

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

548.0.53

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ И СИММЕТРИЯ
ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ****С. А. Пикин, В. Л. Инденбом****СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение	251
а) Традиционная классификация (252). б) Корреляционные функции в жидких кристаллах (252).	
2. Симметрия по ориентации молекул	253
а) Параметр порядка (253). б) Модулированная ориентационная структура (254).	
3. Смектические жидкие кристаллы типа A	254
а) Плотность свободной энергии (254). б) Устойчивость смектической фазы (256).	
4. Проблема сегнетоэлектрического состояния в жидкостях	258
5. Пример. Фазовые переходы из смектического жидкого кристалла с симметрией D_{∞}	260
6. Псевдосовершенные сегнетоэлектрики	261
7. Сегнетоэлектрические явления в смектических жидких кристаллах	263
а) Плотность свободной энергии киральных СЖК (263). б) Изменение шага геликоидальной структуры (265). в) Пьезоэффект в фазе A^* (266). г) Поведение геликоидальной структуры во внешнем поле (266).	
8. Общая схема фазовых переходов между жидкокристаллическими фазами	267
9. Фазовые диаграммы в жидких кристаллах	268
10. Смектические фазы типа B и H	271
а) Фазовый переход $A \leftrightarrow B$ (271). б) Смектические фазы с низкой точечной симметрией (272).	
11. Характер фазовых переходов в жидких кристаллах	273
а) Роль ориентационных флуктуаций (274). б) Роль сжимаемости и примесей (275).	
12. Заключение	275
Цитированная литература	276

1. ВВЕДЕНИЕ

Жидкие кристаллы — одна из форм существования живой и неживой материи, обнаруженная менее ста лет тому назад¹. Воспринятые вначале как курьез природы, эти удивительные объекты в последние десятилетия стали предметом тщательного научного исследования и компонентом многочисленных практических разработок. Являясь составной частью самых разнообразных систем, от электрооптических дисплеев до биологических мембран, жидкие кристаллы демонстрируют богатство структуры и свойств. Так называемые термотропные жидкокристаллические модификации могут быть чрезвычайно чувствительны по отношению к электромагнитным полям и механическим напряжениям при температурных интервалах существования отдельных фаз от долей градуса до сотен градусов. Многокомпонентные лиотропные жидкие кристаллы, выполняющие важные биологические функции (например, желчь), могут претерпевать

серию структурных изменений при варьировании концентрации различных компонент. В практических приложениях обычно используется лабильность физических свойств жидких кристаллов, однако имеются и обратные примеры. Так, жидкокристаллическая структура растворов полимеров предопределяет сверхвысокую прочность некоторых искусственных волокон.

а) Традиционная классификация

Экспериментальные наблюдения показали, что жидкие кристаллы представляют собой анизотропные жидкие тела, состоящие из молекул удлиненной формы. В настоящее время принято ²⁻⁴ классифицировать термодинамические состояния таких мезофаз, т. е. промежуточных фаз между твердокристаллическим и изотропножидким состояниями, по виду функций плотности $\rho(\mathbf{r})$ и локальной ориентаций молекул $\mathbf{n}(\mathbf{r})$. Единичный вектор $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, называемый директором, указывает направление, вдоль которого в среднем ориентированы длинные молекулярные оси в данной точке \mathbf{r} . Фаза с $\rho = \text{const}$ и $\mathbf{n} = \text{const}$ называется *нематическим* жидким кристаллом (НЖК). Мезофазы, у которых функция $\rho(\mathbf{r})$ периодична вдоль выделенной оси z и постоянна вдоль плоскостей x, y , называются *смектическими* жидкими кристаллами (СЖК) и характеризуются слоистой структурой. По свойствам текучести НЖК наиболее близки к обычной изотропной жидкости с $\rho = \text{const}$. СЖК обладают текучестью вдоль слоев и ведут себя почти как твердые тела относительно одноосного нагружения перпендикулярно слоям. Особую категорию составляют среды с $\rho = \text{const}$ и макроскопически модулированной структурой $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, называемые *холестерическими* жидкими кристаллами (ХЖК). Молекулы ХЖК обладают специфическими свойствами: они являются киральными *), т. е. не содержат никаких плоскостей симметрии и находятся в одной из двух возможных энантиоморфных форм.

б) Корреляционные функции в жидких кристаллах

Традиционная классификация недостаточна для описания упомянутого выше многообразия жидкокристаллических структур и возможных структурных превращений⁵. Более полное рассмотрение свойств симметрии ЖК возможно на основе изучения взаимных корреляций между положениями различных атомов⁶. При этом часто встречаются ситуации, когда достаточно исследовать только точечную симметрию корреляционных функций, как в случае кристаллов оказывается достаточно рассмотреть соответствующие кристаллические классы⁷. Возможность исследования модулированных структур в системах с киральными молекулами обеспечивается учетом инвариантов Лифшица⁶, которые здесь играют такую же роль, как и в обычных кристаллах⁸.

Описание структуры и симметрии жидких кристаллов требует, вообще говоря, рассмотрения многочастичных корреляций в расположении атомов **). Иногда рекомендуется⁶ использовать парную корреляционную функцию $\rho_{12}(\mathbf{r}_{12})$, где \mathbf{r}_{12} — расстояние между атомами 1 и 2, а $\rho_{12} dV_2$ есть вероятность найти атом 2 в объеме dV_2 при заданном положении

*) Термин «киральная» (от греческого слова «рука») используется для описания симметрии правосторонних и левосторонних геликоидальных структур.

**) Заметим, что в обычных кристаллах достаточно рассмотреть только функцию плотности $\rho(x, y, z)$, но при этом оси считаются фиксированными, что фактически эквивалентно учету многочастичных корреляций.

атома 1. Однако с помощью функции $\rho_{12}(\mathbf{r}_{12})$ не могут быть описаны структуры, не имеющие центра симметрии, так как эта функция обладает свойством четности⁹. Поэтому для описания киральных структур необходимы более сложные корреляционные функции, например, четырехчастичные корреляции между положениями атомов. Наличие или отсутствие центра симметрии в системе молекул может характеризоваться парной корреляционной функцией $\rho_{12}^M(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2)$, зависящей от расстояния между центрами тяжести молекул \mathbf{r}_{12} и ориентаций \mathbf{l}_1 и \mathbf{l}_2 длинных осей молекул 1 и 2. Из трех векторов \mathbf{r}_{12} , \mathbf{l}_1 и \mathbf{l}_2 можно составить псевдоскаляр $[\mathbf{l}_1\mathbf{l}_2] \mathbf{r}_{12}$, однако следует ожидать, что в функцию ρ_{12}^M будет входить псевдоскаляр

$$([\mathbf{l}_1\mathbf{l}_2] \mathbf{r}_{12}) (\mathbf{l}_1\mathbf{l}_2), \quad (4)$$

поскольку оси \mathbf{l}_1 и \mathbf{l}_2 не являются полярными и функция ρ_{12}^M должна быть инвариантна относительно замены \mathbf{l}_1 на $-\mathbf{l}_1$ и \mathbf{l}_2 на $-\mathbf{l}_2$. Жидкие кристаллы, молекулы которых обладают выделенными короткими осями, требуют еще более сложного описания. При теоретико-групповом подходе, который будет рассмотрен ниже, структура жидкого кристалла может быть единообразно описана на языке представлений соответствующих групп симметрии, что в принципе позволяет учесть все возможные изменения степеней свободы при фазовых превращениях.

2. СИММЕТРИЯ ПО ОРИЕНТАЦИИ, МОЛЕКУЛ

а) Параметр порядка

Наиболее симметричной фазой ЖК является изотропная жидкость. Ее группа симметрии не содержит элементов трансляционной симметрии и представляет собой определенную точечную группу. Точечная симметрия ЖК наиболее четко выявляется на малых расстояниях, где ее можно трактовать как точечную симметрию молекулярных группировок (субъединиц), образующих ЖК. Группа симметрии изотропной жидкости, как известно, может быть либо полной ортогональной группой (группа K_h), либо просто полной группой вращений вокруг точки (группа K) в случае киральных молекул, которая отличается от группы K_h отсутствием центра симметрии. Понижение симметрии изотропной жидкости в результате фазовых переходов обычно приводит к возникновению нематической или centrosymmetric смектической фазы типа A (переход $K_h \rightarrow D_{\infty h}$), смектической фазы типа A без центра симметрии (переход $K \rightarrow D_\infty$), а также холестерической фазы. Группы симметрии $D_{\infty h}$ и D_∞ отвечают всем известным одноосным ЖК указанных типов. В таких ЖК оба направления вдоль оси полной аксиальной симметрии (т. е. вдоль директора \mathbf{n}) эквивалентны^{*}).

Параметром порядка в этих случаях может служить тензор с компонентами

$$Q_{ik}(\mathbf{r}) = \langle l_i l_k \rangle - \frac{1}{3} \langle l_j l_j \rangle \delta_{ik} = Q(\mathbf{r}) \left[n_i(\mathbf{r}) n_k(\mathbf{r}) - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right], \quad (2)$$

которые представляют собой локальные средние от квадратичных комбинаций, образованных проекциями орта длинной молекулярной оси \mathbf{l} . Величина $Q(\mathbf{r})$ определяет долю молекулярных осей, ориентированных вдоль \mathbf{n} в данной точке¹⁰. В изотропной фазе $Q = 0$.

^{*}) Экспериментально не обнаружены одноосные ЖК с группами аксиальной симметрии C_∞ , $C_{\infty v}$, $C_{\infty h}$, которые отвечали бы наличию электрической полярной оси (группы C_∞ и $C_{\infty v}$) или оси намагниченности (группа $C_{\infty h}$).

б) Модулированная ориентационная структура

Подчеркнем, что в жидкости ($\rho = \text{const}$) невозможен фазовый переход из состояния с симметрией K в состояние с пространственно-однородным параметром порядка Q_{ik} , так как это однородное состояние неустойчиво по отношению к пространственным модуляциям $\mathbf{n}(\mathbf{r})$. Наличие в ХЖК макроскопической неоднородности $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ на расстояниях, больших по сравнению с молекулярными размерами, связано с существованием в выражении для плотности свободной энергии F инварианта вида

$$\frac{1}{2} K_2 (q + \mathbf{n} \text{ rot } \mathbf{n})^2; \quad (3)$$

здесь $K_2 \sim Q^2$ — коэффициент упругости, зависящий от температуры, величина q имеет размерность волнового числа неоднородной структуры. В (3) присутствует инвариант Лифшица $\mathbf{n} \text{ rot } \mathbf{n}$, который отвечает, как известно⁸, образованию модулированной (в данном случае — геликоидальной³) структуры. Холестерическая геликоидальная структура с компонентами директора

$$n_z = 0, \quad n_x = \cos qz, \quad n_y = \sin qz \quad (4)$$

обеспечивает минимум выражения (3). Она возникает при предельной температуре фазового перехода, ниже которой $Q = 0$.

В ХЖК величина $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ является медленно меняющейся функцией координат: $ql \ll 1$, где l — молекулярная длина. Распределение молекулярных осей вокруг локальной ориентации директора (4) описывается группой симметрии D_∞ . Такое одноосное распределение напоминает ситуацию в НЖК, однако соответствующая корреляционная функция ρ_{12}^M должна иметь в ХЖК псевдоскалярный вклад $\delta\rho_{12}^M$ вида (1). Потенциал взаимодействия молекул v_{12}^M также содержит аналогичную поправку δv_{12}^M . Предполагая, что, как и в НЖК, функция ρ_{12}^M имеет резкий максимум при коллинеарных $\mathbf{l}(\mathbf{r})$ и $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, а потенциал v_{12}^M быстро убывает на расстояниях порядка l , нетрудно получить инвариант Лифшица из микроскопических соображений. Так как при сделанных предположениях можно положить $\mathbf{l}_1 = \mathbf{n}(\mathbf{r})$, $\mathbf{l}_2 = \mathbf{n}(\mathbf{r}) + (\mathbf{r}_{12} \nabla) \mathbf{n}(\mathbf{r})$, добавки $\delta\rho_{12}^M$ и δv_{12}^M изменяют плотность свободной энергии на величину

$$\delta F^{(1)} = \frac{N}{V} \int (v_{12}^M \delta\rho_{12}^M + \rho_{12}^M \delta v_{12}^M) dV_2 d\mathbf{l}_1 d\mathbf{l}_2 = \text{const} \cdot \mathbf{n} \text{ rot } \mathbf{n}.$$

Ориентационная симметрия обуславливает наиболее фундаментальные свойства ЖК, но не исчерпывает все свойства симметрии. Существуют различные слоистые ЖК, описание которых требует учета трансляционной симметрии.

3. СМЕКТИЧЕСКИЕ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ ТИПА А

а) Плотность свободной энергии

Образование смектических фаз А с группами симметрии $D_{\infty h}$ и D_∞ соответствует возникновению волны плотности¹¹

$$\rho(z) = \rho_0 + |\psi| \cos(kz + \omega)$$

($|\psi|$ и ω — амплитуда и фаза волны, $k = 2\pi/l$) и ориентационной упорядоченности (2), причем директор \mathbf{n} параллелен оси z . Вообще говоря, для описания фазовых переходов в СЖК необходимо рассматривать пространственные группы симметрии. Тем не менее в ряде случаев, как и для

обычных кристаллов, достаточно ограничиться рассмотрением точечной симметрии: 1) если пространственная группа симморфная, т. е. не содержит винтовых осей и плоскостей скольжения и является произведением точечной группы на группу трансляций, и 2) если фазовые переходы в СЖК происходят с сохранением смектических слоев (аналогично фазовым переходам в кристаллах без изменения числа атомов в элементарной ячейке ⁷⁾).

Плотность свободной энергии F в рассматриваемом случае включает инварианты, образованные параметрами порядка $|\psi|$ и Q_{ik} , и может быть записана в виде

$$F = F_N \{Q_{ij}\} + F_A \{|\psi|\} + F_{NA} \{Q_{ij}, |\psi|\}. \quad (5)$$

Величина $F_N \{Q_{ij}\}$ представляет собой плотность свободной энергии одноосной нематической фазы. Так как из компонент тензора Q_{ij} можно составить комбинацию $Q_{ij}Q_{jp}Q_{pi}$, инвариантную относительно преобразований группы K_h , разложение F_N по степеням Q содержит член третьего порядка по Q :

$$F_N = a_1 Q^2 + b_1 Q^3 + c_1 Q^4 + \dots \quad (6)$$

Будем полагать $a_1 = a_1'(T - T_1)$, $b_1 < 0$, $c_1 > 0$. В этом случае выражение (5) описывает фазовый переход первого рода из изотропной фазы (I) в нематическую (N) при температуре T_{IN} ,

$$a_1(T_{IN}) = \tilde{a} \equiv \frac{b_1^2}{4c_1},$$

с соответствующим скачком параметра Q :

$$Q(T_{IN}) = \tilde{Q} \equiv -\frac{b_1}{2c_1}.$$

Величина $F_A \{|\psi|\}$ описывает⁸ одномерный кристалл — систему с двухкомпонентным параметром порядка $|\psi| \exp[i(kz + \omega)]$ — и содержит только четные степени $|\psi|$:

$$F_A \{|\psi|\} = a_2 |\psi|^2 + c_2 |\psi|^4 + \dots \quad (7)$$

Смешанный член F_{NA} можно записать в виде⁹:

$$F_{NA} = -|\psi|^2 f(Q), \quad f(Q) > 0, \quad (8)$$

где $f(Q)$ включает инвариантные комбинации типа $k_i k_j Q_{ij} \sim Q$ ($|\mathbf{k}| = k$), $Q_{ij}^2 \sim Q^2$ и т. д. Положительность величины $f(Q)$ физически означает, что дополнительное ориентационное упорядочение, вызванное возникновением волны плотности, соответствует увеличению сил притяжения между молекулами, т. е. уменьшает энергию системы.

С помощью (5) — (8) нетрудно исследовать фазовую диаграмму ЖК, которая определяется соотношениями между коэффициентами в разложениях (6) — (8). Эти коэффициенты являются параметрами вещества и зависят от структуры молекул, например, от молекулярной длины l .

Будем полагать $a_2 > 0$ и $c_2 > 0$, так как на опыте СЖК всех типов обладают ориентационной упорядоченностью ($Q \neq 0$) и неизвестны СЖК с $Q = 0$. Минимизируя F , согласно (5) — (8), по амплитуде $|\psi|$, получаем

$$|\psi|^2 = \begin{cases} \frac{f(Q) - a_2}{2c_2}, & f(Q) > a_2, \\ 0 & f(Q) < a_2. \end{cases} \quad (9)$$

Таким образом, фазовые переходы в смектическую фазу типа А возможны только при условии, что эти превращения сопровождаются достаточно высокой ориентационной упорядоченностью Q . При этом возможны переходы в фазу А как из нематической, так и из изотропной фаз.

Фазовые превращения $N \leftrightarrow A$ при температуре T_{NA} , вообще говоря, могут быть переходами как второго, так и первого рода. Полагая $Q(T_{NA}) \gg \tilde{Q}$ или $|a_1(T_{NA})| \gg \tilde{a}$, можно показать, что фазовое превращение при температуре T_{NA} , определяемой из уравнения

$$f(Q(T_{NA})) = a_2(T_{NA}), \quad (10)$$

является переходом второго рода, если выполняется неравенство

$$\left(\frac{df}{dQ}\right)_{T=T_{NA}}^2 \geq 8c_2 |a_1(T_{NA})|. \quad (11)$$

Равенство в (11) определяет критическую точку T_c на линии фазовых переходов T_{NA} . В точке T_c изменяется характер фазового перехода $N \leftrightarrow A$ (рис. 1): переход II рода сменяется переходом I рода при изменении неравенства (11) на обратное.

Если скачок параметра ориентационной упорядоченности \tilde{Q} достаточно велик, линии фазовых переходов $I \leftrightarrow N$ и $N \leftrightarrow A$ сближаются

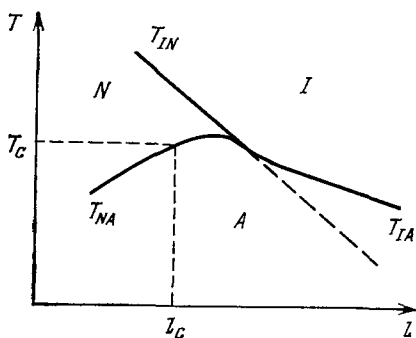


Рис. 1. Фазовая диаграмма, описывающая фазовые превращения между изотропной (I), нематической (N) и смектической (A) модификациями ЖК.

Для гомологической серии веществ типична зависимость температур фазовых переходов T_{IN} , T_{NA} и T_{IA} от длины молекул l (по [12]).

переходам второго рода, описываемым двухкомпонентным параметром порядка $|\psi| \exp[i(kz + \omega)]$. Соотношения, аналогичные (9) — (12), справедливы и для фазовых переходов из изотропной жидкости в холестерическую и смектическую A-фазы. Из (9) — (12) видно, как изменяются фазовые диаграммы вещества в зависимости от микроскопических свойств системы. В частности, коэффициенты в разложениях (6) — (8) должны сильно зависеть от длины молекул l или, другими словами, от номера вещества в гомологической серии [12]. Экспериментально наблюдаются все перечисленные ситуации, а также зависимость температуры и теплоты фазовых переходов от длины молекул (см. рис. 1) [12–17].

б) Устойчивость смектической фазы

Представляет интерес вопрос об устойчивости СЖК типа A по отношению к нарушению макроскопической однородности таких жидкокристаллических модификаций и к «размыванию» периодической функции $\rho(z)$ тепловыми флуктуациями. СЖК типа A с группой симметрии $D_{\infty h}$, как и НЖК, устойчивы по отношению к образованию модулированной структуры, так как здесь отсутствуют инварианты Лифшица. СЖК типа A

и при выполнении условия $f(\tilde{Q}) = a_2$ происходит пересечение линий T_{IN} и T_{NA} (см. рис. 1). При дальнейшем увеличении параметра \tilde{Q} , $f(\tilde{Q}) \geq a_2$, смектическая фаза A возникает непосредственно из изотропной фазы в результате фазового перехода первого рода $I \leftrightarrow A$, причем, температура перехода T_{IA} определяется из уравнения

$$a_1(T_{IA}) = \tilde{a} + \frac{(f(\tilde{Q}) - a_2)^2}{c_2 \tilde{Q}^2}. \quad (12)$$

На рис. 1 изображена общая картина фазовых переходов между фазами I, N, A.

Приведенные результаты феноменологически обобщают выводы, сделанные Мак-Милланом [12–14] при рассмотрении микроскопической модели, и дополняют исследование Де Жена [3, 11] по фазовым

с группой симметрии D_∞ , как и ХЖК, допускают существование инварианта Лифшица типа (ср. (3), (4))

$$n_x \frac{\partial n_y}{\partial z} - n_y \frac{\partial n_x}{\partial z},$$

если директор \mathbf{n} отклоняется от оси z одномерного кристалла. Однако такие отклонения директора возможны в том случае, когда коэффициент при инварианте

$$n_x^2 + n_y^2,$$

также присутствующем в разложении свободной энергии, является отрицательным. Фактически эта ситуация отвечает фазовому переходу, в

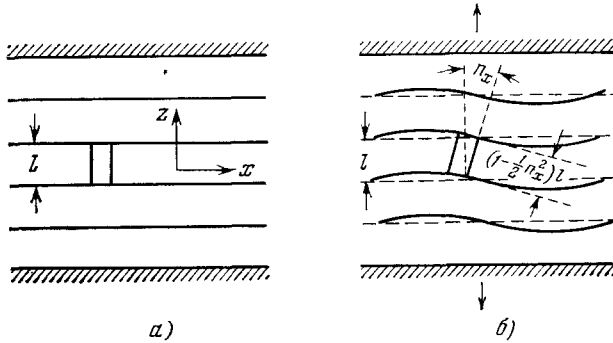


Рис. 2. Механическая неустойчивость смектических слоев в условиях однородного растяжения вдоль кристаллической оси.

а) Нагрузка отсутствует; б) изгиб слоев под действием нагрузки (стрелки). Показана дилатация выделенного элемента объема, вызванная отклонением директора \mathbf{n}_x .

результате которого симметрия смектического слоя понижается (см. ниже таблицу и рис. 3). Такие фазовые превращения с двухкомпонентным параметром перехода $\sim(n_x, n_y)$ будут описаны ниже.

Рассмотрим роль тепловых флуктуаций в СЖК, которые накладывают принципиальный запрет на существование неограниченных трехмерных тел с функцией плотности, периодичной лишь в одном измерении⁶. Покажем, что в слоях достаточно малой (но макроскопической) толщины L упругие взаимодействия, существующие в СЖК типа А, препятствуют «размыванию» функции $\rho(z)$ термодинамическими флуктуациями. Допустив возможность смещения смектических слоев u_z и считая, что при малых деформациях директор \mathbf{n} остается нормальным к смектическому слою, легко получить следующие соотношения:

$$n_z = 1, \quad n_x = \frac{\partial u_z}{\partial x}, \quad n_y = \frac{\partial u_z}{\partial y}, \quad \text{div } \mathbf{n} = \frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial y^2}. \quad [(11')]$$

Учитывая соотношения (11') и инвариантность свободной энергии по отношению к изменению знака \mathbf{n} , в разложении величины ΔF по смещениям u_z надо оставить следующие члены¹⁸:

$$\Delta F = \frac{1}{2} B \left[\frac{\partial u_z}{\partial z} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_z}{\partial x} \right)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_z}{\partial y} \right)^2 \right]^2 + \frac{1}{2} K_1 \left(\frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial y^2} \right)^2, \quad (12')$$

где $K_1 \sim Q^2$ — постоянная Франка, $B \sim |\psi|^2$ — модуль упругости СЖК для одноосной деформации. Наличие в выражении (12') производных $\partial u_z / \partial x$ и $\partial u_z / \partial y$ (в членах третьего и более высокого порядка по u_z) связано с тем, что изгиб слоев, не изменяющий числа и размеров последним вдоль оси z , дает дополнительную дилатацию (рис. 2)

$$-(n_x^2 + n_y^2)/2. \quad (13)$$

Выражения (12') и (13') отвечают инвариантности величины F относительно поворотов СЖК как целого вокруг осей x и y .

С помощью (12) для среднего квадрата вектора смещений получим

$$\langle u_z^2 \rangle = \frac{T}{8\pi^2} \int \frac{dk_z dk_\perp^2}{Bk_z^2 + K_1 k_\perp^2} \sim \frac{T}{8\pi^2 \sqrt{BK_1}} \ln \frac{L}{l}, \quad (14)$$

где L — толщина слоя СЖК. Так как $K_1 \sim 10^{-6}$ дин, $T \sim 300$ °К $\sim 4 \cdot 10^{-14}$ эрг, $\sqrt{K_1/B} \sim l \sim 10^{-7}$ см, среднеквадратичное смещение $\sqrt{\langle u_z^2 \rangle}$ может составить величину порядка $l \sim 10^{-7}$ см лишь при $L \sim e^{50} l$

Слабые внешние воздействия, например механические, приводят к возникновению неустойчивости СЖК типа A по отношению к нарушению их макроскопической однородности, о чем свидетельствует эксперимент¹⁹⁻²¹. Подчеркнем, что данный тип механической неустойчивости не связан с существованием инвариантов Лифшица. Модулированная структура в этом случае представляет собой периодически изогнутые смектические слои (рис. 2, б) при сохранении локальной симметрии СЖК (директор перпендикулярен плоскости смектического слоя).

Исходя из (12'), можно показать¹⁸, что существует критическое значение u'_c постоянной деформации $u' = \partial u_z / \partial z$, выше которого начинают неограниченно нарастать возмущения типа

$$\delta u_z \sim u_1 \sin \frac{\pi z}{L} \cdot \sin px, \quad \delta u_z = 0 \quad \text{при} \quad z = 0, L. \quad (15)$$

Действительно, с учетом (13) изменение свободной энергии (на единицу площади) при флуктуации (15) есть

$$\delta F = \int_0^L \Delta F dz - \frac{(u')^2}{2} BL = \frac{L}{4} \left\{ B \left[\left(\frac{\pi}{L} \right)^2 - p^2 u' \right] + K_1 p^4 \right\} u_1^2 \sin^2 px. \quad (16)$$

Величина $\delta F \leq 0$, если

$$u' \geq u'_c = \frac{2\pi}{L} \sqrt{\frac{K_1}{B}} \sim \frac{2\pi l}{L}, \quad p_c = \left(\frac{\pi}{L} \right)^{1/2} \left(\frac{B}{K_1} \right)^{1/4} \sim \left(\frac{1}{Ll} \right)^{1/2} \ll \frac{1}{l}. \quad (17)$$

Таким образом, малое, но конечное, однородное растяжение слоя СЖК вдоль оси z приводит к неустойчивости макроскопически однородного состояния.

В отсутствие внешних воздействий слоистая структура смектической фазы A является относительно стабильной. Подобную стабильность обнаруживают также СЖК с более низкой ориентационной симметрией.

4. ПРОБЛЕМА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ В ЖИДКОСТЯХ

Изучение сегнетоэлектрических фазовых переходов в жидких кристаллах имеет особый аспект. До недавнего времени не были известны жидкие сегнетоэлектрики. По-видимому, взаимодействие постоянных электрических дипольных моментов, жестко связанных с молекулами, слабее ван-дер-ваальсовых сил притяжения между молекулами с большим молекулярным весом. Поэтому с понижением температуры жидкая фаза может превращаться в твердое тело раньше, чем станет возможным переход

в сегнетоэлектрическое состояние. На одну молекулу может приходиться незначительный дипольный момент, если в жидкости полярные молекулы образуют группировки или кластеры, в которых постоянные дипольные моменты скомпенсированы.

Гипотетические сегнетоэлектрические фазовые переходы из изотропной жидкости перечислены в монографии ²² и работе ⁵. В частности, обсуждаются фазовые превращения с изменением симметрии $K \rightarrow C_\infty$ и $K_h \rightarrow C_{\infty v}$ (так называемые собственные сегнетоэлектрики, в которых спонтанная поляризация P является истинным параметром перехода). Так как жидкость, в которой отсутствует центр симметрии, допускает существование в F инварианта (ср. ⁸)

$$P \text{ rot } P,$$

фазовый переход $K \rightarrow C_\infty$ должен сопровождаться возникновением геликоидальной сегнетоэлектрической структуры, напоминающей ХЖК (ср. (4)). В результате фазового превращения $K_h \rightarrow C_{\infty v}$ могла бы образоваться однородная полярная фаза. Однако Хачатуряном ²³ было показано, что незакороченный образец такого жидкого сегнетоэлектрика должен разбиваться на домены с широкими переходными зонами типа размытых стенок Блоха, что в целом образует структуру, похожую на геликоидальный сегнетоэлектрик. Жидкие кристаллы — сегнетоэлектрики обоих указанных типов пока не обнаружены экспериментально.

Мейер предсказал ²⁴ возможность возникновения спонтанной поляризации в особых смектических фазах — так называемых киральных СЖК типа C и H , что было подтверждено экспериментально ²⁴⁻²⁸. Следует отметить, что измерение спонтанной поляризации указывает на малый эффективный дипольный момент P_0 , отнесенный к одной молекуле: $P_0 \sim 10^{-3} - 10^{-2}$ дебая. Это означает, что диполь-дипольные взаимодействия заведомо не могут определять наблюдаемую температуру фазового перехода $T_c \sim 350^\circ\text{K}$. В работе ²⁴ данное явление связывается с фазовым превращением, наблюдаемым в СЖК и сопровождающимся понижением предельной симметрии D_∞ (фаза A) до симметрии кристаллического класса C_2 (полярная фаза C). Параметром перехода в этом случае может служить не поляризация, а иная физическая величина, описывающая ориентацию директора в пространстве. Благодаря линейной связи между таким параметром перехода и поляризацией возникает, как вторичное явление, макроскопическое распределение электрического дипольного момента.

Перечисленные эффекты становятся понятными, если анализ структуры и свойств жидкокристаллических фаз проводить на основе построения представлений соответствующих групп симметрии ⁵ в соответствии с хорошо разработанными приемами теории полиморфных фазовых превращений ^{6, 7}. Отметим, что для ЖК с корреляцией, точечная симметрия которой описывается одним из 32 кристаллических классов, фазовые переходы рассматриваются совершенно аналогично рассмотрению ⁷. Разные представления исходной группы соответствуют разным степеням свободы при переходе в фазу с более низкой симметрией. Наибольший интерес представляет анализ фазовых переходов из высокосимметричных смектических фаз (группы симметрии D_∞ и $D_{\infty h}$) ⁵.

Поскольку теория предсказывает существование целой серии новых фаз, нам придется ввести для них обозначения. При этом мы сохраним обычные обозначения A , B , C и т. д. за центросимметричными СЖК, а появляющиеся новые модификации будем различать с помощью дополнительных значков: звездочка — для нецентросимметричных фаз, волна для модулированных структур, штрих — в случае упорядочения поперечных осей молекул, черта — для полярных фаз.

5. ПРИМЕР. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ИЗ СМЕКТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА С СИММЕТРИЕЙ D_∞

Рассмотрим сначала в качестве исходной фазы смектический жидкий кристалл типа A^* , образованный неполярными молекулярными группировками, находящимися в одной из двух возможных энантиоморфных форм и обладающими осью бесконечного порядка, ориентированной перпендикулярно слоям (рис. 3, а). Точечная симметрия бинарной корреляции ρ_{12}^M (и точечная симметрия каждого слоя) соответствует группе D_∞ . Эта группа содержит следующие образующие элементы симметрии: повороты C (φ) на произвольный угол φ вокруг продольной оси бесконечного порядка C_∞ и повороты U_2 на угол π вокруг поперечных осей второго порядка. Представления группы D_∞ приведены в таблице с указанием характеров представлений, компонент вектора поляризации P , директора n и перпендикулярного директору орта n' , служащих параметрами переходов, а также групп, возникающих при соответствующем фазовом превращении и являющихся подгруппами исходной группы D_∞ .

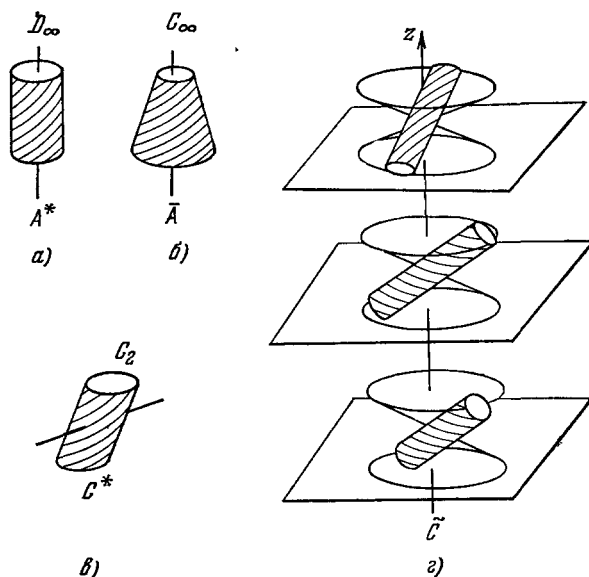


Рис. 3. Фазовые переходы в смектиках с киральными молекулами.

Схематически показаны симметрия субъединиц в одном слое для исходной фазы (а), фаз, индуцируемых представлениями A_2 (б) и E_1 (в), а также дальнейшее изменение пространственной группы симметрии при возникновении модулированной структуры (г). Указаны точечная симметрия субъединиц и предлагаемые обозначения фаз.

риантные комбинации параметров перехода, проверить возможность перехода второго рода (для этого должны отсутствовать инварианты третьего порядка) и выяснить, происходит ли переход в однородную или в пространственно-модулированную фазу (в последнем случае существуют

С помощью таблицы по обычным правилам можно проанализировать инварианты

Представления	Параметры перехода	Характеры представлений		Подгруппа
		$C(\varphi)$	U_2	
A_1		1	1	
A_2	P_z	1	-1	C_∞
E_1	(P_x, P_y) $(n_z n_y, -n_z n_x)$	$2 \cos \varphi$	0	C_2
E_2	$(n_x'^2 - n_y'^2, 2n_x' n_y')$	$2 \cos 2\varphi$	0	D_2
E_m	$(\cos m\varphi, \sin m\varphi)$	$2 \cos m\varphi$	0	D_m

инварианты Лифшица). Расчет показывает, что переходы второго рода здесь нигде не запрещены, а инварианты Лифшица возникают для всех двумерных представлений.

Одномерное представление A_1 — единичное и соответствует симметрии исходной фазы. Одномерное представление A_2 — векторное и индуцирует сегнетоэлектрический фазовый переход с появлением поляризации вдоль оси z . Этот гипотетический переход возможен, если молекулярные группировки полярны и обладают дипольными моментами вдоль длинной оси молекул. Упорядочение ориентации подобных субъединиц привело бы к появлению смектической полярной фазы с понижением точечной симметрии бинарных корреляций (и симметрии слоев) до C_∞ (рис. 3, б), причем последовательность полярных слоев соответствовала бы правилу «голова-хвост»²². Двумерные представления E_m для $m \geq 2$ описывают такое понижение симметрии субъединиц, когда они, утрачивая ось C_∞ , т. е. приобретая некоторую азимутальную асимметрию, сохраняют ось конечного порядка C_m и поперечные оси второго порядка. Симметрия слоев понижается до D_m . В этом случае у субъединиц можно выделить поперечные оси n' , ориентация которых упорядочивается (рис. 4, а, б). Так как здесь отсутствуют инварианты третьего порядка по параметру перехода и существуют инварианты Лифшица, то возможные фазовые переходы II рода должны сопровождаться геликоидальным закручиванием поперечных осей молекул по типу рис. 4, в. В случае $m = 2$ структура возникающей смектической фазы \tilde{A} должна быть аналогична холестерической фазе в смысле пространственного распределения ориентаций орта n' .

Двумерное представление E_1 — векторное и соответствует появлению поляризации в плоскости слоев. Этот сегнетоэлектрический переход возможен, если субъединицы имеют дипольные моменты, перпендикулярные длинным осям молекул. Существуют однако и другие, более реальные возможности возникновения электрической поляризации в случае потери устойчивости по представлению E_1 . Эти варианты анализируются ниже.

6. ПСЕВДОСОБСТВЕННЫЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ

Поскольку, согласно таблице (с. 260), по представлению E_1 преобразуются компоненты P_x и P_y вектора поляризации, эти компоненты формально могут служить параметрами фазового перехода, индуцируемого представлением E_1 . Однако физически параметрами перехода могут оказаться совсем другие величины.

Нетрудно видеть, в частности, что по представлению E_1 преобразуются также квадратичные комбинации $n_z n_x$ и $n_z n_y$ компонент директора n_j . При этом фазовое превращение связано с отклонением осей молекул на некоторый полярный угол θ , что понижает симметрию слоев до C_2 (см. рис. 3, в). Так как у молекулярных группировок в смектических жидких кристаллах не обнаружены заметные поперечные дипольные

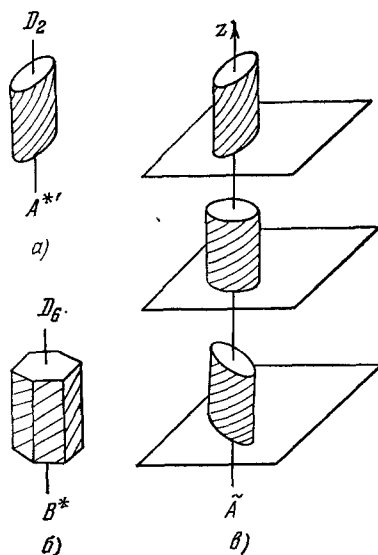


Рис. 4. Симметрия киральных субъединиц в фазах, индуцируемых представлениями E_2 (а), E_6 (б), и геликоидальное закручивание коротких осей n' (в).

моменты, эффект наклона является определяющим и за параметры перехода следует выбрать не P_x и P_y , а

$$\xi_1 = n_z n_x, \quad \xi_2 = n_z n_y. \quad (18)$$

Заметим, что при поворотах $C(\varphi)$ и U_2 компоненты P_x и P_y преобразуются соответственно как ξ_2 и $-\xi_1$. Поэтому существуют инвариант

$$P_x \xi_2 - P_y \xi_1 \quad (19)$$

и аналогичный инвариант с заменой компонент вектора поляризации на компоненты вектора напряженности электрического поля и, следовательно, симметрия жидкого кристалла допускает пьезоэффект типа

$$P_x = D n_z n_x, \quad P_y = -D n_z n_x. \quad (20)$$

Благодаря пьезоэффекту (20) электрическая поляризация может быть вызвана спонтанным наклоном молекул в слоях.

Как известно⁸, в кристаллических классах D_2 , D_4 и D_6 существуют инварианты Лифшица

$$P_x \frac{\partial P_y}{\partial z} - P_y \frac{\partial P_x}{\partial z}, \quad (21)$$

которые, как было указано в работах^{7, 8}, могли бы обусловить слоистость (геликоидальность) сегнетоэлектрической структуры. В дальнейшем, по аналогии с исследованиями модулированных магнетиков²⁹, в течение ряда лет велись теоретические³⁰ и экспериментальные^{31, 32} исследования модулированных сегнетиков, однако до последнего времени не было найдено надежно установленных примеров геликоидальных кристаллов-сегнетоэлектриков.

В нашем случае предельная группа симметрии D_∞ , соответствующая точечной симметрии исходной жидkokристаллической фазы A^* , также допускает существование инварианта (21) и аналогичного инварианта

$$\xi_1 \frac{\partial \xi_2}{\partial z} - \xi_2 \frac{\partial \xi_1}{\partial z} \quad (22)$$

благодаря соотношению $\{E_1^2\} = A_2$, гласящему, что антисимметричный квадрат двумерного векторного представления E_1 содержит одномерное векторное представление A_2 . Наличие инварианта (22) вызывает геликоидальное закручивание осей молекул по типу рис. 3, г, т. е. фактически происходит фазовый переход из смектической фазы A^* не в фазу C^* , а в так называемую киральную фазу \tilde{C} , обладающую геликоидальной сегнетоэлектрической структурой.

Согласно (20) сегнетоэлектрическое и ориентационное рассмотрения перехода $A^* \leftrightarrow \tilde{C}$ формально эквивалентны, однако упомянутое выше отсутствие заметного дипольного момента у субъединиц и соответствующая малость коэффициента D делают предпочтительной ориентационную трактовку перехода. Поскольку поляризация не является истинным параметром перехода, возникающий сегнетоэлектрик нельзя считать обычным. Его можно было бы сопоставить с новым, предсказанным в работе⁸ классом сегнетоэлектриков, у которых поляризация не может быть параметром перехода. В настоящее время эти сегнетоэлектрики называют несобственными³³, электрическая поляризация в них пропорциональна истинному параметру порядка в степени, большей единицы. Так как в данном случае поляризация пропорциональна параметру перехода, сегнетоэлектрик можно было бы назвать «псевдособственным» (см., например,³⁴).

Заметим также, что симметричный куб представления E_1 не содержит единичное представление ($|E_1^3| = E_3 + 3E_1$), так что данное фазовое превращение может быть превращением II рода. Построив инварианты, связанные с представлением E_1 , можно исследовать термодинамику фазового превращения $A^* \leftrightarrow \tilde{C}$.

7. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В СМЕКТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

а) Плотность свободной энергии жидких СЖК

Наряду с пьезоэффектом типа (20) в СЖК может оказаться существенным пьезоэффект другого вида: поляризация появляется в результате изгиба и закручивания директора в пространстве благодаря связи

$$P_x = \mathcal{D} \frac{\partial \xi_1}{\partial z}, \quad P_y = \mathcal{D} \frac{\partial \xi_2}{\partial z}, \quad (23)$$

разрешаемой в группе D_∞ одновременно с инвариантом

$$P_x \frac{\partial \xi_1}{\partial z} + P_y \frac{\partial \xi_2}{\partial z} \quad (24)$$

вследствие соотношения $A_2 \times E_1 = E_1$. Существование аналогичного пьезоэффекта (так называемого флексоэлектрического эффекта) в нематической фазе было предсказано Мейером³⁵ и обнаружено экспериментально^{36, 37}. Нетрудно убедиться, что при фазовом превращении $A^* \leftrightarrow \tilde{C}$ пьезоэффект (23) вызывает явление псевдосообственного сегнетоэлектричества.

Считая постоянной степень упорядоченности длинных осей молекул Q , плотность свободной энергии смектической фазы с учетом инвариантов (19), (22), (24) можно записать в виде

$$F = a(\xi_1^2 + \xi_2^2) + b(\xi_1^2 + \xi_2^2)^2 + \lambda \left(\xi_1 \frac{\partial \xi_2}{\partial z} - \xi_2 \frac{\partial \xi_1}{\partial z} \right) + \frac{1}{2} K_3 \left[\left(\frac{\partial \xi_1}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial \xi_2}{\partial z} \right)^2 \right] + \frac{1}{2\chi} (P_x^2 + P_y^2) - \mu_1 (P_x \xi_2 - P_y \xi_1) - \mu_2 \left(P_x \frac{\partial \xi_1}{\partial z} + P_y \frac{\partial \xi_2}{\partial z} \right) + \dots, \quad (25)$$

где ξ_1 и ξ_2 определены согласно (18), $a = a'(T - T_0)$, $b > 0$, K_3 — модуль упругости, μ_1 и μ_2 — пьезомодули, χ — диэлектрическая восприимчивость. Сегнетоэлектрическая фаза характеризуется в данном случае отклонением директора от оси z на угол θ и геликоидальным закручиванием директора вокруг этой оси. Минимизируя выражение (25) по поляризации P и подставляя значения

$$\xi_1 = \frac{1}{2} \sin(2\theta) \cos(qz), \quad \xi_2 = \frac{1}{2} \sin(2\theta) \sin(qz),$$

получаем при $|\theta| \ll 1$

$$P_x = \tilde{\mathcal{D}} \theta \sin(qz), \quad P_y = -\tilde{\mathcal{D}} \theta \cos(qz), \quad \tilde{\mathcal{D}} = \chi(\mu_1 - \mu_2 q),$$

$$F = \left[a - \frac{1}{2} \chi \mu_1^2 - \frac{(\lambda + \chi \mu_1 \mu_2)^2}{2(K_3 - \chi \mu_2^2)} \right] \theta^2 + b \theta^4 + \frac{1}{2} (K_3 - \chi \mu_2^2) \theta^2 (q - q_c)^2, \quad (26)$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial q} \right|_{q=q_c} = 0, \quad q_c = \frac{\lambda + \chi \mu_1 \mu_2}{\chi \mu_2^2 - K_3}.$$

Выражение (26) имеет смысл только при достаточно малых значениях пьезомодуля μ_2 , $\chi \mu_2^2 \ll K_3$. При $\chi \mu_2^2 \gg K_3$ последний член в (26) становится отрицательным и минимуму величины F должны отвечать большие

значения $q \sim l^{-1}$. Но в этом случае ($ql \sim 1$) разложение (26) неверно, так как необходимо учесть градиентные члены более высокого порядка по q . Типичные оценки ($K_3 \sim 10^{-6}$, $\chi \sim 1$, $\mu_2 \sim 10^{-4}$ в ед. СГСЭ³) показывают, что $\chi\mu_2 \ll K_3$.

Из (26) видно, что ниже точки перехода T_c , определяемой соотношением

$$T_c = T_0 + \frac{\chi\mu_1^2}{2a'} + \frac{1}{2a'}(K_3 - \chi\mu_2^2)q^2,$$

появление конечного угла наклона молекулярных осей приводит к возникновению в фазе \tilde{C} псевдосообственной поляризации с амплитудой

$$|P| \sim \chi |\mu_1 - \mu_2 q| \theta. \quad (27)$$

Направление поляризации согласно (26) перпендикулярно оси z и вращается вокруг этой оси с шагом $(2\pi/q)$.

Если $|\mu_1| \ll |\mu_2 q|$ (*), эффективный дипольный момент, приходящийся на одну молекулу в жидком геликоидальном сегнетоэлектрике, пропорционален волновому вектору q и должен составлять малую долю, порядка ql , от величины постоянного дипольного момента (порядка дебая), жестко связанного с индивидуальной молекулой. Измеренная электрическая поляризация, приходящаяся на молекулу, составляет сотые доли дебая, что согласуется с типичным значением $ql \sim 10^{-2}$ в таком СЖК.

Отметим, что, вообще говоря, модулированная структура возникает благодаря наличию в выражении (25) двух инвариантов Лифшица, которым соответствуют разные физические эффекты. Если преобладающую роль играют пьезоэффекты (20) и (23), вкладом инварианта (22) можно пренебречь и положить $\lambda = 0$. В этом случае из (26) находим

$$q \sim -\frac{\chi\mu_1\mu_2}{K_3}, \quad \tilde{D} \sim \chi\mu_1, \quad |\lambda| \ll \chi|\mu_1\mu_2|. \quad (28)$$

В обратном случае, когда мал флексоэлектрический эффект (23), можно положить $\mu_2 = 0$. Теперь геликоидальное закручивание определяется холестерическим эффектом, характеризуемым величиной λ , причем из (26) следует

$$q \sim -\frac{\lambda}{K_3}, \quad \tilde{D} \sim \chi\mu_1, \quad \chi|\mu_1|\mu_2^2 \ll |\lambda\mu_2| \ll |\mu_1|K_3. \quad (29)$$

При условии

$$\lambda + \chi\mu_1\mu_2 = 0 \quad (30)$$

вклады обоих инвариантов Лифшица компенсируют друг друга и возможно существование макроскопически однородного сегнетоэлектрического состояния:

$$q = 0, \quad \xi_1 = \theta, \quad \xi_2 = 0, \quad P_z = 0, \quad P_y = -\chi\mu_1\theta. \quad (31)$$

Этот эффект, по-видимому, можно реализовать на опыте путем составления таких смесей ЖК, компоненты которых характеризуются разными соотношениями холестерического и флексоэлектрического эффектов.

Следует отметить, что в холестерической фазе и в смектических фазах типа \tilde{A} , для которых справедливы выражения (19), (20), (23) и (24), явление псевдосообственной сегнетоэлектричности невозможно, так как соответственно равенства $n_z = 0$ либо $n'_z = 0$ запрещают существование поляризации.

*) По-видимому, эта ситуация наблюдается на опыте: см. Б. И. Островский, А. З. Рабинович, С. А. Сонин, Б. А. Струков, С. А. Тараскин, в кн. IV Международная конференция по сегнетоэлектричеству, Ленинград, 1977, доклад 4F-5; см. также: ЖЭТФ, 1978, т. 74, с. 1748.

6) Изменение шага геликоидальной структуры

В рассмотренном приближении шаг геликоида — постоянная величина, не зависящая от температуры. Этот результат может измениться при учете тепловых флуктуаций. С помощью (25) можно вычислить средний квадрат флуктуации шага геликоида

$$\langle (q - q_c)^2 \rangle = \frac{T_c}{V(K_3 - \chi \mu_z^2) \theta^2(T)}. \quad (32)$$

Из (32) видно, что дисперсия q возрастает при $T \rightarrow T_c$ как θ^{-2} .

Нетрудно видеть, что учет длинноволновых флуктуаций вблизи точки фазового перехода T_c не вносит сингулярности в температурную зависимость среднего значения $\bar{q}(T)$, которая возникает при включении в выражение (26) ангармонического члена вида

$$b' q \theta^4, \quad (33)$$

где знак коэффициента b' произволен. Из (26) и (33) видно, что фактически включение инвариантов, зависящих от волнового вектора q , приводит к соответствующей перенормировке коэффициентов a и b в эффективном гамильтониане:

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{H} = \int \left\{ \left[a'(T - T_c) + \frac{1}{2} K_3 (q - q_c)^2 \right] \theta^2(\mathbf{r}) + (b + b' q) \theta^4(\mathbf{r}) + \right. \\ \left. + q_{||} \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right)^2 + q_{\perp} \left[\left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)^2 \right] \right\} dV, \\ \theta(\mathbf{r}) = \theta + \delta \theta(\mathbf{r}), \quad \delta \theta(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \theta_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad \theta_{\mathbf{k}} = \theta'_{\mathbf{k}} + i\theta''_{\mathbf{k}}, \\ F = -T \ln \int e^{-\mathcal{H}/T} \prod_{\mathbf{k}} d\theta'_{\mathbf{k}} d\theta''_{\mathbf{k}}, \quad \left. \frac{\partial F}{\partial q} \right|_{q=\bar{q}} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

Как известно⁶, такая перенормировка не изменяет критических индексов, отвечающих сингулярной температурной зависимости величины F .

Таким образом, сингулярную часть свободной энергии можно записать в виде

$$\delta F = -(R + R'b'q) \left[\frac{T_c - T}{T_c} - \frac{K_3}{2T_c a'} (q - q_c)^2 \right]^{2-\alpha}, \quad T < T_c. \quad (35)$$

Из условия экстремальности величины δF находим

$$\bar{q} - q_c \sim \frac{a'b'R'(T_c - T)}{(2-\alpha)RK_3} \xrightarrow{T \rightarrow T_c} 0. \quad (36)$$

Отметим, что, согласно (35) и (36), среднее $\bar{q} = q_c$, если $b' = 0$. С понижением температуры отклонение $(\bar{q} - q_c)$ может стать порядка величины q_c при

$$T_c - T \sim \frac{RK_3 q_c}{a'b'R'},$$

т. е. в непосредственной близости от точки T_c , если $q_c l \ll 1$. Температурное поведение шага геликоидальной структуры, наблюдавшееся экспериментально в работе²⁵, качественно согласуется с полученными выше оценками: шаг геликоида изменяется в узком (примерно несколько градусов) температурном интервале, вблизи T_c q изменяется линейно, сингулярность отсутствует. Так как шаг геликоида может существенно изменяться вблизи точки перехода, температурные зависимости поляризации и угла наклона молекул согласно (27), вообще говоря, не совпадают. Что касается зави-

симости $\theta \sim (T_c - T)^\beta$, то фаза \tilde{C} , как и фаза C , согласно (18) фактически моделируется системой плоских ротаторов (модель Вакса — Ларкина³⁸), которая анализировалась численно³⁹ и характеризуется критическими индексами $\alpha = 0,02$ и $\beta = 0,33$. Последние экспериментальные данные²⁸ гласят, что $\beta \approx 0,31$, причем температурные зависимости величин θ и $|P|$ различны.

в) Пьезоэффект в фазе A^*

Выше температуры T_c , в смектической фазе A^* , пьезоэффект типа (20) приводит к соответствующему отклонению директора n от оси z при воздействии электрического поля E , параллельного смектическим плоскостям:

$$n_z n_y = d^* E_x, \quad n_z n_x = -d^* E_y. \quad (37)$$

Однородное внешнее поле E обуславливает однородное отклонение директора n . В этом случае плотность свободной энергии может быть записана в виде

$$F = \left(a - \frac{1}{2} \chi \mu_1^2 \right) \theta^2 + b \theta^4 - \chi \mu_1 \theta E, \quad (38)$$

где $E_x = E$, $E_y = 0$, $n_x = 0$, $n_y = \theta$. Минимизируя выражение (38) по параметру порядка θ , получаем

$$\theta \sim \begin{cases} -\frac{\chi \mu_1 E}{2a'(T - T_c) + K_3 q_c^2}, & E \ll \frac{a^3}{\chi \mu_1 \sqrt{b}}, \\ \sqrt[3]{\frac{\chi \mu_1 E}{4b}}, & E \gg \frac{a^3}{\chi \mu_1 \sqrt{b}}. \end{cases} \quad (39)$$

Подчеркнем, что, согласно (37) и (39), температурная зависимость коэффициента d^* близка к закону Кюри ввиду неравенства $l q_c \ll 1$. Однако вблизи точки перехода T_c величина d^* остается конечной:

$$d^* = \frac{\chi \mu_1}{K_3 q_c^2} f, \quad T \gtrsim T_c. \quad (40)$$

Равенство (40) справедливо, если корреляционный радиус, который в рассматриваемом приближении пропорционален $r_c \sim (T - T_c)^{-1/2}$, больше шага геликоида, $r_c \gg q_c^{-1}$. При температурах, отвечающих неравенству $r_c < q_c^{-1}$, отклик системы на внешнее воздействие сходен с откликом пространственно-однородной среды (закон Кюри). На опыте линейный эффект (39) наблюдался в работе⁴⁰.

г) Поведение геликоидальной структуры во внешнем поле

Экспериментальным доказательством существования спонтанной поляризации в фазе \tilde{C} является раскрутка спирали во внешнем поле E благодаря взаимодействию дипольных моментов с электрическим полем^{24, 28}. Полагая $E_x = 0$, $E_y = E$, $q = d\varphi/dz$, запишем плотность свободной энергии системы во внешнем поле в виде (ср. (26))

$$F = F_0 + \frac{1}{2} K_3 \theta^2 \left(\frac{d\varphi}{dz} - q_c \right)^2 + \chi \mu_1 E \theta \cos \varphi. \quad (41)$$

Варьируя выражение (41) относительно φ , получаем уравнение, описывающее распределение угла $\varphi(z)$ во внешнем поле:

$$K_3 \theta \frac{d^2 \varphi}{dz^2} + \chi \mu_1 E \sin \varphi = 0. \quad (42)$$

В слабом поле $E \ll K_3 q_c^2 \theta / \chi \mu_1$ решение уравнения (42) имеет вид

$$\varphi = q_c z + \frac{\chi \mu_1 E}{K_3 q_c^2 \theta} \sin(q_c z), \quad (43)$$

что соответствует появлению пространственно-однородной составляющей электрической поляризации

$$\delta P_y = \frac{1}{2} \frac{\tilde{D} \mu_1}{K_3 q_c^2} \chi E = \begin{cases} \frac{K_3}{2 \chi \mu_1^2} \chi E, & |\mu_2 \lambda| \ll \chi |\mu_1| \mu_2^2 \ll |\mu_1| K_3, \\ \frac{1}{2} \frac{\chi \mu_1 \mu_2}{\lambda} \frac{\mu_1 K_3}{\mu_2 \lambda} \chi E, & \chi |\mu_1| \mu_2^2 \ll |\mu_2 \lambda| \ll |\mu_1| K_3, \\ \frac{1}{2} \frac{\chi \mu_1 \mu_2}{\lambda} \chi E, & \chi |\mu_1| \mu_2^2 \ll |\mu_1| K_3 \ll |\mu_2 \lambda|. \end{cases} \quad (44)$$

При некотором пороговом значении электрического поля $E = E_c$ происходит полное раскручивание геликоида: $\varphi = \pi$. Из (41) находим, что

$$E_c = \frac{K_3 q_c^2 \theta}{2 \chi \mu_1} = \begin{cases} \frac{\lambda^2 \theta}{2 K_3 \chi |\mu_1|}, & |\lambda| \gg \chi |\mu_1 \mu_2|, \\ \frac{\chi |\mu_1| \mu_2^2 \theta}{2 K_3}, & |\lambda| \ll \chi |\mu_1 \mu_2|. \end{cases} \quad (45)$$

Отметим, что из экспериментальных данных о шаге геликоида ($2\pi/q$), пороговом поле $E_c \sim \theta$, однородной составляющей поляризации $|\delta P| \sim E$ и спонтанной поляризации $|P| \sim \theta$ в фазе \tilde{C} , а также из данных по пьезоэффекту $\theta \sim E$ в фазе A^* в принципе могут быть определены материальные постоянные λ , μ_1 , μ_2 , χ и K_3 , которые входят в выражения (26), (27), (39), (44) и (45).

8. ОБЩАЯ СХЕМА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ МЕЖДУ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ФАЗАМИ

По аналогии с рассмотренным выше случаем исходной (высокосимметричной) фазы D_∞ могут быть исследованы фазовые переходы из жидкокристаллических фаз с другой исходной симметрией. Если исходной фазой служит центросимметричный смектический кристалл типа A (рис. 5, а), точечная симметрия коррелирует соответствующей группе $D_{\infty h}$. Неприводимые представления этой группы находят-ся по неприводимым представлениям группы D_∞ и разбиваются на два класса: симметричные представления, обладающие одинаковыми характерами для движений 1-го и 2-го рода, отличающихся на инверсию, и антисимметричные представления с противоположным знаком характеров для движений, отличающихся на инверсию. Модулированные структуры в этом случае не возникают, так как не существует инвариантов Лифшица. Поэтому эффект псевдо-

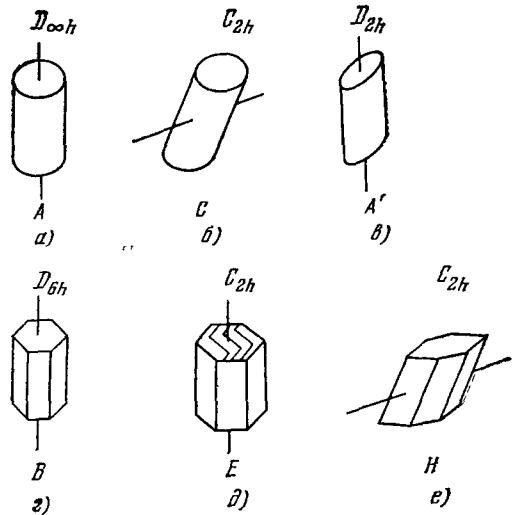


Рис. 5. Фазовые переходы из центросимметричной фазы A .

Схематически показаны симметрия субъединиц в одном слое для исходной фазы (а) и фаз, индуцируемых представлениями E_{1g} (б), E_{2g} (в) и E_{6g} (г), а также дальнейшее изменение симметрии $D_{6h} \rightarrow C_{2h}$ по представлениям E_{2g} (д) и E_{1g} (е).

собственного сегнетоэлектричества отсутствует. Среди представлений группы $D_{\infty h}$ отметим следующие:

одномерное антисимметричное представление A_{2u} , которое индуцирует переход в нецентросимметричную фазу A^* , рассмотренную в гл. 3;

двумерное симметричное представление E_{1g} , описывающее наблюдаемый на опыте фазовый переход II рода в фазу C с понижением симметрии слоев до C_{2h} (рис. 5, б);

двумерное симметричное представление E_{2g} , описывающее гипотетический переход II рода в фазу A' (рис. 5, в) с понижением симметрии слоев до D_{2h} ;

двумерные симметричные представления E_{mg} с $m \geq 3$, которые индуцируют фазовые переходы, аналогичные наблюдаемому фазовому превращению фазы типа A в фазу типа B ³, если его интерпретировать как соответствующее понижение точечной симметрии субъединиц (рис. 5, г).

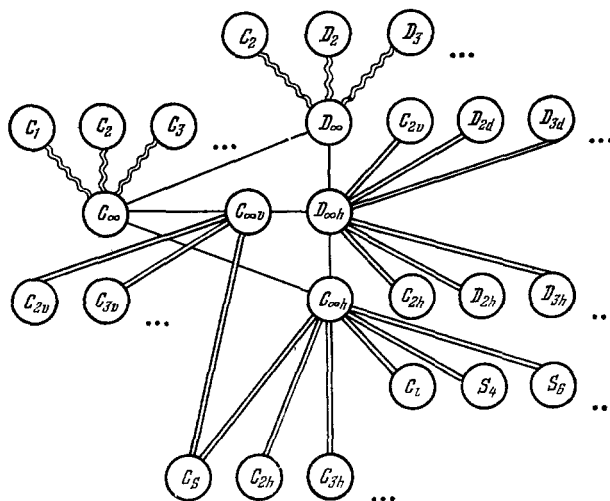


Рис. 6. Общая схема возможных фазовых переходов из одноосной смектической фазы A (точечная группа симметрии $D_{\infty h}$).

Указаны изменения симметрии по одномерным (прямые линии) и двумерным (двойные линии) представлениям и, в том числе, возникновение гетикоидальных структур (волнистые линии).

Дальнейшее понижение симметрии смектических фаз, например, для фазы B с группой симметрии D_{6h} рассматривается по аналогии с⁷ и дает богатый набор возможных превращений. Так, возможны переходы $D_{6h} \rightarrow C_{2h}$ двух типов: переход I рода по представлению E_{2g} в фазу типа наблюдаемой смектики E ⁴¹ (рис. 5, д) и переход II рода по представлению E_{1g} в фазу типа наблюдаемой смектики H ⁴² (рис. 5, е). На рис. 6 изображена общая схема возможных типов понижения симметрии исходной фазы с предельной группой симметрии $D_{\infty h}$. Из этой схемы следует, что возможности экспериментального обнаружения жидкокристаллических структур разного типа еще далеко не исчерпаны.

9. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ В ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

Один тип фазовых диаграмм был описан выше (см. рис. 1). Остановимся на другом примере фазовых диаграмм, обнаруженных экспериментально в последнее время⁴³. На рис. 7, а схематически изображены линии фазовых переходов $N \leftrightarrow A$, $A \leftrightarrow C$ и $N \leftrightarrow C$, которые пересекаются в одной

точке T^* , отвечающей некоторой промежуточной концентрации M^* жидкокристаллической смеси. Для описания этой картины фазовых переходов в разложение плотности свободной энергии F необходимо включить инварианты, которые могут быть образованы параметрами порядка, характеризующими фазы A и C . Одномерный кристаллический порядок описывается функцией ψ (и ей сопряженной функцией ψ^*), $\psi = |\psi| \exp(i(\mathbf{k}\mathbf{r} + \omega))$, $\mathbf{k}\mathbf{r} = kz$. Полагая степень ориентационного порядка Q постоянной

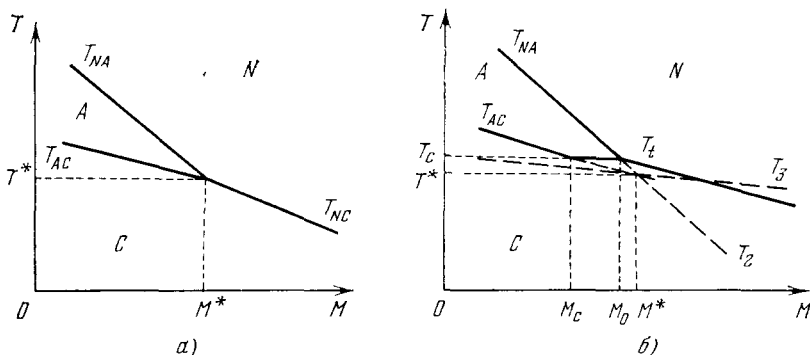


Рис. 7. Фазовая диаграмма, описывающая превращения между нематической (N) и смектическими (A и C) модификациями смесей ЖК с различной концентрацией M . а) T_{NA} , T_{AC} , T_{NC} — линии фазовых переходов второго рода; б) T_4 — линия фазовых переходов первого рода $A \leftrightarrow C$ (при $M_c < M < M_0$) и $N \leftrightarrow C$ (при $M > M_0$). T_2 и T_3 — линии фазовых переходов $N \leftrightarrow A$ и $A \leftrightarrow C$ с точкой пересечения (T^* , M^*) в отсутствие взаимодействия между соответствующими параметрами порядка.

в фазах N , A и C , будем различать смектические модификации A и C по значению угла θ , образованного волновым вектором \mathbf{k} и директором \mathbf{n} . В фазе A угол $\theta = 0$, в фазе C — $\theta \neq 0$. Таким образом, фазы A и C можно характеризовать следующими параметрами порядка:

$$\begin{aligned} \text{а) } \psi & \text{ — фаза } A, \\ \text{б) } (\mathbf{n}\mathbf{k}) [\mathbf{n}\mathbf{k}] \psi & \text{ — фаза } C. \end{aligned} \quad (46)$$

Заметим, что параметры порядка (18) и (46б) совпадают с точностью до несущественного постоянного множителя в том случае, когда кристаллическая структура $(\mathbf{k}, |\psi|, \omega)$ является фиксированной и изменяется лишь ориентация директора.

Полагая $|\theta| \ll 1$, $|\mathbf{n}\mathbf{k}| = k|\theta|$, $\mathbf{k} = \text{const}$, запишем с помощью (46) инвариантное выражение для плотности свободной энергии F в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} F &= F_A + F_C + F_{AC}, \\ F_A &= a_2 |\psi|^2 + c_2 |\psi|^4 + e_2 |\psi|^6 + \dots, \\ F_C &= a_3 \theta^2 |\psi|^2 + c_3 \theta^4 |\psi|^4 + a_4 \theta^4 |\psi|^2 + \dots, \\ F_{AC} &= -v \theta^2 |\psi|^4; \end{aligned} \right\} \quad (47)$$

здесь коэффициенты c_2 , c_3 , a_4 , e_2 , v — положительные величины, слабо зависящие от температуры. Последний член в (47) описывает взаимодействие параметров порядка а) и б) из (46). Положительность коэффициента v физически означает, что согласованный наклон молекул в фазе C отвечает в среднем увеличению притяжения между молекулами в слоях и соответственно увеличению амплитуды волны плотности $|\psi|$.

Коэффициенты a_2 и a_3 сильно зависят от температуры,

$$a_2(T) = a'_2(T - T_2), \quad a_3(T) = a'_3(T - T_3), \quad a'_2 > 0, \quad a'_3 > 0,$$

причем величины T_2 и T_3 являются функциями от концентрации смеси M и при некотором значении $M = M^*$ равны $T_2(M^*) = T_3(M^*) = T^*$. Предположим, что $T_2 > T_3$ при $M < M^*$.

Минимизируя выражение (47) по параметрам $|\psi|$ и θ , нетрудно проанализировать возможные фазовые переходы в данной системе. Если $M < M^*$, фазовые переходы второго рода из нематической фазы в смектическую фазу A и затем в смектическую фазу C происходят, как изображено на рис. 7, а, при температурах T_{NA} и T_{AC} , определяемых из уравнений

$$\begin{aligned} a_2(T_{NA}) &= 0, \\ \nu a_2(T_{AC}) + 2c_2 a_3(T_{AC}) &= 0. \end{aligned} \quad (48)$$

При $M = M^*$ точки T_{NA} и T_{AC} совпадают с T^* .

Если $M > M^*$, фазовый переход $N \leftrightarrow A$ не имеет места, так как в этом случае образование волны плотности сопровождается спонтанным отклонением директора на угол θ при температуре T_{NC} :

$$\begin{aligned} a_3^2(T_{NC}) - 4a_2(T_{NC})a_4 &= 0, \\ |\psi|^2 \sim T_{NC} - T, \quad \theta^2(T_{NC}) &= -\frac{a_3(T_{NC})}{2a_4}. \end{aligned} \quad (49)$$

Таким образом, данный фазовый переход второго рода характеризуется непрерывным изменением амплитуды $|\psi|$ у волны плотности, которая возникает вдоль оси z , составляющей конечный угол с направлением директора n . Заметим, что с увеличением концентрации M величина $\theta(T_{NC})$ возрастает, причем $\theta(T^*) = 0$.

Выражения (49) имеют смысл лишь при достаточно больших значениях параметров $a_4 > |a_3|$ и $c_2 > (\nu^2/4c_3)$. Роль смешанного инварианта F_{AC} из (47) становится весьма существенной, если параметр $\tilde{c} = c_2 - (\nu^2/4c_3) < 0$. Заметим, что величина \tilde{c} представляет собой перенормированный коэффициент c_2 в F_A , который возникает после минимизации свободной энергии (47) по углу θ при условии $|\tilde{c}| c_3 \gg a_4 e_2$. При отрицательных значениях коэффициента \tilde{c} , зависящего от концентрации M , изменяется характер фазовых превращений $N \leftrightarrow C$ и $A \leftrightarrow C$, которые становятся переходами первого рода.

Если величина \tilde{c} меняет знак при $M > M^*$, то на линии $T_{NC}(M)$, определяемой согласно (49), существует критическая точка $T_{NC}(M_c)$, причем значение $M = M_c$ удовлетворяет по порядку величины соотношению $c_3 |\tilde{c}(M_c)| \sim a_4 e_2$. Иная ситуация возникает, если $\tilde{c} < 0$ при $M < M^*$. Остановимся на последнем случае более подробно.

Предположим, что $\tilde{c}(M) \leq 0$ при $M \geq M_c$,

$$|\tilde{c}| \ll c_2, \quad |\tilde{c}(M^*)| c_3 \gg a_4 e_2, \quad \tilde{c}(M_c) = 0, \quad M_c < M^*. \quad (50)$$

В этом случае критическая точка T_c возникает на линии фазовых переходов $A \leftrightarrow C$, причем при $M < M_c$ линия фазовых переходов второго рода определяется уравнением (48), а при $M > M_c$ фазовое превращение $A \leftrightarrow C$, как переход первого рода, происходит при температуре

$$\begin{aligned} T_t = T^* + \frac{T_c - T^*}{M_c - M^*} (M - M^*) + \frac{1}{4} \frac{\tilde{c}^2}{e_2 (a'_2 + a'_3 \sqrt{c_2/c_3})}, \\ \left| \frac{M - M^*}{M^*} \right| \ll \frac{|\tilde{c}|^{3/2} \sqrt{c_3}}{e_2 |a_3(0)|}. \end{aligned} \quad (51)$$

Линии фазовых переходов $T_{NA}(M)$ и $T_t(M)$ согласно (48) и (51) пересекаются в точке (M_0, T_0) : $M^* - M_0 \sim \tilde{c}^2$. При $M > M_0$ в рассматриваемом приближении формула (51) определяет линию фазовых переходов первого рода $N \leftrightarrow C$. Описанная фазовая диаграмма изображена на рис. 7, б.

Скачки плотности $|\psi|$ и угла наклона θ на линии фазовых переходов первого рода $T_t(M)$ согласно (47), (50) и (51) даются выражениями

$$|\psi|^2 = \begin{cases} 0, & M > M_0, \quad T > T_t, \\ -\frac{a_2}{2c_2}, & M < M_0, \quad T > T_t, \\ \frac{1}{3e_2} \left[|\tilde{c}| + \sqrt{\tilde{c}^2 - 3e_2 \left(a_2 + \sqrt{\frac{c_2}{c_3}} a_3 \right)} \right], & T \leq T_t, \end{cases} \quad (52)$$

$$\theta^2 = \frac{\nu |\psi|^2 - a_3}{2c_3 |\psi|^2} \quad \text{при} \quad T \leq T_t.$$

Так как $|a_3(T_t)| \ll \nu |\psi|^2$ при $M > M_0$, то на линии фазовых переходов $N \leftrightarrow C$ величина θ^2 согласно (52) приближенно равна $\theta^2 = \nu/2c_3$ и с увеличением M возрастает пропорционально $\nu(M)$.

Отметим, что экспериментальные данные⁴³ отвечают, по-видимому, ситуации с $M_c < M^*$. Детальное изучение термодинамики фазовых переходов в окрестности точек (M_c, T_c) и (M_0, T_0) представляет большой интерес. В частности, существование фазовых переходов первого рода $A \leftrightarrow C$ в интервале концентраций $M_c < M < M_0$, так же как и возможность переходов второго рода $N \leftrightarrow C$ при $M^* < M < M_c$, имеет принципиальное значение.

10. СМЕКТИЧЕСКИЕ ФАЗЫ ТИПА В И Н

а) Фазовый переход $A \leftrightarrow B$

Выше мы отмечали, что наблюдаемые фазовые переходы из смектической фазы A в смектическую фазу B можно рассматривать как превращения, индуцированные симметричными представлениями E_{mg} (с $m \geq 3$) группы $D_{\infty h}$. При таких фазовых превращениях происходит понижение точечной симметрии субъединиц, связанное с определенным упорядочением ориентации коротких осей молекул, что отвечает приобретению молекулярными группировками некоторой азимутальной асимметрии (см. рис. 5, з). Соответствующую асимметрию на малых расстояниях должна приобретать корреляционная функция $\rho_{12}(r_{12})$, определяемая из рентгеноструктурных данных. Рассматривая функцию $\psi_A \equiv \psi$ как параметр порядка в фазе A , на основании таблицы неприводимых представлений группы $D_{\infty h}$ (см. таблицу) выберем в качестве параметра порядка в фазе B функции

$$\psi_B^{(1)} = |\psi| S \exp[i(kz + 6\varphi)], \quad \psi_B^{(2)} = |\psi| S \exp[i(kz - 6\varphi)], \quad (53)$$

где величина S есть мера ориентационной упорядоченности в фазе B с точечной группой симметрии D_{6h} .

С помощью функций (53) нетрудно записать инвариантное выражение для плотности свободной энергии F , аналогичное формуле (47) с $a_4 = 0$, где вместо θ следует подставить величину S .

Из опыта следует, что фазовые превращения $A \leftrightarrow B$ являются переходами первого рода, однако в ряде веществ эти переходы сопровождаются сравнительно малыми скачками энтропии и объема: последние имеют такой же порядок величины, что и при фазовых переходах из изо-

тропной фазы в нематическую ⁴⁴. В предположении $\chi^2 > 4c_2c_3$, т. е. при достаточно сильном взаимодействии параметров позиционного и ориентационного порядка, такое поведение системы в окрестности линии фазовых переходов $A \leftrightarrow B$ описывается формулами, аналогичными (51) и (52).

Необходимо отметить, что существуют гипотезы ⁴⁵⁻⁴⁸, согласно которым смектическая фаза B представляется в виде набора независимых или слабо скоррелированных твердых плоскостей, т. е. фазовый переход $A \leftrightarrow B$ рассматривается как двумерное отвердевание с образованием дальнего позиционного порядка или как превращение в пластический кристалл. Рентгеноструктурный анализ ⁴⁹⁻⁵² и другие экспериментальные данные ⁵³⁻⁵⁷ не дают четкого указания на существование дальнего порядка в смектических плоскостях, свидетельствуя одновременно о наличии ближнего порядка в расположении молекул. Величина разрывов первых термодинамических производных может соответствовать представлению как о двумерном отвердевании, так и об ориентационном фазовом переходе. Имеются также экспериментальные данные ⁵⁸, указывающие на наличие в фазе B особой сдвиговой моды колебаний (гиперзвук), что допускает интерпретацию на основе представлений о субъединицах, у которых угол ориентации ϕ колеблется, как в аморфном твердом теле, если период воздействия внешних сил мал по сравнению с соответствующим максвелловским временем релаксации ⁵⁹.

б) Смектические фазы с низкой точечной симметрией

Мак-Миллан ^{47, 48} предпринял попытку интерпретации структуры низкосимметричных смектических фаз, допустив наличие сегнето- или антисегнетоэлектрического упорядочения постоянных дипольных моментов в смектических слоях. Эти выводы пока не имеют экспериментального подтверждения ^{57, 60} и сталкиваются с упомянутой выше проблемой существования собственно сегнето- и антисегнетоэлектричества в жидкости. Подчеркнем, что в рамках изложенной в гл. 8 феноменологической теории структура смектических фаз, обладающих такими же физическими свойствами, что и наблюдаемые мезофазы, отнюдь

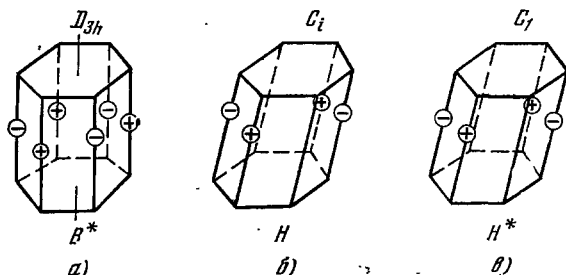


Рис. 8. Симметрия субъединиц в одном слое для низкосимметричных смектических фаз, индуцируемых представлениями E_{3u} группы $D_{\infty h}$ (а), B_g группы C_{2h} (б) и B группы C_2 (в). Как и выше, используются обозначения неприводимых представлений, принятые в работе ⁷².

не требует существования спонтанной поляризации с дальним порядком в расположении дипольных моментов молекул.

Вместе с тем в СЖК допустимы фазовые переходы, сопровождающиеся возникновением квадрупольных электрических моментов у субъединиц или молекулярных кластеров. Обсуждавшиеся в гл. 8 фазовые переходы с понижением симметрии субъединиц можно интерпретировать как результат возникновения соответствующих квадруполов и мультиполов. Смектические фазы типа B в этом случае должны обладать определенной электрической структурой с точечной симметрией слоя, отвечающей соответствующему спонтанному квадрупольному моменту. Например, придав фигуре на рис. 5, а структуру типа изображенной на рис. 8, а, мы видим,

что такая фаза B имеет более низкую симметрию D_{3h} и индуцируется неприводимым представлением E_{3u} группы $D_{\infty h}$.

Другим примером может служить фазовый переход из смектической фазы C в так называемую фазу B с наклоненными молекулами^{49, 61}. С точки зрения изменения точечной симметрии такое фазовое превращение можно интерпретировать как переход $C_{2h} \rightarrow C_i$ по одномерному представлению B_g с образованием электрической структуры типа изображенной на рис. 8, б. Заметим, что упомянутая выше смектическая фаза типа H (см. рис. 5, е) также может обладать более низкой симметрией C_i и фактически совпадать с данной разновидностью фазы B .

Наконец, недавно появилось сообщение⁶² об обнаружении киральной смектической фазы \tilde{B} с наклоненными молекулами, которую можно было бы также назвать киральной фазой \tilde{H} . Данная фаза возникает на опыте из киральной фазы \tilde{C} , что можно интерпретировать как фазовый переход с изменением точечной симметрии смектического слоя $C_2 \rightarrow C_1$. Пространственная структура такой фазы должна представлять собой геликоидально закрученные вокруг нормали к слоям фигуры типа изображенной на рис. 8, в. К сожалению, в настоящее время практически нет рентгеноструктурных данных, которые позволили бы установить группы симметрии смектических фаз B , H и более сложных модификаций.

11. ХАРАКТЕР ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

В зависимости от типа неприводимого представления точечной или пространственной группы симметрии и соотношения между инвариантами соответствующее фазовое превращение может быть переходом как второго, так и первого рода. Фазовые переходы первого рода могут иметь место и в отсутствие инвариантов третьего порядка, если инвариант четвертого порядка отрицателен. Когда система описывается несколькими параметрами, взаимодействующими между собой, фактически происходит перенормировка коэффициента при инварианте четвертого порядка по соответствующему параметру и этот коэффициент становится отрицательным, если взаимодействие достаточно велико.

С другой стороны, наличие инвариантов третьего порядка не всегда обуславливает переход первого рода, если фазовое превращение описывается многокомпонентным параметром порядка. В этом случае фазовый переход второго рода возможен при условии, что основные компоненты, ответственные за превращение, входят в соответствующие инварианты только в четной степени, в то время как остальные компоненты, рассматриваемые как возмущение, образуют инварианты нечетного порядка. Такая ситуация возможна, например, в ХЖК с учетом возникновения неодноосности⁶³. При достаточно больших значениях феноменологического параметра, пропорционального волновому вектору геликоида q , основными компонентами, описывающими фазовый переход изотропная жидкость — холестерическая фаза, становятся величины

$$S \sin [2\varphi(z)], S \cos [2\varphi(z)],$$

где параметр перехода S есть степень ориентации поперечных молекулярных осей вдоль направления $n'(z)$ (ср. гл. 5 и таблицу на с. 260). Тензор Q_{ij} не имеет теперь простого вида (2). Наличие инварианта $Q_{ij}Q_{jp}Q_{pi}$ не запрещает существования перехода второго рода, так как указанные компоненты могут входить в инвариантные выражения только в четной степени, а ориентационное упорядочение типа (2) возникает лишь как возмущение.

Существуют, однако, физические причины, по которым фазовые превращения, отнесенные в рамках данной феноменологической теории к переходам второго рода, в действительности оказываются переходами первого рода, хотя и близкими ко второму. Во всех таких случаях существенным оказывается наличие дополнительных степеней свободы, благодаря которым возникает дополнительное взаимодействие между обобщенными координатами системы, испытывающей фазовый переход⁶⁴ (термодинамическое среднее значение этих координат есть параметр перехода в системе). К подобным степеням свободы относятся однородные и неоднородные упругие деформации в СЖК, а также возмущения ориентации молекул в ЖК.

а) Роль ориентационных флуктуаций

На возможность фазового перехода первого рода $N \leftrightarrow A$ вследствие тепловых флуктуаций ориентации директора $\delta n(\mathbf{r})$ указали Гальперин, Любенский и Ма⁶⁵. Учет малых отклонений директора \mathbf{n} от оси z эквивалентен изменению фазы у базисных функций $\psi = |\psi| \exp(\pm ikz)$ на величину $\pm k(\delta n_x \cdot x + \delta n_y \cdot y)$. Так как величина F не должна изменяться при повороте системы как целого, разложение F с учетом градиентных членов имеет вид

$$F = a_2 |\psi|^2 + c_2 |\psi|^4 + g_{\parallel} \left| \frac{\partial}{\partial z} \psi \right|^2 + \\ + g_{\perp} \left[\left| \left(\frac{\partial}{\partial x} - ik\delta n_x \right) \psi \right|^2 + \left| \left(\frac{\partial}{\partial y} - ik\delta n_y \right) \psi \right|^2 \right] + \\ + \frac{1}{2} K_1 \left(\frac{\partial}{\partial x} \delta n_x + \frac{\partial}{\partial y} \delta n_y \right)^2 + \frac{1}{2} K_2 \left(\frac{\partial}{\partial x} \delta n_y - \frac{\partial}{\partial y} \delta n_x \right)^2 + \\ + \frac{1}{2} K_3 \left[\left(\frac{\partial}{\partial z} \delta n_x \right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial z} \delta n_y \right)^2 \right]. \quad (54)$$

Разлагая флуктуирующую величину $\delta n(\mathbf{r})$ в ряд Фурье в объеме V ,

$$\delta n = \sum_{\mathbf{p}} \delta n_{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}}, \quad \delta n_{-\mathbf{p}} = \delta n_{\mathbf{p}}^*,$$

с помощью (54) получаем

$$\langle |\delta n_{\mathbf{p}}|^2 \rangle = \frac{T}{V} \left[\frac{1}{2g_{\perp} k^2 |\psi|^2 + K_1 p_x^2 + K_2 p_y^2 + K_3 p_z^2} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2g_{\perp} k^2 |\psi|^2 + K_1 p_y^2 + K_2 p_x^2 + K_3 p_z^2} \right], \quad \left. \vphantom{\frac{1}{2g_{\perp} k^2 |\psi|^2 + K_1 p_x^2 + K_2 p_y^2 + K_3 p_z^2}} \right\} \quad (55)$$

$$\langle (\delta n)^2 \rangle_V = \int \langle |\delta n_{\mathbf{p}}|^2 \rangle e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}} \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3}.$$

Из (55) следует важный качественный результат: при $K_1 = K_2 = K_3 = \bar{K}$ получаем

$$\langle (\delta n)^2 \rangle_V = \text{const} - \frac{T}{2\pi^2 V \bar{K}} \sqrt{\frac{2g_{\perp} k^2 |\psi|^2}{\bar{K}}}. \quad (56)$$

Таким образом, согласно (54) и (56), в разложении F по степеням $|\psi|$ вследствие ориентационных флуктуаций появляется член третьего порядка по $|\psi|$ с отрицательным коэффициентом:

$$F = a_2 |\psi|^2 + b_2 |\psi|^3 + c_2 |\psi|^4, \\ a_2 = a'_2 (T - T_2), \quad b_2 = -\frac{T}{4\pi^2 V} \left(\frac{2g_{\perp} k^2}{\bar{K}} \right)^{3/2}, \quad c_2 > 0. \quad (57)$$

Выражение (57) отвечает, как известно, фазовому переходу первого рода в точке

$$T_{NA} = T_2 + \frac{b_2^2}{4a_2'c_2}$$

с температурным гистерезисом порядка $\delta T \sim b_2^2/4a_2'c_2$.

б) Роль сжимаемости и примесей

Слабый фазовый переход первого рода может быть обусловлен также сжимаемостью решетки в смектических фазах. Так как модуль сдвига в одномерной решетке равен нулю, то изотропная модель ⁶⁴ не приводит к рассматриваемому эффекту в такой решетке. Однако учет малой анизотропии упругих свойств должен изменять знак эффективного взаимодействия между флуктуационными колебаниями, в результате чего происходит переход первого рода ⁶⁶.

Экспериментальные данные ⁶⁷ показывают, что температурный гистерезис весьма мал, если он существует, $\delta T \lesssim 10^{-3}$ °K, т. е. указанные эффекты относительно слабы. Вместе с тем наблюдается сильное отличие температурной зависимости параметра порядка $|\psi|$ от поведения термодинамических характеристик вблизи точки T_{NA} , предсказанного Де-Женом ¹¹ на основании аналогии между фазовым превращением $N \leftrightarrow A$ и фазовым переходом в сверхтекучее состояние в He⁴. На опыте зависимость $|\psi(T)|$ оказывается заметно слабее ⁶⁷. Отметим, что такое ослабление температурных зависимостей может быть вызвано наличием в ЖК различных примесей, которые, как известно ⁶⁴, при достаточной концентрации изменяют характер перехода от первого рода ко второму и демпфируют крупномасштабные флуктуации в системе, ослабляя тем самым сингулярности термодинамических величин. Аналогичные экспериментальные результаты ⁶⁸ и теоретические выводы ⁶⁹⁻⁷¹ имеют место и в случае фазовых переходов из холестерической фазы в смектическую фазу A*. Можно думать, что роль сжимаемости и дефектов особенно существенна при фазовых переходах между различными смектическими фазами, например, $A \leftrightarrow B$, $C \leftrightarrow H$, $B \leftrightarrow H$, $\tilde{C} \leftrightarrow \tilde{H}$.

12. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предпринятая в настоящем обзоре попытка единообразного описания термодинамических состояний жидких кристаллов демонстрирует не только возможности теоретико-группового анализа структуры и симметрии ЖК, но и одновременно показывает возникающие при этом трудности. Вместо функции плотности, достаточной для описания обычных кристаллов, в случае ЖК приходится использовать многочастичные корреляторы, что осложняет выделение физически независимых параметров фазовых превращений. До сих пор остается неясным сам набор групп симметрии, необходимый для описания ЖК, поскольку структуру ряда смектических модификаций не удается установить экспериментально. Остается открытым вопрос о существовании двумерных кристаллических слоев.

В обзоре были приведены примеры возникновения пространственно-неоднородных структур при фазовых превращениях и в результате приложения внешней нагрузки. В обоих случаях модуляции структуры непосредственно определяли важнейшие физические свойства ЖК. Эти примеры далеко не охватывают всех типов пространственных неоднородностей ЖК. На опыте наблюдаются разнообразные текстуры, специфические дефекты структуры, сложные доменные структуры, которые далеко не всегда допускают однозначную интерпретацию.

Среди рассмотренных в обзоре фазовых превращений особый интерес представляют превращения, управляемые внешними полями. Интересные перспективы возникают в связи с обнаружением жидких сегнетоэлектриков. Из приведенных в обзоре оценок следует принципиальная возможность получения не только геликоидальных, но и макроскопически однородных сегнетоэлектрических ЖК. Можно надеяться, что теоретико-групповой подход к описанию структуры, симметрии и свойств ЖК окажется столь же плодотворным, как и в случае обычных кристаллов.

Дополнение при корректуре. К гл. 7, п. 6). Феноменологически температурная зависимость шага геликоида в фазе \bar{C} описывается выражением $q = q_c + q'\theta^2 + q''\theta^4$, где $q' < 0$ и $q'' > 0$, которое вытекает из (26) при учете ангармонических поправок.

К гл. 10, п. 6). Допустима также возможность фазовых переходов первого рода из фазы \bar{C} при сохранении точечной симметрии C_{2h} , в результате которых образуются молекулярные кластеры разного типа. При переходах $\bar{C} \rightarrow H$ соответствующие кластеры ориентационно упорядочиваются, а при переходах $\bar{C} \rightarrow F$ такое упорядочивание отсутствует. Дальнейшее понижение симметрии $C_{2h} \rightarrow C_i$ соответствует образованию фазы $G^{50}: F \rightarrow G$, $H \rightarrow G$, а также $E \rightarrow G$; при этом субъединицы, изображенные на рис. 8, б, в, могут отвечать фазам G (б) и G^* (в).

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Reinitzer F.—Wener Monatschr. Chem., 1888, Bd. 9, S. 421.
2. Friedel G.—Ann. de Phys., 1922, t. 19, p. 273.
3. De Gennes P. G. The Physics of Liquid Crystals.—Oxford: Clarendon Press, 1974.
4. Вайнштейн Б. К., Чистяков И. Г.—В кн. Проблемы современной кристаллографии.—М.: Наука, 1975.—С. 12.
5. Инденбом В. Л., Пикин С. А., Логинов Е. Б.—Кристаллография, 1976, т. 21, с. 1093.
6. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика.—М.: Наука, 1976.
7. Инденбом В. Л.—Кристаллография, 1960, т. 5, с. 115.
8. Инденбом В. Л.—Изв. АН СССР, сер. физ., 1960, т. 24, с. 1130.
9. Goshen S., Mukamel D., Shtrikman S.—Mol. Cryst. and Liquid Cryst., 1975, v. 31, p. 171.
10. Дзялошинский И. Е.—ЖЭТФ, 1970, т. 58, с. 1443.
11. De Gennes P. G.—Sol. State Comm., 1972, v. 10, p. 753.
12. McMillan W. L.—Phys. Rev., ser. A, 1971, v. 4, p. 1238.
13. McMillan W. L.—Ibid., ser. A, 1972, v. 6, p. 936.
14. Lee F. T., Tan H. T., Shih Y. M., Woo C. W.—Phys. Rev. Lett., 1973, v. 31, p. 1117.
15. Davis G. J., Porter R. S.—Mol. Cryst. and Liquid Cryst., 1970, v. 10, p. 1.
16. Doane J. W., Parker R. S., Cvikel B., Johnson D. L., Fishel D. L.—Phys. Rev. Lett., 1972, v. 28, p. 1694.
17. Durek D., Baturic-Rubcic J., Marcelja S., Doane J. W.—Phys. Lett., ser. A, 1973, v. 43, p. 273.
18. Clark N. A., Meyer R. B.—Appl. Phys. Lett., 1973, v. 22, p. 493.
19. Clark N. A., Pershan P. S.—Phys. Rev. Lett., 1973, v. 30, p. 3.
20. Ribotta R., Durand G., Litster J. D.—Sol. State Comm., 1973, v. 12, p. 27.
21. Delaue M., Ribotta R., Durand G.—Phys. Lett., 1973, v. 44, p. 139.
22. Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики.—М.: Мир, 1975.
23. Khachaturyan A. G.—J. Phys. and Chem. Sol., 1975, v. 36, p. 1055.
24. Meyer R. B., Liebert L., Strzelecki L., Keller P.—J. de Phys. Lett., 1975, t. 36, p. L-69.
25. Martinot-Lagarde Ph.—J. de Phys. Coll., 1976, t. 37, p. C3-129.
26. Keller P., Liebert L., Strzelecki L.—Ibid., p. C3-27.

27. Pieranski P., Guyon E., Keller P.—*J. de Phys.*, 1975, t. 36, p. 1005.
28. Островский Б. И., Рабинович А. З., Сонин А. С., Струков Б. А., Чернова Н. И.—*Письма ЖЭТФ*, 1977, т. 25, с. 80.
29. Дзялошинский И. Е.—*ЖЭТФ*, 1964, т. 46, с. 1420.
30. Леванюк А. П., Санников Д. Г.—*ФТТ*, 1976, т. 18, с. 423.
31. Hoshino S., Motegi H.—*Japan J. Appl. Phys.*, 1967, v. 6, p. 708.
32. Shiozaki Y.—*Ferroelectrics*, 1971, v. 2, p. 245.
33. Леванюк А. П., Санников Д. Г.—*УФН*, 1974, с. 112, с. 561.
34. Petzelt J., Grigs J., Mayerova I.—*Ferroelectrics*, 1974, v. 6, p. 225.
35. Meyer R. B.—*Phys. Rev. Lett.*, 1969, v. 22, p. 918.
36. Helfrich W.—*Zs. Naturforsch.*, 1971, Bd. 26a, S. 833.
37. Prost J., Pershan P. S.—*J. Appl. Phys.*, 1976, v. 47, p. 2298.
38. Вакс В. Г., Ларкин А. И.—*ЖЭТФ*, 1965, т. 49, с. 975.
39. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления.—*М.: Мир*, 1973.
40. Garoff S., Meyer R. B.—*In 6th Intern. Liquid Crystal Conference. Kent, U.S.A., 1976: Abstracts.—1976.—B1-11.*
41. Doucet J., Levelut A. M., Lambert M., Liebert L., Strzelecki L.—*J. de Phys. Coll.*, 1975, t. 36, p. C1-13.
42. De Vries A.—*Ibid.*, p. C1-1.
43. Johnson D. L., Maze C., Oppenheim E., Reynolds R.—*Phys. Rev. Lett.*, 1975, v. 34, p. 1143.
44. Smith G. W., Gardlund Z. G.—*J. Chem. Phys.*, 1973, v. 59, p. 3214.
45. De Gennes P. G., Sarma C.—*Phys. Lett., ser. A*, 1972, v. 38, p. 219.
46. De Gennes P. G.—*Mol. Cryst. and Liquid Cryst.*, 1973, v. 21, p. 49.
47. McMillan W. L.—*In: Liquid Crystals and Ordered Fluids/Ed. J. L. Johnson and R. S. Porter.—N.Y.: Plenum Press, 1974.—V. 1, p. 141.*
48. Meyer R. J., McMillan W. L.—*Phys. Rev., ser. A*, 1974, v. 9, p. 899.
49. Levelut A., Lambert M.—*C.R. Ac. Sci., ser. B*, 1971, t. 272, p. 1018.
50. De Vries A., Fishel D.—*Mol. Cryst. and Liquid Cryst.*, 1972, v. 16, p. 311.
51. Vainshtein B. K., Chistyakov I. G.—*Pramana, Suppl.*, 1975, v. 1, p. 79.
52. Chistyakov I.—*In: Advances in Liquid Crystals/Ed. G. H. Brown.—N.Y.: Academic Press, 1975.—V. 1, p. 143.*
53. Dvolaitzky M., Foldi F., Taupin C.—*Phys. Lett., ser. A*, 1973, v. 45, p. 454.
54. Detjen R. E., Uhrich D. L., Sheley C. F.—*Ibid.*, v. 42, p. 522.
55. Murphy J. A., Doane J. W., Hsu Y. Y., Fishel D. L.—*Mol. Cryst. and Liquid Cryst.*, 1973, v. 22, p. 133.
56. Luz Z., Meiboom S.—*J. Chem. Phys.*, 1973, v. 59, p. 275.
57. Smith G. W.—*Цитир. в*⁵² сб.—*P. 189.*
58. Liao Y., Clark N., Pershan P.—*Phys. Rev. Lett.*, 1973, v. 30, p. 639.
59. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Механика сплошных сред.—М.: Гостехиздат, 1953.—Ч. 2, § 31.*
60. De Vries A.—*J. Chem. Phys.*, 1974, v. 61, p. 2367.
61. Demus D., Konig H., Marsotko D., Rurainski R.—*Mol. Cryst. and Liquid Cryst.*, 1973, v. 23, p. 207.
62. Coates D., Gray G. W.—*Ibid.*, 1976, v. 34 (Lett.), p. 1.
63. Бразовский С. А., Дмитриев С. Г.—*ЖЭТФ*, 1975, т. 69, с. 979.
64. Ларкин А. И., Пикин С. А.—*ЖЭТФ*, 1969, т. 56, с. 1664.
65. Halperin B. I., Lubensky T. C., Shang-Keng Ma.—*Phys. Rev. Lett.*, 1974, v. 32, p. 292.
66. Хмельницкий Д. Е., Шнеерсон В. Л.—*ЖЭТФ*, 1975, т. 69, с. 1100.
67. Birecki H., Schaetzing R., Rondelez F., Litster J. D.—*Phys. Rev. Lett.*, 1976, v. 36, p. 1376.
68. Pindak R. S., Huang C. C., Ho J. T.—*Phys. Lett., ser. A*, 1974, v. 47, p. 263; *Sol. State Comm.*, 1974, v. 15, p. 429; *Phys. Rev. Lett.*, 1974, v. 62, p. 43.
69. Halperin B. I., Lubensky T. C.—*Sol. State Comm.*, 1974, v. 14, p. 997.
70. Lubensky T. C.—*J. de Phys. Coll.*, 1975, t. 36, p. C1-151.
71. Вигман П. Б., Фидев В. М.—*ЖЭТФ*, 1975, т. 69, с. 1466.
72. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Квантовая механика, Нерелятивистская теория.—М.: Физматгиз, 1963.*