

## АНОМАЛИЯ ТЕПЛОЕМОСТИ ВБЛИЗИ ПЕРЕХОДОВ МЕЖДУ НЕМАТИЧЕСКОЙ И СМЕКТИЧЕСКИМИ ФАЗАМИ И ФЛУКТУАЦИОННАЯ ПРИРОДА $NAC$ -ТОЧКИ

*М.А.Анисимов, В.П.Воронов, А.О.Кульков, Ф.Холмуродов*

Исследована теплоемкость вблизи переходов между нематической и смектическими  $A$  и  $C$ -фазами смеси жидких кристаллов. Оказалось, что точка пересечения линий нематик – смектик  $C$ , нематик – смектик  $A$  и смектик  $A$  – смектик  $C$  одновременно является трикритической. Впервые обнаружена флуктуационная добавка к теплоемкости на линии  $A$ – $C$ -переходов.

1. В последнее время наблюдается большой интерес к фазовым переходам из нематического жидкого кристалла в смектические фазы, характеризующиеся одномерной волной плотности, направленной вдоль директора ( $A$ -фаза), либо под углом к нему ( $C$ -фаза) <sup>1</sup>, а также к переходу между смектическими  $A$  и  $C$  фазами. Недавно обнаружена близость точки пересечения линий  $N$ – $A$ ,  $N$ – $C$  и  $A$ – $C$  переходов ( $NAC$ -точка) к трикритической <sup>2</sup>. Возникает вопрос, является ли результат работы <sup>2</sup> универсальным свойством  $NAC$ -точки или это случайное совпадение? Если  $NAC$ -точка одновременно всегда трикритическая, то это означает существование специальных требований на характер взаимодействия различных типов упорядочения в жидких кристаллах.

2. Мы провели измерения изобарной теплоемкости  $C_p$  в смеси двух жидких кристаллов: 4- $n$ -гексилорифенил-4'- $n'$ -децилорифенил-бензоат ( $\overline{6010}$ ) и 4- $n$ -гексилорифенил-4'- $n'$ -октилорифенил-бензоат ( $\overline{608}$ ) <sup>1</sup>. Оба вещества стабильны и содержат сравнительно мало примесей, о чем свидетельствует узость ( $\approx 0,06$  К) двухфазной области перехода изотропная жидкость – нематик. Измерения проводились на адиабатическом микрокалориметре <sup>3</sup>, в который помещалось  $\sim 0,2$  г вещества. Вдали от фазовых переходов теплоемкость образца составляла около половины общей теплоемкости заполненного калориметра. Заполнение ячейки проводилось в атмосфере азота. После заполнения калориметр нагревался до температуры  $\sim 400$  К и взбалтывался. При этой температуре образец выдерживался около суток. Теплоемкость измерялась методом импульсного нагрева с автоматической записью равновесного температурного хода, причем ширина калориметрической ступеньки уменьшалась до 0,02 К вблизи точек перехода. Одновременно измерялись температура и теплоты фазовых переходов методом квазиравновесных термограмм (скорость изменения температуры  $\sim 5 \cdot 10^{-6}$  К  $\cdot$  с<sup>-1</sup>).

3. На рис. 1 приведена фазовая диаграмма смеси  $\overline{6010}$  –  $\overline{608}$  в окрестности  $NAC$ -точки. В отличие от результатов теоретических моделей <sup>4-7</sup> линия  $A$ – $C$  переходов непрерывно переходит в линию  $N$ – $C$  переходов. Однозначно ответить на вопрос о характере пересечения линий  $N$ – $A$  и  $N$ – $C$  переходов невозможно, так как аномалия теплоемкости и, следовательно, перегиб термограммы на линии  $N$ – $A$  переходов исчезают при переходе к  $NAC$ -точке. При

1) Другие используемые сокращения: НОРДОР и НОРООР.

концентрации  $x < 0,331$  м.д.  $\bar{60}\bar{10}$  величина аномалии теплоемкости на линии  $N-A$  переходов становится порядка случайной погрешности эксперимента ( $\sim 0,1\%$ ). Этот результат согласуется с предыдущим исследованием  $N-A$  переходов<sup>8</sup>. При удалении от  $NAC$ -точки (увеличении концентрации  $\bar{60}\bar{10}$ ), аномалия на линии  $N-A$  переходов возрастает, причем эффективный критический показатель  $\alpha$ , характеризующий сингулярность  $C_p$  меняется от  $\alpha \approx 0$  при  $0,48$  м.д.  $\bar{60}\bar{10}$  до  $\alpha \approx 0,24$  в чистом  $\bar{60}\bar{10}$ , что также согласуется с результатами работ других авторов<sup>9</sup>.

4. На линии  $A-C$  переходов ситуация противоположная. Хотя  $A-C$  во всех случаях остается переходом второго рода, скачок теплоемкости растет по мере приближения к  $NAC$ -точке, обращаясь в ней, по-видимому, в бесконечность (рис. 2). Аналогичным образом возрастает скачок теплоемкости на линии  $N-C$  переходов.  $N-C$  переходы являются первородными с исчезающей в  $NAC$ -точке теплотой перехода (рис. 2). Эти факты позволяют утверждать, что в пределах разрешающей способности нашего эксперимента  $NAC$ -точка совпадает с трикритической точкой на линии переходов в  $C$ -фазу из  $N$ - и  $A$ -фаз. Совпадение  $NAC$ -точки с трикритической, обнаруженное в работе<sup>2</sup> не является, по-видимому, случайностью.

5. Мы попытались аппроксимировать результаты измерений теплоемкости в  $C$ -фазе вблизи  $A-C$  переходов в интервале  $|t| = 5 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-5}$  зависимостью, следующей из теории Ландау для окрестности трикритической точки<sup>10</sup>.

$$C_p = A_0 (|t| + t_0)^{-1/2} + A_1 + A_2 t + A_3 t^2, \quad (1)$$

где  $t = \frac{T - T_{AC}}{T_{AC}}$ ;  $t_0 = \frac{T_0 - T_{AC}}{T_{AC}}$ ;  $T_0$  — температура расходимости теплоемкости, лежащей

выше температуры  $A-C$  перехода  $T_{AC}$ . Все параметры в (1) являлись подгоночными, кроме  $T_{AC}$ , которая определялась с погрешностью  $\pm 10^{-3}$  К и варьировалась в этих пределах. Оказалось, что описание экспериментальных результатов для всех исследованных концентраций выражением (1) является неадекватным. В качестве примера на одной из зависимостей  $C_p(T)$ , представленной на рис. 3, нанесена штриховая линия, соответствующая этому описанию. Адекватность описания эксперимента степенной зависимостью  $C_p \sim t^{-\alpha}$  с единственным эффективным показателем улучшается при  $x \rightarrow x_{NAC}$ . Для  $x = 0,3266$  при  $|t| = 3 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-5}$   $\alpha = 0,10 \pm 0,03$ .

Адекватное описание  $C_p(T)$  во всем температурном интервале  $|t| = 5 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-5}$  для всех концентраций дает выражение

$$C_p = A_0 (|t| + t_0)^{-1/2} + \tilde{A}_0 |t|^{-\alpha} + A_1 + A_2 t + A_3 t^2 \quad (2)$$

(сплошные линии на рис. 3).

Таким образом, кроме "классической" корневой зависимости, связанной с близостью к трикритической точке, с температурой расходимости  $T_0$  (штрих-пунктирная линия на рис. 3) в теплоемкости существует добавка  $\tilde{A}_0 |t|^{-\alpha}$ , расходящаяся в точке  $A-C$  перехода и связанная, по-видимому, с флуктуациями угла наклона молекул в  $C$ -фазе. Оптимальная величина  $\alpha$  для различных концентраций менялась от  $0,3$  до  $0,6$  и с учетом погрешности ее определения во всяком случае не противоречит значению  $\alpha = 0,5$ , соответствующему приближению Орнштейна — Цернике<sup>10</sup>. При фиксированном значении  $\alpha = 0,5$  амплитуда  $\tilde{A}_0$  имеет тенденцию к росту по мере приближения к  $NAC$ -точке. К сожалению, увеличивающийся разброс точек в  $A$ -фазе вблизи  $NAC$ -точки, не позволил нам выяснить характер соответствующей добавки к теплоемкости выше температуры  $A-C$  перехода. В зависимости  $C_p(T)$  вблизи линии  $N-C$  переходов также существует аналогичная добавка, однако температура ее расходимости лежит выше  $T_c$ , так как переход становится первородным.

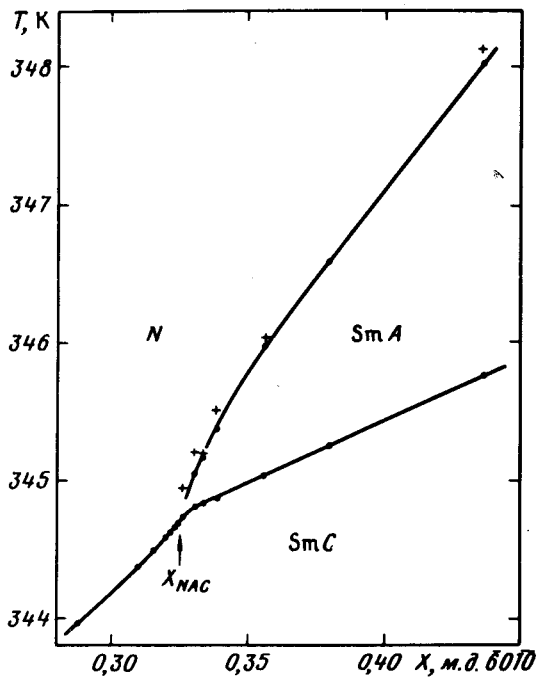


Рис. 1

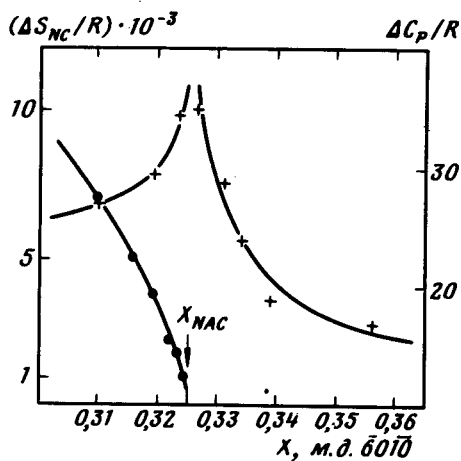


Рис. 2

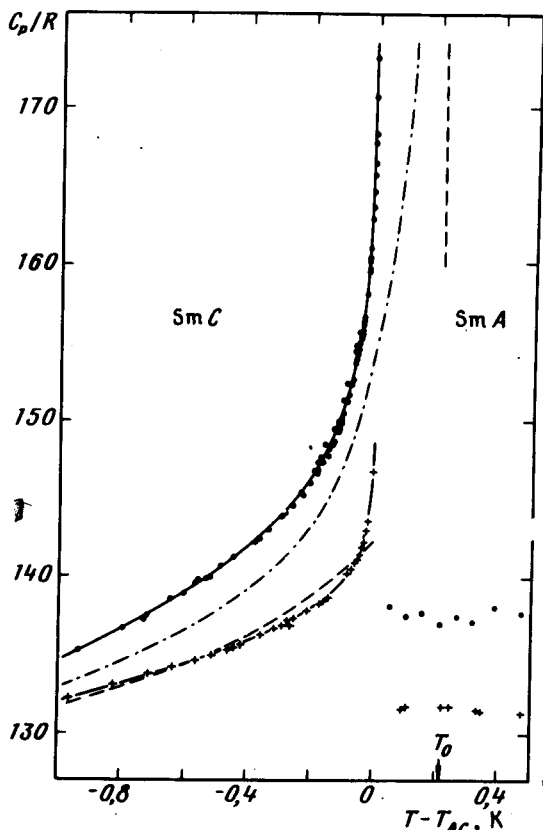


Рис. 1. Фазовая диаграмма смеси  $\bar{608} - \bar{6010}$  в окрестности  $NAC$ -точки. Крестиками показаны значения температуры  $T_0(x)$ , полученные из аппроксимации  $C_p(T)$  выражением (2)

Рис. 2. Скачок теплоемкости при переходе в  $C$ -фазу и теплота ( $\bullet$ )  $N - C$  перехода вблизи  $NAC$ -точки

Рис. 3. Теплоемкость вблизи  $A - C$  перехода. Крестики -  $x = 0,481$ , кружочки -  $x = 0,3266$  м.д.  $\bar{6010}$ . Значение  $T_0$  показано для  $x = 0,3266$

Как показано в работе Свифта<sup>11</sup>, первородность  $N - C$  перехода связана с флуктуациями угла наклона молекул в смектическом слое, причем теплота перехода исчезает в  $NAC$ -точке. В существующих моделях<sup>4-7</sup>  $NAC$ -точка может быть трикритической лишь для линий  $N - C$  и  $N - A$  переходов. Полное подавление аномалии теплоемкости на линии  $N - A$  переходов при  $x \rightarrow x_{NAC}$  противоречит такому утверждению. Отметим, что и в этом случае модель Го-

родецкого и Поднека <sup>7</sup> тем не менее предсказывает рост скачка теплоемкости на линии  $A - C$  переходов при стремлении к  $NAC$ -точке.

Мы обнаружили еще одну особенность  $NAC$ -точки, которая должна иметь существенное значение для понимания ее природы. Температура расхожимости трикритической корневой зависимости теплоемкости  $T_0(x)$  в пределах погрешности определения этого параметра совпала с температурой  $N - A$  переходов (рис. 1) <sup>1)</sup>. Этот факт означает существование дополнительных ограничений на характер взаимодействия параметров порядка для нематической и смектических фаз.

### Литература

1. Де Жен П.Ж. Физика жидких кристаллов, пер. с англ., М.: Наука, 1977.
2. Huang C.C., Lien S.C. Phys. Rev. Lett., 1981, 47, 1917.
3. Воронов В.П. Сб. "Проблемы калориметрии и химической термодинамики" (доклады на X Всесоюзной конференции), том 2, часть 2, Черноголовка, 1984; Anisimov M.A., Voronov V.P. Forschungen über flüssige Knistalle, Wissenschaftliche Beiträge 41 (N 12), Halle (Saale), s 1-6, 1983.
4. Chen I., Lubensky T.C. Phys. Rev. A, 1976, 14, 1202.
5. Benguigni L. J. Phys. (Paris), Collog., 1979, 40, C3-419.
6. Лукин С.А. Структурные превращения в жидких кристаллах, М.: Наука, 1981.
7. Городецкий Е.Е., Поднек В.Э. Кристаллография, 1984, 29, 1054.
8. De Hoff R., Biggers R., Brisbin D., Mahmood R., Gooden G., Johnson D.L. Phys. Rev. Lett., 1981, 47, 664.
9. Marynissen H., Thoen J., Van Dael W. Phys. Rev. Lett., 1984, 52, 204.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика, 3-е издание, М.: Наука, 1976.
11. Swift J. J. Chem. Phys., 1980, 72, 3430.

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

Поступила в редакцию  
7 февраля 1985 г

Физико-технический институт им. С.У.Умарова  
Академии наук Таджикской ССР