

## ПРОСТРАНСТВЕННАЯ РАЗМЕРНОСТЬ РЕШЕТКИ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Е. Е. Городецкий, В. Э. Поднек

Показана важная роль ориентационного упорядочения в формировании фаз с пониженной пространственной размерностью кристаллической решетки. В рамках теории Ландау получены условия возникновения таких фаз в жидкокристаллах и объяснены наблюдаемые в них особенности ориентационного упорядочения.

Жидкокристаллические мезофазы являются уникальным примером систем с пониженной пространственной размерностью кристаллической решетки. Это снижение размерности непосредственно связано с двумя экспериментальными фактами: "слабостью" переходов кристаллизации изотропной жидкости в мезофазы и наличием в мезофазах достаточно сильного ориентационного упорядочения. Указанные переходы являются "слабыми" в том смысле, что соответствующие им теплоты, как минимум, на порядок меньше теплот обычной кристаллизации. Существующая феноменологическая теория<sup>1</sup>, не учитывающая взаимодействие с другими степенями свободы, предсказывает "слабую" кристаллизацию в трехмерную ОЦК (ВСС) решетку. Мы покажем, что при учете взаимодействия решетки с ориентационным упорядочением предсказания теории меняются, и, помимо ВСС —, оказывается возможной кристаллизация в одномерную (1D) и двумерную гексагональную (Нех) решетку. Возможность такой кристаллизации связана с тем, что по симметрийным причинам ВСС-решетка не вза-

модействует с однородным ориентационным упорядочением, а 1D- и Hex-решетки – взаимодействуют. Там, где энергия этого взаимодействия оказывается порядка энергии решетки и возникают фазы с пониженной мерностью. Очевидно, что для реализации такой ситуации необходимо, чтобы кристаллическая решетка была достаточно "слабой", а ориентационное упорядочение достаточно сильным. Именно так обстоит дело в жидкостных кристаллах (ЖК) и именно в этом состоит их "的独特性".

**1. Слабая кристаллизация Ландау.** При кристаллизации к однородной плотности жидкости возникает добавка  $\delta\rho(r)$ , симметрия которой совпадает с симметрией кристалла. Фурье-разложение этой величины

$$\delta\rho(r) = \sum_{\mathbf{q}_i} \rho_{\mathbf{q}_i} e^{i\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r}} \quad (1)$$

идет по векторам  $\mathbf{q}_i$  обратной решетки. В рамках модели<sup>1</sup> величины  $\rho_{\mathbf{q}_i}$  являются параметрами порядка. Соответствующее разложение свободной энергии имеет вид

$$F_{Cr} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}_i} [\Delta + \xi_0^2 (|\mathbf{q}_i| - q_0)^2] |\rho_{\mathbf{q}_i}|^2 + \frac{\gamma}{3!} \sum_{\mathbf{q}_i + \mathbf{q}_j + \mathbf{q}_k = 0} \rho_{\mathbf{q}_i} \rho_{\mathbf{q}_j} \rho_{\mathbf{q}_k} + \\ + \frac{\lambda}{4!} \sum_{\mathbf{q}_i + \mathbf{q}_j + \mathbf{q}_k + \mathbf{q}_l = 0} \rho_{\mathbf{q}_i} \rho_{\mathbf{q}_j} \rho_{\mathbf{q}_k} \rho_{\mathbf{q}_l} + \dots \quad (2)$$

где  $q_0$  – длина  $2N$  кратчайших векторов обратной решетки,  $\xi_0$  – радиус прямой корреляции,  $\Delta = (T - T_{Cr}) / T_{Cr}$  – безразмерное отклонение от критической температуры кристаллизации. "Слабый" кристаллизации отвечает учет в разложении (2) лишь выписанных членов. При  $q_0^2 \xi_0^2 \gg \gamma^2 / \lambda$  (в ЖК это неравенство, как правило, выполняется, так как  $q_0 \xi_0 \sim 1$ , а величина  $\gamma^2 / \lambda$ , характеризующая температурную первородность переходов, обычно мала,  $\gamma^2 / \lambda \ll 1$ ) вкладом высших гармоник в энергию решетки можно пренебречь. При этом, суммирование в (2) идет лишь по кратчайшим векторам  $\mathbf{q}_{ij}$  и энергия возможных структур элементарно считается<sup>2 1)</sup>. Неустойчивость относительно одномерной ( $N=1$ ), Hex ( $N=3$ , вектора  $\mathbf{q}_{0i}$  образуют правильный треугольник), BCC ( $N=6$ , вектора  $\mathbf{q}_{0i}$  образуют правильный тетраэдр) решеток возникает соответственно при  $\Delta_{1D}^{(0)} = 0$ ,  $\Delta_{Hex}^{(0)} =$

$$= \frac{4}{45} \frac{\gamma^2}{\lambda}, \quad \Delta_{BCC}^{(0)} = \frac{16}{135} \frac{\gamma^2}{\lambda}. \quad \text{Неравенство}$$

$$\left\{ \Delta_{1D}^{(0)}; \Delta_{Hex}^{(0)} \right\} < \Delta_{BCC}^{(0)} \quad (3)$$

гарантирует в отсутствие взаимодействия с другими степенями свободы "слабую" кристаллизацию в BCC-решетку<sup>2,3</sup>.

**2. Кристаллизация при наличии взаимодействия с ориентационным упорядочением.** Покажем, что неравенство (3) может нарушаться, если решетка взаимодействует с ориентационным нематическим упорядочением.

Нематическое упорядочение описывается бесследовым симметричным тензором  $Q_{\alpha\beta}$ . Соответствующая свободная энергия, которую необходимо добавить к (2) для получения энергии мезофазы имеет вид (см.<sup>4</sup>):

$$\mathcal{F} = -h_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} + \frac{\tau}{2} Q_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} + \frac{r_0^2}{2} \vec{Q}_{\alpha\beta} \vec{Q}_{\alpha\beta} + \frac{\gamma_{Nem}}{3!} Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\gamma} Q_{\gamma\alpha} + \frac{\lambda_{Nem}}{4!} (Q_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta})^2,$$

<sup>1)</sup> В этой же работе аргументируется выбор Hex- и BCC-решеток среди всех неодномерных.

где  $\tau = (T - T_{IN}^{(c)}) / T_{IN}^{(c)}$  – безразмерное отклонение от критической температуры перехода изотропная жидкость – нематик ( $IN$ ),  $r_0$  – радиус прямой корреляции нематических флуктуаций. В отсутствие поля при  $\tau = \tau_{IN} \sim \gamma_{Nem}^2 / \lambda_{Nem}$  возникает однородное ориентационное упорядочение по одноосной моде  $Q_{\alpha\beta}^{(0)} = 6^{-1/2} Q_0 (3n_\alpha n_\beta - \delta_{\alpha\beta})$ ;  $n$  – нематический директор.

Взаимодействие решетки с ориентационным упорядочением описывается первым членом в (4). Тензор  $h_{\alpha\beta}$  играет роль упорядочивающего поля для  $Q_{\alpha\beta}$ . Его структура определяется симметрией решетки. Однородная компонента  $h_{\alpha\beta}^0$  этого поля является в 1D- и Hex-решетках одноосным тензором:  $h_{\alpha\beta}^0 \sim c_\alpha c_\beta$  (орт с задает соответственно оси  $C_\infty$  и  $C_6$ ). Такое одноосное поле всегда приводит к однородному ориентационному упорядочению. В любой кубической решетке  $h_{\alpha\beta}^0 \sim \delta_{\alpha\beta}$  и в силу бесследовости  $Q_{\alpha\beta}$  она не взаимодействует с однородным ориентационным упорядочением. Поэтому в кубической решетке такое упорядочение возможно лишь при  $\tau \leq \tau_{IN}$ .

Помимо однородной компоненты, кристаллическое поле содержит и компоненты с импульсами обратной решетки. Последние приводят к появлению искажений в ориентационном упорядочении с характерным масштабом  $q_0^{-1}$ . Однако, при  $\tau \ll r_0^2 q_0^2$  их энергией можно пренебречь. Указанное неравенство всегда выполняется, поскольку экспериментально  $r_0 q_0 \sim 1$  как в термотропных (ТЖК), так и в лиотропных (ЛЖК) жидких кристаллах (в ТЖК  $r_0 \sim \sim 7 \text{ \AA}$ , в ЛЖК  $r_0 \sim 16 \text{ \AA}$ ; см. <sup>5</sup>).

В достаточно общем случае

$$h_{\alpha\beta} = -\gamma_{int} q_0^{-2} \vec{\nabla}_\alpha \delta\rho \vec{\nabla}_\beta \delta\rho. \quad (5)$$

Пусть  $(\gamma_{int} / \gamma_{Nem}) \tau_{IN} \gg \Delta_{BCC}^{(0)}$ . Тогда на фазовой диаграмме есть область, где кристаллизация в фазы пониженной мерности идет из изотропной жидкости ( $\tau > \tau_{IN}$ ). При этом, с удалением от линии  $\tau = \tau_{IN}$  индуцируемое полем значение  $Q_0 \sim \gamma_{int} \rho_0^2 / \tau$  уменьшается ( $\rho_0$  – амплитуда волн плотности) и при  $\tau \gg \{\gamma_{Nem} Q_0 ; \lambda_{Nem} Q_0^2\}$  можно пренебречь всеми ангармонизмами в (4). Это область "слабого" поля. Наличие в 1D- и Hex-фазах однородного ориентационного упорядочения приводит в этой области к тому, что полная энергия мезофаз отличается от (2) лишь перенормировкой четверных констант:

$$F_{1D} = \frac{\Delta}{2} \rho_0^2 + \frac{1}{4!} \left( \frac{3\lambda}{2} \right) \left[ 1 - \frac{20}{3} \xi^{-1} \right] \rho_0^4 + \frac{1}{6!} \mu \rho_0^6,$$

$$F_{Hex} = \frac{\Delta}{2} \rho_0^2 + \frac{1}{3!} \left( \frac{2\gamma}{\sqrt{6}} \right) \rho_0^3 + \frac{1}{4!} \left( \frac{5\lambda}{2} \right) [1 - \xi^{-1}] \rho_0^4 + \dots, \quad (6)$$

$$F_{BCC} = \frac{\Delta}{2} \rho_0^2 + \frac{1}{3!} \left( \frac{2\gamma}{\sqrt{3}} \right) \rho_0^3 + \frac{1}{4!} \left( \frac{15\lambda}{4} \right) \rho_0^4;$$

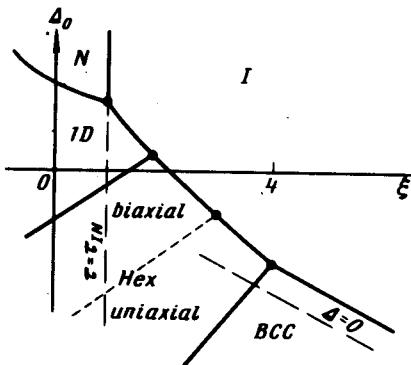
мы добавили шестерные члены ввиду возможной смены знака эффективной четверной константы и ввели  $\xi = (5\lambda / 4\gamma_{int}^2) \tau$ .

Из (6) непосредственно следует, что температурные первородности переходов I – 1D и I – Hex заметно перенормируются; в частности,  $\Delta_{Hex} = \Delta_{Hex}^{(0)} (1 - \xi^{-1})^{-1}$ . При  $\xi \leq 4$ ,  $\Delta_{Hex} \geq \Delta_{BCC}^{(0)}$  и (3) заведомо нарушается. Если  $\Delta_{1D} (\xi = 4) < \Delta_{BCC}^{(0)}$ , то  $\xi = 4$  определяет тройную точку I – Hex – BCC (см. рисунок). В противном случае ( $\Delta_{1D} (\xi = 4) \geq \Delta_{BCC}^{(0)}$ ), кристаллизация в фазы пониженной мерности начинается с тройной точки I – 1D – BCC, в которой  $4 \leq \xi < \frac{20}{3}$ .

Если  $(\gamma_{int} / \gamma_{Nem}) \tau_{IN} \ll \Delta_{BCC}^{(0)}$ , то даже в области  $\tau < \tau_{IN}$  понижать при кристаллизации размерность решетки невыгодно. В этом случае фазы пониженной мерности не возни-

кают, "слабая" кристаллизация всюду идет в ВСС-фазу, а линия  $\tau = \tau_{IN}$  является линией фазового перехода между изотропной и двулучепреломляющей ВСС-фазой.

**3. Жидкокристаллические структуры.** В жидкокристаллах известны все фазы, предсказываемые изложенной выше схемой слабой кристаллизации. Как и следует из теории, во всех фазах с пониженной пространственной размерностью кристаллической решетки (одномерные смектики и гексагональные дискотики в ТЖК, ламеллярные и гексагональные фазы в ЛЖК) присутствует однородное ориентационное упорядочение. В области "слабого" поля это упорядочение является одноосным благодаря одноосности поля  $h_{\alpha\beta}^0$ . При этом  $\pi \parallel c$ , а знак  $Q_0$  определяется знаком поля. Из-за разного знака этого поля в одномерной и гексагональной фазах ( $h_{\alpha\beta}^0 \sim \mp \gamma_{int} \rho_0^2 c_\alpha c_\beta$ , причем верхний знак относится к 1D-фазе), переход 1D – Нех сопровождается сменой знака  $Q_0$ . В ЛЖК это соответствует тому, что молекулы, ориентированные в ламеллярной 1D-фазе параллельно директору, в Нех-фазе оказываются ему ортогональными (см. <sup>6</sup>). По-видимому (см. <sup>7</sup>), также ситуация имеет место и в ТЖК, где, однако, известен лишь один пример такого перехода <sup>8</sup>.



Пример теоретической фазовой диаграммы ЖК ( $\gamma_{int} \gamma_{Nem} > 0$ ). Величина  $\Delta_0 = \Delta - \tau$  является безразмерным расстоянием между критическими температурами  $I - N$  перехода и кристаллизации. Пунктиром изображена линия фазового перехода между одноосной и двоносной гексагональными фазами

Одноосность ориентационного упорядочения в 1D- и Нех-фазах будет нарушаться при приближении к линии  $\tau = \tau_{IN}$  из области "слабого" поля, если знак  $Q_0$ , определяемый полем  $h_{\alpha\beta}^0$  и знак, требуемый нематической константой  $\gamma_{Nem}$ , различны (см. <sup>9</sup>). Такая ситуация возникает в 1D-фазе, если  $\gamma_{int} \gamma_{Nem} < 0$  и в Нех-фазе, если  $\gamma_{int} \gamma_{Nem} > 0$ . В Нех-фазе двоосность однородного ориентационного упорядочения будет искажать кристаллическую решетку и понижать ее симметрию. Такие двоосные фазы с искаженной гексагональной решеткой встречаются в ЛЖК между одноосной гексагональной и ламеллярной фазами (см. рисунок; <sup>6</sup>).

Как следует из п. 2, на фазовой диаграмме ЖК, в достаточно далекой от  $I - N$  перехода области всегда должна присутствовать ВСС-фаза (см. рисунок). В ТЖК такие ВСС-фазы известны как смектик  $D$  <sup>10</sup>, а в ЛЖК – как "вязкие изотропные" фазы (см. <sup>7</sup>). Необнаруженной пока остается ВСС-фаза для дискотических ТЖК.

Мы показали, что за счет взаимодействия кристаллической решетки с однородным ориентационным упорядочением фазы пониженной пространственной размерности могут оказаться энергетически более выгодными, чем трехмерная ВСС-решетка. Такая ситуация сохраняется и в том случае, когда кристаллизация должна была бы происходить не в ВСС-решетку, а в любую другую кубическую структуру (FCC, SC).

Мы благодарим М.А.Анисимова, В.Е.Дмитриенко и Е.И.Каца за полезное обсуждение.

#### Литература

1. Landau L.D. ЖЭТФ, 1937, 7, 627.
2. Alexander S., McTague J. Phys. Rev. Lett., 1978, 41, 702.
3. Baum G., Bethe H.A., Pethick C.J.. Nucl. Phys., 1975, A175, 225.
4. Де Жен П. Физика жидкокристаллов. М.: Мир, 1977.
5. Kumar S., Litster J.D., Rosenblatt C. Phys. Rev., 1983, A28, 1890.
6. Tiddy G.J. Phys. Rep., 1980, 57, 1; Charvolin J. J. Chim. Phys., 1983, 80, 15.

7. Lydon J. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1981, **72**, 79.
8. Demus D., Richter L. *Textures of Liquid Crystals*. Verlag Chemie, 1978.
9. Fan C.P., Stephen M.J. Phys. Rev. Lett., 1970, **25**, 500.
10. Demus D. et al. Z. Naturforsch, 1968, **23a**, 84; Tardieu A., Billard J. J. de Phys., 1976, **37**, C-3-79.

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

Поступила в редакцию  
1 февраля 1985 г.