

ИКОСАЭДРИЧЕСКОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

В.М.Филев

В рамках теории Ландау рассмотрены голубые фазы холестерических жидких кристаллов. Найдена область фазовой диаграммы, в которой фаза с икосаэдрической симметрией имеет наименьшую энергию. Вычислены относительные интенсивности брэгговских рефлексов для рассеяния света на икосаэдрической структуре. Высказано предположение, что наблюдаемая на эксперименте фоговая фаза отвечает икосаэдрическому упорядочению.

В течение нескольких лет была выяснена природа голубых фаз холестерических жидких кристаллов (ХЖК) ВРІ и ВРІІ¹⁻³. Разложение свободной энергии системы F по степеням параметра порядка $Q_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ (бесследовой части тензора диэлектрической проницаемости среды)

$$F - F_0 = (1/2) \int d\mathbf{r} [a_0 (T - T^*) (Q_{\alpha\beta})^2 + b (\partial_\alpha Q_{\beta\gamma})^2 + c (\partial_\alpha Q_{\alpha\gamma})^2 + 2bq_0 e_{\alpha\beta\gamma} Q_{\alpha\mu} \partial_\beta Q_{\gamma\mu}] + \int d\mathbf{r} [\mu Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\gamma} Q_{\gamma\alpha} + \lambda (Q_{\alpha\beta} Q_{\gamma\delta})^2] \quad (1)$$

приводит к появлению на фазовой диаграмме (температура T , параметр киральности q_0) областей существования фаз с трехмерной периодичностью тензора $Q_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$. При этом ВРІ имеет ОЦК O^8 структуру, а ВРІІ – простую кубическую O^2 структуру^{2,3}. Природа голубой фоговой фазы ВРІІІ до сих пор не ясна. Наблюдение в ВРІІІ размытой ступеньки в спектре прохождения света $R(\lambda)$ ⁴ и, соответственно, широкого пика в спектре рассеяния света $I(\lambda)$ ⁵ связывается с ближним порядком на корреляционной длине $\xi \sim 5a$, где $a = l/q_0 \sim 300 \text{ \AA}$. Специальная обработка пластин, ограничивающих образец, приводит к сильному ориентирующему воздействию для ВРІ и ВРІІ: первоначальный размер доменов $L \sim 30a$ поликристаллических образцов ВРІ и ВРІІ увеличивается на порядок. При этих же условиях спектры $R(\lambda)$ и $I(\lambda)$ для ВРІІІ не изменяются.

В данной работе показано, что при определенных условиях свободная энергия фазы с икосаэдрической симметрией (ИКФ) становится меньше свободных энергий фаз ВРІ и ВРІІ, высказана гипотеза о том, что фазе ВРІІІ отвечает икосаэдрическое упорядочение, вычислены относительные интенсивности брэгговских рефлексов для рассеяния света на икосаэдрической структуре.

Ранее⁶, в рамках теории Ландау для одной гармоники параметра порядка (волновые векторы q_j^n – вдоль ребер икосаэдра) было обнаружено, что температура $T_{ик}$ фазового перехода первого рода из изотропной фазы (ИФ) в ИКФ заметно ниже температур T_c перехода ИФ в неоднородные (гексагональная и ОЦК O^5) структуры: $(T_{ик} - T^{**}) < 0, 2(T_c - T^{**})$, где $T^{**} = T^* - bq_0^2/a_0$ – температура абсолютной неустойчивости ИФ. Покажем, что учет следующих гармоник, привлекаемых при изучении кубических ВРІ и ВРІІ², качественно изменяет ситуацию. Рассмотрим гармоники икосаэдрической структуры с волновыми векторами q_i^n , величина $q(n)$ которых находится в диапазоне величин волновых векторов основных гармоник ВРІ и ВРІІ: $q(n) = 0,951; 1,0; 0,535; 0,618; 1,176; 1,380; 1,414; 1,618; 1,704; 1,732; 1,877; 1,902; 1,902; 2,0$ ($n = 1, \dots, 14$, соответственно)¹ и $p(n) = 1, \sqrt{2}, \sqrt{3}, 2$ для ВРІ и ВРІІ. Запишем параметр порядка в виде

$$Q_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \sum_n \sum_i \epsilon(n) \{ l_\alpha(q_i^n) l_\beta(q_i^n) \exp(iq_i^n \mathbf{r} + \varphi_i(n)) + \text{к. с.} \} / \sqrt{M(n)}, \quad (2)$$

¹) $q(12) = q(13)$, но $q_i^{12} \neq q_j^{13}$ для произвольных $1 \leq i \leq M(12)$, и $1 \leq j \leq M(13)$.

где $M(n)$ – число волновых векторов q_i^n у гармоник с номером n ($M(1) = M(13) = 12$, $M(3) = 20$, $M(2) = M(4) = M(8) = M(14) = 30$, остальные $M(n) = 60$), $l_\alpha(q) = (m_\alpha(q) + im'_\alpha(q))/\sqrt{2}$ и действительные векторы $m(q)$, $m'(q)$, q/q составляют правую тройку ортов, а $l_\alpha(q)l_\beta(q)$ – одна из пяти собственных мод тензора $Q_{\alpha\beta}(q)$, соответствующая наименьшему собственному значению квадратичной части выражения (1). Исходя из формулы (1) и параметра порядка (2), содержащего $N = \Sigma M(n)/2$ фаз, получено выражение для F , содержащее $N-6$ независимых комбинаций ψ_j этих фаз. Шесть оставшихся независимых комбинаций фаз, незатрагиваемых минимизацией F , соответствуют шести гольдстоуновским модам, три из которых – обычные, ”звуковые” возбуждения параметра порядка $Q_{\alpha\beta}(r)$, и три – ”фазоны”^{7,8}. После выбора комбинаций фаз, отвечающих полносимметричному представлению группы икосаэдра, и минимизации выражения (1) относительно $\epsilon(n)$ получены следующие соотношения: $\epsilon(2)/\epsilon(1) \approx 0,5$, $\epsilon(8)/\epsilon(1) \approx 0,2$, $\epsilon(n)/\epsilon(1) \ll 0,05$ для остальных n ($k = q_0\sqrt{12\lambda b}/\beta \gtrsim 1,5$). Приведем обезразмеренное выражение для F , включающее только три основные гармоники:

$$(F - F_0)(36\lambda^3/\mu^4) = \Sigma (t - k^2 + k^2(rq(n)/q(1) - 1)^2)\mu_n^2/4 - 2,8249\mu_1^2\mu_2 - 1,5875\mu_1^2\mu_8 + 0,4496\mu_2^3 - 0,2031\mu_2^2\mu_8 + 1,8455\mu_2\mu_8^2 + 0,0075\mu_8^3 + 1,2333\mu_1^4 + 3,9728\mu_1^2\mu_2^2 + 1,4996\mu_1^2\mu_2\mu_8 + 2,3652\mu_1^2\mu_8^2 + 1,3536\mu_2^4 + 0,4755\mu_2^3\mu_8 + 2,4346\mu_2^2\mu_8^2 - 0,2176\mu_2\mu_8^3 + 1,1504\mu_8^4, \quad (3)$$

где $\mu_n = \sqrt{6}\lambda\epsilon(n)/\mu$, $t = 12\lambda a_0(T - T^{**})/\mu^2$, $r = (\Sigma \mu_n^2 q(n)/q(1))/(\Sigma \mu_n^2 q^2(n)/q^2(1))$ сумма включает $n = 1, 2, 8$. Минимизация выражения (3) приводит к фазовой диаграмме (см. рис. 1), где в качестве конкурирующих фаз рассмотрены ИКФ и экспериментально наблюдаемые ИФ, ВРІ, ВРІІ и холестерическая (ХФ) фазы. В области ВРІІ штриховой линией обозначена линия перехода ИФ – ИКФ. При минимизации F для ВРІ и ВРІІ учтены четыре первых гармоники (с волновыми векторами $[110]$, $[200]$, $[211]$, $[220]$ и $[100]$, $[110]$, $[111]$, $[200]$, соответственно)².

Сопоставим экспериментальные данные по фоговой фазе со свойствами ИКФ. При неориентирующих границах фоговая фаза, как и ВРІ, ВРІІ, находится в поликристаллическом состоянии. Большой размер доменов в ВРІ и ВРІІ может быть связан с большей анизотропией кубических структур, по сравнению с полносимметричной икосаэдрической структурой (грубо говоря, икосаэдр ближе к сфере, чем куб). Влияние дополнительных, ”фазонных” степеней свободы на размер доменов можно понять из анализа ориентирующего действия границ на жидкокристаллические образцы, находящиеся в голубой фазе. Для ВРІ и ВРІІ действие границ сводится к ориентации одного из векторов основной гармоники ($[110]$ или $[100]$) в направлении, перпендикулярном к граничной плоскости⁹. При этом фиксируется общая (”звуковая”) фаза параметра порядка и происходит регулярный рост домена. При наличии ”фазонов” ориентационное закрепление фазы одной из гармоник не фиксирует параметр порядка в домене. Фазонные степени свободы ”квазикристалла” определяют неконтролируемый границей процесс образования и роста поликристаллов, что соответствует независимости спектров $I(\lambda)$ и $R(\lambda)$ в ВРІІ от обработки граничных поверхностей^{4,5}. Для выделения ”фазонного” механизма образования поликристаллов желательно провести измерения спектров $I(\lambda)$ и $R(\lambda)$ в ХЖК цианобифенилах, которые обладают относительно большой величиной диэлектрической анизотропии $\Delta\epsilon \approx 1$ с целью усиления процессов ориентирования.

Фазовая диаграмма (см. рис. 1) качественно соответствует экспериментальному наблюдению ВРІІ в короткошаговых ($k \gtrsim 2,5$) ХЖК. Величина F для ВРІ, ВРІІ и ИКФ чрезвычайно близки друг к другу (при $k \geq 1$ $(T_c - T_{нк})/(T_c - T^{**}) \leq 0,1$, где T_c – температура перехода ИФ – ВРІІ). Поэтому полученное нами смещение области ИКФ в область несколько повышенных значений параметра $k \geq 2,5$ (стандартным короткошаговым ХЖК соответствует $k \approx 1,5 \div 2$) может быть связано с выходом за пределы точности вычисления F соглас-

но разложения Ландау (1) или с неучтенными в данной работе следующими гармониками с $q(n)/q(2) > 2$. Более достоверным результатом разложения Ландау являются соотношения между $\epsilon(n)$, которые можно использовать при экспериментальной идентификации ИКФ. Первые две гармоники обладают слишком близкими по величине волновыми векторами ($q(2) - q(1) \approx 0,05q(2)$), чтобы соответствующие им пики $I_1(\lambda)$ и $I_2(\lambda)$ могли бы быть выделены из наблюдаемого широкого (полуширина $\Delta\lambda \approx 0,2\lambda_0$) пика $I(\lambda)$ в ВРП. Поэтому идентификация ИКФ может быть связана с обнаружением пиков $I_n(\lambda)$ или ступенек $R_n(\lambda)$, соответствующих гармоникам с $n > 2$. На рис. 2 приведены зависимости относительных высот пиков, отвечающих длинам волн $\lambda^* \approx \lambda_0/\sqrt{2}$ и $\lambda^{**} \approx \lambda_0/\sqrt{3}$ (I^* и I^{**} , соответственно). Там же указана зависимость величины относительного сдвига r^* широкого основного пика относительно положения пика в $I(\lambda)$ для ХФ (так называемый "красный сдвиг"). По порядку величины значения r^* соответствуют известным экспериментальным результатам¹⁰. Значения I^* (при $k \leq 1,5$) и I^{**} (при $k \leq 3$) находятся в пределах достижимой точности измерений $I(\lambda)$. Отсутствие пика в $I(\lambda)$ на $\lambda_0/\sqrt{2}$, отмеченное в работе⁵, по-видимому, связано либо с недостаточной точностью измерений, либо с относительно большим значением параметра k для данного ХЖК.

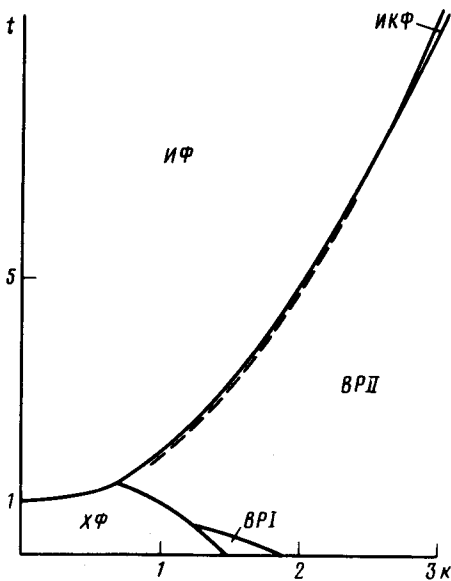


Рис. 1

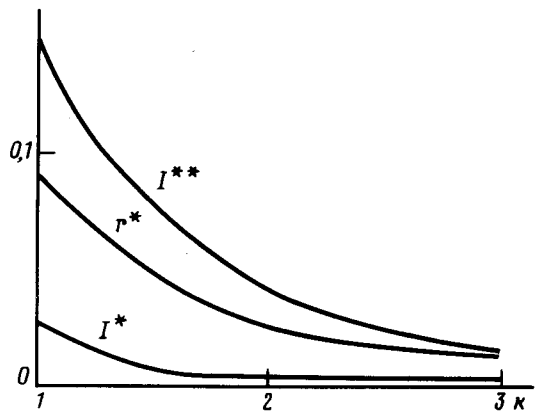


Рис. 2

После выполнения работы автору стало известно содержание препринта Хорнрейха и Штрикмана, в котором получено выражение для функционала свободной энергии (1), включающее гармоники $\epsilon(1)$ и $\epsilon(2)$, и высказано предположение о том, что следующие гармоники могут привести к энергетической выгоде ИКФ, которая может соответствовать фоговой фазе.

Автор выражает благодарность В.В.Татарскому за консультации при вычислениях на ЭВМ и Д.Е.Хмельницкому за обсуждение полученных результатов.

Литература

1. Бразовский С.А., Дмитриев С.Г. ЖЭТФ, 1975, 69, 979.
2. Grebel H., Hornreich R.M., Shtrikman S. Phys. Rev. A., 1984, 30, 3264.
3. Meiboom S., Sammon M., Brinkman W.P. Phys. Rev. A, 1983, 27, 483.
4. Meiboom S., Sammon M. Phys. Rev. A, 1981, 24, 468.
5. Демихов Е.И., Долганов В.К., Крылова С.Р. Письма в ЖЭТФ, 1985, 42, 15.
6. Kleinert H., Maki K. Fortschritte der Phys., 1981, 29, 219.
7. Калугин П.А., Китаева А.Ю., Левитов Л.С. Письма в ЖЭТФ, 1985, 41, 119.
8. Levine D., Lubensky T.C., Ostland S., Ramaswamy S., Steinhardt P.J., Toner J. Phys. Rev. Lett., 1985, 54, 1520.

9. Кизель В.А., Прохоров В.В. ЖЭТФ, 1984, 87, 450.

10. Беляков В.А., Демихов Е.И., Дмитриенко В.Е., Долганов В.К. ЖЭТФ, 1985, 89, 2035.

Институт физики твердого тела
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
14 апреля 1986 г.
