Письма в ЖЭТФ, том 37, вып. 8, стр. 352 – 355 *20 апреля 1983 г*

ВЛИЯНИЕ СМЕКТИЧЕСКИХ ФЛУКТУАЦИЙ НА ПРЕДПЕРЕХОДНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ИЗОТРОПНОЙ ФАЗЕ НЕМАТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА

М.А.Анисимов, Е.Е.Городецкий, В.Э.Поднек

Предложена новая модель, позволяющая единым образом описать возникновение нематической и смектических фаз жидких кристаллов. Учет влияния, в рамках этой модели, смектических флуктуаций на переход из изотропной жидкости в нематик впервые позволил объяснить аномалии термодинамических величин в изотропной фазе жидких кристаллов с узкой нематической зоной.

1. При изучении фазовых переходов в жидких кристаллах необходимо учитывать их взаимное влияние. Это связано с двумя обстоятельствами: 1) – многие жидкокристаллические переходы являются переходами второго рода либо первого рода, близкими ко второму, т. е. сопровождаются достаточно сильно развитыми флуктуациями; 2) – область существования мезофазы, как правило, довольно узкая, и переходы из одной жидкокристаллической модификации в другую оказываются близкими и сильно взаимодействующими (см. [1, 2]).

Целью данной работы является построение модели, позволяющей единым образом описать переходы в нематическую и смектические фазы и, тем самым, учесть влияние их друг на друга.

В отличие от всех известных моделей будем считать, что смектическая фаза, так же как и нематик, описывается тензорным параметром порядка S_{ij}. S_{ij} – симметричный безследовый тензор второго ранга, одноосная мода которого имеет минимум на некотором $k = k_0 \sim L^{-1}$; где L^{-1} – в безразмерных единицах величина порядка отношения длины молекулы к ее ширине. В рамках феноменологической теории эта модель может быть получена из обычного гамильтониана Ландау – де Жена для нематика [1] (при некоторых дополнительных условиях на его константы), если учесть в нем достаточно высокие члены разложения по градиентам и выделить коротковолновую часть нематического параметра порядка Q_{ij} (которая и играет роль S_{ij}).

2. Гамильтониан такой системы имеет вид:

$$H = H_N + H_{Sm} + H_{int}, \tag{1}$$

где

$$H_N = \frac{1}{2} R_{ij}^{kl} Q_{ij} Q_{kl} + \frac{\gamma_N}{3!} Q_{ij} Q_{jk} Q_{ki} + \frac{\lambda_N}{4!} Q_{ij} Q_{jk} Q_{kl} Q_{li},$$

$$H_{Sm} = \frac{1}{2} \Delta_{ij}^{kl} S_{ij} S_{kl} + \frac{\gamma_{Sm}}{3!} S_{ij} S_{jk} S_{ki} + \frac{\lambda_{Sm}}{4!} S_{ij} S_{jk} S_{kl} S_{li},$$

$$H_{int} = \frac{\gamma_{int}}{2} Q_{ij} Q_{jk} S_{ki} + \frac{\lambda_{int}}{4!} (4 Q_{ij} Q_{jk} S_{kl} S_{ei} + 2 Q_{ij} S_{jk} Q_{kl} S_{ei}).$$

Здесь H_N и H_{Sm} – свободные гамильтонианы, описывающие переходы соответственно в нематическую и в смектическую фазы; H_{int} – гамильтониан, описывающий взаимодействие нематического (Q_{ij}) и смектического (S_{ij}) параметров порядка; R_{ij}^{kl} и Δ_{ij}^{kl} – тензоры обратной восприимчивости нематического и смектического параметров порядка. В приближении одной корреляционной длины, тензор R_{ij}^{kl} является диагональным

$$R_{ij}^{kl} = \alpha_N (\tau + r_0^2 q^2) I_{ij}^{kl}, \tag{2}$$

где $I_{ij}^{kl} = \dfrac{\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}}{2} - \dfrac{\delta_{ij}\delta_{kl}}{3}$ играет роль единичного тензора; $\tau = \dfrac{T - T^*}{T^*}$ – безразмерное отклонение температуры от критической (T^*), получаемой экстраполяцией из далекой от температуры просветления (T_{NI}) области; r_0 – радиус прямой корреляции нематических флуктуаций, измеренный в единицах среднего расстояния между молекулами. Из-за взаимодействия с нематиком, кубический инвариант, связывающий одноосные смектические моды, в нематической зоне исчезает.

Спектр одноосной моды, описывающей смектическое упорядочение, имеет характерный вид спектра Бразовского [3,4]:

$$\Delta(p) = \alpha_{Sm}\left[\Delta + \xi_{0\parallel}^2 \frac{(p^2 - p_0^2)^2}{4p_0^2}\right], \tag{3}$$

где $\Delta = \dfrac{T - T_c^{(NA)}}{T_c^{(NA)}}$, $T_c^{(NA)} = (T_c^{(NI)} - \Delta T)$ – критическая температура $N-A$-перехода, $T_c^{(NI)}$ – критическая температура $I-N$-перехода, ΔT – приближенно равна наблюдаемой ширине нематической зоны; $\xi_{0\parallel}$ – радиус прямой корреляции для одноосной смектической моды. Ниже мы полагаем $\xi_{0\parallel}^2 p_0^2 \gg \Delta_0$ $(\Delta_0 = \Delta T/T_c^{(NA)})$, что выполняется для большинства жидких кристаллов, обладающих смектической фазой.

В рамках теории Ландау гамильтониан (1) описывает переходы: изотропная жидкость – нематик ($I - N$-переход: $Q_{ij} \neq 0$; $S = 0$), изотропная жидкость – смектик ($I - Sm$-переход: $Q \neq 0$; $S \neq 0$). Угол между главными осями нематического и смектического параметров порядка определяется H_{int}. При этом оказывается, что если появление смектического конденсата происходит при $Q < Q_c \sim \gamma_{int}/\lambda_{int}$, то этот угол равен нулю (смектик A), в противном случае, угол отличен от нуля (смектик C). Соответственно в рамках предложенной модели появляются дополнительные переходы: нематик – смектик A $(N - A)$, нематик – смектик C $(N - C)$, смектик A – смектик C $(A - C)$. Все переходы из изотропной жидкости в упорядоченные фазы оказываются переходами первого рода. На линии $H - A$-переходов появляется трикритическая точка и возможно реетрантное поведение. Характер поведения термодинамических величин определяется видом фазовых диаграмм. Так, например, при расширении нематической зоны уменьшается величина аномалии теплоемкости на переходе $H - A$, полностью исчезая по мере приближения к реетрантной точке, в соответствии с экспериментальными результатами (6)[1].

3. Рассмотрим более подробно в рамках предложенной модели влияние смектических флуктуаций на $I - N$-переход. Фазовый объем, связанный с флуктуациями одноосной смектической моды является аномально большим, в связи с чем в первом приближении достаточно учесть флуктуации только такого типа. В рамках теории самосогласованного поля это приводит к тому, что критическая температура, соответствующая $I - N$-переходу сдвигается и, фактически, сама становится функцией температуры системы. Особенности всех термодинамических величин в области этого перехода определяются теперь величиной $\tilde{\tau} = (T - T_c^{(NI)})/T_c^{(NI)}$.

В однопетлевом приближении (как и в работах [3,4], вклад других членов мал) уравнение для обратной восприимчивости вблизи $I - N$-перехода имеет вид

$$\tilde{\tau} = \tau + \frac{a}{4\pi(\Delta_0 + \tilde{\tau})^{1/2}} - \frac{b}{8\pi(\Delta_0 + \tilde{\tau})^{3/2}}, \tag{4}$$

---

[1] Более подробный анализ термодинамических следствий предложенной модели будет выполнен отдельно.

где

$$a = \frac{2}{9}\,\frac{\lambda_{int}\,p_0^2}{\alpha_N\,\alpha_{Sm}\,\xi_{0\parallel}}\,, \qquad b = \frac{1}{30}\,\frac{\gamma_{int}^2\,p_0^2}{\alpha_N\,\alpha_{Sm}^2\,\xi_{0\parallel}}\,.$$

Величина $\tilde{\tau}$, определяемая уравнением (4), и непосредственно связанная с интенсивностью рассеяния света вблизи $I - N$-перехода ($J \sim \tilde{\tau}^{-1}$), воспроизводит известный из эксперимента "загиб" на кривой зависимости обратной восприимчивости от температуры (рис. 1).

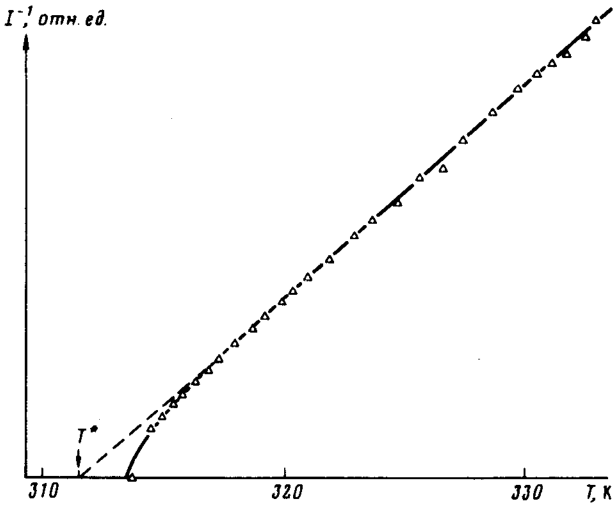

Рис. 1. Зависимость обратной интенсивности рассеянного света от температуры в окрестности $I - N$-перехода 8CB. Δ – экспериментальные результаты [5]. Сплошная линия – расчет по формуле (4) для значений констант $\Delta T = 7^0$ и $a = 0{,}01$, $b = 0{,}001$

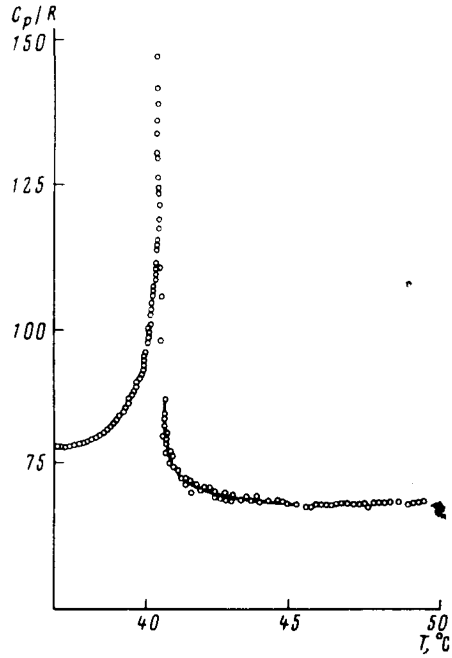

Рис. 2

Рис. 2. Теплоемкость 8CB вблизи $I - N$-перехода [6]. Сплошная линия – расчет по формуле (6)

4. Смектические флуктуации приводят также и к перенормировке прямой корреляционной длины нематических флуктуаций:

$$\tilde{r}_0^2 = r_0^2\left[1 + \frac{3b}{32\pi r_0^2(\Delta_0 + \tilde{\tau})^{5/2}}\right]. \qquad (5)$$

Рост $\tilde{r}_0^2$ (для 8CB при выбранных значениях констант $\sim 40\%$) должен приводить к расширению области применимости самосогласованного поля. Заметим, что учет смектических флуктуаций приводит к перенормировке констант γ_N и λ_N в H_N, уменьшая, в частности, λ_N и, тем самым, также расширяя область применимости самосогласованного поля.

5. Флуктуационная часть теплоемкости $I - N$-перехода в приближении Орнштейна – Цернике имеет вид

$$C_p = \frac{gR}{16\pi\tilde{r}_0^3}\left(\frac{\partial\tilde{\tau}}{\partial\tau}\right)^2\tilde{\tau}^{-1/2}\,. \qquad (6)$$

Здесь все величины уже предполагаются перенормированными смектическими флуктуациями. В приближении одной корреляционной длины $g = 5$. R – универсальная газовая постоянная.

На рис. 2 приведены экспериментальные результаты Тоена и др. [6] и теоретическая кривая, построенная по формуле (6), с использованием тех же значений констант Δ_0, a и b, что и на рис. 1. Единственным подгоночным параметром являлась величина r_0. На участке от точки просветления T_{NI} до $T - T_{NI} \approx 5°$ наблюдается практически полное совпадение теории и эксперимента, аппроксимированного в [6] кроссоверной функцией. Оказалось, что $r_0 \approx 1{,}16$ и $T_{NI} - T_c^{(NI)} \approx 0{,}2°$ (в [6] $T_{NI} - T_c^{(NI)} \approx 0{,}07$).

Формула (6), по-видимому, описывает общую ситуацию с поведением теплоемкости вблизи $I - N$-перехода, независимо от того, есть в жидком кристалле смектическая фаза или нет. Если, как показывает эксперимент по MBBA [7], BMOAB[1)] и др., восприимчивость имеет "загиб" вблизи $I - N$, то температурная зависимость теплоемкости будет перенормироваться в соответствии с формулой (6).

Мы благодарим Е.И.Каца и В.М.Филева за плодотворное обсуждение, а также Ж.Тоена за препринт работы [6].

Литература

1. *Де Жен.* Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977.
2. *Анисимов М.А.* Письма в ЖЭТФ, 1983, **37**, 11.
3. *Бразовский С.А.* ЖЭТФ, 1975, **68**, 175.
4. *Бразовский С.А. Филев В.М.* ЖЭТФ, 1978, **75**, 1140.
5. *Coles H.J., Strazielle C.* Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1979, **55**, 237.
6. *Kasting G.B., Lushington K.J., Garland C.W.* Phys. Rev. 1980, **B22**, 321.
7. *Thoen J., Marynissen H., Van Dael W.* Phys. Rev., 1982, **A26**, 2886.
8. *Gulari E., Chu B.* J. Chem. Phys., 1975, **62**, 798.

Московский институт
нефтехимической и газовой промышленности
им. И.М.Губкина

Поступила в редакцию
14 января 1983 г.
После переработки
16 марта 1983 г.