациях параметра порядка.

Фазовые переходы из изотропной жидкости в голубую фазу, а затем в холестерическую, дают уникальный пример процесса кристаллизации, который может быть количественно рассчитан в рамках теории Ландау [1-3]. Теория предсказывает несколько фаз с трехмерно периодическим параметром порядка (в качестве последнего обычно выбирают бесследовую часть тензора диэлектрической проницаемости $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$). До сих пор основное внимание было сосредоточено на "микроскопических" характеристиках голубых фаз, таких как структура параметра порядка внутри элементарной ячейки. В настоящей работе вычисляются макроскопические величины – модули упругости. Эта задача интересна еще и потому, что упругие свойства кристаллов определяются тензором четвертого ранга λ_{iklm}, и этот тензор предлагается использовать в качестве параметра порядка для феноменологического описания процесса кристаллизации [4-6].

Рассмотрим вначале рассеяние света на длинноволновых флуктуациях параметра порядка как метод измерения модулей упругости. Такое рассеяние во многом аналогично тепловому диффузному рассеянию рентгеновских лучей [7]. Оно сосредоточено вблизи брэгговских рефлексов, так что волновой вектор рассеянной волны $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_0 + \vec{\tau} + \mathbf{q}$, где $\mathbf{k}_0$ – волновой вектор падающей волны, $\vec{\tau}$ – вектор обратной решетки, соответствующий рассматрива-

емому рефлексу, $\mathbf{q}$ – волновой вектор флуктуации. В случае длинноволновых ($|\mathbf{q}| \ll |\vec{\tau}|$) акустических флуктуаций можно пользоваться уравнениями теории упругости однородной среды, а вызываемое такими флуктуациями изменение диэлектрической проницаемости $\delta\hat{\epsilon}$ можно рассматривать только как следствие малых смещений решетки $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ [7]:

$$\delta\hat{\epsilon}(\mathbf{r}) = \hat{\epsilon}(\mathbf{r}-\mathbf{u}) - \hat{\epsilon}(\mathbf{r}) \approx -(\mathbf{u}\vec{\nabla})\hat{\epsilon}(\mathbf{r}) = -i\sum_{\vec{\tau}}(\mathbf{u}\vec{\tau})\hat{\epsilon}_{\vec{\tau}}e^{i\vec{\tau}\mathbf{r}}, \tag{1}$$

где $\hat{\epsilon}_{\vec{\tau}}$ – невозмущенное значение фурье-гармоники диэлектрической проницаемости голубой фазы. Основное допущение, сделанное в (1), состоит в том, что пренебрегается изменением $\hat{\epsilon}_{\vec{\tau}}$ (например, за счет вызванных деформацией поворотов), а учитываются только флуктуации $\hat{\epsilon}$ за счет быстро осциллирующих множителей $\exp(i\vec{\tau}\mathbf{r})$. Повторяя далее хорошо известные рассуждения [7], получаем сечение диффузного рассеяния света вблизи рефлекса $\vec{\tau}$:

$$\frac{d\sigma}{do_1} = \frac{\mathbf{k}_0^4}{16\pi^2}|\mathbf{e}_1^*\hat{\epsilon}_{\vec{\tau}}\mathbf{e}_0|^2 k_B T V \tau_i\tau_k(\lambda_{ilkm}q_l q_m)^{-1}, \tag{2}$$

где T – температура, V – объем кристалла. Единственное отличие (2) от выражения из [7] заключается в поляризационно-структурном множителе $|\mathbf{e}_1^*\hat{\epsilon}_{\vec{\tau}}\mathbf{e}_0|^2$. Определяемые этим множителем поляризационные свойства диффузного рассеяния оказываются такими же, как у брэгговского рассеяния в кинематическом приближении [3, 8]. Таким образом, измеряя распределение интенсивности диффузного пятна вблизи брэгговского рефлекса (т. е. зависимость $d\sigma/do_1$ от $\mathbf{q}$), можно определить все модули упругости голубой фазы. Отметим, что рассеяние сильно растет (как $|\mathbf{q}|^{-2}$) с уменьшением $\mathbf{q}$, и по порядку величины (оценки приведены ниже) оказывается таким же, как в нематиках и холестериках (при сравнимых $\mathbf{q}$). Возможная, в принципе, интерференция между диффузным и брэгговским рассеянием не учитывалась при получении (2).

Перейдем теперь к вычислению тензора модулей упругости λ_{iklm}. Для этого нужно вычислить свободную энергию как функцию малых деформаций $(\hat{u})_{ik}$, и коэффициент при квадратичном по деформациям члене даст λ_{iklm}. Непосредственно из полного функционала свободной энергии такие вычисления удается сделать только для модуля всестороннего сжатия (в последнем случае сохраняется кубическая симметрия кристалла, что упрощает вычисления). Чтобы вычислить все модули упругости (в кубических кристаллах их три), сделаем дополнительное предположение. А именно, предположим, что величина и тензорный вид всех фурье-гармоник параметра порядка остаются при деформациях неизменными, а все приращение упругой энергии связано с изменением межплоскостных расстояний, т. е. с изменением длин волновых векторов отдельных гармоник $|\vec{\tau}|$ по сравнению с их равновесными значениями. При таком предположении вся упругая свободная энергия F_{el} равняется разности градиентных членов в полной свободной энергии до и после деформации и дается выражением

$$F_{el} = \frac{c_1}{2}\sum_{\vec{\tau}}|\epsilon(\vec{\tau},2)|^2[(\tau'-2q_0)^2 - (\tau-2q_0)^2], \tag{3}$$

где c_1 – коэффициент при градиентном члене в свободной энергии [1-3], τ и τ' – модули векторов обратной решетки до и после деформации, $q_0 = 2\pi/p$, p – шаг холестерической спирали, $|\epsilon(\vec{\tau},2)|^2$ – квадрат модуля одной из компонент тензорной фурье-гармоники $\hat{\epsilon}_{\vec{\tau}}$; эксперимент и теоретические расчеты показывают, что эта компонента (ее называют плоской модой) много больше остальных, и поэтому только она учитывается в (3).

Пусть кристалл деформирован однородно, так что $\mathbf{r}' = \mathbf{r}+\mathbf{u} = \mathbf{r}+\tilde{u}\mathbf{r}$, и тензор $\tilde{u}_{ik} = \partial u_i/\partial x_k$ постоянен во всем объеме кристалла. Нетрудно показать, что с точностью до членов второго порядка по $\tilde{u}_{ik}$

$$\tau' \approx \tau - \frac{(\vec{\tau}\hat{u}\vec{\tau})}{\tau} - \frac{(\vec{\tau}\hat{u}\vec{\tau})^2}{\tau^3} + \frac{2(\vec{\tau}\hat{u}^2\vec{\tau})}{\tau} - \frac{(\vec{\tau}\tilde{u}^{\mathrm{tr}}\tilde{u}\vec{\tau})}{2\tau}, \tag{4}$$

где $(\hat{u})_{ik} = {}^1/_2(\tilde{u}_{ik}+\tilde{u}_{ki})$. Подставляя (4) в (3) и учитывая очевидное для кубических кристаллов соотношение $\sum_{\vec{\tau}}\tau_i\tau_k = \delta_{ik}\sum_{\vec{\tau}}\tau^2/3$, а также возникающее из условия минимума

свободной энергии правило сумм [9] $\sum_{\vec{\tau}} \tau(\tau - 2q_0)|\epsilon(\vec{\tau}, 2)|^2 = 0$, получаем, что $F_{el} = \frac{1}{2}\lambda_{iklm} \times$ $\times (\hat{u})_{ik}(\hat{u})_{lm}$, где λ_{iklm} – искомый тензор модулей упругости:

$$\lambda_{iklm} = 2c_1 q_0 \sum_{\vec{\tau}} |\epsilon(\vec{\tau}, 2)|^2 \tau_i \tau_k \tau_l \tau_m / \tau^3 . \qquad (5)$$

Отметим, что полученное выражение для λ_{iklm} удовлетворяет условию Коши $\lambda_{iklm} =$ $= \lambda_{ilkm}$, вследствие чего в голубых фазах в использованном приближении два модуля упругости оказываются равными: $\lambda_{xxyy} = \lambda_{xyxy}$.

Входящие в (5) величины $|\epsilon(\vec{\tau}, 2)|^2$ вычислялись в рамках теории Ландау [2,3] и измерялись экспериментально [8,10]. Удивительным свойством голубых фаз BPI и BPII является то, что отношения $|\epsilon(\vec{\tau}, 2)|$ для разных $\vec{\tau}$ почти не зависят от температуры и q_0. Следовательно, $\epsilon(\vec{\tau}, 2)$ можно приближенно представить в виде $\epsilon(\vec{\tau}, 2) = A_{\vec{\tau}}\epsilon$, где ϵ – скалярный параметр порядка, зависящий от T и q_0 (по смыслу и по величине ϵ аналогичен анизотропии диэлектрической проницаемости ϵ_a в нематиках и холестериках) [8]. Используя экспериментальные отношения $|\epsilon(\vec{\tau}, 2)|$ [10], получаем из (5) для BPI: $\lambda_{xxxx} = 0{,}28K_2q_0^2$, $\lambda_{xxyy} =$ $= 0{,}07K_2q_0^2$, а для BPII: $\lambda_{xxxx} = 0{,}36K_2q_0^2$, $\lambda_{xxyy} = 0{,}032K_2q_0^2$ (мы обозначили $K_2 =$ $= 2c_1\epsilon^2$, K_2 является одним из модулей Франка). Модуль всестороннего сжатия K оказывается одинаковым в обеих фазах: $K = \lambda_{xxxx} + 2\lambda_{xxyy} = 0{,}42K_2q_0^2$. Численное вычисление K из полной свободной энергии дает на несколько процентов меньшее значение (детали численных расчетов будут опубликованы в другом месте). Параметр η, характеризующий упругую анизотропию кубических кристаллов, зависит только от отношений гармоник $|\epsilon(\vec{\tau}, 2)|$: $\eta =$ $= (\lambda_{xxxx} - \lambda_{xxyy})/(2\lambda_{xyxy}) \approx 1{,}5$ для BPI и $\eta \approx 5{,}1$ для BPII.

Зная λ_{iklm}, можно вычислить сечение диффузного рассеяния (2). По порядку величины $(d\sigma/do_1) \sim k_B T k_0^4 V/(c_1 q^2)$, т. е. такое же как в нематиках и холестериках, однако при некоторых геометриях рассеяния сечение может сильно возрастать, особенно в BPII, из-за того что $\lambda_{xxyy} \ll \lambda_{xxxx}$. Отметим, что в используемом приближении величина ϵ не входит в (2), и диффузное рассеяние света оказывается почти не зависящим от температуры, тогда как брэгговское рассеяние сильно растет с понижением T [8].

Выше при получении (5) был учтен только один механизм возникновения упругости голубых фаз – изменение межплоскостных расстояний. За рамками рассмотрения остались два фактора: релаксация $\hat{\epsilon}_{\vec{\tau}}$ при деформациях и изменение углов между векторами $\vec{\tau}$ при деформациях сдвига. Учет первого фактора ведет к уменьшению λ_{iklm}, а второго – к увеличению модулей сдвига, однако количественный анализ влияния обоих факторов требует громоздких численных расчетов. Интересно, что из (5) получается также правильное выражение и для модулей упругости холестерика ($\lambda_{zzzz} = K_2q_0^2$, остальные $\lambda_{iklm} = 0$).

В заключение отметим, что обсуждавшееся выше диффузное рассеяние света в голубых фазах, по-видимому, наблюдалось в [11]. Объяснение временных осцилляций интенсивности диффузного рассеяния [11] требует учета вязкости голубых фаз. Экспериментальные температурные зависимости модуля сдвига (см. [12] и приведенные нами ссылки) качественно согласуются с (5), однако количественное сравнение затруднено, так как измерения проводились на поликристаллических образцах.

Автор признателен В.А.Белякову и Ю.А.Косевичу за полезные обсуждения.

Литература

1. *Бразовский С.А., Дмитриев С.Г.* ЖЭТФ, 1975, **69**, 979.
2. *Grebel H., Hornreich R.M., Shtrikman S.* Phys. Rev., 1984, **A30**, 3264.
3. *Беляков В.А., Дмитриенко В.Е.* УФН, 1985, **146**, 369.
4. *Митусь А.С., Паташинский А.З.* ЖЭТФ, 1981, **80**, 1554.
5. *Hess S.* Z. Naturforsch., 1980, **35a**, 69.
6. *Nelson D.R., Toner J.* Phys. Rev., 1981, **A24**, 363.

7. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982, §126.
8. *Беляков В.А., Демихов Е.И., Дмитриенко В.Е., Долганов В.К.* ЖЭТФ, 1985, **89**, 2035.
9. *Kleinert H.* Phys. Lett., 1981, **A81**, 141.
10. *Кизель В.А., Прохоров В.В.* ЖЭТФ, **87**, 450.
11. *Marcus M.A.* Phys. Rev., 1984, **A30**, 1109.
12. *Kleiman R.N., Bishop D.J., Pindak R., Taborek P.* Phys. Rev. Lett., 1984, **53**, 2137.

Всесоюзный научно-исследовательский центр
по изучению свойств поверхности и вакуума

Поступила в редакцию
29 января 1986 г.