Письма в ЖЭТФ, том 45, вып. 7, стр. 336 – 339 *10 апреля 1987 г.*

ОБНАРУЖЕНИЕ ЭФФЕКТА ГАЛЬПЕРИНА – ЛЮБЕНСКОГО – МА В ЖИДКОМ КРИСТАЛЛЕ

М.А.Анисимов, В.П.Воронов, Е.Е.Городецкий, В.Э.Поднек, Ф.Холмуродов

Экспериментально обнаружено нелинейное поведение теплоты фазового перехода нематик – смектик А (NA), связанное с эффектом экранировки в A-фазе поперечных флуктуаций нематического директора.

Согласно Гальперину, Любенскому и Ма (ГЛМ) фазовый переход сопровождающийся экранировкой безмассового поля должен быть переходом первого рода [1]. В применении к переходу нематик – смектик A (роль безмассового поля при этом переходе играют поперечные флуктуации нематического директора) это утверждение, однако, до настоящего времени строго не доказано.

В данной работе экспериментально показано, что NA-переход в случае узкой нематической фазы действительно является переходом первого рода, и что изменение рода непрерывного в приближении Ландау NA-перехода обязано эффекту экранировки (эффекту ГЛМ).

Основные положения теории ГЛМ для NA-перехода с узкой нематической фазой [1,2]. NA-переход состоит в появлении волны плотности вдоль направления невозмущенного директора $\mathbf{n}_0$:

$$\delta\rho = \mathrm{Re}[\psi e^{iq_0 \mathbf{n}_0 \mathbf{r}}] \tag{1}$$

(ψ – медленно меняющаяся в пространстве амплитуда, q_0 – волновое число решетки). Соответствующий функционал свободной энергии имеет вид

$$F[\psi, \delta\mathbf{n}] = \frac{k_B T}{v_0} \int dV[\alpha_{eff}[\tau|\psi|^2 + \xi^2_{0\parallel}|\nabla_\parallel \psi|^2 + \xi^2_{0\perp}|(\vec{\nabla}_\perp - iq_0\delta\mathbf{n})\psi|^2] +$$
$$+ \lambda_{eff}|\psi|^4 + \mu|\psi|^6 + \frac{1}{2}K[(\vec{\nabla}\cdot\delta\mathbf{n})^2 + (\vec{\nabla}\times\delta\mathbf{n})^2]], \tag{2}$$

где τ – безразмерное отклонение от критической температуры NA-перехода, $\xi_{0\parallel}$ и $\xi_{0\perp}$ – продольная и поперечная по отношению к $\mathbf{n}_0$ прямая корреляционная длина, K – константа Франка (наличие в реальной ситуации трех констант Франка для качественного описания эффекта ГЛМ не существенно), v_0 – объем на одну молекулу ЖК.

Феноменологические константы α_{eff} и λ_{eff} определяются "особыми" точками фазовой диаграммы ЖК [3]. В типичной ситуации (вдали от особых точек) $\alpha_{eff} \sim 1$ и $\lambda_{eff} \sim 1$. Однако, при уменьшении ширины нематической фазы четвертая константа λ_{eff} уменьшается и меняет знак, а константа α_{eff} возрастает, как минимум, на порядок. Такое поведение феноменологических констант объясняется их существенной зависимостью от расстояния до изотропно-нематического перехода [3]. Точка, в которой $\lambda_{eff} = 0$, является в приближении Ландау трикритической. Эту точку мы называем точкой де Жена [4]. Возрастание α_{eff} в случае узкой нематической фазы проявляется в наблюдаемом экспериментально уменьшении интенсивности рентгеновского рассеяния и в уменьшении прямых корреляционных длин [5].

Считая $|\psi|$ постоянным, и пренебрегая в A-фазе фононами (при одной константе Франка это можно сделать за счет малого в типичной ситуации отношения корреляционных длин: $(\xi^2_\perp/\xi^2_\parallel) \lessdot 10^{-2}$), получаем:

$$F[\psi, \delta\mathbf{n}] = \frac{k_B T V}{v_0}[\alpha_{eff}\tau|\psi|^2 + \lambda_{eff}|\psi|^4 + \mu|\psi|^6] +$$
$$+ \frac{1}{2}\frac{k_B T}{v_0}\int dV[D(\delta\mathbf{n})^2 + K[(\vec{\nabla}\cdot\delta\mathbf{n})^2 + (\vec{\nabla}\times\delta\mathbf{n})^2]], \tag{3}$$

где $D = 2\alpha_{eff} q_0^2 \xi_{0\perp}^2 |\psi|^2$ играет роль щели в спектре поперечных флуктуаций нематического директора. При $D \neq 0$ (A-фаза) флуктуации $\delta\mathbf{n}$ экранированы на характерной длине $\lambda_S = (K/D)^{1/2}$.

Учет экранировки флуктуаций директора при переходе в A-фазу приводит к "срыву" непрерывного в приближении Ландау NA-перехода (при $\lambda_{eff} \geqslant 0$) на первый род. Формально это связано с тем, что после интегрирования по $\delta\mathbf{n}$ в свободной энергии смектической фазы появляется член $-k_B T V \lambda_S^{-3}$, кубический по $|\psi|$. При этом, свободная энергия на один моль вещества может быть записана в виде

$$\frac{\widetilde{F}}{RT} = \alpha_{eff}\tau |\psi|^2 - \gamma|\psi|^3 + \lambda_{eff}|\psi|^4 + \mu|\psi|^6 , \tag{4}$$

где

$$\gamma \sim \left(\frac{\alpha_{eff} q_0^2 \xi_{0\perp}^2}{K} \right)^{3/2} v_0 . \tag{5}$$

Очевидно, что появление в (4) члена $-\gamma|\psi|^3$ с неизбежностью приводит к переходу первого рода.

Физическая причина изменения рода перехода состоит в том, что при достаточно малом положительном τ энергетически выгодно скачком создавать $|\psi| \neq 0$, поскольку выигрыш в энергии экранировки оказывается при этом больше проигрыша в энергии конденсата.

Формулы (4) – (5) получены без учета флуктуаций ψ и потому носят сугубо качественный характер. К сожалению, из-за отсутствия теории NA-перехода мы не можем строго указать условия их применимости. Можно лишь утверждать, что для NA-перехода близкого к точке де Жена (это NA-переход с "узкой" нематической фазой) однопетлевые флуктуационные поправки к константам Франка (K_2 и K_3) и к величинам $\alpha_{eff}\tau$ и $\alpha_{eff}\xi_{0\perp}^2$ не меняют качественно результат (4) – (5). Во избежание недоразумений подчеркнем, что флуктуационные поправки к константам Франка необходимо брать при характерных для эффекта ГЛМ волновых числах $k_{\text{хар}} \sim \lambda_S^{-1}$, удовлетворяющих в случае узкой нематической фазы условию $k_{\text{хар}}\xi \gg 1$.

Оценки. Принимая $K^{-3/2} v_0 \sim 1$, $\alpha_{eff} q_0^2 \xi_{0\perp}^2 \sim \xi_\perp^2/\xi_\parallel^2 \sim 10^{-2}$, получаем $\gamma \sim 10^{-3}$. Заметим, что эта малость является следствием относительной "слабости" взаимодействия флуктуаций директора со смектической решеткой (величина $\alpha_{eff} q_0^2 \xi_{0\perp}^2$ играет роль константы такого взаимодействия). В свою очередь, указанная "слабость" отражает факт близости реального NA-перехода к тройной NAC-точке (см. [3]).

Оценим теплоту NA-перехода, считая, что выражения (4) – (5) качественно описывают общую ситуацию. Тогда, при больших ширинах нематической фазы ($\alpha_{eff} \lesssim 1$, $\lambda_{eff} \sim 1$) безразмерная теплота NA-перехода $\Delta S_{NA}/R \sim \alpha_{eff}(\gamma^2/\lambda_{eff}^2) \lesssim 10^{-6}$, т. е. недоступна современному эксперименту (прецизионная адиабатическая калориметрия позволяет надежно измерять теплоты $\Delta S_{NA}/R \gtrsim 5 \cdot 10^{-3}$ [6, 7]). Однако, при переходе к малым ширинам нематической фазы теплота NA-перехода должна увеличиваться и в окрестности точки деЖена ($\lambda_{eff} \sim 0$, $\alpha_{eff} \sim 10$) принимать характерные значения $\Delta S_{NA}/R \sim \alpha_{eff}(\gamma/\mu)^{2/3} \sim 10^{-1}$ (при $\mu \sim 1$), вполне доступные наблюдению.

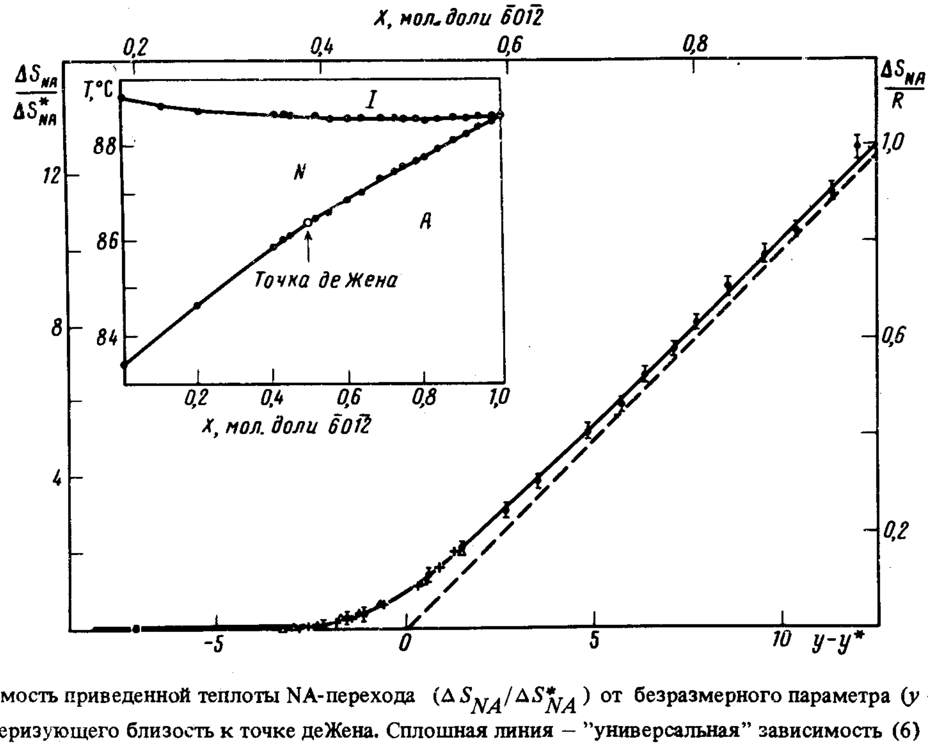
Зависимость теплоты NA-перехода от ширины нематической фазы. Пусть x – переменная, линейно связанная с шириной нематической фазы (например, концентрация одного из компонентов бинарной смеси ЖК). Тогда, полагая в (4) $\lambda_{eff} = \lambda_0(x - x^*)$ (x^* – значение x в точке деЖена), нетрудно получить аналитическое выражение для $\Delta S_{NA}(x)$. С экспериментальной точки зрения существенно, что при $\lambda_0(x - x^*) \ll -\gamma^{2/3}\mu^{1/3}$ (при этом $\gamma|\psi|^3 \ll -\lambda_{eff}|\psi|^4 \sim \mu|\psi|^6$) зависимость $\Delta S_{NA}(x)$ является линейной функцией переменной x: $\Delta S_{NA}(x) = a(x - x^*)$, где $a/R = -(\alpha_{eff}\lambda_0 / 2\mu)$. Это означает, что положение точки деЖена (x^*) и величина a, в принципе, могли бы определяться из эксперимента по линейной ассимптотике $\Delta S_{NA}(x)$.

Следуемая из теории ГЛМ зависимость $\Delta S_{NA}(x)$ выражается в общем случае через $x - x^*$, a и ΔS^*_{NA}, где $(\Delta S^*_{NA}/R) = \alpha_{eff}(\gamma/4\mu)^{2/3}$ – тепловыделение в точке деЖена. Теплота NA-перехода отнесенная к ΔS^*_{NA} является "универсальной" функцией безразмерной переменной $y = (a/\Delta S^*_{NA})x$:

$$\frac{\Delta S_{NA}(y)}{\Delta S^*_{NA}} = 2^{-2/3}\left[\left[1+\left(1+\frac{4}{27}(y-y^*)^3\right)^{1/2}\right]^{1/3} + \left[1-\left(1+\frac{4}{27}(y-y^*)^3\right)^{1/2}\right]^{1/3}\right]^2 \quad (6)$$

(y^* – значение y в точке деЖена). В реальной ситуации, при сравнении экспериментальных данных с (6), величины x^* и a необходимо рассматривать как подгоночные параметры, так как выход зависимости $\Delta S_{NA}(x)$ на линейную ассимптотику сильно растянут.

Теплота NA-перехода в смеси $\bar{6}0\bar{1}0 - \bar{6}0\bar{1}2$. Мы экспериментально исследовали зависимость $\Delta S_{NA}(x)$ в смеси ЖК $\bar{6}0\bar{1}0_{1-x} - \bar{6}0\bar{1}2_x$. Образцы ЖК любезно предоставили Д.Демус ($\bar{6}0\bar{1}0$) и Б.М.Болотин ($\bar{6}0\bar{1}2$). Измерения проводились методом квазиравновесных термограмм (скорость изменения температуры $\sim 1{,}4\cdot10^{-5}$ К·с$^{-1}$) на адиабатическом калориметре описанном в [7].



Зависимость приведенной теплоты NA-перехода $(\Delta S_{NA}/\Delta S^*_{NA})$ от безразмерного параметра $(y - y^*)$, характеризующего близость к точке деЖена. Сплошная линия – "универсальная" зависимость (6) следуемая из теории ГЛМ. Экспериментальные точки: • – смесь $\bar{6}0\bar{1}0 - \bar{6}0\bar{1}2$ ($x^* = 0{,}49$; $a = 1{,}93R$); Δ – смесь 8CB-10CB ($x^* = 0{,}54$; $a = 1{,}83R$) [8]; + – смесь 9CB-10CB ($x^* = 0{,}22$; $a = 0{,}91R$) [8]. Координаты $(\Delta S_{NA}/R) - x$ относятся только к смеси $\bar{6}0\bar{1}0 - \bar{6}0\bar{1}2$. Вставка – фазовая диаграмма смеси $\bar{6}0\bar{1}0 - \bar{6}0\bar{1}2$.

Фазовая диаграмма смеси и результаты измерений представлены на рисунке. Экспериментальные данные удовлетворительно описываются зависимостью (6) при $a = 1{,}93\,R$, $x^* = 0{,}49$. При этом теплота NA-перехода ь точке деЖена $\Delta S^*_{NA} \approx 0{,}08\,R$, что находится в согласии с оценкой следуемой из теории ГЛМ (см. "Оценки"). Это дает нам основание утверждать, что наблюдаемое при изменении ширины нематической фазы нелинейное поведение теплоты NA-перехода связано с существованием в ЖК эффекта Гальперина – Любенского – Ма.

Заметим, что нелинейное поведение теплоты NA-перехода, аналогичное обнаруженному нами, наблюдалось ранее в [8]. Экспериментальные результаты этой работы,.перестроенные в "универсальные" безразмерные переменные, также представлены на рисунке.

Таким образом, NA-переход с узкой нематической зоной является переходом первого рода. Срыв непрерывного в приближении Ландау NA-перехода обусловлен эффектом Гальперина – Любенского – Ма. При увеличении ширины нематической фазы теплота NA-перехода уменьшается и становится экспериментально ненаблюдаемой. При больших ширинах нематической фазы заведомо существенны флуктуации амплитуды смектического параметра порядка и действительный род NA-перехода не ясен не только экспериментально, но и теоретически (см. [9]).

Благодарим Е.И.Каца, Ю.Ф.Кияченко и В.В.Лебедева за интерес к работе и полезное обсуждение.

Литература

1. *Halperin B.I., Lubensky T.C., Ma S.* Phys. Rev. Lett., 1974, **32**, 292.
2. *Halperin B.I., Lubensky T.C.* Solid State Commun., 1974, **14**, 997.
3. *Городецкий Е.Е., Поднек В.Э.* Письма в ЖЭТФ, 1984, **39**, 513.
4. *ДеЖен П.* "Физика жидких кристаллов", М.: Мир, 1977.
5. *Ocko B.M., Birgeneau R.J., Litster J.D.* Z. Phys. 1986, **B62**, 487.
6. *Thoen J., Marynissen H., VanDael W.* Phys. Rev., 1982, **A26**, 2886.
7. *Anisimov M.A., Voronov V.P. et al.* J. Phys., 1985, **46**, 2137.
8. *Thoen J. et al.* Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1985, **124**, 195.
9. *Lubensky T.C.* J. Chim. Phys., 1983, **80**, 31.

Поступила в редакцию
14 января 1987 г.

Московский институт нефти и газа