

О ХАРАКТЕРЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА $N_D - D_{h(0,d)}$ В ДИСКОТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

Е.М.Аверьянов¹⁾

Институт физики им. Л.В.Киренского Сибирского отделения РАН
660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 22 ноября 1995 г.

Приведенные в статье первые экспериментальные данные по ориентационной упорядоченности дискотидного возвратного нематика N_D показывают, что фазовый переход $N_D - D_{h(0,d)}$ является сильным переходом первого рода с большим скачком $\Delta S \simeq 0.2$ параметра ориентационного порядка молекул S . Это указывает на аномально сильную связь коллоидного и ориентационного упорядочения молекул и объясняет отсутствие флуктуационной расходимости упругих модулей K_{11} и K_{22} в нематической фазе вблизи этого перехода.

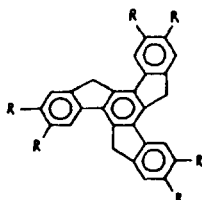
PACS 61.30, 64.70

1. Характер фазового перехода $N_D - D_{h(0,d)}$ остается интригующей загадкой физики жидких кристаллов (ЖК) несмотря на то, что он всегда должен быть переходом первого рода [1-3]. С одной стороны дискотидическая фаза $D_{h(0,d)}$ возможна только при достаточно высоких значениях S [2], что подтверждается экспериментом [4,5], дающим $S \simeq 0.9$. При таких значениях S восприимчивость нематической фазы χ мала [6] и по аналогии с переходом $N - SmA$ в обычных каламитных ЖК [7] можно было бы ожидать малого скачка ΔS в точке T_{ND} перехода $N_D - D_{h(0,d)}$. Это соответствует недавним результатам компьютерного моделирования методом молекулярной динамики [8,9], предсказывающим слабый скачок $\Delta S \simeq 0.01$ при $S(T_{ND}) = 0.9 - 0.95$.

С другой стороны, в случае близости перехода $N_D - D_{h(0,d)}$ к переходу второго рода должно наблюдаться флуктуационное возрастание упругих модулей K_{11} и K_{22} нематической фазы вблизи T_{ND} [1,2,10], что не подтверждается экспериментом [11,12]. Наконец, среднеполевая молекулярно-статистическая теория [3] и компьютерное моделирование атермической системы дискообразных частиц методом Монте-Карло [13] предсказывают сильный переход $N_D - D_{hd}$ первого рода с большим скачком S . Экспериментальная ситуация не ясна из-за отсутствия данных по S в N_D -фазе объектов, имеющих D -фазы.

В настоящей работе представлены первые экспериментальные данные по S в возвратной нематической фазе N_D , объясняющие отмеченные выше расхождения теории и эксперимента.

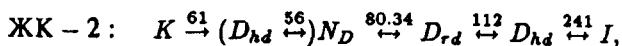
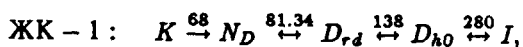
2. Объектами исследования взяты два гомолога производных труксена



ЖК-1 R: $-\text{OC}(\text{O})\text{C}_9\text{H}_{19}$ ЖК-2 R: $-\text{OC}(\text{O})\text{C}_{13}\text{H}_{27}$

¹⁾e-mail: root@iph.krasnoyarsk.su

с последовательностью фазовых переходов [12]



где цифрами указана температура ($^{\circ}\text{C}$) соответствующих переходов. Для определения $S(T)$ в N_D -фазе использованы данные по показателям преломления $n_{o,e}$ ($\lambda = 589 \text{ нм}$) [12]. 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, $\epsilon_j = n_j^2$, $\epsilon_a = \epsilon_o - \epsilon_e$, $\bar{\epsilon} = (\epsilon_e + 2\epsilon_o)/3$. Отсутствие π -электронного сопряжения фрагментов жесткого ароматического молекулярного остова, низкие значения двулучепреломления $\Delta n = n_o - n_e$ [12], пространственно-разветвленное положение молекулярных фрагментов и существенно нелокальный характер молекулярной поляризуемости позволяют пренебречь анизотропией тензора локального поля световой волны в ЖК-1,2 при определении S [14]. Модуль S тензорного параметра порядка $S_{ij} = S(\tau_i \tau_j - \delta_{ij}/3)$ ($\tau_{i,j}$ - компоненты директора r) дается выражением

$$AS(T) = Q(T). \quad (1)$$

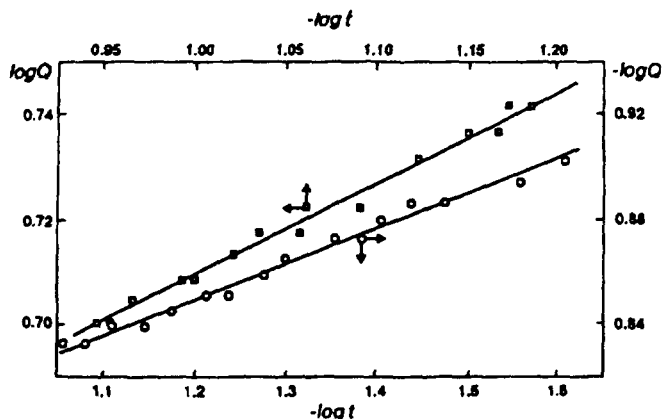


Рис.1. Зависимости параметра $Q(1)$ от $t = 1 - T/T_n$ в двойном логарифмическом масштабе для возвратной нематической фазы N_D ЖК-1 (\square , слева вверху) и ЖК-2 (\circ , справа внизу)

Из-за отсутствия π -сопряжения молекулярных фрагментов возможные изменения конформации периферийных цепей R , индуцированные изменением T и S , не влияют на $\bar{\gamma}$ и пренебрежимо слабо влияют на γ_e и A . В N_D -фазе зависимость $Q(T)$ аппроксимируется формулой Халлера [15,16]

$$Q(T) = Q_0(1 - T/T_n)^{\beta_n}, \quad (2)$$

где параметры $Q_0 = 0.292$, $T_n = 378.9 \text{ K}$, $\beta_n = 0.174$ для ЖК-1 и параметры $Q_0 = 0.206$, $T_n = 362.1 \text{ K}$, $\beta_n = 0.136$ для ЖК-2 соответствуют минимальному среднеквадратичному отклонению экспериментальных и рассчитанных по (2)

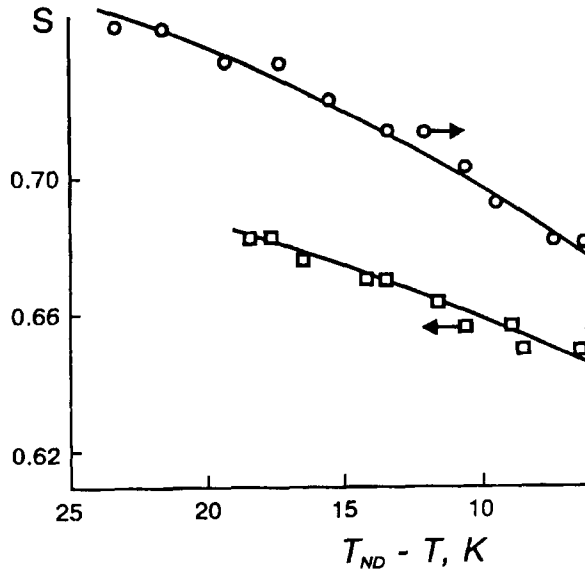


Рис.2. Температурные зависимости ориентационного параметра порядка молекул S в ЖК-1 (слева) и ЖК-2 (справа). Сплошные линии - расчет по формуле (2). T_{ND} - температура перехода $N_D - D_{r,d}$

значений Q . Зависимости $Q(T)$ представлены на рис.1. При $A = \text{const}$ и $S_0 = 1$ [16] отношения $Q(T)/Q_0$ дают зависимости $S(T)$, приведенные на рис.2.

Для обоих ЖК в пределах возвратной N_D -фазы параметр S изменяется в интервале 0.60–0.72, что существенно ниже типичных значений $S \simeq 0.9$ для дискотических фаз $D_{h(0,d)}$ [4, 5]. Для ЖК-2 вблизи перехода $N_D - D_{hd}$ отсутствует аномальное возрастание S , характерное для переходов $N - \text{SmA}$ первого рода, близких к трикритической точке [17, 18]. Таким образом, переход $N_D - D_{h(0,d)}$ характеризуется большим изменением $\Delta S \simeq 0.2$, является сильным переходом первого рода и не сопровождается сильными предпереходными флуктуациями локального дискотического упорядочения в нематической фазе. Это объясняет отсутствие флуктуационного роста модуля K_{11} вблизи T_{ND} [11, 12]. Большая величина ΔS согласуется качественно с результатами работ [3, 13] и существенно расходится с данными молекулярно-динамического компьютерного моделирования [8, 9] аналогично величине и зависимости $S(T)$ в окрестности перехода $N_D - 1$ [16].

3. Для перехода $N_D - D_{h(0,d)}$ параметр порядка S является некритическим и изменение $\Delta S(T_{ND})$ обусловлено его взаимодействием с критическим параметром порядка для этого перехода - многокомпонентным вектором $\vec{\psi}$, фиксирующим двумерную решетку [1, 2]. Инвариант низшего порядка, учитывающий это взаимодействие в термодинамическом потенциале D_h -фазы, имеет вид $\Delta\Phi(S_{ij}, \vec{\psi}) = -\lambda S |\vec{\psi}|^2$ [2], где $|\vec{\psi}|$ - модуль вектора $\vec{\psi}$, $\lambda = \text{const} > 0$. Поэтому в D_h -фазе $S = S_N + \lambda\chi |\vec{\psi}|^2$ и большая величина ΔS при высоком $S_N(T \gtrsim T_{ND}) \simeq 0.7$, слабом изменении $S_N(T)$ и низком значении нематической восприимчивости χ [6] свидетельствует об аномально высоком значении константы взаимодействия λ . Это качественно отличает переход $N_D - D_{h(0,d)}$ от переходов $N - \text{SmA}$ первого рода, для которых аналогичная константа связи

нематического и одномерного смектического упорядочения молекул мала [17] и высокие значения ΔS реализуются только в окрестности перехода $N - I$ при низких S_N , сильной зависимости $S_N(T)$ и большой восприимчивости χ [6]. Слабая зависимость $S(T)$ в D_h -фазе [4,5] также свидетельствует о значении $|\psi(T_{ND})|$, близком к насыщению, и сильном переходе $N_D - D_h$ первого рода.

Аномально высокое значение λ связано, очевидно, с наличием достаточно длинных периферийных цепей R, что является необходимым условием колоночного упорядочения молекул в реальных объектах. Действительно, расслаивание N_D -фазы при переходе $N_D - D_h$ с сегрегацией ароматических остовов молекул и алифатических цепей приводит к скачку $\Delta S(T_{ND})$ для остовов из-за тенденции к плотной упаковке остовов вдоль оси колонки при существенном ограничении свободы ориентационных флуктуаций молекулярных осей I относительно оси колонки. Тенденция к расслаиванию усиливается с ростом длины цепей R, что сопровождается сужением области существования N_D -фазы. Последнее соответствует росту λ [2], а при достаточно длинных цепях R и высоком λ D_h -фаза возникает непосредственно из изотропной жидкости [2].

Работа выполнена при поддержке Красноярского фонда науки по гранту 5F0028.

1. Е.И.Кац, ЖЭТФ 75, 1819 (1978).
2. Е.И.Кац, М.И.Монастырский, Письма в ЖЭТФ 34, 543 (1981).
3. G.E.Feldkamp, M.A.Handschy, and N.A.Clark, Phys. Lett. 85A, 359 (1981).
4. D.Goldfarb, Z.Luz, and H.Zimmermann, J. de Phys. (Fr.) 42, 1313 (1981).
5. V.Rutar, R.Blinc, M.Vilfan et al., J. de Phys. (Fr.) 43, 761 (1982).
6. Е.М.Аверьянов, ЖЭТФ 97, 855 (1990).
7. П.Де Жен, Физика жидких кристаллов, М.: Мир, 1977.
8. M.D.De Luca, M.P.Neal, and C.M.Care, Liq. Cryst. 16, 257 (1994).
9. A.P.J.Emerson, G.R.Luckhurst, and S.G.Whatling, Mol. Phys. 82, 113 (1994).
10. J.Swift and B.S.Andereck, J.de Phys. (Fr.) Lett. 43, L-437 (1982).
11. V.A.Raghunathan, N.V.Madhusudana, S.Chandrasekhar, and C.Destrade, Mol. Cryst.-Liq. Cryst. 148, 77 (1987).
12. T.Warmerdam, D.Frenkel, and R.J.Zijlstra, J. de Phys. (Fr.) 48, 319 (1987).
13. J.A.C.Veerman and D.Frenkel, Phys. Rev. A 45, 5632 (1992).
14. Е.М.Аверьянов, М.А.Осипов, УФН 160 (5), 89; (10), 206 (1990).
15. I.Haller, Prog.Sol.St. Chem. 10, 103 (1975).
16. Е.М.Аверьянов, Письма в ЖЭТФ 61, 796 (1995).
17. М.А.Анисимов, Письма в ЖЭТФ 37, 11 (1983).
18. Е.М.Аверьянов, П.В.Адоменас, В.А.Жуйков, В.Я.Зырянов, ЖЭТФ 91, 552 (1986).