Письма в ЖЭТФ, том 34, вып.10, стр. 543 – 546 *20 ноября 1981 г.*

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ДИСКОТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

Е.И.Кац, М.И.Монастырский

В рамках теории Ландау рассмотрены фазовые превращения в дискотических жидких кристаллах. Получены оценки на термодинамические коэффициенты для переходов из дискотической в нематическую фазу.

1. В последние годы мезофазы из дискообразных молекул интенсивно исследовались как теоретически так и экспериментально (см.,например, [1]). Однако основное внимание уделялось изучению конкретных структурных или термодинамических свойств мезофаз. В настоящем сообщении анализируются симметрийные свойства мезофаз из дискообразных молекул и характерные черты фазовых превращений в этих системах. В дальнейшем собственно дискотическую фазу (т.е. систему жидких столбиков, образующих двумерную решетку) будем обозначать символом D, соответствующую нематическую фазу N_D (от обычной нематической она отличается знаком анизотропии диэлектрических и вязко-упругих характеристик), изотропную жидкость – I, а твердую кристаллическую фазу – K. Полная фазовая диаграмма включает последовательность превращений:

$$K \longleftrightarrow D \longleftrightarrow N_D \longleftrightarrow I .$$

Фаза I обладает конечномерной группой симметрии $0(3) \times T(3)$. Здесь $0(3)$ – группа вращений, а $T(3)$ – трехмерная группа трансляций. При переходе в N_D симметрия $T(3)$ сохраняется, а группа $0(3)$ нарушается и сводится к одной из одноосных групп симметрии нематической фазы. Например, если молекулы ахиральны, то полная группа симметрии N_D фазы $D_{\infty h} \times T(3)$.

При следующем переходе в D-фазу образуется двумерная решетка. Симметрия $T(3)$ нарушается. Остается только трансляционная инвариантность $T(1)$ вдоль направления, перпендикулярного плоскости решетки. Эта симметрия должна быть согласована с типом двумерной решетки и действием группы $D_{\infty h}$. Физические характеристики D- и N_D-фаз симметричны относительно вектора параметра порядка $\mathbf{n}$: $\psi(-\mathbf{n}) = \psi(\mathbf{n})$. Такие преобразования образуют калибровочную группу Z_2. Совместное действие калибровочной и пространственной группы приводит к ограничению на тип решеток в дискотической фазе. В настоящее время экспериментально наблюдаются гексагональная и квадратичная решетки.

Наконец, при окончательной кристаллизации (т.е. переходе $D \longleftrightarrow K$) нарушается одномерная трансляционная симметрия $T(1)$ и образуется трехмерная решетка, одна из 230 кристаллографических групп симметрии.

2. Исследуем теперь общие свойства определенных выше переходов в рамках разложения Ландау для свбодной энергии. Переход $D \longleftrightarrow K$ будем задавать двухкомпонентным параметром порядка χ, соответствующим образованию волны плотности с периодом q_0 в направлении перпендикулярном плоскости решетки. Параметром порядка при переходе $D \longleftrightarrow K$ будет многокомпонентный вектор ψ, фиксирующий двумерную решетку и, наконец, параметр порядка для перехода $N_D \leftrightarrow I$ выбирается в виде одноосного тензора второго ранга Q_{ik} (симметричного и с нулевым следом).

Имеем следующий вид полного термодинамического потенциала, характеризующий всю фазовую диаграмму дискотических жидких кристаллов:

$$\Phi = \Phi_1(Q_{ik}) + \Phi_2(\psi) + \Phi_3(Q_{ik},\psi) + \Phi_4(\chi) + \Phi_5(Q_{ik}, \chi). \quad (1)$$

Вид потенциала $\Phi_1(Q_{ik})$ для перехода $N_D \longleftrightarrow I$ хорошо известен (см. [2]). $\Phi_2(\psi)$ – описывает образование двумерной решетки

$$\Phi_2(\psi) = \frac{1}{2} a_2 \sum_{\mathbf{p}} \psi(\mathbf{p})\psi(-\mathbf{p}) - \frac{1}{3} b_2 \sum_{\mathbf{p}_1\mathbf{p}_2\mathbf{p}_3} \psi(\mathbf{p}_1)\psi(\mathbf{p}_2)\psi(\mathbf{p}_3) \times$$
$$\times \delta(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3) + \frac{1}{4} c_2 \sum_{\mathbf{p}_1\mathbf{p}_2\mathbf{p}_3\mathbf{p}_4} \psi(\mathbf{p}_1)\psi(\mathbf{p}_2)\psi(\mathbf{p}_3)\psi(\mathbf{p}_4) \times$$
$$\times \delta(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3 + \mathbf{p}_4) + D_{\parallel} \sum_{\mathbf{p}} \left| \left(\frac{\partial}{\partial z} + i\delta\mathbf{n}\mathbf{p}\right)\psi(\mathbf{p}) \right|^2 +$$
$$+ D_{\perp} \sum_{p} |\mathrm{O}_{\perp}\psi(\mathbf{p})|^2 + \Phi_{el}; \quad (2)$$

$$\Phi_{el} = \frac{1}{2} K_{33} [\mathbf{n}_0 \cdot \mathrm{rot}\,\delta\mathbf{n}]^2 + \frac{1}{2} K_{22} (\mathbf{n}_0 \cdot \mathrm{rot}\,\delta\mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_{11} (\mathrm{div}\,\delta\mathbf{n})^2.$$

Здесь a_2, b_2, c_2, $D_{\parallel}$, $D_{\perp}$ – коэффициенты в разложении Ландау, K_{ii} – модули Франка.

Градиентные слагаемые в (2) учитывают инвариантность D-фазы относительно одновременного поворота директора и плоскости двумерной решетки; Φ_{el} – энергия искажения Франка в N_D-фазе. В D-фазе модули K_{22} и K_{11} очень велики, что связано с жесткостью двумерной решетки [3] и потому, соответствующие этим модулям деформации запрещены.

При переходе $N_D \longleftrightarrow D$ должно иметь место флуктуационное ($\sim$длине корреляции ξ) возрастание модулей K_{22} и K_{11}, так как вблизи перехода в N_D-фазе флуктуационно возникают области размером $\sim \xi$, которые не передают деформации кручения и поперечного изгиба поля $\mathbf{n}$. Наиболее простой вид у "смешанной" части термодинамического потенциала:

$$\Phi_3 = -\sum_{\mathbf{p}} |\psi(\mathbf{p})|^2 f(Q_{ij}), \qquad (3)$$

где $f(Q_{ij}) > 0$ и содержит всевозможные инварианты типа $p_i p_j Q_{ij}$, Q_{ij}^2 и т.д.

Предположение $f(Q_{ij}) > 0$ вытекает из физической сущности задачи, в которой дипольное ориентационное упорядочение, вызванное образованием двумерной решетки, приводит к увеличению сил притяжения между молекулами, т.е. уменьшает энергию системы (аналогичное рассуждение для смектических фаз см. в [4]).

В разложении (2) $a_2 > 0$ и $c_2 > 0$, так как все D-фазы обладают ориентационным упорядочением и неизвестны ориентационно неупорядоченные D-фазы. Для установления только качественных закономерностей нам не потребуется минимизировать полный функционал (2). Мы несколько упростим задачу. Параметр порядка $\psi(\mathbf{p})$ характеризуется модулем $m(\mathbf{p})$ и фазой $\phi(\mathbf{p})$. Предположим, что основное состояние зависит только от модуля $m(\mathbf{p})$, который, в свою очередь, определяется модулем волнового вектора p.

Основному состоянию соответствует фиксированный период $p_0 = 2\pi/a$ (a – период двумерной гексагональной решетки). В этом приближении (2) сводится к виду:

$$\Phi_2 = \frac{1}{2}\,\tilde{a}_2\, m^2(p_0) - \frac{1}{3}\,\tilde{b}_2\, m^3(p_0) + \frac{1}{4}\,\tilde{c}_2\, m^4(p_0) \qquad (4)$$

$$\Phi_3 = -m^2(p_0)\,\tilde{f}(Q_{ij})$$

($\tilde{a}_2$, $\tilde{b}_2$, $\tilde{c}_2$, $\tilde{f}$ – перенормированные значения параметров из (2)).

Минимизация $\Phi_2 + \Phi_3$ из (4) дает:

$$\begin{cases} m = b_2 + [\tilde{b}_2^2 - 4\tilde{c}_2(\tilde{a}_2 - 2\tilde{f})]^{1/2} / 2\tilde{c}_2 \\ m = 0 \text{ в } N_D\text{-фазе.} \end{cases} \qquad (5)$$

Переход в D-фазу возможен только при значениях параметров (например, температуры) удовлетворяющих условию

$$\tilde{a}_2 - 2\tilde{f} < \frac{2}{9}\,\frac{\tilde{b}_2^2}{\tilde{c}_2}. \qquad (6)$$

Таким образом, дискотическая фаза возможна только при достаточно высокой ориентационной упорядоченности Q_{ik}.

Если

$$\widetilde{f} = \frac{1}{2}\widetilde{a}_2 - \frac{1}{9}\widetilde{b}_2^2/\widetilde{c}_2, \qquad (7)$$

то линии переходов $I \leftrightarrow N_D$ и $N_D \leftrightarrow D$ пересекаются. При $\widetilde{f} > \frac{1}{2}\widetilde{a}_2 - \frac{1}{9}\widetilde{b}_2^2/\widetilde{c}_2$, D-фаза возникает непосредственно из изотропной. Наконец, переход $D \leftrightarrow K$ анлогичен фазовому переходу смектический А – нематический жидкий кристалл. Следствия такой аналогии рассмотрены в [3]. Интересно, что с точки зрения теории Ландау переход $D \leftrightarrow K$ (т. е. переход в фазу полного затвердевания) может быть переходом второго рода (так как параметр порядка X двухкомпонентный и инварианты третьего порядка по X отсутствуют). При этом взаимодействие с ориентационными степенями свободы (Φ_s в формуле (1)) не меняет характер фазового перехода. Соответствующие вклады в свободную энергию [4]:

$$T\,(D_{\perp}/K_{33})^{3/2}\,|\,p_0\,X\,|^5.$$

Это принципиально отличает переход $D \leftrightarrow K$ от переходов смектик А – нематик (и сверхпроводник – нормальный металл), где взаимодействие с калибровочными степенями свободы (ориентационным порядком в жидких кристаллах) приводит к слагаемым пропорциональным кубу параметра порядка (и тем самым меняет характер фазового перехода со второго рода на первый).

При переходе $D \leftrightarrow K$ флуктуационно возрастает модуль продольного изгиба K_{33}. Причины такого возрастания уже обсуждались выше на примере $D \leftrightarrow N_D$ перехода.

Резюмируя подчеркнем, что термодинамический потенциал (1) дает единую качественную картину фазовых превращений и сопутствующих симметрийных свойств дискотических жидких кристаллов.

Авторы благодарят В.И.Марченко за обсуждение работы.

Институт теоретической физики
им. Л.Д.Ландау
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
6 октября 1981г.

Литература

[1] *Billard J.* Liq. Cryst. One and Two Dimens. Order Berlin e.a., 1980, p.383.

[2] *Де Жен П.Ж.* Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977.

[3] *Кац Е.И.* ЖЭТФ, 1978, 75, 1819.

[4] *Пикин С.А.* Структурные превращения в жидких кристаллах. М.: Наука, 1981.