

ОСОБЕННОСТИ КРИТИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ СМЕКТИКА – НЕМАТИК В ЖИДКОМ КРИСТАЛЛЕ ОКТИЛЦИАНОБИФЕНИЛЕ (8СВ).

Б.И.Островский, Е.Л.Соркин, Б.А.Струков, А.Л.Шленский

Проведены прецизионные измерения теплоемкости C_p жидкого кристалла 8СВ. Совместная обработка температурных зависимостей C_p при фазовых переходах смектик А – нематик и нематик – изотропная жидкость в нематической фазе позволила разделить эти аномалии и определить критические показатели для теплоемкости. Показано, что экспериментально изученная окрестность фазового перехода смектика А – нематик является областью перехода от трикритического поведения к критическому.

Характер фазового перехода (ФП) между смектической А (А) и нематической (N) фазами до настоящего времени в полной мере не выяснен. Возникновение одномерной волны

1) Л.А.Зубков, Ю.Ф.Кияченко: частные сообщения.

плотности в трехмерной жидкости ($d = 3$) описывается двухкомпонентным параметром порядка ($n = 2$) и, следовательно ФП $A \leftrightarrow N$ должен принадлежать к тому же классу универсальности ($d = 3, n = 2$), что и λ -переход в жидком гелии¹. Взаимодействие ориентационного и трансляционного параметров порядка в A -фазе приводит к появлению линии ФП первого рода $A \leftrightarrow N$ и трикритической точки (ТКТ) на диаграмме состояния температура—давление и в гомологических рядах жидких кристаллов (ЖК)^{1, 2}. Реальная картина оказывается намного сложнее. Величины критических показателей (КП) для теплоемкости $\alpha = 0,1 \div 0,5$ отличны от предсказываемого гелиевой аналогией значения $\alpha \approx 0$ (см. ^{3, 4} и цитированную там литературу). Критический показатель α , а также КП для радиуса корреляции измеренного в направлении параллельном (ν_{\parallel}) и перпендикулярном (ν_{\perp}) ориентации директора зависят от ширины области существования N -фазы: $\Delta = (1 - (T_{NA}/T_{NI}))$. Кроме того $\nu_{\parallel} \neq \nu_{\perp}$ ³. Наблюдающиеся особенности критического поведения ЖК в окрестности ФП $A \leftrightarrow N$ могут быть связаны с близостью этих переходов к ТКТ. Для проверки этого предположения нами был исследован жидкий кристалл 8СВ, обладающий узкой областью N -фазы ($\Delta = 0,022$) и лежащий на линии ФП $A \leftrightarrow N$ вблизи ТКТ^{4, 5}.

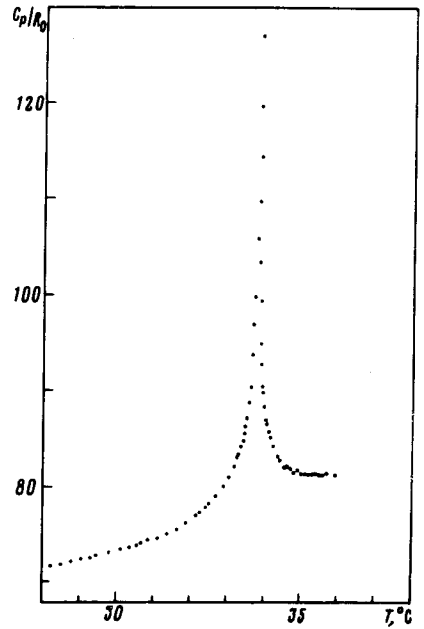
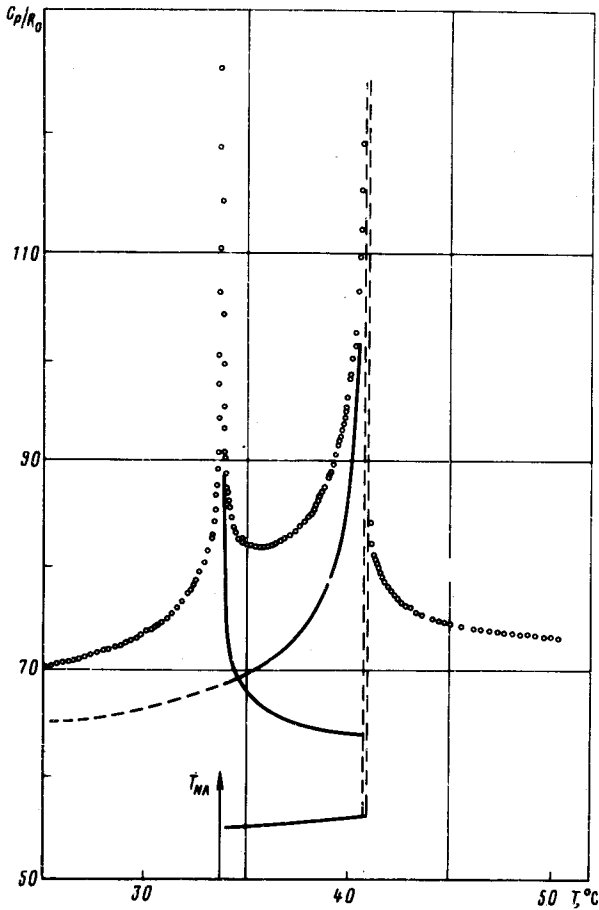


Рис. 1. Теплоемкость жидкого кристалла 8СВ в смектической A , нематической и изотропной (I) фазах; R_0 — универсальная газовая постоянная, $T_{AN} = 306,95\text{K}$, $T_{NI} = 314,07\text{K}$. Сплошными линиями показаны разделенные с помощью модели (2) аномалии теплоемкости при фазовых переходах $A \leftrightarrow N$ и $N \leftrightarrow I$ и регулярная часть теплоемкости в N -фазе. Штриховыми линиями выделена двухфазная область шириной $0,18\text{K}$ при ФП первого рода $N \leftrightarrow I$, соответствующий скачок энтропии $-0,29R_0$.

Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости 8СВ в окрестности фазового перехода смектик A — нематик

Образец 8СВ был предоставлен П.В.Адоменасом (ВГУ). Измерения C_p проводились по усовершенствованной адиабатической методике⁶. Результаты измерений представлены на рис. 1 и рис. 2. При исследовании ФП $A \leftrightarrow N$ отсутствовали какие-либо гистерезисные явления, квазистатические термограммы со скоростями изменения температуры $\lesssim 3 \cdot 10^{-2}$ К/час не обнаружили "ступенек" или изломов характерных для δ -функции теплоемкости, времена установления равновесия после нагрева оставались практически неизменными. Все это позволяет классифицировать ФП $A \leftrightarrow N$ в 8СВ как фазовый переход второго рода. По нашим оценкам величина возможного скачка энтропии при ФП $A \leftrightarrow N$ в 8СВ не превышает $10^{-3} R_0$ при ширине области ФП первого рода $\lesssim 10^{-2}$ К. У исследованного нами ранее ЖК ООНС⁶ ($\Delta = 0,0036$) ФП $A \leftrightarrow N$ был первого рода. С учетом наших данных по 8СВ, а также данных^{4,7-10}, ТКТ на линии ФП $A \leftrightarrow N$ можно отнести к величине $0,02 < \Delta < 0,01$, что согласуется с оценками работы⁵.

Результаты измерений теплоемкости в 8СВ первоначально аппроксимировались степенной зависимостью, содержащей сингулярную (ΔC_p) и регулярную части:

$$\frac{C_p}{R_0} = \Delta C_p + A_1 + A_2 |\tau| \quad (1)$$

В A - и I -фазах использовалось следующее выражение для ΔC_p : $\Delta C_p = \frac{T}{T_0} A_0 |\tau|^{-\alpha}$; $\tau = T - T_0/T_0$ (в общем случае $T_0 \neq T_c$). В нематической T_0 фазе сингулярная часть теплоемкости бралась в виде: $\Delta C_p = T/T_0 (A_{01} |\tau|^{-\alpha_1} + A_{02} |\tau|^{-\alpha_2})$, где индексы 1 и 2 относятся соответственно к ФП $A \leftrightarrow N$ и $N \leftrightarrow I$. Такая процедура позволяет реально оценить величину аномалии теплоемкости при ФП $A \leftrightarrow N$ на фоне ориентационного перехода $N \leftrightarrow I$, что особенно существенно в случае ФП с малым Δ . Кроме того отпадает необходимость включать в обработку очень близкие к T_c точки ($|\tau| \simeq 10^{-5} \div 10^{-4}$), которые, как правило, лежат в области искаженной неравновесными "замороженными" примесями¹¹.

Параметры модели (1) $A_i, i = 0, 1, 2, \alpha, T_0$ и их доверительные интервалы для доверительной вероятности 0,68 определяли посредством нелинейного регрессивного анализа данных⁶. Результаты анализа представлены в таблице:

| ЖК фаза | $T_0(\delta T_0)$ | $\alpha(\delta \alpha)$ | $A_0(\delta A_0)$ | $A_1(\delta A_1)$ | $A_2(\delta A_2)$ | $\tau_{\max} / \tau_{\min}$ |
|---------|-------------------|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------------------------|
| A | 306,96 (0,04) | 0,29 (0,06) | 3,39 (1,12) | 61,36 (3,13) | 24,75 (12,52) | $2,8 \cdot 10^{-2} / 2 \cdot 10^{-4}$ |
| N | 306,96 (0,01) | 0,23 (0,02) | 3,54 (0,71) | 55,14 (5,06) | 81,70 (70,60) | $2,2 \cdot 10^{-2} / 2 \cdot 10^{-4}$ |
| N | 314,16 (0,04) | 0,42 (0,09) | 2,76 (0,98) | 55,14 (5,06) | 81,70 (70,60) | $2,2 \cdot 10^{-2} / 5 \cdot 10^{-4}$ |
| I | 313,96 (0,15) | 0,30 (0,26) | 2,18 (0,32) | 65,75 (9,39) | 12,25 (4,69) | $3 \cdot 10^{-2} / 5 \cdot 10^{-4}$ |

Величина КП $\alpha \simeq 0,29$ для A -фазы хорошо согласуется с результатами предшествующих работ по 8СВ — $\alpha \simeq 0,25 \div 0,31$ ^{4, 7-10}. Промежуточный характер значений КП α для ФП $A \leftrightarrow N$ (между $\alpha = 0,5$ для трикритической точки¹² и $\alpha \simeq 0$ для класса универсальности $d = 3, n = 2$) позволяет предположить, что экспериментальный интервал температур находится в области перехода от трикритического поведения к критическому. В этом случае аномалии термодинамических величин описываются некоторыми эффективными КП, величина которых зависит от степени близости T_c к ТКТ и от траектории приближения к ней^{12, 13}.

Для проверки этого предположения экспериментальные данные были проанализированы на соответствие модели, описывающей поведение теплоемкости в переходной области ¹³:

$$\Delta C_p = \frac{T}{T_0} \frac{1}{B_1 |\tau|^{1/2} + B_2 |\tau|^a} \quad (2)$$

Формула (2) приводит к трикритическому поведению при больших значениях τ и к критическому при $\tau \rightarrow 0$. При фиксированных значениях $\alpha = 0,01 \div 0,05$ модель (2) адекватно описывает зависимости $C_p(T)$ как в A -, так и в N -фазах. Второй член в знаменателе (2) сравнивается с первым при $\tau^* \approx 10^{-3}$, следовательно вся экспериментально изученная область температур является переходной (областью кроссовера). Вблизи T_c определяющую роль играет критическое поведение — это объясняет симметричный характер аномалий C_p описываемых моделью (1) в A - и N -фазах ($A_{0A}/A_{0N} \approx 1$).

Аналогичные результаты были получены нами и для жидкого кристалла октилосицианобифенила (80СВ). Обработка на основе модели (1) дает в A - и N -фазах значения $\alpha \approx 0,25$. На основе модели (2) получено адекватное описание A -фазы при $\alpha = 0,01 \div 0,05$. При этом $\tau^* \approx 10^{-2}$, что соответствует увеличению ширины критической области.

Предложенная интерпретация ФП $A \leftrightarrow N$ позволяет объяснить некоторые непонятные ранее экспериментальные результаты, например, зависимость КП α , ν_{\parallel} и ν_{\perp} от величины температурного интервала аппроксимации экспериментальных данных и от ширины нематической щели Δ . Характерной чертой линии ФП $A \leftrightarrow N$ является то, что радиусы прямой корреляции $r_{0\parallel}$ и $r_{0\perp}$ ($r_c = r_0 \tau^{-\nu}$) растут с увеличением Δ ³. В результате, критерий Гинзбурга определяющий границу между критическим и классическим (ТКТ) поведением: $|\tau| >$

$$\gg \frac{T_c^2 b^2}{(a')^4 r_{0\perp}^4 r_{0\parallel}^2} \quad (a', b - \text{коэффициенты соответствующего разложения Ландау}) \text{ слож-}$$

ным образом зависит от величины Δ , так как и коэффициент b , и радиусы прямой корреляции $r_{0\parallel}(r_{0\perp})$ являются функциями ширины нематической фазы. Это обстоятельство, по-видимому, и определяет особенности кроссоверных явлений на линии ФП нематик — смектик A .

Авторы благодарны П.В.Адоменасу за предоставленные для эксперимента жидкие кристаллы, М.А.Анисимову, В.М.Запрудскому и С.А.Пикину за плодотворные обсуждения.

Литература

1. Gennes P.G. de Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1973, 21, 49.
2. McMillan W.L. Phys. Rev., 1971, A4, 1238; 1972, A6, 936.
3. Litster J.D., Garland C.W., Lushington K.J., Schaetzing R. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1981, 63, 145.
4. Thoen J., Marynissen H., Van Dael W. Phys. Rev., 1982, A26, 2886.
5. Анисимов М.А. Письма в ЖЭТФ, 1983, 37, 11.
6. Аругянц Н.В., Даугвила Ю.Ю., Островский Б.И., Сонин А.С., Соркин Е.Л., Струков Б.А., Тараскин С.А. ФТТ, 1981, 23, 1373.
7. Kasting G.B., Garland C.W., Lushington K.J. J. Physique, 1980, 41, 879.
8. Le Grange J.D., Mochel J.M. Phys. Rev., 1981, A23, 3215.
9. Hata I., Nakayama T. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1981, 66, 97.
10. Brisbin D., Hoff R. de, Lockhart T.E., Johnson D.L. Phys. Rev. Lett., 1979, 43, 1171.
11. Анисимов М.А. УФН, 1974, 114, 249.
12. Riedel E.K., Wegner F.J. Phys. Rev., 1974, B9, 294.
13. Анисимов М.А., Городецкий Е.Е., Запрудский В.М. УФН, 1981, 133, 103.