

## ТРИКРИТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ ВБЛИЗИ ПЕРЕХОДА В ИЗОТРОПНУЮ ЖИДКОСТЬ

*М.А. Анисимов, В.М. Запрудский,  
В.М. Мамницкий, Е.Л. Соркин*

В результате очень точных измерений теплоемкости обнаружено трикритическое поведение нематических жидких кристаллов вблизи перехода в изотропную жидкость. Предположение о близости этого перехода к трикритической точке является наилучшей возможностью непротиворечиво объяснить существующие эксперименты по теплоемкости, рассеянию света, параметру порядка и снимает вопрос о дальнедействии в жидких кристаллах.

Ранее [1] мы сообщали о результатах экспериментального исследования теплоемкости двух нематических жидких кристаллов: МБА (п-метоксибензиден-п'-н-бутиланилиг) и ВМОАБ (п-н-бутил-п'-метоксиазоксибензол) в окрестности фазового перехода изотропная жидкость-жидкокристаллическое состояние ( $N \rightleftharpoons I$ ).

Фазовый переход  $N \rightleftharpoons I$  традиционно описывается, исходя из разложения термодинамического потенциала по степеням тензорного параметра порядка  $Q$  (теория Ландау – де Жена [2]).

$$\phi - \phi_0 = \frac{1}{2} a \tau Q^2 - \frac{1}{3} b Q^3 + \frac{1}{4} c Q^4, \quad (1)$$

где  $\tau = (T - T_c) / T_c$  ( $T_c$  – температура расхождимости восприимчивости).

Малость константы  $b \approx 0,06$  [1, 3] приводит к тому, что скачок энтропии мал и переход близок к переходу второго рода ( $b = 0$ ). Неожиданно малой оказалась и константа  $c$ , что поставило вопрос о возможной близости перехода  $N \rightleftharpoons I$  к трикритической точке ( $c = 0$ ) [1]. Поскольку такое предположение требует пересмотра традиционных представлений о причинах близости перехода  $N \rightleftharpoons I$  ко второму роду и о природе предпереходных (флуктуационных) явлений в этом случае, мы провели более точные и подробные измерения теплоемкости тех же веществ. Измерения производились с помощью усовершенствованного адиабатического калориметра с перемешиванием образца. Стабилизация мощности, выделяющейся при движении магнитной мешалки, позволила достичь уровня средней случайной погрешности 0,05% при ширине калориметрической ступени  $\sim 0,1\text{K}$ , что почти на порядок лучше, чем в работе [1]. Измерения со стабилизированным перемешиванием позволили нам вовлекать в обработку все измеренные значения вплоть до температур перехода.

Константы аппроксимационных формул и их доверительные интервалы для доверительной вероятности 0,68, а также степень адекватности описания определялись посредством нелинейного регрессионного анализа данных с помощью пакета программ, описанного в [4]. Прежде всего мы попытались аппроксимировать данные степенной зависимостью

$$\frac{C_p}{R} = \frac{T}{T_c} A_0 |\tau|^{-\alpha} + C_0(\tau), \quad (2)$$

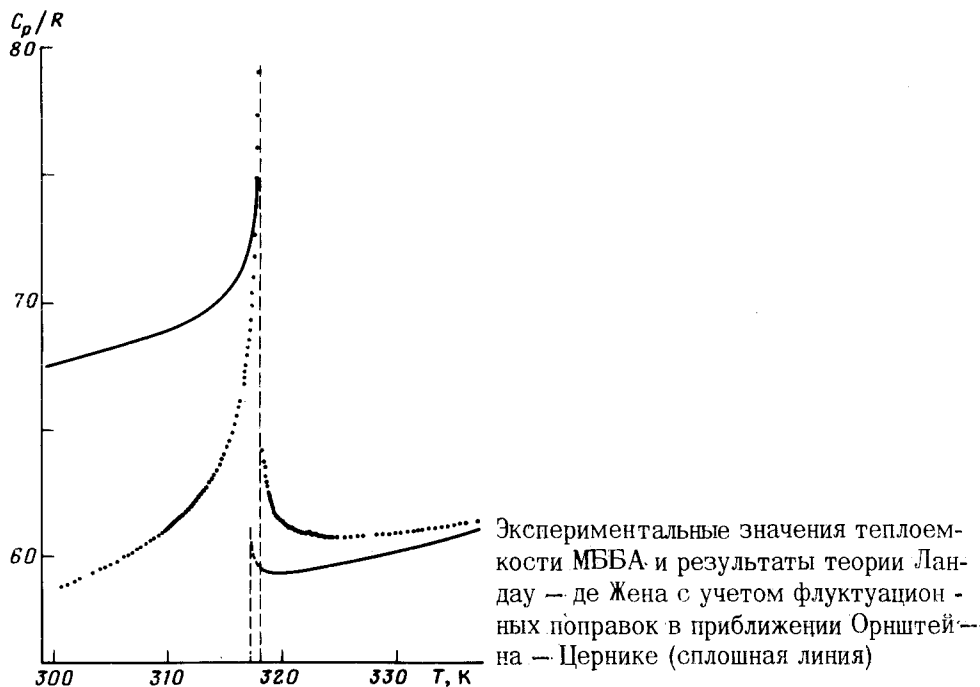
где "регулярная" часть  $C_0(\tau) = A_1 + A_2\tau + A_3\tau^2$ , константы  $\alpha$ ,  $T_c$  и  $A_i$  — варьируемые параметры. Полученные значения показателей  $\alpha^-$  для нематической и  $\alpha^+$  для изотропной фазы приведены в первой строке таблицы. Эти значения не вписываются ни в одну из теоретических схем.

### Критические показатели вблизи перехода $N \rightleftharpoons I$

Критический показатель	$\alpha^+$	$\alpha^-$	$\gamma$	$\nu$	$\beta$
Эксперимент	$0,18 \pm 0,06$	$0,35 \pm 0,03$	1 [3]	0,5 [8]	$0,18 - 0,20$ [10]
Эксперимент с учетом поправок	0,5	0,5	—	—	0,25 [11]
Теория Ландау — де Жена	"скачок"		1	0,5	0,5
Изолированная точка, $\epsilon$ -разложение учет членов $\sim \epsilon$ [6]	-0,04	-0,04	1,3	0,64	0,37
Трикритическая точка	0,5	0,5	1	0,5	0,25

Кривая теплоемкости, следующая из теории Ландау — де Жена и вычисленная по формулам, приведенным в [1], представлена сплошной линией на рисунке. Характерным для нее является скачок теплоемкости

$\Delta C_p = a^2/2c$ . Экспериментальная кривая принципиально отличается от теоретической отсутствием скачка в регулярных частях и большой величиной аномалии в изотропной фазе.



С другой стороны, промежуточный характер значений критических показателей в таблице (между  $\alpha = 0,5$  для трикритической точки [5] и  $\alpha \approx 0$  [6] для изолированной критической точки) наводят на мысль (впервые высказанную в [1]) о том, что экспериментальный интервал температур ( $10^{-1} > |\tau| > 10^{-3}$ ) находится в области перехода от трикритического поведения к критическому. При качественном сопоставлении зависимостей теплоемкости от температуры вблизи  $N \rightleftharpoons 1$  перехода и вблизи трикритической точки  $\text{NH}_4\text{Br}$  бросается в глаза их поразительное сходство [7]. В то же время попытка описать температурную зависимость теплоемкости выражением (2) с фиксированным показателем  $\alpha^+ = -\alpha^- = 0,5$  (как в трикритической точке) приводит к неадекватности модели. Такой результат можно объяснить, во-первых, переходом, как отмечалось выше, от трикритического поведения к критическому ("кроссовер") и во-вторых, необходимостью учета логарифмических множителей [5]. Поэтому данные по теплоемкости МББА и ВМОАБ были проанализированы на соответствие простейшей интерполяционной модели

$$\frac{C_p}{R} = \frac{1}{B_1 |\tau|^{0,5} + B_2 |\tau|^\alpha} + C_0(\tau). \quad (3)$$

Наилучшее согласие с экспериментом достигается при  $\alpha = 0,1$ . В этом случае модель (3) адекватно описывает данные в обеих фазах.

Константа  $B_2$  во всех случаях в 15 — 30 раз меньше, чем  $B_1$ , поэтому второй член в знаменателе (3) сравнивается с первым только при  $|\tau| < 10^{-3}$ . Следовательно, во всем экспериментальном интервале температур как в нематической, так и в изотропной фазе определяющим является трикритическое поведение. Что касается логарифмических множителей, то на фоне "кроссовера" при существующей точности калориметрического эксперимента их можно не учитывать.

Предложенная интерпретация перехода  $N \rightleftharpoons I$  позволяет непротиворечиво объяснить весь набор экспериментальных данных: "классическое" значение показателей  $\gamma$  и  $\nu$  для восприимчивости и радиуса корреляции [3, 8], впервые отмеченное Кисом [9] значение показателя  $\beta \approx 1/4$  для температурной зависимости параметра порядка; снимается вопрос о необходимости введения "дальнодействия" [2].

Короткодействующий характер межмолекулярных сил в жидком кристалле был нами непосредственно проверен измерением теплоемкости смеси БМОАБ-изооктан вблизи критической точки равновесия жидкость-жидкость. Оказалось, что критический показатель  $\alpha = 0,114 \pm 0,011$  и отношение  $A_0^-/A_0^+ = 1,97 \pm 0,40$ . Эти значения  $\alpha$  и  $A_0^-/A_0^+$  являются универсальными для всех жидкостей и жидких смесей с короткодействующим межмолекулярным потенциалом. Конечно, предположение о три-критическом поведении нематических жидких кристаллов является очень сильным. Трикритическая точка возникает в результате взаимодействия двух различных параметров порядка. Ситуация в этом отношении для жидких кристаллов совершенно не ясна и требует дальнейших экспериментальных и теоретических исследований.

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

Поступила в редакцию  
7 июля 1979 г.  
После переработки  
14 сентября 1979 г.

ВНИИ физико-технических  
и радиотехнических измерений

### Литература

- [1] М.А.Анисимов, С.Р.Гарбер, В.С.Есипов, В.М.Мамницкий, Г.И.Овдов, Л.А.Смоленко, Е.Л.Соркин. ЖЭТФ, 72, 1983, 1977.
- [2] П. де Жен. Физика жидких кристаллов. М., изд. Мир, 1977.
- [3] T.W.Stinson, J.D.Litster. Phys. Rev. Lett., 25, 503, 1970; 30, 688, 1973.
- [4] А.Т.Берестов, В.М.Малышев. Труды ВНИИФТРИ "Исследования в области термометрических и теплофизических измерений при низких температурах", вып. 32(62), стр. 122, 1977.
- [5] Е.Е.Городецкий, В.М.Запрудский. ЖЭТФ, 72, 6, 1977.
- [6] П.Б.Вигман, А.И.Ларкин, В.М.Филев. ЖЭТФ, 68, 1883, 1975.
- [7] М.А.Анисимов, В.С.Есипов, В.М.Мамницкий, Г.А.Мильнер, Е.И.Пономаренко, Е.Л.Соркин. Материалы Всесоюзного симпозиума по фазовым переходам и критическим явлениям. Изд. СО АН СССР, Новосибирск, стр. 135, 1977.

- [8] E.Gulary, B.Chu. J.Chem. Phys., 62, 798, 1975.
- [9] P.H.Keyes. Phys. Lett., 67A, 132, 1978.
- [10] J.Haller. Prog. Solid State Chem., 10, 103, 1975.
- [11] W.B.Yelom, D.E.Cox, P.J.Kortman, W.B.Daniels. Phys. Rev., B9, 4843, 1974.
-