

УДК 539.2:532.783

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ — УЧЕТ РЕАЛЬНОЙ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МЕЗОГЕННЫХ МОЛЕКУЛ

Г. А. Ляхов, В. А. Макаров

(кафедра общей физики и волновых процессов)

1. Вблизи перехода в изотропную фазу предсказано [1, 2] существование структур с дискретной симметрией («голубых фаз»). Эксперименты [3] обнаруживают их во многих холестерических жидких кристаллах (ХЖК). Теория [2, 4, 5] устанавливает возможность реализации до двух (эксперимент [6]) «голубых фаз» кубической симметрии. Необъяснимыми остаются эксперименты, в которых обнаружены три различные «голубые фазы» [7].

Континуальная теория фазовых переходов (ФП) в ориентационно упорядоченных фазах строится обычно на разложении плотности свободной энергии F по степеням тензорного параметра порядка $Q_{\alpha\beta}$ ($\sim \mu$) и его градиентов $\partial_\gamma Q_{\alpha\beta}$ ($\partial_\gamma \sim \mu$, $\mu \ll 1$ — символический параметр малости). Феноменологически Q связывается, например, с тензором диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\alpha\beta}(\omega, \mathbf{k})$:

$$Q_{\alpha\beta} = G \left(\epsilon_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \epsilon_{\gamma\gamma} \right). \quad (1)$$

Здесь $\omega, \mathbf{k}$ — частота и волновой вектор, G — нормировочная константа. В негиротропной среде $\epsilon_{\alpha\beta} = \epsilon_{\beta\alpha}$ ($Q_{\alpha\beta} = Q_{\beta\alpha}$) и, если мезогенные молекулы киральные, это разложение ограничивают суммой [2]

$$F_0 = \frac{a_1}{2} (T - T^*) Q_{\alpha\beta}^2 + \frac{a_2}{3} Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\gamma} Q_{\gamma\alpha} + \frac{a_3}{4} (Q_{\alpha\beta}^2)^2 + \\ + \frac{a_4}{2} (\partial_\gamma Q_{\alpha\beta})^2 + \frac{a_5}{2} (\partial_\gamma Q_{\gamma\alpha} \partial_\beta Q_{\beta\alpha}) + a_6 e_{\alpha\beta\gamma} Q_{\alpha\beta} \partial_\gamma Q_{\beta\beta}, \quad (2)$$

$e_{\alpha\beta\gamma}$ — единичный полностью антисимметричный тензор, T^* — температура фиктивного ФП второго рода. Простой подсчет свободных параметров (T^* и $a_1 \div a_6$) показывает, что из (2) можно получить не более двух «голубых фаз». Описание трех «голубых фаз» требует появления нового параметра, связанного с дополнительными слагаемыми в F_0 . Исследование их влияния на характер ФП в ХЖК составляет предмет данной работы.

2. Последовательное разложение F до μ^4 включительно ($Q_{\alpha\beta}^4 \sim \mu^4 \sim (\partial_\gamma Q_{\alpha\beta})^2$) должно содержать в дополнение к F_0 еще одно инвариантное относительно вращений слагаемое [8]

$$\Delta F = 2a_7 e_{\alpha\beta\gamma} Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\mu} \partial_\gamma Q_{\mu\beta} \sim \mu^4. \quad (3)$$

Оно отвечает за локальное различие упорядоченности холестерика и механически скрученного нематика.

Выбор параметра ориентационного порядка в виде (1) не единственно возможный. Его можно ввести через любой обладающий достаточно низкой симметрией материальный тензор. ХЖК образуются из молекул, имеющих весьма низкую симметрию (в частности, у них нет центра инверсии), а их изотропная фаза ведет себя как оптически активная жидкость. В ней с точностью до членов первого поряд-

ка малости по k $\epsilon_{\alpha\beta}(\omega, k) = \epsilon_{\alpha\beta}^{(0)} + i\gamma_{\alpha\beta\mu}k_{\mu}$. Антисимметричный по первым двум индексам тензор оптической активности $\hat{\gamma}$ не равен нулю только у сред без центра инверсии. Симметричный тензор $\epsilon_{\alpha\beta}^{(0)}$ четного типа. Теория ФП, построенная на представлении (1) (с варьированием (2)), таким образом, не учитывает, что в холестерическую фазу переходят только оптически активные жидкости. Эту особенность можно учесть, если ввести параметр порядка R с помощью γ :

$$\epsilon_{\alpha\beta\mu}R_{\mu\gamma} = \Psi\Gamma \left[\gamma_{\alpha\beta\gamma} - \frac{1}{6}(\gamma_{\lambda\mu\nu}\epsilon_{\lambda\mu\nu})\epsilon_{\alpha\beta\gamma} \right]. \quad (4)$$

Здесь Γ — нормировочная константа; Ψ — единичный псевдоскаляр; след несимметричного псевдотензора $R_{\alpha\beta}$ равен нулю по построению. Он представим в виде суммы симметричного (Q) и антисимметричного (A) псевдотензоров. Первый в описании ориентационной упорядоченности не отличается от введенного в (1) Q . Второй дуален истинному вектору h : $A_{\alpha\beta} = \psi\epsilon_{\alpha\beta\gamma}h_{\gamma}$.

Отличие от нуля среднего значения h_{γ} отвечает переходу в структуру с симметрией $C_{\infty v}$. Таким образом, явный учет нецентросимметричности молекул дополнительно приводит к появлению векторного параметра порядка. Экспериментально мезофазы с симметрией $C_{\infty v}$ до сих пор не обнаружены. Предлагаем в этой связи постановку экспериментов по наблюдению «слабой» оптической активности, которая допускается в текстуре $C_{\infty v}$ [9], но запрещена в обычной холестерической структуре (симметрия D_{∞}). Этот эксперимент требует приложения слабого оптического поля, разрушающее действие которого можно сделать пренебрежимо малым.

С учетом $h_{\alpha} \neq 0$ разложение F по Q , h и их градиентам с точностью до μ^4 ($h_{\alpha} \sim \mu$) имеет вид $F = F_0 + \Delta F + H$, где

$$H = c_1 h_m^2 + c_2 (h_m^2)^2 + c_3 \epsilon_{\mu\kappa\eta} h_{\mu} \partial_{\kappa} h_{\eta} + c_4 (\partial_{\alpha} h_m)^2 + c_5 (\partial_{\alpha} h_{\beta}) (\partial_{\beta} h_{\alpha}) + \\ + c_6 h_m \partial_m h_{\gamma}^2 - b Q_{\alpha\beta}^2 h_{\mu}^2.$$

3. В пределах существования одномерной однородной структуры возможно образование новых промежуточных фаз. В одномерной фазе независимы следующие три комбинации компонент бесследового тензора $Q_{\alpha\beta}(z)$: $Q = Q_{xx} + Q_{yy}$, $M = |Q_{xx} - Q_{yy} + 2iQ_{xy}|$, $p = \arg(Q_{xx} - Q_{yy} + 2iQ_{xy})$ и одна компонента вектора h : $h_z = S$. Производная от p пропорциональна обратному шагу спиральной структуры, Q и M характеризуют степень двухосной ориентационной упорядоченности молекул, S — векторную ориентационную упорядоченность, возникающую из-за нецентросимметричности молекул, образующих ХЖК.

Минимизация $\int F dv$ показывает, что период структуры теперь не является независимой величиной, а связан через a_7 со степенью ориентационной упорядоченности Q : $dp/dz = -(a_6 + 2a_7 Q)/a_4$. Новое следствие здесь — аномальность флуктуаций периода в точке возникновения упорядоченности. Однородно упорядоченные структуры ($dQ/dz = dM/dz = dS/dz = 0$) описывает — в естественных безразмерных переменных $x = -(6a_3/a_2)Q$, $y^2 = 12a_3^2 M^2/a_2^2$, $z^2 = 96a_3 b S^2/a_2^2$ — система уравнений

$$xt + 2(x^2 - y^2) + x(x^2 + y^2) + AB y^2(1 - Bx) = 0, \\ y[t - 4x + x^2 + y^2 - A(1 - Bx)^2] = 0, \\ z[x^2 + y^2 - \Delta T/\beta - z^2/\beta] = 0. \quad (5)$$

Здесь $A = 24a_3 a_6^2/(a_4 a_2^2)$, $B = a_2 a_7/(3a_3 a_6)$, $\beta = 4b^2/(c_2 a_3)$, $\Delta T =$

$=48c_1a_3b/(a_2^2c_2)$, $t=24a_1a_3/a_2^2$. Стабильность той или иной фазы определяет сравнение значений свободной энергии:

$$\tilde{F}=t(x^2+y^2)/2-2x(y^2-x^2/3)+(x^2+y^2)^2/4-A(1-Bx)^2y^2/2- \\ -z^2(\Delta T/\beta+z^2/2\beta-x^2-y^2)/2, \quad (6)$$

а температуру ФП — равенство свободных энергий сосуществующих фаз. Рассмотрим далее отдельно влияние ΔF и H на характер ФП.

Если $b=c_i=0$ ($i=1, 2, \dots, 6$), то $z=0$ и решение (5) зависит только от A и B . При $B=0$ решение (5) известно [2], и линию ФП (зависимость температуры перехода t_n от A) «изотропная фаза — одномерная холестерическая фаза» описывает уравнение

$$288(t_n-A)^2+32(t_n-A)(9A-8)-3A(8-A)^2=0. \quad (7)$$

С ростом B (при $A<8$) ФП — сначала первого рода — становится все более мягким (t_n приближается к A , величина скачка x и y стремится к нулю). Начиная с определенного $B_1(A)$ происходит ФП второго рода с $t_n=A$. Для $A\geq 8$ влияние B аналогично: при $B<B_2(A)$ имеет ФП первого рода.

Если $b\neq 0$ и $c_i\neq 0$, вид решения (5) зависит от четырех параметров $A, B, \Delta T, \beta$. Опишем их при $B=0$.

Переход из ИФ в упорядоченную фазу с отличными от нуля значениями x, y и z возможен — в зависимости от параметров — двумя способами: непосредственно либо через промежуточную фазу, в которой $x\neq 0, y\neq 0, z=0$. В первом случае линию ФП описывает уравнение

$$32(A-\tilde{t}_n-\Delta T)^2(288(1-\beta)(\tilde{t}_n+\Delta T-A)^2+ \\ +32(9A(1-\beta)-8)(\tilde{t}_n+\Delta T-A)-3A(A(1-\beta)-8)^2)+ \\ +(\Delta T)^4(1-\beta)^3/\beta^2+(\Delta T)^2\{192(\tilde{t}_n+\Delta T-A)^2(1-\beta)^2+ \\ +96(1-\beta)(\tilde{t}_n+\Delta T-A)(A(1-\beta)-8)-(A(1-\beta)-8)^3\}/\beta. \quad (8)$$

При $t<\tilde{t}_n$ устанавливается упорядоченная структура:

$$x=[8-A(1-\beta)+[(8-A(1-\beta))^2-64(1-\beta)(t+\Delta T-A)]^{1/2}]/16(1-\beta), \\ z^2=(4x^2+Ax/2)\beta-\Delta T, \quad y^2=3x^2+Ax/2. \quad (9)$$

Во втором случае температура перехода в промежуточную фазу определяется из уравнения (7). В ней $x(t)$ имеет вид (9) при $\Delta T=\beta=0$. Температурный интервал, в котором существует промежуточная фаза, достаточно мал, при

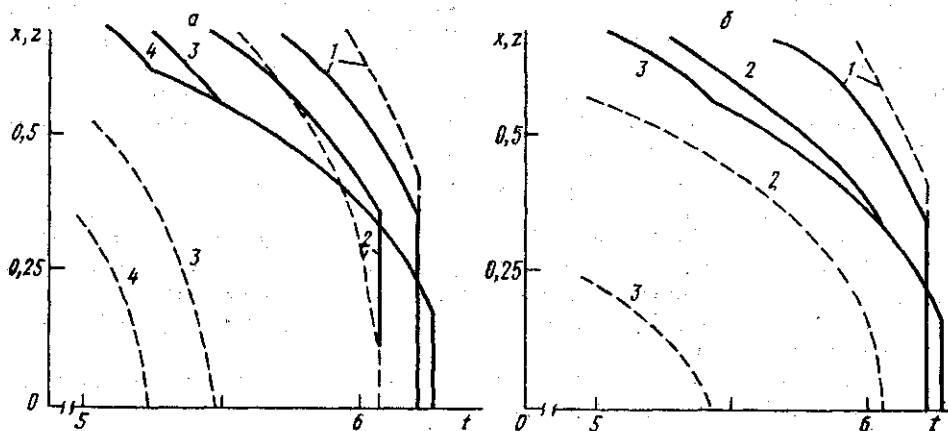
$$\tilde{t}_n=-\Delta T/\beta+3A/4+(A^2/16+4\Delta T/\beta)^{1/2} \quad (10)$$

происходит ФП второго рода в упорядоченную фазу, где x и z имеют вид (9). Второй случай реализуется, только если $\tilde{t}_n<\tilde{t}_n$.

При $A\geq 8$ (в общем случае $B\neq 0$ эту границу определяют значения A , при которых ФП становится переходом второго рода) всегда имеет место переход через промежуточную фазу, причем переход в последнюю тоже второго рода. При $A<8$ может реализовываться и та и другая возможность. На рисунке, а приведены зависимости x и z от t при $A=6,25$; $\beta=0,2$ и разных ΔT . При малых ΔT происходит ФП первого рода в упорядоченную фазу с $z\neq 0$. С ростом ΔT он становится более мягким, и начиная с определенного $\Delta T(\beta, A)$ переход в упорядоченную фазу происходит через промежуточную фазу, причем ФП

в последнюю — первого рода. Аналогичная ситуация имеет место при уменьшении β (рисунок, б; $A=6,25$; $\Delta T=0,15$).

Таким образом, построенная теория ФП из изотропной фазы в одномерную холестерическую фазу дает при установленных значениях параметров еще одну промежуточную фазу с симметрией $C_{\infty v}$, кото-



Зависимости степени двухосной ориентационной упорядоченности x (сплошные кривые) и векторной ориентационной упорядоченности z (пунктирные) от температуры: а — $\Delta T=0,15$ (1); 0,3 (2); 0,6 (3) и 0,7 (4) ($A=6,25$, $\beta=0,2$); б — $\beta=0,2$ (1); 0,1 (2) и 0,05 (3) ($A=6,25$; $\Delta T=0,15$)

рая не описывается ранними моделями. В приложении к трехмерным структурам такой подход опишет фазу, за которой закреплено название «голубая фаза-3».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Saupe A. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1969, 7, p. 59. [2] Бразовский С. А., Дмитриев С. Г. ЖЭТФ, 1975, 69, с. 979. [3] Meiboom S., Sammon M. Phys. Rev., 1981, 24A, p. 468. [4] Hornreich R. M., Shtrikman S. Phys. Rev., 1981, 24A, p. 635. [5] Meiboom S., Sammon M., Brinkman W. F. Phys. Rev., 1983, 27A, p. 438. [6] Bergman K., Stegemeyer H. Z. Naturforsch., 1979, 34A, p. 251. [7] Marcus M. J. Phys. (Paris), 1981, 42, p. 61. [8] Ляхов Г. А., Макаров В. А. Кр. сообщ. по физ. ФИАН СССР, 1983, № 4, с. 3. [9] Агранович В. М., Гинзбург В. Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теории экситонов. М.: Наука, 1979.

Поступила в редакцию
02.07.84