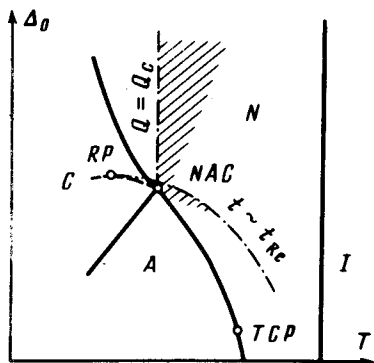


## СМЕКТИЧЕСКИЕ ФЛУКТУАЦИИ В ПРИБЛИЖЕНИИ ОРНШТЕЙНА – ЦЕРНИКЕ

Е.Е.Городецкий, В.Э.Поднек

Показано, что критерий Гинзбурга для фазового перехода нематик – смектик  $A$  ( $NA$ ) содержит малый параметр: отношение диаметра молекулы к ее длине. Это позволяет провести рассмотрение смектических флуктуаций в приближении Орнштейна – Цернике. Характер критического поведения, при этом, существенно зависит от ширины нематической зоны.

Модель описывающая фазовые переходы в жидких кристаллах (ЖК), содержит два взаимодействующих параметра порядка: нематический ( $N$ ) и смектический ( $Sm$ )<sup>1</sup>. В гамильтониане этой модели перекрестные по параметрам порядка члены имеют вид:  $\gamma_{int} (N) (Sm)^2$  и  $\lambda_{int} (N)^2 (Sm)^2$ , где  $\gamma_{int} < 0$ ,  $\lambda_{int} > 0$ . Смектический параметр порядка определен на сфере  $|\mathbf{p}| = p_0$  ( $p_0$  – волновой вектор смектической решетки, в безразмерных величинах порядка отношения  $a/L$ , где  $a$  – межмолекулярное расстояние,  $L$  – длина молекулы ЖК).



Типичная фазовая диаграмма ЖК. Отмечены особые точки  $NA$  линии, определяющие поведение различных величин при  $Q < Q_c$  ( $A$ -режим). Заштрихована область нелоренцевского поведения

Взаимодействие параметров порядка приводит к появлению на фазовой диаграмме "особых" точек: реэнтрантной точки ( $RP$ ), тройной точки нематик – смектик  $A$  – смектик  $C$  ( $NAC$ ) и трикритической точки ( $TCP$ ). Типичная фазовая диаграмма, получаемая в модели, приведена на рисунке.  $\Delta_0$  – разность критических температур изотропно-нематического и изотропно-смектического переходов в отсутствие их взаимодействия. Именно в координатах  $\Delta_0 - T$  фазовые диаграммы близки к реальным. Линии  $NA$  и  $NC$  переходов являются участками парабол, сшивающимися без излома в  $NAC$  точке. Реэнтрантная точка  $NA$  линии (в координатах  $\Delta_0, T$  – вершина  $NA$  параболы) может находиться как справа, так и слева от  $NAC$  точки (в этом последнем случае она недостижима; см. рисунок). Мы покажем,

что уже в рамках комосогласованного поля, учет влияния особых точек (даже в тех случаях, когда они недостижимы) на поведение реальных физических величин существенно проясняет физическую ситуацию в ЖК.

В нематической фазе в рамках модели <sup>1</sup> коррелятор смектических флуктуаций имеет вид

$$\langle |\psi_p|^2 \rangle = \left[ \Delta_A + \xi_0^2 (p - p_0)^2 + \frac{\lambda_{int} Q}{2} (Q_c - Q) \sin^2 \theta + \frac{3\lambda_{int} Q^2}{8} \sin^4 \theta \right]^{-1} \quad (1)$$

Здесь  $\psi_p$  – амплитуда смектической волны,  $\Delta_A$  – обратная восприимчивость смектика  $A$ ,  $\xi_0$  – радиус прямой корреляции в изотропной фазе,  $\theta$  – угол между волновым вектором  $p$  и нематическим директором,  $Q$  – амплитуда нематического конденсата,  $Q_c = -3\gamma_{int}/\lambda_{int}$ .

Непосредственно из (1) следует целый ряд важных физических следствий, к обсуждению которых мы и переходим.

### 1. Удвоение критических индексов. Зависимость радиуса прямой корреляции от ширины нематической зоны

Уравнение  $NA$  линии имеет вид  $\Delta_A = 0$ . В  $RP$  по определению  $\frac{\partial \Delta_A}{\partial t} \Big|_{NA} = 0$  и разложение  $\Delta_A$  по  $t = \frac{T - T_{NA}}{T_{NA}}$  начинается с члена  $\sim t^2$  (индекс "NA" здесь и ниже означает, что соответствующая величина берется на  $NA$  линии). В области  $t \gg t_{Re} \equiv \frac{\partial \Delta_A}{\partial t} \Big|_{NA} \frac{\partial^2 \Delta_A}{\partial t^2} \Big|_{NA}^{-1}$

линейным по  $t$  членом в  $\Delta_A$  можно пренебречь и критические индексы восприимчивости и корреляционной длины удваиваются. Удвоение индексов  $\gamma$  и  $\nu$  в окрестности  $RP$  экспериментально обнаружено в <sup>2</sup>. Увеличение индексов по мере удаления от  $NA$  перехода ошибочно интерпретировалось в <sup>3</sup> как кроссовер от среднеполевого поведения к гелиевому. Нелинейный характер  $\Delta_A$  проявляется помимо окрестности  $RP$  также и вблизи изотропно-нематического ( $IN$ ) перехода, что необходимо учитывать для веществ с узкой нематической зоной, например, 8CB <sup>4</sup>. Очевидно, что либо в обработку на индекс должна вовлекаться только близкая к переходу область  $t \ll t_{Re}$ , либо необходимо учитывать нелинейность  $\Delta_A$ . В противном случае, индексы  $\gamma$  и  $\nu$  оказываются эффективными: завышенными и зависящими от ширины нематической зоны.

Измеряемый в области  $t \ll t_{Re}$  радиус прямой корреляции  $\tilde{\xi}_0 = \xi_0 \left| \frac{\partial \Delta_A}{\partial t} \Big|_{NA} \right|^{-0,5}$  зависит от ширины нематической зоны, так как

$$\frac{\partial \Delta_A}{\partial t} \Big|_{NA} = \frac{\partial \Delta_A}{\partial Q} \Big|_{NA} \frac{\partial Q}{\partial t} \Big|_{NA} \sim \frac{Q_{RP} - Q_{NA}}{Q_{NA} - Q_{IN}^*} \quad (2)$$

где  $Q_{RP}$  и  $Q_{IN}^*$  – значения нематического параметра порядка в  $RP$  и на границе абсолютной неустойчивости нематической фазы. В случае  $|Q_{RP} - Q_{NA}| \gg Q_{NA} - Q_{IN}^*$  (узкая нематическая зона),  $\tilde{\xi}_0$  оказывается аномально малым. В случае  $|Q_{RP} - Q_{NA}| \ll Q_{NA} - Q_{IN}^*$   $\tilde{\xi}_0$  возрастает и расходится в  $RP$ . В <sup>2</sup> наблюдалось изменение  $\tilde{\xi}_0$  от 4 Å в случае узкой нематической зоны до 40 Å в окрестности  $RP$ .

### 2. Смектические флуктуации $A$ и $C$ типа. $A - C$ -кроссовер.

Коррелятор (1) при  $Q \leq Q_c$  описывает предпереходной флуктуационный режим  $A$ -типа: средний угол наклона возникающих смектических флуктуаций равен нулю. При  $Q \geq Q_c$  происходит выделение ненулевого среднего угла наклона  $\theta_0$  циботактических кластеров, определяемого уравнением:  $\sin^2 \theta_0 = \frac{2}{3} \frac{Q - Q_c}{Q}$ . Область  $Q \geq Q_c$  является областью предпереходного режима  $C$ -типа.

Линия  $Q = Q_c$  выходит из тройной  $NAC$  точки и является линией кроссовера от флуктуационного режима  $A$ -типа к режиму  $C$ -типа (см. рисунок). Будучи линией постоянного значения  $Q$ , линия  $A - C$ -кроссовера должна быть параллельна линии  $IN$  переходов.  $A - C$

кроссовер экспериментально наблюдался в <sup>5</sup>. Авторы этой работы нигде специально не оговаривают параллельность обнаруженной ими линии кроссовера и линии  $IN$  переходов, однако, из рисунка приведенного в <sup>5</sup>, это совершенно очевидно.

### 3. Изменение отношения прямых корреляционных длин продольных и поперечных флуктуаций

В области  $\Delta_A \ll \lambda_{int}(Q_c - Q)^2$ , прилегающей к  $NA$  линии, форма пика интенсивности поперечного рассеяния рентгеновских лучей ( $|p| = p_0, p_{\perp} = p_0 \sin\theta$ ) является лоренцианом. Величина

$$\xi_{0\perp}^2 = \frac{\lambda_{int} Q}{2} (Q_c - Q) p_0^{-2} \quad (3)$$

играет роль квадрата прямой поперечной корреляционной длины. Из (3) следует, что отношение продольной и поперечной корреляционных длин существенно зависит от температуры. Экспериментально эта температурная зависимость может восприниматься как различие индексов  $\nu_{\parallel}$  и  $\nu_{\perp}$ . Мы не обсуждаем вопрос об "анизотропном скейлинге", так как экспериментальная ситуация здесь <sup>6</sup> неясная.

Отношение корреляционных длин в окрестности  $NA$  перехода зависит от ширины нематической зоны. На  $NA$  переходе, близком к  $NAC$  точке, корреляционные длины сильно анизотропны:  $\xi_{\parallel} \gg \xi_{\perp}$ ; в работе <sup>7</sup>  $\xi_{\parallel} \approx 30\xi_{\perp}$ .

### 4. Нелоренцевский характер рентгеновского рассеяния

В области  $\Delta_A \gg \lambda_{int}(Q_c - Q)^2$  в (1) доминирует член  $\sim \sin^4\theta$ , при этом форма пика интенсивности поперечного рассеяния рентгеновских лучей не является лоренцианом (см. рисунок). При движении в  $NAC$  точку  $(Q_c - Q)^2 \sim t^2$  и нелоренцевская форма пика будет отмечаться только в области  $t \ll t_{Re}$  (в которой  $\Delta_A \sim t$ ). Эта область сужается до нуля, если  $NAC$  точка совпадает с  $RP$ . Такая ситуация имеет место в  $NAC$  точке бинарной смеси 7S5 - 8S5 <sup>8, 9</sup> (см. и другие  $NAC$  точки <sup>10</sup>). Близость этой точки к  $RP$  объясняет подавление в ее окрестности флуктуационной аномалии теплоемкости <sup>8</sup>, а также результат работы <sup>7</sup>, в которой при движении в  $NAC$  точку форма пика интенсивности поперечного рассеяния рентгеновских лучей всюду была почти идеальным лоренцианом.

### 5. Флуктуационная часть теплоемкости. Критерий Гинзбурга

Энтропия смектических флуктуаций просто связана с (1) и выражается через эллиптический интеграл первого рода. Флуктуационная часть теплоемкости, при этом, не описывается единым критическим показателем и лишь в асимптотической области  $\Delta_A \ll \{\lambda_{int}(Q_c - Q)^2, \xi_{0\perp}^2 p_0^2\}$  выходит на корневое по восприимчивости поведение:

$$\delta C_p = \frac{1}{16\pi \xi_0 \xi_{0\perp}^2} \left( \frac{\partial \Delta_A}{\partial t} \right)^2 \Delta_A^{-0,5} \quad (4)$$

Аномалия теплоемкости появляется в области  $t \ll t_{Re}$  (в области  $t \gg t_{Re}$ ,  $\delta C_p \sim t$ ). Ее амплитуда зависит от ширины нематической зоны: уменьшается при приближении к  $RP$  <sup>11</sup> и растет при приближении к  $NAC$  точке. Сравнивая аномалию со среднеполювым скачком теплоемкости на  $NA$  переходе  $\Delta C_p = \frac{1}{2\lambda_{eff}} \left( \frac{\partial \Delta_A}{\partial t} \right)_{NA}^2$  ( $\lambda_{eff}$  - перенормированная нематиком четверная константа смектика, зануление которой определяет  $TCP$  <sup>12</sup>), получаем условие применимости приближения Орнштейна - Цернике:

$$t \gg Gi = \frac{\lambda_{eff}^2}{64\pi^2 \xi_0^2 \xi_{0\perp}^4 \left| \frac{\partial \Delta_A}{\partial t} \right|_{NA}} \quad (5)$$

Принимая  $\xi_0 p_0 \sim 1$ , с точностью до несущественных множителей критерий (5) может быть записан в виде

$$t \gg Gi = \frac{(\Delta Q)_{TCP}^2 (\Delta Q)_{IN}}{(\Delta Q)_{NAC}^2 (\Delta Q)_{RP}} \left( \frac{a}{L} \right)^6, \quad (6)$$

где  $(\Delta Q)_i$  — разность между  $Q_{NA}$  и значением  $Q$  в соответствующей "особой" точке фазовой диаграммы. Наличие малого параметра  $a/L \sim 1/5$  приводит, в общем случае, к существованию широкой температурной области применимости приведенных в работе выводов.

Выражаем признательность М.А.Анисимову и Е.И.Кацу за полезное обсуждение.

#### Литература

1. Анисимов М.А., Городецкий Е.Е., Поднек В.Э. Письма в ЖЭТФ, 1983, 37, 352;  
Городецкий Е.Е., Поднек В.Э. Кристаллография (в печати).
2. Kortan A.R., Kanel H.V. et al. Phys. Rev. Lett., 1981, 47, 1206.
3. Als-Nielsen J. et al. Phys. Rev. Lett., 1977, 39, 352.
4. Litster J.D. et al. J. Physique, 1979, 40, C3-339.
5. Safinya C.R. et al. Phys. Rev. Lett., 1983, 50, 53.
6. Als-Nielsen J. et al. Phys. Rev. Lett., 1978, 41, 1626.
7. Safinya C.R. et al. Phys. Rev. Lett., 1981, 47, 668.
8. De Hoff R. et al. Phys. Rev. Lett., 1981, 47, 664.
9. Brisbin D. et al. Phys. Rev. Lett., 1979, 43, 1171.
10. Brisbin D. et al. Phys. Rev. Lett., 1983, 50, 178.
11. Lushington K.J. et al. Phys. Rev., 1980, B22, 2569.
12. Де Жен П. "Физика жидких кристаллов". М.: Мир, 1977.

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

Поступила в редакцию  
6 марта 1984 г.  
После переработки  
23 апреля 1984 г.