

О ХАРАКТЕРЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НЕМАТИК – СМЕКТИК-А В ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

М.А. Анисимов

Объясняется необычное поведение термодинамических величин вблизи N - A -перехода. Отсутствие скачка теплоемкости при больших ширинах нематической зоны и аномально узкая ширина нематической зоны, соответствующая трикритической точке на линии N - A -переходов, обусловлены слабостью модуляции плотности вещества смектической "вольной".

1. Исследования последних лет показали, что физическая картина перехода нематик – смектик- A (N - A) должна быть значительно усложнена учетом существенной анизотропии корреляционной функции, роли дислокаций, флуктуационным размытием дальнего порядка в смектической фазе (см., например, ¹). К сожалению, существующие экспериментальные результаты часто не позволяют выяснить в какой степени наблюдаемые отличия от предсказаний "классического" подхода ² связаны с физикой явления, а в какой обусловлены посто- ронними искажающими факторами. Более того, опубликованные данные иногда настолько противоречивы, что ставят под сомнение саму возможность универсальной интерпретации.

В данной работе на основе анализа существующего экспериментального материала и качественного рассмотрения в рамках теории Ландау – де Жена дано объяснение необычному поведению термодинамических величин вблизи N - A -перехода. Кроме того, объясняется увеличение энтропии N - I -перехода (нематик – изотропная жидкость) при уменьшении ширины нематической зоны.

2. Авторы многочисленных экспериментов, проведенных на различных веществах с использованием дифференциальных сканирующих калориметров (ДСК), ЯМР, методов по определению анизотропии показателя преломления и магнитной восприимчивости, удельного объема (см., например, ^{3,4}) уверенно указывают на исчезновение скачков энтропии нематического параметра порядка и объема на линии N - A -переходов, т. е. появление трикритической точки, при ширине нематической зоны $\Delta = 1 - (T_{NA}/T_{NI}) = 0,1 \div 0,15$. Одновременно отмечается, что эти значения близки к предсказаниям положения трикритической точки, вытекающим из модели Макмиллана ⁵ и родственным ей моделям ⁶. Хорошо, однако, известно (см. например, ⁷), что метод ДСК является существенно неравновесным и не в состоянии корректно отделить предпереходные (флуктуационные) эффекты в аномалии теплоемкости от размытой δ -функции, связанной со скрытой теплотой перехода. Недавние прецизионные (и более равновесные) калориметрические опыты на ряде веществ ⁸ показали практически отсутствие теплоты перехода вплоть до значений $\Delta \sim 10^{-2}$. Лишь в двух случаях при $\Delta = 1,7 \cdot 10^{-2}$ ⁹ и более уверенно при $\Delta = 3,5 \cdot 10^{-3}$ ¹⁰ наблюдались заметная теплота перехода

($\Delta S/R = 0,05$ и $\Delta S/R = 0,2$ соответственно) и действительно трикритическое поведение теплоемкости (критический индекс $\alpha = 0,5$). При увеличении ширины нематической зоны α уменьшается от $\sim 0,3$ при $\Delta \approx 0,02$ до $\alpha \sim 0$ при $\Delta \approx 0,06$ (кроссовер от трикритического поведения к "тепловому"). Одновременно катастрофически уменьшается амплитуда сингулярной части теплоемкости, так что аномалия практически исчезает при $\Delta \approx 0,1$. Можно сделать вывод о том, что исчезновение пиков на ДСК термограмме свидетельствует не об исчезновении теплоты перехода, а об уменьшении (за пределы чувствительности метода) флуктуационной части теплоемкости. Трикритическая точка, таким образом, появляется на линии N - A -переходов при ширине нематической зоны на порядок более узкой ($\Delta_0 \sim 10^{-2}$ предсказаний моделей, основанных на приближении самосогласованного поля ^{5,6}).

Легко видеть, что исчезновение кажущихся скачков нематического параметра порядка и объема при $\Delta = 0,1 \div 0,15$ однозначно связано с исчезновением аномалии теплоемкости. Сингулярная часть термодинамического потенциала вблизи N - A -перехода в нулевом упорядочивающем поле имеет вид $\delta\Phi \sim At^{2-\alpha}$, где A — коэффициент при сингулярной части теплоемкости ($\delta c_p \sim At^{-\alpha}$), $t = (T - T_{NA})/T_{NA}$, T_{NA} — плавная функция давления P , химического потенциала μ (для смеси) и других "полей", в том числе поля h , сопряженного нематическому параметру порядка Q . Очевидно, поэтому, что энтропия, нематический параметр порядка, объем и концентрация (смеси) содержат одинаковые флуктуационные части: $\delta S \sim At^{1-\alpha}$, $\delta Q \sim A \frac{dT_{NA}}{dh} t^{1-\alpha}$, $\delta V \sim A \frac{dT_{NA}}{dP} t^{1-\alpha}$, $\delta x \sim A \frac{dT_{NA}}{d\mu} t^{1-\alpha}$, и аномалии этих величин, воспринимаемые как размытые скачки, исчезают одновременно. Резкое уменьшение константы A объясняется, по-видимому, ростом прямой корреляции длины $\xi_0 (A \sim \xi_{0\perp}^{-2} \xi_{0\parallel}^{-1})$ ¹⁷.

Так прямая корреляционная длина в направлении перпендикулярном к слою ($\xi_{0\parallel}$) в би-слоенных смектиках растет от 4 до 40 Å при увеличении Δ от 0,025 до 0,13. Поэтому действительной проблемой является переход от короткодействия к дальнодействию в смектиках при увеличении степени ориентационного порядка. Казалось бы, переход к дальнодействию должен был бы привести к замене сингулярности теплоемкости (и других вторых производных термодинамического потенциала) типа $t^{-\alpha}$ на конечный скачок. Однако аномалии исчезают полностью. Покажем, что такое поведение термодинамических величин и аномально узкая ширина нематической зоны, соответствующей трикритической точке ($\Delta_0 \sim 10^{-2}$), вызваны одной причиной. Разложение термодинамического потенциала вблизи N - A -перехода согласно теории Ландау — де Жена имеет вид ²:

$$\frac{\Delta\Phi}{RT_{NA}} = \frac{1}{2} a_1 t_1 \psi^2 + \frac{1}{4} B_1 \psi^4 + \frac{1}{2} a_2 t_2 Q^2 + \frac{1}{4} B_2 Q^4 + \lambda Q \psi^2, \quad (1)$$

где $t_1 = t(\lambda = 0)$, $T_{NA}(\lambda = 0)$ — температура перехода в A -фазу в отсутствие взаимодействия ориентационного и смектического порядка, $t_2 \approx \Delta$ (при $T \approx T_{NA}$), смектический пара-

метр порядка ψ отнесен к плотности вещества, а константа взаимодействия $\lambda = -\frac{a_1}{2T_{NA}} \frac{dT_{NA}}{dQ}$ ¹².

Род перехода меняется со второго на первый при условии $B_1 - (2\lambda^2/a_2\Delta) = 0$. Учитывая, что экспериментальное значение $\Delta_0 \sim 10^{-2}$, и принимая $a_2 \sim B_1 \sim 1$, получаем для константы взаимодействия оценку $\lambda \sim 10^{-1}$. Из представленных в ⁴ результатов по СВНА можно

оценить величину $\frac{1}{T_{NA}} \frac{dT_{NA}}{dQ} \sim 1$. Тогда приходится допустить существование еще одного

малого параметра $a_1 \sim 10^{-1}$, величина которого определяет скачок молярной теплоемкости $\Delta c_p/R = a_1^2/B_1$ и значение параметра порядка при $T = 0, K$: $\psi_0 = (a_1/B_1)^{1/2}$. Для обычно используемых в эксперименте количеств вещества ($\sim 10^{-3}$ моля) скачок молярной теплоемкости $\sim 10^{-2} R$ соответствует измеряемой величине $\sim 10^{-5} R$, что находится за пре-

делами чувствительности существующих методик. То, что максимальное значение смектического параметра порядка ($\psi_0 \approx 0,3$) оказывается меньше единицы, соответствует интуитивному представлению о сравнительно слабой модуляции плотности вещества смектической "волной". Аналогичная ситуация возникает, по-видимому, и при переходе смектик-А — смектик-С (максимальный угол наклона молекул $\theta = (0,3 \div 0,4)\pi/2$. В то же время для N - I -перехода $Q_0 = 1$ и приведенная выше оценка $a_2 \sim 1$ верна.

3. Описанная выше универсальная картина нарушается обнаруживаемыми в некоторых достаточно прецизионных опытах небольшими ($\lesssim 10^{-2}R$) скачками энтропии при $\Delta \gtrsim 0,02$. При этом наблюдается расщепление температуры перехода от 10^{-2} до $10^{-1}K$, вызванное присутствием примеси, а критический индекс $\alpha \approx 0 \div 0,3$ меньше трикритического значения $\alpha = 0,5$. Подобный эффект не может быть объяснен только неуниверсальностью константы взаимодействия, так как иногда наблюдается в тех веществах, в которых по другим данным имеет место непрерывный переход¹³. Наиболее вероятной причиной являются примеси. Оценим влияние равновесных примесей на характер перехода вблизи трикритической точки. Термодинамический потенциал, зависящий только от смектического параметра порядка и концентрации примеси.

$$\frac{\Delta \Phi}{RT_{NA}} = \frac{1}{2} a_1 t \psi^2 + \frac{1}{6} C \psi^6 + \gamma x \psi^2 + F(x). \quad (2)$$

Учет членов, зависящих от нематического параметра порядка Q , привел к занулению коэффициента при ψ^4 ($B = 0$), а также к сдвигу T_{NA} и перенормировке регулярной функции $F(x)$. Используя условие $\partial(\Delta\Phi)/\partial x = 0$ и представляя $F(x)$ в виде:

$$F(x) = F(x_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \right)_{x=x_0} (x - x_0),$$

получаем:

$$\frac{\Delta \Phi^*}{RT_{NA}} = \frac{1}{2} a_1 t^* \psi^2 + \frac{1}{6} C \psi^6 - \frac{1}{4} B^* \psi^4, \quad (3)$$

где $t^* = t + \frac{2\gamma x}{a_1}$, $B^* = 2\gamma^2 / \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}$, $\gamma = - \frac{a_1}{2T_{NA}} \frac{dT_{NA}}{dx}$. Для разбавленных растворов

$(\partial^2 F / \partial x^2) \sim x^{-1}$. Из (3) видно, что присутствие примеси всегда приводит к переходу первого рода, если трикритическая точка достаточно близка.

4. Оценим, наконец, влияние ширины нематической зоны на теплоту N - I -перехода. Предположим, что в изотропной фазе смектический ближний порядок гораздо слабее, чем в нематической. Тогда энтропия A -фазы будет ниже энтропии I -фазы на величину

$$\frac{\delta S}{R} = \int_{\Delta}^{t_0} \frac{\delta c_P}{R} dt,$$

где $\frac{\delta c_P}{R} = A(t^{-\alpha} - 1)$ — флуктуационная часть теплоемкости вблизи N - A -перехода. Таким

образом "обрезание" N - I -переходом смектических флуктуаций приводит к дополнительному вкладу в энтропию N - I -перехода тем большему, чем меньше ширина нематической зоны Δ . При $\Delta \approx 2 \cdot 10^{-2}$ и $\alpha \approx 0,3$, принимая разумное значение $t_0 = 0,1$, получаем для 8CB ($A \approx 2$) и НОРДОВ ($A \approx 10$) $\delta S \approx 0,1R$ и $\delta S \approx 0,5R$ соответственно, а при $\Delta \approx 3,5 \cdot 10^{-3}$ и $\alpha \approx 0,5$ для ООHCС ($A \approx 3$) $\delta S/R \approx 0,9$, что согласуется с экспериментом^{8, 10}. Приведенный выше анализ свидетельствует о возможности универсального описания (по крайней мере качественно) термодинамических свойств вблизи N - A -перехода на основе "классических" представлений², хотя последовательный учет флуктуаций (смектических и нематических) несомненно приведет к изменению количественных оценок (например, влияния примесей).

Автор благодарит Е.Е. Городецкого, Е.И.Каца, Б.И.Островского и С.А.Пикина за интерес к работе и обсуждение.

Литература

1. *Lubensky T.C., McKane A.J.* J. Physique – Letters, 1982, **43**, L-217.
2. *Де Жен П.* Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977.
3. *Hardouin F. et al.* Ann. Phys., 1978, **3**, 381.
4. *McKee T., McColl J.* Phys. Rev. Lett., 1975, **34**, 1076.
5. *McMillan W.L.* Phys. Rev., 1971, **A4**, 1238.
6. *Lee F.T. et al.* Phys. Rev. Lett., 1973, **31**, 1117.
7. *Johnson D.L. et al.* Phys. Rev. Lett., 1975, **34**, 1143.
8. *Kasting G.B. et al.* J. Physique, 1980, **41**, 879; Phys. Rev., 1980, **B22**, 2569; *Thoen Jan et al.* Phys. Rev., 1982, **A26**, №5; *Anisimov M., Voronov V.* To be published.
9. *Brisbin D. et al.* Phys. Rev. Lett., 1979, **43**, 1171.
10. *Арутюнян Н.В. и др.* ФТТ, 1981, **23**, 1373.
11. *Litster J.D. et al.* Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1981, **63**, 145.
12. *Анисимов М.А., Городецкий Е.Е., Запрудский В.М.* УФН, 1981, **133**, 103.
13. *Johnson D.L.* Phys. Rev., 1978, **B18**, 4902.

Институт нефтехимической и
газовой промышленности
им. И.М.Губкина

Поступила в редакцию
1 ноября 1982 г.