

## ОСОБЕННОСТИ ОРИЕНТАЦИОННОЙ УПОРЯДОЧЕННОСТИ И КРИТИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ДИСКООИДНОГО НЕМАТИКА

Е.М.Аверьянов<sup>1)</sup>Институт физики им.Л.В.Киренского Сибирского отделения РАН  
660036 Красноярск, Россия

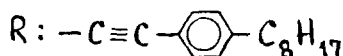
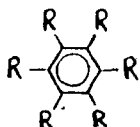
Поступила в редакцию 5 апреля 1995 г.

Представлены первые экспериментальные данные по ориентационной упорядоченности молекул в дискоидном нематическом жидком кристалле, которые драматически расходятся с результатами компьютерного моделирования для жестких дискообразных молекул. Фазовый переход  $N_D - I$  оказывается близким одновременно к изолированной критической точке Ландау и трикритической точке, как и для обычных каламитных нематиков с планкообразными молекулами. Это указывает на существенную роль конформационных степеней свободы молекул в особенностях перехода  $N_D - I$ .

1. Огромное число теоретических и экспериментальных работ по структуре и физическим свойствам дискоидных колоночных фаз  $D_{h,r,t}$  контрастирует с отсутствием экспериментальных данных по ориентационной упорядоченности дискоидных нематиков  $N_D$  и особенностям их фазового перехода  $N_D - I$  в изотропную жидкость [1]. Для жестких дискообразных молекул компьютерное моделирование [2, 3] предсказывает высокие значения параметра ориентационного порядка  $S = 0,7 - 0,95$  в  $N_D$ -фазе, близкие к тем же в  $D_h$ -фазе, и слабую зависимость  $S(T)$  с большим скачком  $S_c$  в точке  $T_c$  перехода  $N_D - I$ . В то же время в изотропной фазе дискоидного нематика обратная восприимчивость изменяется согласно  $\chi^{-1} \sim (T - T^*)$  с  $T_c - T^* \simeq 1$  К [4], как и для обычных каламитных нематиков со слабым переходом  $N - I$  первого рода и низкими значениями  $S_c$  [5]. Экспериментальные данные о  $S(T)$  в реальных нематиках  $N_D$  представляют большой интерес для: проверки отмеченных результатов моделирования; выяснения применимости теории Ландау-де Жена к описанию перехода  $N_D - I$  [6]; выяснения роли конформационных степеней свободы гибких молекулярных цепей, наличие которых является необходимым свойством для проявления дискоидного мезоморфизма в реальных объектах [1].

В настоящей работе представлены первые экспериментальные данные по зависимости  $S(T)$ , выяснены отмеченные выше вопросы, а также особенности критического поведения  $S(T)$ , радиуса корреляции  $\xi$  флуктуаций  $S$ , линейной  $\chi \equiv S' = (\partial S / \partial h)_{T;h \rightarrow 0}$  и квадратичной  $S'' = (\partial^2 S / \partial h^2)_{T;h \rightarrow 0}$  восприимчивости нематика  $N_D$  к полю  $h$ , сопряженному модулю  $S$ .

2. Для определения  $S(T)$  использованы прецизионные данные по показателю преломления  $n_{e,0}(\lambda = 589 \text{ нм})$  [7] в  $N_D$ -фазе неполярного жидкого кристалла (ЖК):

<sup>1)</sup>e-mail: root@iph.krasnoyarsk.su

со значением  $T_c = 372,66$  К и отсутствием низкотемпературных  $D$ -фаз. Введем параметры  $A = 3(\gamma_t - \gamma_l)/(\gamma_l + 2\gamma_t)$  и  $Q = \epsilon_a/(\bar{\epsilon} - 1)$ , где  $\bar{\gamma}$  – тензор молекулярной поляризуемости, ось 1 нормальна плоскости молекулы,  $\epsilon_j = n_j^2$ ,  $\epsilon_a = \epsilon_0 - \epsilon_e$ ,  $\bar{\epsilon} = (\epsilon_e + 2\epsilon_0)/3$ . С учетом анизотропии локального поля (ЛП) световой волны в ЖК [8] модуль  $S$  тензорного параметра порядка  $S_{ij} = S(r_i r_j - \delta_{ij}/3)$  ( $r_{i,j}$  – компоненты директора  $r$ ) дается выражением

$$SA = Q \frac{1 + (\bar{\epsilon} - 1)(P - 1)/3\bar{f}}{1 + \epsilon_a(P - 1)(1 + 2Q/3)/9\bar{f}} \equiv Q(1 + \sigma). \quad (1)$$

Здесь  $\sigma$  – поправка на анизотропию ЛП,  $P = \tau/\tau_k$ ,  $\tau$  – анизотропия тензора Лорентца ЖК [8],

$$\tau_k = Q/9(1 - Q/3), \quad \bar{f} = (\bar{\epsilon} - 2\epsilon_a\tau + 2)/3. \quad (2)$$

Как и для каламитных нематиков, во всем температурном интервале  $\Delta T = 40$   $N_D$ -фазы зависимость  $Q(T)$  описывается известной аппроксимационной формулой Халлера [9]

$$Q(T) = Q_0(1 - T/T_n)^{\beta_n} \quad (3)$$

с параметрами  $Q_0 = Q(T=0) = 0,687$ ,  $T_n - T_c = 0,7$  К,  $\beta_n = 0,255$ . При  $A = \text{const}$  отношение  $Q(T)/Q_0$  дает зависимость  $S(T)$  в приближении изотропного ЛП с  $\sigma = 0$ . Подстановка  $Q_0$  в (2) дает  $\tau_{k0} = 0,099$ , а параметр<sup>2)</sup>  $\tau_0 = 0,235$ . Поскольку  $\tau(T)/\tau_k(T) = \text{const}$  [8], то в (1)  $P = \tau_0/\tau_{k0}$  и в (2)  $\tau = P\tau_k$ .

С учетом анизотропии ЛП температурные зависимости  $AS(T)$  (1) и  $S(T)$  представлены на рис.1. Зависимость  $AS(T)$  хорошо аппроксимируется формулой (3) с параметрами  $AS_0 = 0,943$ ,  $T_n - T_c = 0,7$  К и  $\beta_n = 0,247$ . При  $S_0 = 1$  учет анизотропии ЛП перенормирует параметр  $A$ , но слабо влияет на  $\beta_n$  и значения  $S$  в  $N_D$ -фазе, так как зависимость  $\sigma(T)$  в (1) слабая.

Как видно из рис.1, значения  $S$  в  $N_D$ -фазе близки к тем же для каламитных нематиков и существенно ниже ожидаемых из результатов компьютерного моделирования [2,3]. Для рассматриваемого ЖК молекулы имеют жесткий сильно поляризуемый ароматический остов и вклад поляризуемости гибких концевых цепей  $C_nH_{2n+1}$  в параметр  $A$  пренебрежимо мал. Так что полученные значения  $S$  характеризуют ориентационную упорядоченность жестких молекулярных остовов. Для данного ЖК значение  $T_c$  лежит в области температур, при которых гибкие цепи молекул ориентационно расплавлены и их удлинение в пределах гомологического ряда не влияет на  $T_c$  для каламитных нематиков [10]. В  $N_D$ -фазе с большим свободным объемом, приходящимся на периферийные гибкие цепи, их ориентационная разупорядоченность снижает энергию анизотропного дисперсионного и стерического межмолекулярных взаимодействий и повышает энтропию  $N_D$ -фазы. Вероятно, это и приводит к низким значениям  $S$  в сравнении с ожидаемыми для жестких молекул [2,3].

В то же время, низкие значения  $S$  в  $N_D$ -фазе по сравнению с  $S$  в  $D_{h(0,a)}$ -фазах [1–3] качественно согласуются с тем, что переход  $N_D - D$  всегда является переходом первого рода [1,6] и образование  $D$ -фазы возможно лишь при высоких значениях  $S$  [6]. Поэтому можно ожидать как значительного

<sup>2)</sup>Подробности определения  $\tau_0$  из независимых экспериментальных данных будут опубликованы отдельно.

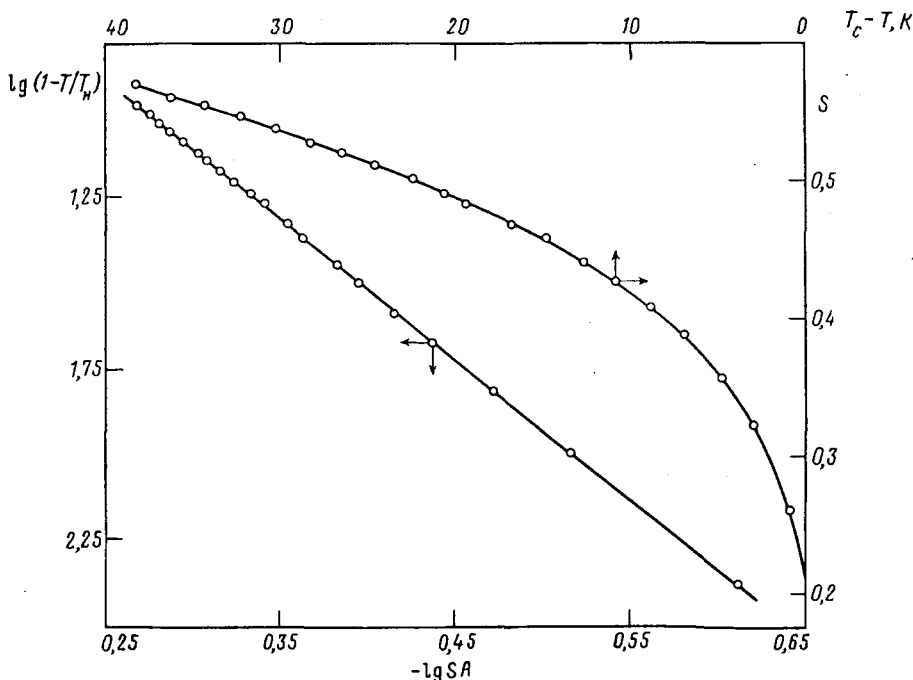


Рис.1. Температурные зависимости параметра ориентационного порядка молекул  $S$  (справа - вверху) и произведения  $AS$  (1) (слева - внизу) в нематической фазе  $N_D$ . Точки - экспериментальные значения. Сплошные линии: расчет по формулам (3) и (7) (справа - вверху) и интерполяция (слева - внизу)

скачка  $S$  при переходе  $N_D - D$  так и более высоких значений  $S$  в  $N_D$ -фазе объектов, имеющих низкотемпературные  $D_{h(0,d)}$ -фазы.

Взаимосогласованное изменение конформационной подвижности цепей (анизотропии молекулярной формы) и  $S$  в  $N_D$ -фазе должно проявиться в температурной зависимости  $S(T)$  и характере перехода  $N_D - I$  или в функциональной зависимости  $\Delta\Phi(S)$  плотности термодинамического потенциала  $N_D$ -фазы.

3. В рамках теории Ландау-де Жена с учетом результатов [4-6] выберем потенциал  $\Delta\Phi(S)$  в виде

$$\Delta\Phi(S) = \frac{1}{2}a(T - T^*)S^2 + \frac{1}{3}BS^3 + \frac{1}{4}CS^4 + \frac{1}{6}DS^6, \quad (4)$$

который позволяет учесть возможную близость перехода  $N_D - I$  к изолированной критической точке Ландау ( $B = 0$ ) и трикритической точке ( $C = 0$ ). Перейдем к переменной  $y = S/S_1$  и введем параметр

$$R = (4y_c^3 - 9y_c + 4)/(4 - 3y_c), \quad (5)$$

где  $S_1 \doteq S(T_1)$ ,  $T_1$  - предельная температура устойчивости  $N_D$ -фазы,  $y_c = y(T_c)$ . Условия  $\Phi_S''(T_c) > 0$  и  $D \geq 0$  налагают ограничения  $y_c \leq 4/3$ ,  $R > 0$  и  $1/R \geq 0$ . Коэффициенты разложения (4) можно представить в форме

$$\frac{a}{D} = \frac{S_1^4 R}{T_1 - T^*}, \quad \frac{B}{D} = 2S_1^3(1 - R), \quad \frac{C}{D} = S_1^2(R - 3), \quad (6)$$

откуда видно, что параметр  $R$  определяет величину и знак коэффициентов  $B$ ,  $C$  и характер перехода  $N_D - I$ . С учетом (6) запишем уравнение состояния

$$y^4 + (R - 3)y^2 + 2(1 - R)y + (T - T^*)R/(T_1 - T^*) = 0, \quad (7)$$

из которого получаем следующее выражение:

$$\beta_1 = \frac{(y - 1)[(y + 1)^2 + R - 1]}{2y[2y(y + 1) + R - 1]} \quad (8)$$

для эффективного степенного показателя  $\beta_1$  в аппроксимации  $S = S_0 t^{\beta_1}$ ,  $t = 1 - T/T_1$ . Очевидно,  $\beta_1(T)/(T_1 - T) = \beta_n/(T_n - T)$  и при  $(T_1 - T) \gg (T_n - T_1)$  выполняется  $\beta_1(T) \simeq \beta_n$ . Полагая в (8)  $\beta_1(T_c - 32, 8 \text{ К}) = \beta_n = 0,247$  с учетом  $y = y_c S/S_c$ ,  $S_c = 0,212$  и  $R = R(y_c)$  получаем уравнение 4-ой степени относительно  $y_c$ , физически корень которого равен  $y_c = 1,284$ . Этому соответствуют значения  $S_1 = 0,165$ ,  $R = 6,094$  и следующие параметры в (4) и (6):

$$aT_c/D = 1,09, \quad B/D = -0,046, \quad C/D = 0,084. \quad (9)$$

Подстановка  $R$  в (7) для крайних точек  $T = T_c$  и  $T_c - 38,2 \text{ К}$  дает величины  $T_c - T^* = 1,33 \text{ К}$  и  $T_1 - T_c = 0,21 \text{ К}$ , типичные для нематиков  $N$  и  $N_D$  [4,5]. Как видно из рис.1, при промежуточных значениях  $0 < \Delta T < 38,2 \text{ К}$  уравнение состояния (7) дает совпадение рассчитанной зависимости  $S(T)$  с экспериментальной, а также с аппроксимацией (3) для  $S(T)$  с учетом анизотропии ЛП и  $\beta_n = 0,247$ . При  $T = 0$  из (7) получаем  $S_0 = 1,012$  в превосходном согласии с  $S_0 = 1$ , если учесть, что относительный интервал экстраполяции  $(T_c - 38 \text{ К}/38 \text{ К} = 8,8 \gg 1$ .

Таким образом, теория Ландау-де Жена количественно описывает зависимость  $S(T)$  во всем интервале  $N_D$ -фазы и дает обоснование аппроксимации Халлера (3). Коэффициенты (9) потенциала (4) аномально малы (примерно в 4 раза по сравнению с МВВА [5]) и переход  $N_D - I$  одновременно близок к изолированной критической точке Ландау и трикритической точке. Причем во всем интервале мезофазы зависимость  $S(T)$  определяется трикритическим поведением, что видно и из значения  $\beta_n \simeq 0,25$ . Причина малости  $B$  пока не ясна, так как фактор двухосности тензора поляризуемости  $\tilde{\gamma}$  или молекулярной формы, приводящий для каламитных ЖК к снижению  $B$  и возможной смене рода переходов  $I - N - S_A$  с первого на второй [5,11], в данном случае отсутствует. Естественной причиной малости  $C$ , как и в каламитных нематиках, может быть взаимосогласованное изменение  $S$  и эффективной гибкости молекулярных цепей [5].

4. Эффективные степенные показатели  $\beta$ ,  $\gamma'$  и  $\Delta'$ , определяемые соотношениями

$$S = S_1 + (S_0 - S_1)t^\beta, \quad \chi \sim t^{-\gamma'}, \quad S''/S' \sim t^{-\Delta'},$$

даются выражениями

$$\gamma' = 1 - \frac{1}{2y} + \frac{(y^3 - 1)(4y + R - 1) + y^2(y - 1)(R + 3)}{2y[2y(y + 1) + R - 1]^2}, \quad (10)$$

$$\Delta' = 2\gamma' - \frac{3\beta_1 y(10y^2 + R - 3)}{10y^3 + 3y(R - 3) + 2(1 - R)}$$

для потенциала (4) и выражением  $\beta = \beta_1 y / (y - 1)$ , не зависящим от вида  $\Delta\Phi(S)$ . При учете в (4) градиентного слагаемого  $g(\nabla S)^2/2$  можно обычным образом получить выражение для корреляционного радиуса  $\xi = (g\chi)^{1/2} \sim t^{-\nu'}$  равновесных флуктуаций модуля  $S$  с эффективным степенным показателем  $\nu' = \gamma'/2$ . При  $T = T_1$  и  $y = 1$  из (8), (10) имеем  $\beta_1 = 0$ ,  $\beta = 0,5$ ,  $\gamma' = 0,5$ ,  $\nu' = 0,25$ ,  $\Delta' = 1$ . При  $T \leq T_c$  температурные зависимости этих показателей в  $N_D$ -фазе представлены на рис.2. В интервале  $T_c < T < T_1$  показатель  $\Delta'$  изменяется немонотонно, проходя через минимум. При  $T = 0$  имеем  $\beta_1 = 0,253$ ,  $\beta = 0,303$ ,  $\gamma' = 0,998$ ,  $\nu' = 0,499$  и  $\Delta' = 1,246$ . Вдали от  $T_c$  эти параметры изменяются слабо и близки к трикритическим:  $\beta_1 = 0,25$ ,  $\gamma' = 1$ ,  $\nu' = 0,5$  и  $\Delta' = 1,25$  [5], тогда как  $\beta(T) > 0,25$ .

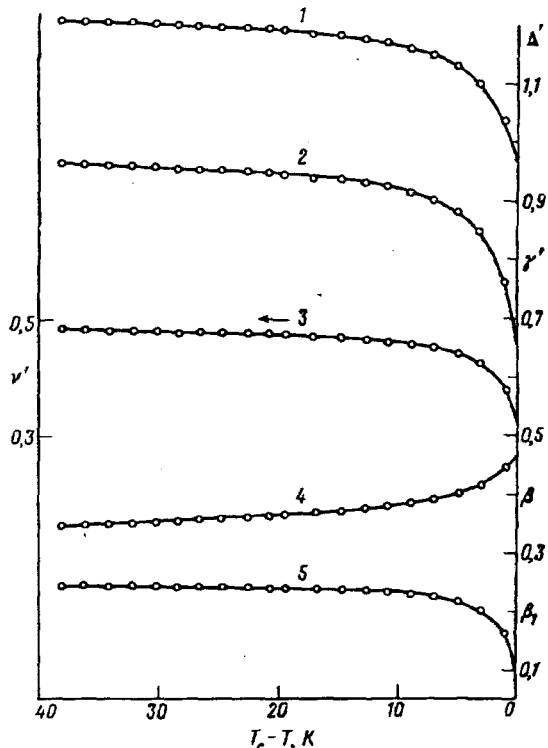


Рис.2. Температурные зависимости эффективных степенных показателей  $\Delta'$  (1),  $\gamma'$  (2),  $\nu'$  (3),  $\beta$  (4) и  $\beta_1$  (5), рассчитанных с  $R = 6,094$  по формулам (8), (10) с экспериментальными значениями  $y = y_c S / S_c$  (точки) и со значениями  $y$ , удовлетворяющими уравнению состояния (7) (сплошные линии)

5. Представленные результаты демонстрируют широкие возможности рефрактометрии в исследовании  $N_D$ -фаз, подтверждают предположение [1] о существенной роли конформационных степеней свободы молекул в особенностях фазовых переходов в дискотических ЖК, обосновывают применимость теории Ландау-де Жена к описанию перехода  $N_D - I$ , показывают общие черты переходов  $N_D - I$  и  $N - I$  и оставляют открытым вопрос о причинах малости коэффициента  $B < 0$  в (4). Для проверки результатов компьютерного моделирования необходимо исследование ориентационной упорядоченности дискотиков с  $N_D$ - и  $D$ -фазами.

1. S.Chandrasekhar and G.S.Ranganath, Rep. Progr. Phys. 53, 57 (1990); S.Chandrasekhar, Liq. Cryst. 14, 3 (1993); Proc. Indian Nat. Acad. Sci. 59, 1 (1993).

2. G.J.Zarragoicoechea, D.Levesque, and J.J.Weis, *Mol. Phys.* **78**, 1475 (1993).
3. A.P.J.Emerson, G.R.Luckhurst, and S.G.Whatling, *Mol. Phys.* **82**, 113 (1994).
4. C.Baumann, J.P.Marcero, J.C.Rouillon, and J.Prost, *J. de Phys. (Fr.)* **45**, 451 (1984).
5. М.А.Анисимов, *Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах*, М.: Наука, 1987.
6. Е.И.Кац, М.И.Монастырский, *Письма в ЖЭТФ* **34**, 543 (1981).
7. G.Нерпке, Н.Kitzerow, F.Oestreicher et al., *Mol. Cryst.-Liq. Cryst. Lett.* **6**, 71 (1988).
8. Е.М.Аверьянов, М.А.Осипов, *УФН* **160** (5), 89; (10), 206 (1990).
9. I.Haller, *Progr. Sol. St. Chem.* **10**, 103 (1975).
10. Е.М.Аверьянов, *ЖФХ* **59**, 2145 (1985).
11. Е.М.Averyanov and A.N.Primak, *Liq. Cryst.* **13**, 139 (1993).