

532.783

## НОВЫЕ ТИПЫ УПОРЯДОЧЕНИЯ В ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

Е. И. Кац

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение . . . . .	99
2. Системы из молекул стержнеобразной формы . . . . .	100
а) Фазовые переходы нематик — изотропная жидкость (100). б) Переход нематик — смектик А (104). в) Смектики С и В (110)	
3. Системы дискообразных молекул . . . . .	114
а) Фазовая диаграмма (114). б) Фазовые переходы (116). в) Размерные эффекты (121).	
4. Кубические жидкие кристаллы . . . . .	125
5. Заключение . . . . .	128
Цитированная литература . . . . .	128

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В последние два десятилетия быстрым темпом развивались исследования физики жидких кристаллов. Выходили обзоры, монографии, множество оригинальных научных работ, созывались международные конференции. И если в первые годы этого «бума» работы обзоры и конференции посвящались в основном самым общим вопросам физики и химии жидких кристаллов (классификация структур, фазовые диаграммы, синтез и т. п.), то постепенно в науке о жидких кристаллах все в большей степени происходило «размежевание» отдельных областей. Этую общую тенденцию развития всех наук легко проиллюстрировать просто библиографическими ссылками на обзоры и монографии.

Первый обзор на русском языке И. Г. Чистякова<sup>1</sup> появился в УФН в 1966 г. и был посвящен жидким кристаллам вообще. Такой же характер носит, например, известная монография Де Жена «Физика жидких кристаллов»<sup>2</sup> (1974 г., перевод на русский язык 1977 г.). С другой стороны, вышедшая в 1981 г. монография Пикина<sup>3</sup> рассматривает в основном теорию различного рода неустойчивостей в жидких кристаллах, а книга Белякова и Сонина<sup>4</sup> 1982 г. посвящена только оптике холестерических жидких кристаллов.

Такое размежевание на отдельные специальности уже давно произошло, например, в физике твердого тела. И обзор в УФН с заглавием «Твердые тела» выглядел бы сейчас по меньшей мере странно. Вероятно, дело в том, что общие проблемы физики твердого тела уже решены. В частности, например, расклассифицированы все возможные группы симметрии твердых кристаллов.

Ситуация в физике жидких кристаллов совершенно другая. Все возможные типы промежуточных (между твердыми кристаллами и изотропной жидкостью) фаз еще не открыты. Их свойства даже теоретически исследованы далеко не полностью. Со временем написания «последней» монографии общего характера<sup>5</sup> прошло уже 5 лет (1977 г., перевод на русский язык 1980 г.). За эти годы обнаружены новые типы упорядочения в жидких кристаллах (так называемые дискотические и кубические фазы, новые виды смектиков и т. д.). Имеется также заметный прогресс в понимании природы жидкокристалли-

ческого упрядочения, особенностей фазовых переходов, связи чисто «жидкокристаллических» вопросов с общими проблемами физики конденсированного состояния, теории критических явлений и т. д. Весь этот круг вопросов не отражен в обзорной литературе как у нас в стране, так и за рубежом. С другой стороны, имеется уже значительная литература на эту тему (особенно в последние два года), разбросанная по различным (часто трудно доступным) изданиям (работы, посвященные физике, жидких кристаллов, публикуются иногда в математических журналах, иногда в физических, химических, биологических, технических или даже в медицинских).

Эти обстоятельства и оправдывают публикацию обзора в УФН о новых достижениях общего характера в физике жидких кристаллов.

## 2. СИСТЕМЫ ИЗ МОЛЕКУЛ СТЕРЖНЕОБРАЗНОЙ ФОРМЫ

### а) Фазовые переходы нематик — изотропная жидкость

Рассмотрим систему из молекул стержнеобразной формы. При достаточно высоких температурах молекулы свободно движутся и поворачиваются друг относительно друга. Мы имеем фактически обычную изотропную жидкость (I) с полной вращательной и трансляционной симметрией:

$$O(3) \times T(3).$$

При понижении температуры тепловое движение частично «замораживается». Стержнеобразная форма молекул приводит к тому, что в некотором температурном интервале молекулы уже не могут свободно поворачиваться друг относительно друга, но их центры масс могут свободно скользить друг относительно друга. В этом температурном интервале полная трансляционная симметрия  $T(3)$  сохраняется (центры масс молекул распределены однородно, как в изотропной жидкости), а вращательная симметрия  $O(3)$  нарушается. В простейшем случае стержнеобразных молекул вместо  $O(3)$  мы получаем одну из одноосных групп симметрии  $D_\infty$  или  $D_{\infty h}$  (в зависимости от наличия центра симметрии). В этом температурном интервале, таким образом, стабильна обычная одноосная нематическая фаза N с симметрией

$$D_{\infty h} \times T(3).$$

Все известные в настоящее время термотропные нематические жидкие кристаллы (т. е. такие, в которых фазовый переход происходит при изменении температуры) обладают именно такой одноосной симметрией. Имеются два примера <sup>6</sup> более сложного двухосного нарушения вращательной симметрии в лиотропных жидких кристаллах (т. е. таких, в которых фазовый переход происходит при изменении концентрации). Такая фаза соответствует так называемым двухосным нематическим кристаллам  $N_2$ . В случае двухосных нематиков в принципе допустимы различные группы симметрии, подгруппы  $O(3)$ : орторомбические, триклинические, гексагональные или кубические. Возможны также группы, запрещаемые в твердых телах наличием кристаллической решетки. Вообще говоря, нет никаких оснований исключать подгруппы  $O(3)$  с осью пятого или седьмого порядка и т. п. Симметрия реально существующих  $N_2$ -фаз в настоящее время еще не установлена.

Физическим параметром порядка, отличающим N- или  $N_2$ -фазы от изотропной жидкости I, является симметричный бесследовый тензор второго ранга  $Q_{\alpha\beta}$ , линейным образом связанный с анизотропной частью диэлектрической или магнитной восприимчивости. В рамках теории Ландау фазовый переход N (или  $N_2$ ) — I описывается соответствующим разложением плотности

свободной энергии  $f$ <sup>2</sup>:

$$\begin{aligned} f &= f_0 + f_1, \\ f_0 &= \frac{1}{2} A Q_{\alpha\beta}^2 - \frac{1}{3} B Q_{\alpha\beta}^3 + \frac{1}{4} C (Q_{\alpha\beta}^2)^2 + \dots, \\ f_1 &= \frac{1}{2} L_1 \left( \frac{\partial Q_{\alpha\beta}}{\partial x_\gamma} \right)^2 + \frac{1}{2} L_2 \left( \frac{\partial Q_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} \right)^2 + \dots \end{aligned} \quad (1)$$

Наличие кубического инварианта в (1) делает фазовый переход I — N-переходом первого рода. Характерной чертой почти всех известных термотропных нематиков (а их известно в настоящее время несколько тысяч) является то, что I — N-переход очень близок к фазовому переходу второго рода. Численной характеристикой этой близости является параметр  $\delta \equiv (T_c - T^*)/T_c \ll 1$  ( $T_c$  — температура истинного фазового перехода первого рода,  $T^*$  — температура, при которой  $A(T^*) = 0$ , т. е. имел бы место переход второго рода). В большинстве изученных жидкких кристаллов этот параметр  $\delta \sim 10^{-3}$ <sup>7</sup>. В любой теории среднего поля с взаимодействием, описываемым одной константой связи,  $\delta \sim 1$ .

Были предложены несколько в принципе возможных объяснений этого факта, но ни одно из них не согласуется со всей совокупностью экспериментальных данных. Дело в том, что рассеяние света в изотропной фазе<sup>8</sup> хорошо описывается законом Кюри (и, следовательно, в согласии с теорией среднего поля должно было быть  $\delta \sim 1$ ). С другой стороны, калориметрические данные<sup>9</sup> указывают на некоторое переходное поведение (так называемый кроссовер) от критического и трикритического поведения к «среднеполевому».

Возможно, дело в том, что всегда имеются флуктуации смектического параметра порядка, взаимодействующие с ориентационным.

Дело в том, что рентгенографические исследования показывают<sup>1, 2, 5</sup>, что в нематической фазе флуктуационно могут образовываться «виртуальные» смектические кластеры (так называемые сиботаксические кластеры). Могут быть существенны другие степени свободы, например, связанные с конформацией молекулярных цепей и т. д. Однако количественное согласие какой-либо модели такого рода с экспериментальными данными (и, в частности, объяснение малости параметра  $\delta$ ) отсутствует.

К вопросу о том, почему фазовый переход нематик — изотропная жидкость всегда является именно *слабым* переходом первого рода можно подойти несколько по-иному.

Возможно, флуктуации совсем не малы, а закон Кюри в изотропной фазе связан с обработкой экспериментальных данных по слишком большому температурному интервалу. Сильно развитые флуктуации могут изменить характер перехода I — N и сделать его очень слабым фазовым переходом первого рода. На это обстоятельство впервые обратили внимание Нельсон и Пельковитц<sup>10</sup>. Действительно, гамильтониан, соответствующий свободной энергии (1), может быть переписан в упрощенном виде. Учтем, что параметр порядка в N-фазе одноосен:

$$Q_{\alpha\beta} = s \left( n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right), \quad (2)$$

где  $\mathbf{n}$  — директор,  $s$  — модуль параметра порядка. Предположим далее, что коэффициенты упругости в (1) равны  $L_1 = L_2$ , и пренебрежем флуктуациями модуля. Тогда вместо (1) получим

$$F = \frac{1}{2} L \int d\mathbf{r} |\nabla Q_{\alpha\beta}|^2 = \frac{1}{2} K \int d\mathbf{r} (\nabla \mathbf{n})^2, \quad (3)$$

где

$$K = 2Ls^2.$$

В этом приближении нематик эквивалентен модели взаимодействующих трехкомпонентных спинов фиксированной длины.

В двумерном случае  $d = 2$  для модели (3) имеет место непрерывный фазовый переход при нулевой температуре  $T_c = 0$  (т. е. флюктуации при  $d = 2$  так сильны, что вообще подавляют фазовый переход в изотропную жидкость при конечной температуре). В пространстве  $d = 2 + \varepsilon$  температура перехода уже отлична от нуля и  $T_c \sim (d - 2)$ . Флюктуации по-прежнему сильны, и переход остается фазовым переходом второго рода. Разумеется, все это справедливо, если можно пренебречь флюктуациями модуля. В рамках модели (3) флюктуации модуля могут быть учтены по теории возмущений<sup>10</sup> и действительно оказываются несущественными. Второе замечание связано с тем обстоятельством, что переход к  $d = 3$  не соответствует малым значениям  $\varepsilon$ . Поэтому при  $d = 3$  может стать существенным кубический инвариант, отсутствующий в модели трехкомпонентных спинов. Фазовый переход станет переходом первого рода. Однако отмеченная выше причина (сила флюктуаций при  $d = 2$ , делающая  $T_c = 0$  и приводящая к непрерывному переходу) указывает на тенденцию такого перехода быть близким к фазовому переходу второго рода.

Аналогичное рассуждение проходит и для двухосных нематиков. В простейшем одноизотропном приближении и при тех же, что и выше, предположениях о флюктуациях модуля, гамильтониан (3) эквивалентен модели пятикомпонентных спинов фиксированной длины. Ибо очевидными переобозначениями компонент

$$F = \frac{1}{2} \tilde{L} \int d\mathbf{r} |\nabla Q_{\alpha\beta}|^2 = \frac{1}{2} \tilde{L} \int d\mathbf{r} (\nabla_\gamma y_\mu)^2, \quad (4)$$

где  $\mu = 1, 2, 3, 4, 5$ ;  $\gamma = 1, 2, \dots, d$  ( $d$  — размерность пространства);

$$Q_{12} = \frac{y_3}{\sqrt{2}}, \quad Q_{13} = \frac{y_2}{\sqrt{2}}, \quad Q_{23} = \frac{y_1}{\sqrt{2}},$$

$$Q_{41} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{y_4}{\sqrt{3}} + y_5 \right), \quad Q_{22} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{y_4}{\sqrt{3}} - y_5 \right), \quad Q_{33} = -\frac{2y_4}{\sqrt{6}}.$$

Однородная часть свободной энергии (не содержащая градиентов) фиксирует  $\text{Sp } Q_{\alpha\beta}^2$  и, таким образом, «длину спина», так как

$$Q_{\alpha\beta}^2 = y_\mu^2.$$

Таким образом, флюктуации при  $d = 2$  делают фазовый переход двухосный нематик-изотропная жидкость фазовым переходом второго рода, а температура перехода ( $T_c$ ) при этом равна нулю. При  $d = 2 + \varepsilon$ , до тех пор, пока можно пренебречь флюктуациями модуля, переход остается непрерывным, а температура перехода мала. Можно думать

поэтому, что и при  $d = 3$  переход будет фазовым переходом второго рода или близким к нему. Разумеется, критические индексы зависят от числа  $n$  компонент спина. Поэтому фазовые переходы из одноосного нематика в изотропную жидкость ( $n = 3$ ) или из двухосного нематика в изотропную жидкость ( $n = 5$ ) принадлежат к различным классам универсальности (подробнее см., например, <sup>11</sup>).

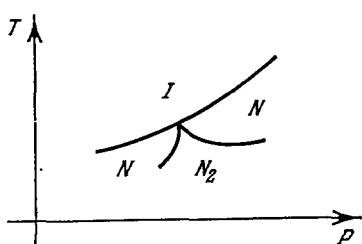


Рис. 1. Схематический вид фазовой диаграммы  $N_2 - I - N$ .

Мы рассмотрели изолированные переходы  $N - I$  или  $N_2 - I$ . Может быть построена и совместная фазовая диаграмма  $N_2 - I - N$ . Если учесть в разложении Ландау (1) слагаемые высшего порядка (пятого и шестого), то фазовая диаграмма в переменных, например давление  $P$  — температура  $T$ , схематически выглядит так, как показано на рис. 1.

Имеется и другое обстоятельство, характерное для фазовых переходов из одноосного или двухосного нематика в изотропную жидкость, на которое

обратили внимание Покровский, Каменский и автор <sup>12</sup>. Как уже говорилось, параметром порядка для таких переходов является симметричный тензор второго рода с равным нулю следом. Такой тензор в трехмерном пространстве характеризуется двумя своими инвариантами (так как  $\text{Sp } Q_{\alpha\beta} = 0$ ). В качестве таких инвариантов можно взять, например, диагональные элементы тензора:  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ , связанные условием  $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = 0$ . Удобнее, однако, взять другую систему инвариантов:  $\text{Sp } Q_{\alpha\beta}^2$  и  $\text{Sp } Q_{\alpha\beta}^3$ . Дело в том, что, например, в рамках теории Ландау свободная энергия является сложной алгебраической функцией инвариантов  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  и простой степенной функцией инвариантов  $X = \text{Sp } Q_{\alpha\beta}^2$  и  $Y = \text{Sp } Q_{\alpha\beta}^3$ .

Эти системы инвариантов очевидным образом связаны:

$$X = \lambda_1^2 - \lambda_2^2 + \lambda_3^2, \quad Y = \lambda_1^3 + \lambda_2^3 + \lambda_3^3 \quad (\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = 0). \quad (5)$$

Термодинамический потенциал системы является в общем случае некоторой функцией переменных  $X$  и  $Y$ :  $\Phi(X, Y)$ .

Пусть в некоторой точке  $X_0, Y_0$  функция  $\Phi(X, Y)$  имеет абсолютный минимум. Тогда  $X_0, Y_0$  определяет равновесное значение параметра порядка нематического жидкого кристалла. По формулам (5) в этом равновесном состоянии определяются и собственные значения параметра порядка. Причем в общем случае  $\lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3$ , что соответствует двухосному нематическому жидкому кристаллу. В некоторых специальных точках возможно, разумеется, и равенство какой-либо пары собственных значений, и тогда получается одноосный нематический жидкий кристалл.

Экспериментально ситуация прямо противоположная. В настоящее время известны несколько тысяч термотропных нематических жидких кристаллов (т. е. таких, в которых фазовый переход происходит при изменении температуры) и все они одноосны. Ясно, что такой факт не может быть связан со случайными обстоятельствами. На микроскопическом уровне одноосность нематических жидких кристаллов является следствием пластинчатой вытянутой формы молекул и их почти свободным вращением вокруг длинной оси. На макроскопическом языке одноосность жидких кристаллов налагает некоторые ограничения на вид функции  $\Phi(X, Y)$ . Дело в том, что совсем не обязательно наличие абсолютного минимума у функции  $\Phi(X, Y)$ . Кроме того, даже при наличии такого минимума он может быть недостижим среди допустимых значений параметров  $X$  и  $Y$ , которые связаны между собой следующим из (5) неравенством типа Коши-Буняковского:

$$|Y| \leq \frac{1}{\sqrt{6}} X^{3/2}. \quad (6)$$

В этих двух случаях (т. е. когда абсолютный минимум  $\Phi(X, Y)$  отсутствует или в нем не удовлетворяется неравенство (6)) обе частные производные  $\partial\Phi/\partial X$  и  $\partial\Phi/\partial Y$  отличны от нуля. Легко увидеть (см. ниже формулы (7)–(9)), что в седловой точке, в которой только одна из производных  $\partial\Phi/\partial X$  или  $\partial\Phi/\partial Y$  отлична от нуля, собственные значения тензора  $Q_{\alpha\beta}$ , минимизирующего термодинамический потенциал равны нулю или комплексны, что не соответствует реальным жидким кристаллам. Для определения равновесного вида параметра порядка  $Q_{\alpha\beta}$  надо минимизировать функционал  $\Phi(X, Y)$ :

$$\frac{\partial\Phi}{\partial Q_{\alpha\beta}} = 2 \frac{\partial\Phi}{\partial X} Q_{\alpha\beta} + 3 \frac{\partial\Phi}{\partial Y} \left( Q_{\alpha j} Q_{m\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} Q_{jm} \right)^2 = 0. \quad (7)$$

Простой подстановкой легко убедиться, что одноосный тензор вида  $Q_{ij} = s \left( n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right)$ , где  $n$  — единичный вектор, удовлетворяет уравнением (7). Причем модуль параметра порядка  $s$  должен подчиняться условию

$$2 \frac{\partial\Phi}{\partial X} + s \frac{\partial\Phi}{\partial Y} = 0. \quad (8)$$

Можно показать, что уравнения (7) не имеют других решений. Для этого перепишем (7) в системе координат, где тензор  $Q_{\alpha\beta}$  диагонален. Так как при этом  $\lambda_3 = -(\lambda_1 + \lambda_2)$ , то из (7) имеем

$$\begin{aligned} 2 \frac{\partial \Phi}{\partial X} \lambda_1 &= -3 \frac{\partial \Phi}{\partial Y} \left[ \lambda_1^2 - \frac{2}{3} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_1 \lambda_2) \right], \\ 2 \frac{\partial \Phi}{\partial X} \lambda_2 &= -3 \frac{\partial \Phi}{\partial Y} \left[ \lambda_2^2 - \frac{2}{3} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_1 \lambda_2) \right]. \end{aligned} \quad (9)$$

Разделив первое из этих уравнений на второе (это всегда возможно, так как по условию  $\partial\Phi/\partial X \neq 0$  и  $\partial\Phi/\partial Y \neq 0$ ) и переходя к переменной  $z = \lambda_1/\lambda_2$ , приходим к кубическому уравнению для  $z$ , которое не зависит от производных  $\partial\Phi/\partial X$  и  $\partial\Phi/\partial Y$ . Поскольку  $z = 1$  является корнем этого уравнения ( $\lambda_1 = \lambda_2 = -s/3$ ), то легко найти остальные корни  $z = -2$  и  $z = -1/2$ , которые также соответствуют одноосному тензору  $Q_{ij}$  ( $\lambda_1 = 2s/3$ ,  $\lambda_2 = -s/3$  либо  $\lambda_1 = -s/3$ ,  $\lambda_2 = 2s/3$ ). Других корней у уравнения (7) нет. Таким образом, в рассматриваемой ситуации ( $\partial\Phi/\partial X \neq 0$  и  $\partial\Phi/\partial Y \neq 0$ ) параметр порядка может быть только одноосным.

Как следует из разложения Ландау (1), фазовый переход изотропная жидкость — нематик является фазовым переходом первого рода:

$$f_0 = \frac{1}{2} A Q_{\alpha\beta}^2 - \frac{1}{3} B Q_{\alpha\beta}^3 + \frac{1}{4} C Q_{\alpha\beta}^4 + \dots$$

Такое разложение допустимо, если модули собственных значений  $|\lambda_1|$ ,  $|\lambda_2|$  достаточно малы. Коэффициент  $A$  обращается в нуль в некоторой точке  $T^*$ , близкой к точке перехода  $T_c$ . Из экспериментальных данных<sup>1, 5, 7</sup> следует, что скачок модуля параметра порядка в точке перехода  $s \sim 0,4$ , а отношение  $(T_c - T^*)/T^* \sim 10^{-3}$ , т. е. коэффициент  $B$  разложения (1) относительно мал, но остается конечной величиной в сравнительно узком температурном интервале существования нематической фазы. Поэтому можно сделать вывод, что во всей области существования нематика производная  $\partial\Phi/\partial Y = B \neq 0$  и, следовательно, параметр порядка  $Q_{ij}$  является одноосным (согласно уравнению (8) и  $\partial\Phi/\partial X \neq 0$ ). Таким образом, одноосность всех нематических жидкких кристаллов на микроскопическом языке связана с малостью коэффициента  $B$  разложения Ландау (1). Экспериментальные данные<sup>13</sup> показывают также, что коэффициент  $B$  слабо зависит от давления, и поэтому наблюдение изолированной точки, где  $B = 0$ , маловероятно.

Резюмируя, можно сказать, что окончательное понимание природы фазового перехода изотропная жидкость — нематический жидкий кристалл в настоящее время еще отсутствует. Причем непонятны даже общие вопросы принципиального характера (причины слабой «первородности» перехода и т. п.), не говоря уже о детальном описании температурных зависимостей теплоемкости, сечения рассеяния и других критических эффектов. Построение теории этого перехода — дело будущего. Необходимы также систематические эксперименты на гомологических рядах жидкких кристаллов, позволяющие установить, например, зависимости термодинамических параметров, критических индексов и т. п. от длины и конформации гибких цепей или от температурной ширины области существования нематической и смектической фаз.

### б) Переход нематик — смектик А

Выше мы рассмотрели поведение изотропной жидкости, построенной из стержнеобразных частиц, при понижении температуры. Естественным следствием формы молекул является тот факт, что в такой системе прежде всего нарушается группа вращений, т. е. происходит переход в нематическую фазу.

Стержнеобразные молекулы, из которых строятся жидкие кристаллы, устроены обычно таким образом, что обладают жестким центральным ядром,

с которым связаны одна или две гибкие концевые цепи. Причем взаимодействие молекул через концевые группы значительно сильнее, чем через «боковые поверхности», т. е. центральные ядра. Это обстоятельство приводит к целому ряду важных следствий. Прежде всего, при дальнейшем понижении температуры в нематической фазе возможно существование целой области параметров, в которой взаимодействие боковых поверхностей еще мало, чтобы привести к квазикристаллическому упорядочению в плоскости, перпендикулярной длинным осям молекул, но взаимодействие концевых групп уже достаточно для образования одномерного кристаллического упорядочения вдоль направления длинных осей молекул. Описанная ситуация соответствует частичному нарушению трансляционной инвариантности. Образующаяся при этом фаза называется смектическим А жидким кристаллом (или, короче, смектиком А). Симметрия смектика А в системе из центросимметричных молекул (т. е. не киральных)

$$D_{\infty h} \times T(2).$$

Существует несколько моделей смектической А фазы (см., например, 2, 3, 5, 7). В любом случае смектик А отличается от нематика наличием модулированной вдоль директора плотности центров масс молекул:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 \left\{ 1 + \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi(\mathbf{r}) \exp(iq_0 \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}) + \text{к.с.}] \right\},$$

здесь  $2\pi/q_0$  — расстояние между смектическими слоями. Комплексная амплитуда модуляции  $\psi(\mathbf{r})$  и является параметром порядка для перехода нематик-смектик А в модели Де Жена<sup>2</sup>, в которой не учитываются высшие гармоники плотности.

В дальнейшем мы будем рассматривать именно эту модель, во-первых, потому, что экспериментальные данные<sup>5</sup> свидетельствуют о несущественности высших гармоник, во-вторых, потому, что учет высших гармоник (и их взаимодействия с основной гармоникой) сводится к перенормировке коэффициентов гамильтониана модели Де Жена. Разложение Ландау свободной энергии по степеням  $\psi$  и  $\nabla \psi$  должно учитывать также инвариантность системы при одновременном повороте директора  $\mathbf{n}$  и направления модуляции плотности (т. е. системы смектических слоев). Таким образом, имеем<sup>2</sup>

$$H_s = \int d\mathbf{r} \left[ A^0 |\psi|^2 + \frac{1}{2} U^0 |\psi|^4 + C_{\parallel}^0 |\nabla_{\parallel} \psi|^2 + C_{\perp}^0 |(\nabla_{\perp} - iq_0 \delta \mathbf{n}) \psi|^2 \right],$$

здесь  $A^0 = a(T - T_{c0})/T_{c0}$  и  $T_{c0}$  — температура перехода нематик-смектик А в приближении среднего поля;  $U^0$ ,  $C_{\parallel}^0$ ,  $C_{\perp}^0$  — коэффициенты разложения Ландау, причем вид последнего слагаемого учитывает упомянутую выше локальную, т. е. калибровочную инвариантность.

Полный гамильтониан должен учитывать также вклад от энергии деформации директора, так называемую упругую энергию Франка:

$$H_N = \int d\mathbf{r} \left[ \frac{1}{2} \bar{K}_1 (\text{div } \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} \bar{K}_2 (\mathbf{n} \cdot \text{rot } \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} \bar{K}_3 [\mathbf{n} \cdot \text{rot } \mathbf{n}^2] \right],$$

$\bar{K}_i$  — затравочное значение модулей Франка (т. е. без учета флуктуаций смектического параметра  $\psi$ ).

Полный гамильтониан  $H_s + H_N$  похож на гамильтониан Гинзбурга — Ландау для фазового перехода сверхпроводник-нормальный металл. Можно с помощью масштабного преобразования устраниТЬ затравочную анизотро-

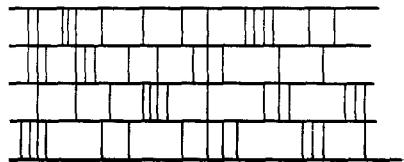


Рис. 2. Структура смектического А-жидкого кристалла.

нию корреляционных длин, после чего

$$H = H_s + H_N = \int \left\{ a_0 |\psi|^2 + \frac{1}{2} u_0 |\psi|^4 + |(\nabla - iq_0 \delta \mathbf{n}) \psi|^2 \right\} d\mathbf{r} + \int \left\{ \frac{1}{2} K_1^0 (\nabla \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_2^0 \sum_{i,j} (\nabla_i n_j - \nabla_j n_i)^2 + \frac{1}{2} K_3^0 \sum_j (\nabla_{\parallel} n_j)^2 \right\} d\mathbf{r}; \quad (10)$$

здесь

$$a_0 = \frac{A^0}{C^0}, \quad u_0 = \frac{U^0}{(C^0)^2}, \quad K_{1,2}^0 = \bar{K}_{1,2} \left( \frac{C_{\parallel}^0}{C_{\perp}^0} \right)^{2/3},$$

$$K_3^0 = \bar{K}_3 \left( \frac{C_{\parallel}^0}{C_{\perp}^0} \right)^{-1/3}, \quad (C^0)^3 = C_{\parallel}^0 (C_{\perp}^0)^2.$$

Гамильтониан Гинзбурга — Ландау для перехода сверхпроводник — нормальный металл имеет вид

$$H_{GL} = H_s + \frac{1}{2} K \int \sum_{i>j} (\nabla_i A_j - \nabla_j A_i)^2 d\mathbf{r}, \quad (11)$$

где в  $H_s$  надо заменить  $q_0 = 2e$  ( $e$  — заряд электрона), а  $K = \mu_0/4\pi$  ( $\mu_0$  — магнетон Бора). Вектор-потенциал  $\mathbf{A}$  имеет две независимые компоненты, так как изменения  $\mathbf{A}$  ограничены условием калибровочной инвариантности. Имеются аналогичные ограничения на отклонение директора  $\delta \mathbf{n}$ , но они связаны с условием ортогональности  $\delta \mathbf{n} \cdot \mathbf{n}_0 = 0$ .

Гамильтонианы (10) и (11) совпадали бы точно при условии  $K_1^0 = 0$  и  $K_0^2 = K_3^0$ . В общем случае для жидких кристаллов это, разумеется, не так. Слагаемое  $K_1^0 (\text{div } \mathbf{n})^2$  нарушает калибровочную инвариантность сверхпроводников:

$$H_{GL} \{ \psi e^{iq_0 L(\mathbf{r})}, \mathbf{A}(\mathbf{r}) + \nabla L(\mathbf{r}) \} \equiv H_{GL} \{ \psi(\mathbf{r}), \mathbf{A}(\mathbf{r}) \}.$$

Имеется еще одно очень существенное различие гамильтонианов (10) и (11). Дело в том, что в соответствии с хорошо известным утверждением Ландау и Пайерлса (см. <sup>14</sup>) истинный дальний порядок в смектических жидких кристаллах вообще невозможен, т. е.  $\langle \psi \rangle = 0$ , тогда как в сверхпроводниках  $\langle \psi \rangle \neq 0$ . Отсутствие дальнего порядка в смектиках связано с тем, что в них (как и в любой трехмерной системе с одномерной модуляцией плотности) расходятся флуктуации смещений (фазы параметра порядка). Эти расходимости причиняют много неудобств (в том числе и принципиальных) при вычислениях с гамильтонианом (10). Любенский и Дан <sup>15</sup> предложили искусственный прием введения непрерывной калибровки, параметризумой углом  $\theta$ :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) e^{iq_0 L_\theta(\mathbf{r})},$$

$$\mathbf{A}_\theta(\mathbf{r}) = \delta \mathbf{n}(\mathbf{r}) + \nabla L_\theta(\mathbf{r}).$$

Вещественная функция  $L_\theta(\mathbf{r})$  определяется выбором калибровки:

$$\mathbf{v}(\theta, \mathbf{p}) \mathbf{A}_\theta(\mathbf{p}) = 0,$$

$$\mathbf{v}(\theta, \mathbf{p}) = \hat{\mathbf{e}}_1 \cos \theta + i \hat{\mathbf{p}} \sin \theta, \quad (12)$$

где  $\mathbf{A}_\theta(\mathbf{p})$  — Фурье-компоненты  $\mathbf{A}_\theta(\mathbf{r})$ ,  $\hat{\mathbf{e}}_1$  — единичный вектор вдоль  $\mathbf{n}_0$ ;  $\hat{\mathbf{p}} = \mathbf{p}/|\mathbf{p}|$ .

При  $\theta = 0$  вектор  $\mathbf{A}_\theta \perp \mathbf{n}_0$ , и выполняется условие ортогональности. При  $\theta = \pi/2$ ,  $\mathbf{v} = i \hat{\mathbf{p}}$  и  $\mathbf{A}_{\pi/2}(\mathbf{p})$  поперечно по отношению к  $\hat{\mathbf{p}}$ . В этой калибровке имеется истинный дальний порядок и отсутствуют характерные для смектических жидких кристаллов расходимости. Все вычисления в калибровке с  $\theta = \pi/2$  аналогичны таковым для перехода сверхпроводник —

нормальный металл. В этом смысле такая калибровка может быть названа сверхпроводящей.

Неприятность заключается в том, что калибровка  $\theta = \pi/2$  не удовлетворяет условию ортогональности  $\delta \mathbf{n} \cdot \mathbf{n}_0 = 0$ , т. е.  $A_{\pi/2}$  не имеет смысла директора.

Такие термодинамические характеристики, как, например, теплоемкость не зависят от калибровки. Поэтому их можно вычислять в любой удобной калибровке. Некоторые же важные величины (корреляционная функция, например) явно зависят от калибровки. Интересно отметить также выделенность сверхпроводящей калибровки. Дальний порядок сохраняется только при  $\theta = \pi/2$ . Любенский и Дан<sup>15</sup> показали, что  $\langle \Phi_{\pi/2} \rangle \geq \langle \Phi_\theta \rangle$  для всех  $\theta$ .

Наиболее трудный вопрос — это переход от удобной для вычислений калибровки  $\theta = \pi/2$  к физической калибровке  $\theta = 0$ . Трудность заключается в том, что при  $\theta = 0$  нарушаются условия применимости приближений, используемых обычно при вычислениях критических индексов и других характеристик перехода. Кроме того, даже в калибровке  $\theta = \pi/2$  класс универсальности зависит от затравочных значений упругих модулей<sup>15</sup>. Во всех случаях выполняются известные из теории подобия соотношения между индексами

$$\gamma_{\theta=\pi/2} = v_{\parallel} (2 - \eta_{\parallel}) = v_{\perp} (2 - \eta_{\perp}),$$

где знаки  $\parallel$  и  $\perp$  относятся к направлению параллельному или перпендикулярному директору. Индекс теплоемкости не зависит от калибровки и удовлетворяет общему соотношению теории подобия:

$$2 - \alpha = v_{\parallel} + (d - 1) v_{\perp}.$$

Восприимчивость  $\chi_\theta (q, \tau)$  в произвольной калибровке связана с восприимчивостью в сверхпроводящей калибровке. Однако при  $\theta = 0$  надежные аналитические результаты отсутствуют. Интересно<sup>16</sup>, что уже в нематической фазе (т. е. при  $\tau > 0$ ) корреляционные длины  $\xi_{\parallel}^*$  и  $\xi_{\perp}^*$ , измеренные по расщеплению рентгеновских лучей, отличаются от величин  $\xi_{\parallel}$  и  $\xi_{\perp}$ , найденных по изменению характеристик, не зависящих от калибровки (например, по модулям Франка). При  $\tau \rightarrow +0$  независимо от значений  $v_{\parallel}$  и  $v_{\perp}$ :  $\xi_{\parallel}^* \sim \xi_{\parallel}^{*2} / \ln \xi_{\perp}^*$ . Это необычное поведение является предвестником того, что в смектической фазе (т. е. при  $\tau < 0$ ) отсутствует дальний трансляционный порядок. Кроме того, этот факт может означать, что критическая точка для перехода нематик — смектик А является изотропной ( $v_{\parallel} = v_{\perp}$ ), несмотря на то, что эксперимент показывает  $v_{\perp}^* < v_{\parallel}^*$ . В изотропной критической точке при  $d = 3$  и  $\theta = 0$  корреляционная функция  $G_0 (r, \tau = 0)$  убывает с расстоянием быстрее любой степени  $|r|$  (при больших  $|r|$ ), так что восприимчивость  $\chi_0 (\tau = 0)$  конечна. Восприимчивость расходится при  $\tau = -\tau_1 < 0$ , тогда как теплоемкость и упругие модули имеют сингулярности при  $\tau = 0 > -\tau_1$ .

Ситуация, разумеется, изменится, если  $v_{\parallel} \neq v_{\perp}$ . Если переход смектик А — нематик происходит за счет образования дислокационных петель (так называемое топологическое плавление), то, как показали Нельсон и Тонер<sup>17</sup>,  $v_{\parallel} = 2v_{\perp}$ . В этом случае<sup>18</sup>, например,  $\eta_{\parallel} (\tau = 0) \neq \eta_{\parallel} (\tau = -0)$  и  $\eta_{\perp} (\tau = 0) \neq \eta_{\perp} (\tau = -0)$ , т. е. критическая точка не совпадает с концевой на линии стационарных точек смектической А-фазы (тогда как при  $v_{\parallel} = v_{\perp}$ :  $\eta_{\parallel} (\tau = -0) = \eta_{\parallel} (0)$  и  $\eta_{\perp} (\tau = -0) = \eta_{\perp} (0)$ ). В жидкокристаллической калибровке  $K_1$  — всегда существенная переменная. Уравнение ренорм-группы для  $K_1$  имеет следующие стационарные точки:  $K_1^* = 0$ ,  $K_1^* = \infty$  или  $0 < K_1^* < \infty$ , но  $v_{\parallel} = (5 - d) v_{\perp}$  ( $d$  — размерность пространства). В первом случае имеется сверхпроводящая аналогия, во втором — анизогропный скэйлинг с неуниверсальным соотношением  $v_{\parallel} > v_{\perp}$ , а в третьем всегда  $v_{\parallel} = (5 - d) v_{\perp}$ .

Вообще, в смысле степенного закона спадания корреляций и отсутствия дальнего трансляционного порядка смектические А-жидкие кристаллы кажутся похожими на двумерные системы. Имеется, однако, очень существенная разница, связанная с ролью ангармонических слагаемых<sup>19, 20</sup>. В двумерной вырожденной системе (например, изотропном гейзенберговском магнетике) гамильтониан в гармоническом приближении имеет следующий вид:

$$H_0 = \frac{1}{2} J \int d^2r (\nabla \mathbf{m})^2.$$

Ангармонические слагаемые пропорциональны высшим степеням градиента и в длинноволновом пределе не являются опасными. Действительно, первый ангармонический вклад в корреляционную функцию  $\sim \int \frac{d^2q}{q^2} q^3 \rightarrow 0$  при  $q \rightarrow 0$ . Градиентная же часть свободной энергии смектической А-фазы (т. е. упругая энергия смектика А) является анизотропной. Поэтому в данном случае имеются «опасные» ангармонические слагаемые, приводящие к существенным поправкам к корреляционной функции. Обсудим этот вопрос более подробно, следуя в основном работе<sup>20</sup>.

Выделим в гамильтониане (10) смектического А-жидкого кристалла модуль и фазу параметра порядка и зафиксируем модуль. При  $\tau < 0$  фаза параметра порядка связана со смещением смектических слоев (4). Учитывая эту связь, получим из (10) в гармоническом приближении

$$H_0 = \int \left[ \frac{1}{2} B \left( \frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2} K_1 \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right)^2 \right] d^3r,$$

где  $B$  — модуль упругости, связанный со сжимаемостью системы смектических слоев.

В фурье-компонентах

$$H_0 = \frac{1}{2} \int d^3q (Bq_{\parallel}^2 + K_1 q_1^4) |u(\mathbf{q})|^2.$$

Гамильтониан  $H_0$  описывает так называемую критическую точку Лифшица<sup>21</sup>. Можно сказать, что вся область существования смектической А-фазы является точкой Лифшица с параметрами  $m = 2$  и  $n = 1$  ( $m$  — число компонент мягкой моды, т. е.  $m$  показывает, при скольких компонентах  $(\nabla_i u)^2$  обращается в нуль коэффициент,  $n$  — число компонент параметра порядка).

В истинной точке Лифшица гауссовское приближение, при котором коррелятор

$$\langle u(\mathbf{q}) u(0) \rangle \equiv g(q_{\parallel}, \mathbf{q}_{\perp}) \sim \begin{cases} q_{\parallel}^{-2}, & \text{если } \mathbf{q}_{\perp} = 0, \\ q_{\perp}^{-4}, & \text{если } q_{\parallel} = 0, \end{cases}$$

является неустойчивым. Взаимодействие  $\sim |u(q)|^4$  приводит в трехмерном пространстве к изменению индексов корреляционной функции  $g(q_{\parallel}, \mathbf{q}_{\perp})$ , т. е. к другой (не гауссовской) устойчивой стационарной точке.

В отличие от обычной точки Лифшица, в смектическом жидкокристалле не существует взаимодействия флуктуаций смещения, не обращающегося в нуль при  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ . В данном случае опасное взаимодействие, например

$$H_{\text{int}} = \frac{\gamma_0}{4!} \int d^3r (\nabla_{\perp} u)^4.$$

Имеются также опасные ангармонизмы третьего порядка

$$\sim \int d^3r \frac{\partial u}{\partial z} (\nabla_{\perp} u)^2,$$

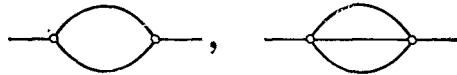
которые обязательно возникают при учете симметрии смектика относительно одновременного поворота слоев и директора. Например, простейшие диаграммы для собственно энергетической части гриновской функции  $g(q_{\parallel}, \mathbf{q}_{\perp})$

(рис. 3) дают

$$\Sigma(q) = -\gamma_0^2 \left( \frac{7}{3} - 8 \ln \frac{4}{3} \right) q_{\perp}^4 \frac{\ln a}{8\pi^2}.$$

Аналогичным образом вершинная функция  $\Gamma(p_1, p_2, p_3, p_4)$ , описывающая перенормировку взаимодействия (рис. 4):

$$G = -4q_{\perp}^4 \gamma_0 \left( 1 - 9\gamma_0 \frac{\ln a}{4\pi} \right).$$



Здесь  $a$  — безразмерный параметр обрезания расходящихся интегралов.

Задача суммирования всех диаграмм такого типа при  $\gamma_0 \ln a \gg 1$  хорошо известна (так называемое паркетное приближение). Приведем окончательные выражения для корреляторов:

$$g^{-1}(q_{\perp}, q_{\parallel} = 0) \sim q_{\perp}^4 \left( 1 + \gamma_0 \ln \frac{1}{aq_{\perp}} \right)^{2/5}, \quad (13)$$

$$g^{-1}(q_{\parallel}, q_{\perp} = 0) \sim q_{\parallel}^2 \left( 1 + \gamma_0 \ln \frac{1}{aq_{\parallel}} \right)^{-4/5}. \quad (14)$$

Рис. 3. Ангармонические поправки к корреляционной функции смещений слоев в смектике A.

На языке гармонической части упругой энергии смектической A-фазы

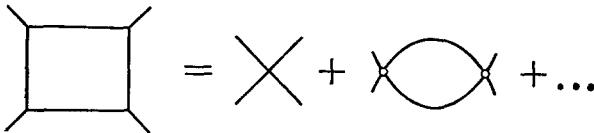


Рис. 4. Перенормировка взаимодействия в смектической A-фазе.

формулы (13) и (14) означают неаналитическую по волновому вектору перенормировку модулей  $B$  и  $K_1$ :

$$B^* \rightarrow B (1 - \gamma_0 \ln q_{\parallel} a)^{-4/5},$$

$$K_1^* \rightarrow K_1 (1 - \gamma_0 \ln q_{\perp} a)^{2/5}.$$

Таким образом, строго говоря, разложение по градиентам вообще не имеет смысла. При малых волновых векторах перенормированное значение модуля упругости  $B^* \rightarrow 0$ , а константы Франка  $K_1^* \rightarrow \infty$ . Грубые оценки <sup>19-20</sup> показывают, что при реальных для смектиков A значениях параметров логарифмические поправки к модулям лежат на границе точности современных оптических методов.

Более перспективно в этом смысле измерять зависимости от магнитного поля <sup>20</sup>. Для вычислений удобно в гармонический гамильтониан  $H_0$  ввести, кроме магнитного поля, еще дополнительные вклады в упругую энергию:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right).$$

Эти слагаемые обычно не учитываются, так как они существенны только при зависящих от  $z$  смещениях слоев и потому малы по сравнению с «твердотельным» слагаемым  $(\partial u / \partial z)^2$ . Однако такие слагаемые возникают при перенормировке затравочного гармонического гамильтониана и, кроме того, нужны для восстановления симметрии системы.

Итак, полный гамильтониан смектической A-фазы

$$H = \frac{1}{2} \int d^3 q (B q_{\parallel}^2 + K' q_{\parallel}^2 q_{\perp}^2 + \chi_a h^2 q_{\perp}^2 + K_1 q_{\perp}^4) |u(\mathbf{q})|^2 +$$

$$+ \frac{\gamma_0}{4!} \int d^3 q_1 d^3 q_2 d^3 q_3 d^3 q_4 \delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_4) (\mathbf{q}_{1\perp} \mathbf{q}_{2\perp}) \times$$

$$\times (\mathbf{q}_{3\perp} \mathbf{q}_{4\perp}) u(\mathbf{q}_1) u(\mathbf{q}_2) u(\mathbf{q}_3) u(\mathbf{q}_4).$$

Удобно вместо скалярного поля  $u(\mathbf{q})$  ввести двухкомпонентное векторное:

$$\xi = \mathbf{q}_\perp u(\mathbf{q}).$$

С помощью этого векторного поля затравочная функция

$$\tilde{g}_0(\mathbf{q}) \equiv \langle \xi(\mathbf{q}) \xi(-\mathbf{q}) \rangle = \frac{1}{B[x^2/(1-x^2)] + \tilde{K}q^2 + \chi_a h^2}.$$

В существенной области углов ( $x = \cos \theta$ , где  $\theta$  — полярный угол)  $x \ll 1$  задача стала эквивалентной четырехмерной задаче о фазовом переходе. Роль «массы» (или близости к точке перехода) играет магнитное поле  $\chi_a h^2$ . Логарифмические поправки (13), (14) соответствуют известным результатам о фазовом переходе при  $d = 4$  и  $n = 2$ . Вместо зависимостей от волнового вектора, найденных выше, мы имеем теперь зависимости от магнитного поля (восприимчивости, теплоемкости, структурного фактора, интенсивности рассеяния света, эффективных модулей упругости и т. д.), которые в принципе проще могут быть проверены экспериментально.

Разумеется, из-за наличия тройных вершин, малых при  $x \ll 1$ , аналогия с задачей о фазовом переходе не может быть полной.

Итак, в этой главе была описана смектическая А-фаза и ее переход в нематический жидкий кристалл. Следует отметить, что в теоретическом отношении ситуация здесь более ясная, чем для перехода нематик — изотропная жидкость. В частности, в рамках модели Де Жена установлены все возможные стационарные точки, описывающие переход нематик — смектик А. Экспериментальная ситуация более запутана. Данные различных групп часто противоречат друг другу. Отчасти это может быть связано с использованием неудачных или неадекватных методов исследования (например, дифференциальной сканирующей калориметрии). Возможно, причина глубже, и необходимо учитывать узость области существования смектической А-фазы и, следовательно, взаимодействие смектического А, нематического и других параметров порядка. Такая работа еще не проделана. Несколько подробнее об этом же будет сказано в следующем разделе.

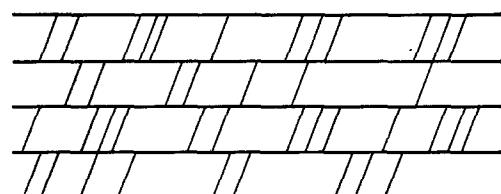
### в) Смектики С и В

При дальнейшем понижении температуры смектические А-жидкие кристаллы переходят в еще более низкосимметричную модификацию. Теперь

нарушается уже группа  $D_{\infty h} \times T(2)$ . Нарушение односной симметрии  $D_{\infty h}$  соответствует физически появлению наклона молекул по отношению к смектическим слоям. Такие жидкие кристаллы называются смектиками С. Их симметрия уже двухосная. Например:

$$C_{2h} \times T(2).$$

Рис. 5. Структура смектического С-жидкого кристалла.



симметрии  $T(2)$ . В простейшем случае происходит полная кристаллизация. Симметрия образующегося молекулярного кристалла описывается одной из 230 федоровских групп.

В ряде случаев, однако, происходит менее тривиальное нарушение  $T(2)$ . На основании анализа экспериментальных данных Биржено и Литстер<sup>22</sup> предположили возможность перехода из смектической А-фазы в жидкий кристалл, являющийся трехмерным аналогом гексатической фазы, т. е. в слоистую систему такую, что в каждом слое имеется дальний ориентационный порядок связей между ближайшими частицами.

Другая возможность связана с нарушением двумерной трансляционной

Опишем эту ситуацию несколько подробнее. Кристаллический порядок, как известно, описывается фурье-компонентами плотности массы  $\rho_g$ , где  $g$  — векторы обратной решетки. При наличии истинного дальнего порядка  $\langle \rho_g \rangle \neq 0$ . В обычной жидкости  $\langle \rho_g \rangle = 0$ , а корреляционная функция  $\langle \rho_g(r) \rho_g(0) \rangle$  экспоненциально убывает с расстоянием:

$$\langle \rho_g(r) \rho_g(0) \rangle \sim e^{-r/\xi}, \quad r \rightarrow \infty,$$

где  $\xi$  порядка нескольких ангстрем.

В двумерных системах из-за сильных флуктуаций истинного дальнего порядка нет. Однако при достаточно низких температурах корреляционная функция убывает степенным, а не экспоненциальным образом:

$$\langle \rho_g(r) \rho_g(0) \rangle \sim r^{-\eta_g}, \quad (15)$$

где индекс  $\eta_g$  зависит от температуры и упругих модулей. Одновременно со степенным спаданием корреляций (квазидальним порядком) имеется настоящий дальний порядок в ориентации связей. Введем угол  $\theta$  между произвольной осью в плоскости и направлением связи между соседними частицами. Если речь идет о гексагональной симметрии (а именно такой тип смектиков В мы обсуждаем), то в качестве ориентационного параметра порядка удобно выбрать  $\psi = e^{6i\theta}$ . Таким образом, в двумерных системах имеется следующая последовательность фаз: 1. Твердая кристаллическая с квазидальним трансляционным порядком и дальним ориентационным порядком связей. 2. Промежуточная фаза с ближним трансляционным порядком и квазидальним ориентационным порядком связей. Эта фаза называется гексатическим жидким кристаллом. В ней твердотельные модули сдвига обращаются в нуль, но имеется анизотропия и связанный с нею вклад в упругую энергию (типа энергии Франка в нематиках). 3. Жидкая фаза с ближним трансляционным и ориентационным порядком.

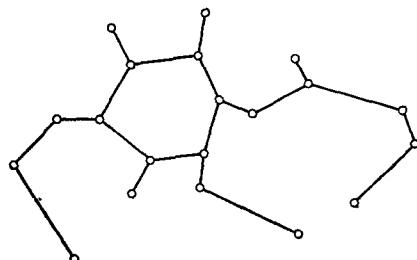


Рис. 6. Двумерный гексатический жидкий кристалл (система с ближним трансляционным порядком и квазидальним ориентационным порядком связей).

При образовании слоистой системы типа смектика В очень важен порядок в слое. Если слои твердые, то из-за взаимодействия между ними квазидальний трансляционный порядок становится истинным дальним (так как восприимчивость в фазе со степенным спаданием корреляций бесконечна). Так получаются кристаллические смектики В. Если слои — гексатические жидкие кристаллы, то получается гексатический смектик В с ближним трансляционным порядком (восприимчивость фазы с ближним порядком конечна) и дальним порядком в ориентации связей. Наконец, упаковка жидких слоев соответствует смектику А.

По традиции системы, к которым приводят оба типа нарушения  $T$  (2) группы, называются смектическими жидкими кристаллами В-типа (смектик В), хотя первые из них являются истинными анизотропными трехмерными кристаллами. В настоящее время можно считать твердо установленным<sup>23, 24</sup> существование обоих типов смектиков В.

Переход смектик А — смектик С довольно хорошо изучен теоретически и экспериментально (см., например, монографию Пикина<sup>3</sup>). Поэтому ограничимся только кратким описанием существующих моделей, обращая внимание только на некоторые новые (не отраженные в<sup>3</sup>) вопросы.

Прежде всего отметим, что более последовательно рассматривать А—С-переход, учитывая наличие нематической фазы. Предложены две модели, единным образом описывающие N-, А- и С-фазы. Модель Чу и Макмиллана<sup>25</sup> оперирует с различными параметрами порядка для смектической модуляции,

плотности и угла наклона. Вид фазовой диаграммы определяется характером взаимодействия параметров порядка. В простейшем случае квадратичного взаимодействия, такого, что угол наклона обязательно равен нулю при отсутствии смектического параметра порядка, на фазовой диаграмме имеется тройная точка, в которой сосуществуют N—A—C-фазы. Переход N—C является фазовым переходом второго рода. При этом переходе расходятся все три модуля Франка:  $\delta K_i \sim \xi$  ( $\xi$  — корреляционная длина, тогда как в упрощенной модели Де Жена<sup>2</sup>, рассматривающей этот переход изолированно,  $\delta K_i \sim \xi^{2/3}$ ).

Другой тип модели был предложен Ченом и Любенским<sup>26</sup>. В этом случае используется единственный параметр порядка, описывающий модуляцию плотности. Однако для N—A-перехода минимуму свободной энергии соответствует модуляция плотности с волновым вектором  $\pm q_0 \mathbf{n}$  ( $\mathbf{n}$  — директор,  $q_0 = 2\pi/l$ ,  $l$  — расстояние между смектическими слоями), тогда как для C-фазы появляется дополнительная модуляция в направлении, перпендикулярном директору. Это дополнительная модуляция математически связана с изменением знака коэффициента при  $\nabla_{\perp}^2$  (индекс  $\perp$  означает направления, ортогональные директору). Поэтому точка сосуществования всех трех фаз является критической точкой Лифшица, так как в ней этот коэффициент равен нулю. На линии перехода N—C расходятся все три модуля Франка  $\delta K_i \sim \xi^2$ , а в точке Лифшица  $\delta K_{1,2} \sim \ln \xi$ ,  $\delta K_3 \sim \xi$ .

Появившиеся в самые последние годы экспериментальные данные<sup>27</sup> о топологии фазовой диаграммы в окрестности N—A—C-точки и критических индексах не согласуются ни с одной из описанных выше моделей. В любом случае можно для исследованных в<sup>27</sup> веществ считать твердо установленным, что тройная N—A—C-точка не является точкой Лифшица.

Возможно, что для адекватного описания ситуации необходимо использовать тензорный параметр порядка следующего вида<sup>28</sup>:

$$P_{ij} = \rho_0 (1 + \psi) (\alpha_0 \delta_{ij} + \alpha_a Q_{ij}); \quad (16)$$

здесь  $\rho_0$  — средняя молекулярная плотность,  $\psi$  — смектическая модуляция плотности,  $\alpha_0$  и  $\alpha_a$  — изотропная и анизотропная части поляризуемости,  $Q_{ij}$  — симметричный тензор с равным нулю следом. Очень существенно, что тензор  $Q_{ij}$  может быть двухосным даже для цилиндрических молекул, если нормаль к смектическим слоям не параллельна директору. Эта степень двухосности  $\eta$  и описывает переход в C-фазу, тогда как амплитуда модуляции плотности  $\psi_0$  является параметром порядка A-фазы. Разложение свободной энергии с учетом этого обстоятельства и вида тензора (16) имеет следующий вид:

$$F = A\psi_0^2 + \frac{1}{2} B\psi_0^4 + \frac{1}{3} D\psi_0^6 + a\eta^2 + \frac{1}{2} b\eta^4 - c\eta^2\psi_0^2, \quad (17)$$

где  $A = A_0 (T - T^*)$ ,  $A_0$ ,  $B$ ,  $D$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c > 0$ . Разложение (17) в согласии с экспериментальными данными<sup>27</sup> дает трикритическую точку на A—C-линии вблизи N—A—C-точки и корректно описывает экспериментально найденную фазовую диаграмму.

Нельзя также исключить возможность существования различных типов N—A—C-фаз, описываемых различными моделями, обсуждавшимися выше. При интерпретации экспериментальных данных следует также учитывать еще одну характерную черту A- и C-фаз, на которую обратил внимание Анисимов<sup>29</sup>. Дело в том, что N—A- и A—C-переходы являются очень слабыми в том смысле, что параметр порядка в них мал. Действительно, амплитуда модуляции плотности в A-фазе мала по сравнению со средней плотностью. Аналогичным образом не велик и угол наклона молекул в C-фазе. Скорее всего такая слабость перехода означает малость коэффициента разложения Ландау при квадрате параметра порядка. Поэтому для слабых переходов

особенности таких термодинамических величин, как теплоемкость, должны быть слабо выраженным и зачастую вообще не наблюдаются.

Перейдем теперь к смектикам *B*. Как уже отмечалось выше, четко установлено существование по крайней мере двух типов смектиков *B*: реальных трехмерных кристаллов и систем, образованных стопкой гексатических жидкых кристаллов.

Смектические *B*-жидкие кристаллы первого типа отличаются от «обычных» молекулярных кристаллов наличием сильной анизотропии упругих модулей в слое и между слоями. Если обычным образом записать упругую энергию смектика *B* такого типа, то, например, для гексагональной симметрии получим

$$H_{el} = \frac{1}{2} \int \left[ (\lambda + \mu) \left( \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\alpha} \right)^2 + \mu \left( \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} \right)^2 + \right. \\ \left. + \nu \left( \frac{\partial v}{\partial z} \right)^2 + \gamma \left( \frac{\partial v}{\partial x_\alpha} \right)^2 + \gamma \left( \frac{\partial u_\alpha}{\partial z} \right)^2 + \varepsilon \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\alpha} \frac{\partial v}{\partial z} \right] d^3r,$$

где  $u_\alpha$  — вектор смещения в слое,  $x_\alpha$  — координата в слое,  $v$  — смещение, перпендикулярное слою, а  $z$  — координата в этом направлении. Модули упругости  $\gamma$  и  $\varepsilon$  являются малыми по сравнению с остальными модулями  $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $\nu$ .

Анизотропия упругих модулей приводит к весьма своеобразному характеру дифракции рентгеновских лучей на пленках смектических *B* жидких кристаллов такого типа<sup>30</sup>. А именно, для достаточно тонких пленок с числом слоев  $N$ , грубо говоря, меньшим анизотропии упругих модулей, рассеяние имеет «двумерный» характер. В частности, степенным образом обращается в нуль фактор Дебая — Валлера. При большем числе слоев рассеяние «трехмерно». Не приводя подробных выкладок, отметим причины такого поведения. Дело в том, что для пленки конечной толщины фигурирующие в выражении для структурного фактора интегралы по волновым векторам заменяются суммой по соответствующим конечному размеру волновым числам:

$$kd = \pm \frac{2\pi n}{N}$$

(где  $n = 0, 1, 2, \dots, [N/2]$ ,  $d$  — толщина пленки). Выделение двумерного вклада в структурный фактор соответствует возможности существования синфазных колебаний всех слоев (т. е.  $n = 0$ ).

Более запутанная ситуация со смектиками *B* второго типа. Как уже говорилось выше, по современным представлениям такие мезофазы образованы системой слоев, каждый из которых является гексатическим жидким кристаллом (т. е. в нем отсутствует трансляционный порядок, но имеется упорядоченность в ориентации связей между частицами). Обычно речь идет о гексагональном ориентационном порядке; отсюда и происходит название гексатический. Исчезновение гексатического порядка в слоях, т. е. переход к жидким слоям, соответствует фазовому переходу в смектический *A*-жидкий кристалл. При учете наклона молекул к слою на фазовой диаграмме появляется и смектический *C*-жидкий кристалл.

Удобно ввести следующие параметры, характеризующие нарушения симметрии, приводящие к смектикам *B* и *C* второго типа<sup>31</sup>:

$$P_g = P_0 e^{6i\theta_0}, \quad \phi_t = \phi_0 e^{i\phi_0}; \quad (18)$$

здесь  $P_g$  задает ориентационный (гексагональный) порядок связей,  $\phi_t$  — наклон молекул.

В терминах этих параметров порядка в смектике *A*  $P_g = 0$  и  $\phi_t = 0$ , в смектике *B* второго рода  $P_g \neq 0$ ,  $\phi_t = 0$ . В простейшей модели, предложенной Бруинсма и Нельсоном<sup>31</sup>, переход гексатический жидккий кристалл — изотропная жидкость описывается классической *X*—*Y*-моделью:

$$H_g = J_g \sum_{i,j} \cos [6(\theta_i - \theta_j)], \quad (19)$$

где угол  $\theta_i$  определен по модулю  $\pi/3$ , а суммирование идет по ближайшим соседям. Угол  $\theta_i$  — это угол между связью, соединяющей ближайших соседей, и некоторой фиксированной осью. Аналогичным образом переход между смектическими А- и С-жидкими кристаллами также описывается  $X-Y$ -моделью:

$$H_t = J_t \sum_{i,j} \cos(\phi_i - \phi_j). \quad (20)$$

Главное предположение модели <sup>31</sup> связано с видом взаимодействия:

$$H_{\text{int}} = -h \sum_i \cos(6\theta_i - 6\phi_i). \quad (21)$$

В приближении среднего поля решения, найденное в <sup>31</sup>, дает фазовую диаграмму, изображенную на рис. 7.

Важно отметить, что хотя формально в данной модели «обычная» смектическая С-фаза (т. е.  $P_g = 0$ ,  $\phi_t \neq 0$ ) отсутствует, но при удалении вправо

от пунктирной линии гексатический порядок быстро убывает и фактически крайне мал во всей области, расположенной при  $J_g^{-1} > w/2$ . Как устроены в отношении  $P_g$  реальные смектики С в настоящее время еще неизвестно. Именно поэтому на рис. 7 мы используем обозначение С для всей области  $J_g^{-1} < w/2$ .

Экспериментально смектики В второго рода могут быть обнаружены по гексагональной модуляции структурного фактора или по необычным чертам плавления, т. е. перехода в А-фазу. Эти необычные черты связаны с тем обстоятельством, что при В—А-переходе плавится гексатический порядок в слое, а не трехмерный трансляционный порядок. Указанное плавление смектиков В могут быть результатом работы Калдера и др. <sup>32</sup>, а также Стишова и др. <sup>33</sup>.

Важно также отметить, что обнаружение смектиков В второго рода по гексагональной модуляции структурного фактора требует наличия совершенных образцов жидких кристаллов. Дело в том, что диффузное рассеяние на разного рода дефектах может имитировать модуляцию рассеяния при угловом сканировании. Как известно, структурный фактор диффузного рассеяния на дефектах не обращается в бесконечность в узлах обратной решетки, имеет обычно как функция импульса колоколообразный вид и в общем случае является анизотропным, что и придает этому вкладу большое сходство со структурным фактором гексатических жидких кристаллов.

### 3. СИСТЕМЫ ДИСКООБРАЗНЫХ МОЛЕКУЛ

#### а) Фазовая диаграмма

Открытые недавно Чандрасекаром и др. <sup>34</sup> жидкие кристаллы, образованные дискообразными молекулами, — дискотики привлекают к себе все большее внимание исследователей. Это связано, с одной стороны, с потенциальной важностью таких систем в приложениях, а с другой — с очень интересной физикой самих мезофаз. В дискотиках имеет место уникальная ситуация, предсказанная еще Ландау и Пайерлсом (см. <sup>14</sup>). В одном измерении система обладает свойствами жидкости, а в других двух является твердым телом. Разумеется, аналогию с жидкостью не надо понимать буквально, как возможность свободного одномерного течения. При попытке осуществить, например, пуазейлевый поток в капилляре, за счет упорядочивающего влияния поверхности возникает пограничный слой с жесткой двумерной решеткой,

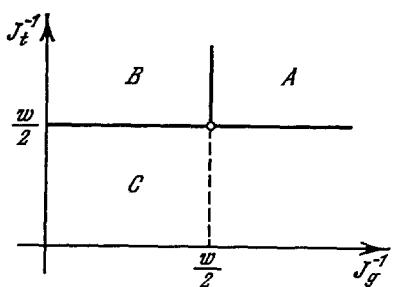


Рис. 7. Фазовая диаграмма со смектическими А-, В- и С-жидкими кристаллами.

препятствующей течению и приводящей к аномально большим вязкостям. Это полностью аналогично известному для смектиков эффекту просачивания<sup>2</sup>. То, что система является одномерной жидкостью, означает лишь отсутствие корреляций расположения центров масс молекул на прямой. С точки зрения же своих гидродинамических проявлений такой жидкий кристалл похож (хотя, разумеется, не тождествен, см. <sup>35-37</sup>) на анизотропное твердое тело.

С другой стороны, для структурной классификации, а также исследований фазовых превращений в подобных жидких кристаллах факт отсутствия или наличия корреляций в расположении и ориентации дискообразных частиц очень важен.

Рассмотрим конденсированную систему, образованную дискообразными молекулами. При достаточно высоких температурах центры масс молекул, а также их ориентация под действием теплового движения хаотически меняются во времени и пространстве. Это состояние напоминает обычную изотропную жидкость, обладающую полной трансляционной и вращательной симметрией:

$$T(3) \times O(3).$$

При понижении температуры тепловое движение замедляется и полная симметрия частично нарушается. Из-за анизотропной дискообразной формы молекул возможна ситуация, когда трансляционная симметрия сохраняется, а группа вращений нарушается, переходя в одну из одноосных групп, например  $D_{\infty h}$ . Образно можно сказать, что при понижении температуры дискообразные молекулы свободно проскальзывают друг относительно друга, но уже не могут свободно поворачиваться.

Такая фаза, обладающая симметрией, например:

$$D_{\infty h} \times T(3),$$

есть аналог обычной нематической фазы. От нематических жидких кристаллов (нематиков), образованных молекулами стержнеобразной формы, ее отличают только другие знаки анизотропии диэлектрической проницаемости и других тензорных характеристик. Однако хотя глобальная симметрия нематических фаз из дискообразных и стержнеобразных молекул одинакова, их локальная симметрия по отношению к гидродинамическим преобразованиям  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{u}$  различна. Дело в том<sup>38</sup>, что в обычных нематиках роль директора играет средняя ориентация длинных осей молекул, т. е. контравариантный вектор, тогда как в нематиках из дискообразных молекул директор — нормаль к плоскости преимущественной ориентации молекул, т. е. ковариантный вектор.

При дальнейшем понижении температуры нарушается уже и трансляционная симметрия. Обычно дискообразные молекулы устроены таким образом, что содержат жесткую центральную часть и гибкие углеводородные цепи, лежащие в основном в плоскости, определяемой жесткой сердцевиной. Такое «устройство» молекул приводит к возможности частичного нарушения трансляционной инвариантности. А именно взаимодействие молекулярных хвостов в плоскости дисков значительно сильнее, чем между различными дисками. Поэтому в принципе такое взаимодействие может привести к образованию одной из двумерных кристаллических решеток, тогда как в ортогональном направлении сохраняется одномерная трансляционная инвариантность. Такую фазу мы будем называть собственно дискотической. Ее группа симметрий представляется в виде

$$T(1) \times L \times \hat{R}, \quad (22)$$

где  $L$  — группа симметрии одной из допустимых двумерных решеток, а  $\hat{R}$  — подгруппа группы  $O(3)$  — группа симметрии директора  $\mathbf{n}$ . Группа  $\hat{R}$  включает преобразования из группы  $Z_2$ :  $\mathbf{n} \rightarrow -\mathbf{n}$ , относительно которых инва-

риантны физические характеристики дискотических и нематических фаз. Например, если мы имеем гексагональную решетку, то  $\hat{R}$  образует группу  $\hat{D}_{6h}$  (в отличие от нематической фазы, где соответствующая группа  $D_{\infty h}$ ).

Наглядно можно сказать, что дискотический жидкий кристалл имеет двумерную решетку из жидких столбиков (тогда как смектики А, например, обладают одномерной решеткой из жидких слоев).

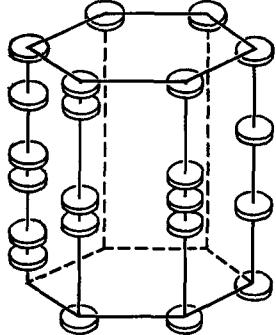


Рис. 8. Структура дискотического жидкого кристалла.

Если пренебречь предпереходными флюктуациями, то К — это обычный молекулярный кристалл, а И — обычная изотропная жидкость. Как отмечалось,  $N_D$  является нематическим жидким кристаллом, отличающимся от обычного нематика знаками коэффициентов анизотропии. В частности, в  $N_D$ -фазе имеем обычное разложение Франка упругой энергии, связанное с деформацией поля директора. Однако в обычных нематиках модули Франка  $K_1 \approx K_3 > K_2$ . В  $N_D$  фазе следует ожидать соотношений  $K_1 \approx K_2 > K_3$ , так как только деформация продольного изгиба  $\sim (1/2) K_3 [n \text{ rot } n]^2$  допускается в  $D_0$ - и  $D_t$ -фазах.

Энергия искажения  $D_0$ -фазы задается упругой деформацией двумерной решетки и, кроме того, деформацией продольного изгиба поля директора  $(1/2) K_3 [n \text{ rot } n]^2$  (остальные деформации  $(1/2) K_1 (\text{div } n)^2$  и  $\frac{1}{2} K_2 (n \text{ rot } n)^2$  «запрещены» жесткой двумерной решеткой жидких столбиков).

В  $D_t$ -фазе межмолекулярные силы фиксируют только полярный угол наклона жидких столбиков (или директора) к плоскости решетки. Однако это не приводит к добавкам в упругой энергии  $D_t$ -фазы. Дело в том, что наличие решетки жидких столбиков, так же как и в  $D_0$ -фазе, запрещает деформации кручения ( $\sim K_2$ ) и поперечного изгиба ( $\sim K_1$ ), связанные со «свободными» компонентами  $\delta n_x$  и  $\delta n_y$ . Компонента же  $\delta n_z$  фиксируется углом наклона. Этим ситуация в  $D_t$ -фазе существенно отличается от случая смектиков С, где имеются все три вклада в энергию Франка от компонент  $\delta n_x$  и  $\delta n_y$ , которые угол наклона не фиксирует.

#### б) Фазовые переходы

Удобно объединить имеющиеся в системе дискообразных молекул фазы в группы, которые можно рассматривать совместно, пользуясь единым параметром порядка. Первую группу образуют К-,  $D_t$ - и  $D_0$ -фазы.  $D_t$ - и  $D_0$ -фазы отличаются от молекулярного кристалла К прежде всего трансляционной инвариантностью  $T(1)$  вдоль жидких столбиков. В К-фазе в этом направлении возникает кристаллический порядок, в связи с чем плотность становится периодической функцией:

$$\delta \rho_1 = \frac{1}{2} \left( \sum_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + \text{к. с.} \right), \quad (23)$$

где  $\psi_{\kappa}$  — комплексная амплитуда модуляции плотности, а  $\kappa$  — вектор обратной решетки в направлении, перпендикулярном плоскости решетки (ось  $z$ ). Амплитуда является медленно меняющейся функцией координат:  $|\nabla\psi| \ll |\kappa\psi|$ . Естественно в качестве параметра порядка для рассматриваемой группы фаз выбрать величину  $\delta\rho_1$ .

Другую группу образуют  $D_0$ -,  $D_t$ - и  $N_D$ -фазы. В отличие от  $N_D$ -фазы, в  $D_0$ - и  $D_t$ -фазах имеется двумерная решетка жидких столбиков. Поэтому плотность является двумерной периодической функцией:

$$\delta\rho_2 = \frac{1}{2} \left( \sum_{\mathbf{p}} \chi_{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}} + \text{к. с.} \right). \quad (24)$$

Здесь векторы  $\mathbf{p}$  лежат в плоскости двумерной решетки (для  $D_0$ -фазы  $\mathbf{p} \cdot \mathbf{n} = 0$ , для  $D_t$ -фазы  $\mathbf{p} \cdot \mathbf{n} \neq 0$ ). Величина  $\delta\rho_2$  играет роль параметра порядка.

Наиболее просто рассматривается группа  $K$ ,  $D_0$ ,  $D_t$ . При кристаллизации наклон жидких столбиков по отношению к решетке в первом приближении вообще не меняется. Кроме того, переход связан с основным периодом  $\kappa$ , а большие векторы обратной решетки  $2\kappa$ ,  $3\kappa$  и т. д. могут рассматриваться как возмущение. В свободной энергии возникают слагаемые пропорциональные  $\psi_{2\kappa}^2$ ,  $\psi_{3\kappa}^4$ , а также взаимодействие типа  $\psi_{2\kappa}\psi_{\kappa}^*\psi_{\kappa}^*$ . После исключения  $\psi_{2\kappa}$  происходит эффективное уменьшение коэффициента при  $\psi_{\kappa}^4$ . Если этот коэффициент вообще изменит знак, то будет иметь место фазовый переход первого рода. В противном случае взаимодействием амплитуд плотности с различными векторами обратной решетки можно пренебречь (учтя его просто как перенормировку коэффициентов разложения Ландау). В этом случае имеем следующее разложение свободной энергии по степеням  $\delta\rho_1$  или, что то же  $\psi_{\kappa}$ :

$$F = F_0 + \frac{1}{2} a |\psi_{\kappa}|^2 + \frac{1}{4} c |\psi_{\kappa}|^4 + \gamma_{\parallel} \left| \frac{\partial \psi_{\kappa}}{\partial z} \right|^2 + \gamma_{\perp} |(\nabla_{\perp} - i\kappa\delta\mathbf{n})\psi_{\kappa}|^2 + F_{el}; \quad (25)$$

здесь  $F_0$  — упругая энергия  $D_0$ - или  $D_t$ -фазы,  $a$ ,  $c$ ,  $\gamma_{\parallel}$  и  $\gamma_{\perp}$  — коэффициенты разложения в теории Ландау,  $F_{el}$  — энергия Франка, связанная с допустимой в  $D_0$ - и  $D_t$ -фазах деформацией директора. Градиентные слагаемые в (25) происходят от двух возможных квадратичных инвариантных комбинаций

$$|(\mathbf{n}\nabla)\rho_1|^2, \quad |[\mathbf{n}\nabla]\rho_1|^2.$$

Рассмотрим фазу  $D_t$ , считая наклон столбиков малым  $\theta \ll 1$ . При этом все влияние наклона сводится к зависящей от угла перенормировке коэффициента

$$a = a_0 + \gamma_{\parallel} (1 - \theta^2) \kappa^2 + \gamma_{\perp} \theta^2 \kappa^2, \quad (26)$$

где  $a_0 = \alpha_0 (T - T^*)$  — затравочный коэффициент разложения, и, как обычно,  $a = \alpha (T - T_c)$ ,  $T_c$  — температура перехода.

Формально разложение (25) аналогично функционалу свободной энергии, описывающему переход нематическая-смектическая фаза или функционалу Гинзбурга — Ландау сверхпроводник — нормальный металл. Так же как и в этих случаях, переход описывается двухкомпонентным параметром порядка (комплексной амплитудой  $\psi_{\kappa}$ ). Поэтому отсутствуют кубические по параметру порядка слагаемые в свободной энергии, и с точки зрения теории Ландау такой переход мог бы быть фазовым переходом второго рода. (Это определяется соотношением между коэффициентами в разложении по  $\psi_{\kappa}$  и  $\psi_{2\kappa}$ .) Эффекты стрикции, т. е. взаимодействие с калибровочным полем  $\delta\mathbf{n}$ , не меняют этого вывода. Как впервые заметил Пикин<sup>3</sup>, исключение флуктуаций  $\delta\mathbf{n}$  из (25) приводит к слагаемым  $\sim\psi_{\kappa}^5$  (а не  $\psi_{\kappa}^3$ , как для смектиков  $A$  и сверхпроводников) и потому не меняет характер перехода. Реально переходы  $K \rightarrow D_0$  или  $K \rightarrow D_t$  являются фазовыми переходами первого рода. Однако соответствующие скачки хотя и не очень малы, но все же почти

на порядок меньше<sup>34, 39</sup>, чем при полном плавлении обычных молекулярных кристаллов. Причины упомянутого выше экспериментального факта не совсем понятны. Влияние флуктуаций в данном случае не должно быть слишком велико. Дело в том, что вырождение по направлениям вектора  $\chi$  для  $D_0$  и  $D_t$  фаз отсутствует, так как уже имеется двумерная решетка (в отличие от случая перехода из изотропной фазы, где вектор  $\chi$  определяется только по модулю, а направление может быть как угодно, что и приводит к большому фазовому объему для флуктуаций, которые в свою очередь могут менять

характер перехода). По-видимому, первый род фазового перехода связан с взаимодействием параметра порядка  $\psi_\chi$  с некритическими модуляциями плотности  $\psi_{2\chi}$  и т. д.

Угол  $\theta$  является независимым параметром порядка. Для него надо написать свое разложение Ландау свободной энергии. Минимизация определяет зависимость  $\theta$  от температуры и, например, концентрации или давления  $P$ . Температура же переходов  $D_0 \rightarrow K$  или  $D_t \rightarrow K$  определяется из (26) при условии  $\theta = 0$  или  $\theta \neq 0$  соответственно. При этом в зависимости от соотношений между коэффициентами в разложении Ландау

Рис. 9. Схематическое изображение возможного вида  $D_0$ ,  $D_t$ ,  $K$ -фазовой диаграммы.

возможны разнообразные типы фазовых диаграмм. В качестве иллюстрации на рис. 9 приведен простейший пример  $D_0$ ,  $D_t$ ,  $K$ -фазовой диаграммы.

Перейдем теперь к группе фаз  $N_D$ ,  $D_0$ ,  $D_t$ . Рассмотрим гексагональную решетку и, так же как выше, оставим только амплитуды основного периода  $p_0$ . Тогда вместо (24) имеем

$$\delta\rho_2 = \frac{1}{2} (\chi_{p_1} e^{ip_1 r} + \chi_{p_2} e^{ip_2 r} + \chi_{p_3} e^{ip_3 r} + \text{к. с.}),$$

где

$$p_1 + p_2 + p_3 = 0, \quad p_1^2 = p_2^2 = p_3^2 = p_0^2, \quad p_1 p_2 = p_1 p_3 = p_2 p_3 = -\frac{1}{2} p_0^2.$$

При переходе  $N_D \rightarrow D_0$  или  $N_D \rightarrow D_t$  в  $N_D$ -фазе флуктуационная решетка жидких столбиков может быть ориентирована произвольным образом в плоскости, перпендикулярной  $n$ . Соответствующее вырождение означает произвольность угла  $\beta$ , составляемого, например, вектором  $p_1$  с одной из осей системы координат.

Учтем вырождение явно:

$$\delta\rho_2 = \frac{1}{2} \left[ \int_0^{\pi/3} \chi_{p_1}(\beta) \exp(ip_1(\beta)r) \frac{d\beta}{\pi} + \int_0^{\pi/3} \chi_{p_2}(\beta) \exp(ip_2(\beta)r) \frac{d\beta}{\pi} + \int_0^{\pi/3} \chi_{p_3}(\beta) \exp(ip_3(\beta)r) \frac{d\beta}{\pi} + \text{к. с.} \right]. \quad (27)$$

Разложение Ландау свободной энергии по степеням  $\delta\rho_2$  или  $\chi_{p_i}$  легко может быть написано с помощью соображений симметрии. В данном случае имеем инвариант третьего порядка

$$I_3 = \int_0^{\pi/3} \chi_{p_1}(\beta) \chi_{p_2}(\beta) \chi_{p_3}(\beta) \frac{d\beta}{\pi} \quad (28)$$

и два независимых инварианта четвертого порядка

$$I'_4 = I_2^2 = \left[ \sum_{i=1}^3 \int_0^{\pi/3} |\chi_{\mathbf{p}_i}(\beta)|^2 \frac{d\beta}{\pi} \right]^2, \quad (29)$$

$$I''_4 = \sum_{i=1}^3 \int_0^{\pi/3} |\chi_{\mathbf{p}_i}(\beta)|^4 \frac{d\beta}{\pi}.$$

Градиентные слагаемые должны учитывать два типа симметрии: калибровочную, связанную с одновременным поворотом директора и плоскости решетки, и инвариантность, происходящую от вырождения по углу  $\beta$ . Таким образом, получаем

$$I_{\parallel} = \sum_{i=1}^3 \int_0^{\pi/3} \frac{d\beta}{\pi} \left| \left( \frac{\partial}{\partial z} + i\mathbf{p}_i(\beta) \delta \mathbf{n} + i(\mathbf{n} \times \mathbf{p}_i)_z \right) \chi_{\mathbf{p}_i}(\beta) \right|^2, \quad (30)$$

$$I_{\perp} = \sum_{i=1}^3 \int_0^{\pi/3} \frac{d\beta}{\pi} \left| [\nabla_{\perp} - i(\Omega \mathbf{n}) (\mathbf{n} \times \mathbf{p}_i)(\beta) + i\delta \mathbf{n}_{\perp} (\mathbf{n} \mathbf{p}_i)] \chi_{\mathbf{p}_i}(\beta) \right|^2,$$

где параметр  $\Omega$  отражает свободу поворотов относительно директора в  $N_D$ -фазе кластеров решетки жидких столбиков, тогда как слагаемое  $\mathbf{p}_i(\beta) \delta \mathbf{n}$  связано с калибровочной инвариантностью. Приведем вывод формулы (30). Инвариантные градиентные слагаемые для симметрии  $N_D$ -фазы  $D_{\infty h} \times T(3)$ , очевидно, имеют следующий вид <sup>40</sup>:

$$I'_{\parallel} = \sum_{i=1}^3 \int_0^{\pi/3} \left| \frac{\partial}{\partial z} \chi_{\mathbf{p}_i}(\beta) \right|^2 \frac{d\beta}{\pi},$$

$$I'_{\perp} = \sum_{i=1}^3 \int_0^{\pi/3} |\nabla_{\perp} \chi_{\mathbf{p}_i}(\beta)|^2 \frac{d\beta}{\pi}.$$

Ось  $z$  определяется равновесным значением директора  $\mathbf{n}_0$ . Однако мы имеем еще локальную инвариантность, упомянутую выше. Например, при повороте всех векторов  $\mathbf{p}_i$  на некоторый угол  $\Omega$  смещения  $u$  (r) преобразуются согласно закону  $u = [\Omega \mathbf{r}]$ . В упорядоченной фазе (при  $T < T_c$ ) смещения и (r) связаны с фазой параметра порядка:

$$\varphi_i = -\mathbf{p}_i [\Omega \mathbf{r}] = \mathbf{r} [\Omega \mathbf{p}_i].$$

Следовательно,

$$\nabla \varphi_i = [\Omega \mathbf{p}_i],$$

откуда

$$\nabla \chi_{\mathbf{p}_i} = i [\Omega \mathbf{p}_i] \chi_{\mathbf{p}_i}.$$

При этом же вращении директор изменяется на

$$\delta \mathbf{n} = -[\mathbf{n}_0 \Omega].$$

Отсюда можно записать разложение

$$\Omega = (\Omega \mathbf{n}_0) \mathbf{n}_0 + [\mathbf{n}_0 \delta \mathbf{n}].$$

Аналогичным образом

$$\Omega \times \mathbf{p}_i = (\Omega \mathbf{n}_0) [\mathbf{n}_0 \mathbf{p}_i] - (\mathbf{p}_i \delta \mathbf{n}) \mathbf{n}_0,$$

т. е.

$$\frac{\partial}{\partial z} \chi_{\mathbf{p}_i} = -i (\mathbf{p}_i \delta \mathbf{n}) \chi_{\mathbf{p}_i} + i (\mathbf{n}_0 \Omega) [\mathbf{n}_0 \mathbf{p}_i],$$

$$\nabla_{\perp} \chi_{\mathbf{p}_i} = i (\Omega \mathbf{n}_0) [\mathbf{n}_0 \mathbf{p}_i] \chi_{\mathbf{p}_i} + i \delta \mathbf{n}_{\perp} (\mathbf{n} \mathbf{p}_i).$$

Отсюда и следуют выражения (30).

Ниже точки перехода  $T_c$  решетка уже фиксируется. При этом в формулах (27) — (30) надо положить  $(n\Omega) = 0$  и, кроме того,

$$\chi_{p_i}(\beta) \sim \delta(\beta - \beta_0).$$

Для описания полной фазовой диаграммы  $N_D - D_0 - D_t$  систем необходимо еще учесть разложение по углу наклона. Простейшим является предположение, что угол наклона  $\theta$  является независимым параметром порядка.

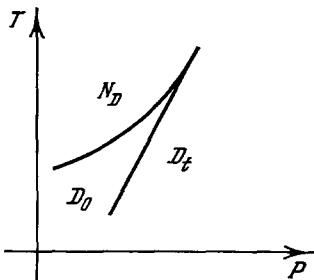


Рис. 10.  $N_D$ ,  $D_0$ ,  $D_t$ -фазовая диаграмма.

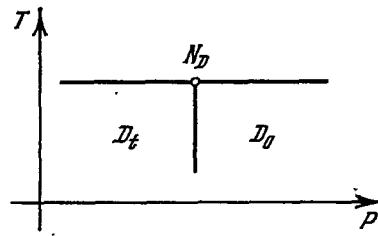


Рис. 11.  $N_D$ ,  $D_0$ ,  $D_t$ -фазовая диаграмма с критической точкой Лифшица.

В зависимости от учитываемых степеней  $\theta$  и  $\chi_{p_i}$  в разложении Ландау изменяется фазовая диаграмма системы. Ситуация, когда взаимодействие параметров порядка  $\sim \chi_{p_i}^2$ , изображена на рис. 10.

Другая возможность не требует введения дополнительного параметра порядка. Если при изменении давления (или какого-либо другого внешнего параметра) изменит знак коэффициент при  $I_{\parallel}$  из (30), то минимуму энергии будут соответствовать конфигурации с  $\text{pr} \neq 0$ . При этом, разумеется, надо учесть градиентные слагаемые высшего порядка типа

$$[(n\nabla)^2 \delta\rho_2]^2 \text{ и } [(n \times \nabla)^2 \delta\rho_2]^2.$$

Точка существования  $N_D$ -,  $D_0$ - и  $D_t$ -фаз, в которой коэффициент при  $I_{\parallel}$  обращается в нуль, будет критической точкой Лифшица. Схематически соответствующая фазовая диаграмма изображена на рис. 11.

Наконец, фазовый переход  $N_D - I$  аналогичен переходу из обычного нематического жидкого кристалла в изотропную жидкость.

Если рассмотренные выше переходы близки к фазовым переходам второго рода, то они сопровождаются флуктуационными явлениями, которые могут быть замечены, например, по рассеянию света. Более специфическим для жидких кристаллов с ориентационными степенями свободы является критическое возрастание упругих модулей. Так, при фазовом переходе  $D - K$  имеет место возрастание единственно допустимого в дискотической фазе модуля Франка  $K_3$ :

$$K_3 \sim \xi_{\parallel},$$

где  $\xi_{\parallel}$  — корреляционная длина в направлении, перпендикулярном решетке для перехода  $D - K$ . Менее тривиальным образом обстоит дело для фазового перехода  $N_D - D$ . Образование в нематической фазе кластеров дискотической, которые не передают деформации кручения и поперечного изгиба, приводит к эффективному критическому возрастанию соответствующих модулей Франка  $K_1$  и  $K_2$ . Реальная же зависимость  $K_1$  и  $K_2$  от корреляционных длин (или, что то же, от близости к точке перехода) определяется используемой моделью перехода. Если вырождение в плоскости, перпендикулярной директору, оказывается несущественным из-за взаимодействия с тензорными флуктуациями ориентационного параметра порядка <sup>36, 40</sup>, то воз-

растание  $K_1$  и  $K_2$  пропорционально корреляционной длине:

$$K_1 \sim K_2 \sim \xi_{\parallel}.$$

В противоположном предельном случае, когда ориентационные флуктуации несущественны, надо обязательно учитывать вырождение двумерной решетки относительно поворотов <sup>41</sup>. Соответствующая часть гамильтониана оказывается зависящей только от модуля волнового вектора в плоскости решетки  $\sim (q_{\perp}^2 - p_0^2)^2$ . Такое возрастание фазового объема флуктуаций приводит к более сильным зависимостям

$$K_1 \sim K_2 \sim \xi_{\parallel} \xi_{\perp}.$$

Аналогичные результаты могут быть получены и для флуктуационного возрастаия коэффициентов вязкости <sup>41</sup>.

Отметим, наконец, что дискотик по терминологии, используемой в гл. 1, является точкой Лифшица  $m = 1, n = 2$ . Однако в этом случае в трехмерном пространстве не существует опасных ангармонизмов. Тем не менее в окрестности перехода в нематическую фазу ситуация близка к точке Лифшица  $m = 3, n = 2$ . Вблизи этой точки происходит изменение индексов корреляционной функции (подробнее см. <sup>20</sup>).

### в) Размерные эффекты <sup>42</sup>

Как известно, важнейшим параметром конденсированных систем является статический структурный фактор  $S(q)$ . Зависимость  $S(q)$  определяет интегральные характеристики рассеяния, например, нейтронов или рентгеновских лучей. В обычных трехмерных кристаллах  $S(q)$  представляет собой совокупность брэгговских пиков, положение которых определяется векторами обратной решетки, и некоторого диффузного фона. Такое разделение рассеянного излучения на правильные отражения и диффузный фон возможно, строго говоря, только в бесконечных кристаллах. В этом случае пропорциональные  $\delta$ -функциям слагаемые в выражениях для интенсивности рассеяния описывают правильные отражения, а слагаемые, не содержащие множителем  $\delta$ -функции, описывают плавное распределение диффузного рассеяния. Тепловые колебания в трехмерных системах приводят к ослаблению интенсивности правильных отражений за счет фактора Дебая — Валлера, однако не вызывают уширения линий. В кристаллах конечных размеров  $\sim R$   $\delta$ -функции заменяются на некоторые пики конечной ширины  $\sim R^{-1}$  и в этом смысле неотличимы от диффузного фона. Фактически же характерные ширины диффузного фона для волновых векторов в окрестности брэгговских максимумов значительно превышают ширину  $\delta$ -пиков, связанную с размерами образца. Действительно, в изотропной трехмерной системе характерная неоднородность диффузного фона имеет порядок  $E/\tau^2 T$  (где  $E$  — упругий модуль,  $\tau$  — постоянная обратной решетки,  $T$  — температура). При типичных значениях параметров ( $E \sim 10^{11}$  эрг/см<sup>3</sup>,  $\tau \sim 10^8$  см<sup>-1</sup>,  $T \sim 10^{-14}$  эрг) эта величина  $\sim 10^9$  см<sup>-1</sup>, что значительно превышает  $R^{-1}$  ширину брэгговских пиков при всех допустимых размерах образцов.

Иная ситуация имеет место в системах с частичной трансляционной упорядоченностью, большое разнообразие которых дают нам различные типы жидких кристаллов. Например, если мы имеем дело с одномерным трансляционным порядком (смектические жидкие кристаллы), то в бесконечном образце  $\delta$ -функциональные брэгговские пики вообще отсутствуют, так как фактор Дебая — Валлера расходится. Однако в окрестности узлов обратной решетки структурный фактор сингулярен, что отражает медленное (степенное) спадание корреляций в таких системах. Для конечной системы со смектическим порядком конкурирует аномальная часть диффузного фона и квазибрэгговское рассеяние (так как в системе конечных размеров фактор Дебая — Валлера не расходится). И в зависимости от параметров системы

конечный образец смектического жидкого кристалла ведет себя в смысле рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов или аналогично обычному кристаллу (т. е. имеет относительно узкие брэгговские пики), или аналогично бесконечному смектику (т. е. доминирует сингулярный диффузный фон).

Главным методом определения структуры дискотиков является изучение рассеяния рентгеновских лучей. Причем удобнее всего использовать геометрию, при которой осуществляется рассеяние в плоскости двумерной решетки дискотической фазы. При этом важнейшим с экспериментальной точки зрения вопросом является способ отличить брэгговские пики двумерной решетки, образованной жидкими столбиками дискотической фазы, от соответствующих брэгговских пиков обычной трехмерной кристаллической структуры. По определению структурного фактора  $S$  имеем

$$S(\mathbf{q}, \kappa) = \left| \sum_{\mathbf{a}} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{a}) \right|^2 \langle e^{i\mathbf{q}\mathbf{u} + i\kappa v} \rangle + \sum_{\mathbf{a}, \mathbf{a}'} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{a}-\mathbf{a}')} \langle \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{u}_{\mathbf{a}} - \mathbf{u}_{\mathbf{a}'}) + i\kappa(v - v')] \rangle$$

( $\mathbf{a}$  — вектор двумерной решетки жидких столбиков). Первое слагаемое соответствует когерентному брэгговскому рассеянию, а второе — описывает диффузный фон (некогерентное рассеяние). Начнем с когерентного рассеяния

$$S_c(\mathbf{q}, \kappa) = \left| \sum_{\mathbf{a}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{u}} \right|^2 \langle e^{i\mathbf{q}\mathbf{u} + i\kappa v} \rangle.$$

Обычным образом первая сумма в бесконечном кристалле дает  $\delta$ -функциональные брэгговские максимумы, а второй множитель — фактор Дебая — Валлера:

$$\left| \sum_{\mathbf{a}} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{a}) \right|^2 = N \frac{(2\pi)^2}{v_0} \sum_{\tau} \delta(\mathbf{q} - \tau),$$

$$\langle e^{i\mathbf{q}\mathbf{u} + i\kappa v} \rangle = e^{-2W};$$

здесь  $v_0$  — площадь элементарной ячейки двумерной решетки,  $N$  — число ячеек,  $\tau$  — вектор обратной решетки. В конечном кристалле  $\delta$ -функции заменяются некоторыми (зависящими от формы образца)  $\delta$ -образными функциями с шириной  $R^{-1}$ .

Менее тривиальные размерные эффекты могут проявляться в факторе Дебая — Валлера. В гармоническом приближении

$$2W = \langle |\mathbf{q}\mathbf{u} + \kappa v|^2 \rangle.$$

Подставляя сюда выражения для корреляторов, получим

$$2W = \frac{q^2}{(2\pi)^3} \int d^2p dt \left( \frac{T}{E p^2 + K_3 t^4} \right) + \frac{\kappa^2}{(2\pi)^3} \int d^2p dt \frac{T}{E t^2}. \quad (31)$$

В принципе возможны размерные эффекты различной природы. В простейшем случае можно предположить, что свойства конечной системы такие же, как и у бесконечной. Другими словами, мы можем рассматривать бесконечную систему, но рассеяние осуществляется в некоторой ее малой части. При этом все размерные эффекты связаны просто с ограничениями на область интегрирования. Рассмотрим систему размера  $L' \times L' \times L$  ( $L$  — направление вдоль жидких столбиков).

В задаче имеется характерный параметр размерности длины

$$\Lambda = \sqrt{\frac{K_3}{E}}.$$

Вдали от перехода в нематическую фазу  $\Lambda$  порядка молекулярного размера  $d$ , однако в окрестности точки перехода  $E \rightarrow 0$  и  $\Lambda \rightarrow \infty$ . Второе слагаемое в (31), имеющее место при  $\kappa \neq 0$ , описывает рассеяние на жидких столбиках. Размерные зависимости соответствующего вклада в фактор Дебая —

Валлера тривиальны:

$$2W_f = \frac{\pi T \kappa^2}{E a^2} L \left( 1 - \frac{a^2}{L'^2} \right)$$

( $a$  — период решетки жидкых столбиков).

Отметим, однако, что «жидкостный» вклад  $2W_f$  практически не зависит от размера  $L'$ .

Рассмотрим теперь случай  $\kappa = 0$ . Рассеяние определяется решеткой жидкых столбиков. Пусть  $L' \rightarrow \infty$  (фактически требуется  $\Lambda L' \gg L^2$ ). Тогда имеем

$$2W = \frac{T q^2}{(2\pi)^2 E L} \int \frac{d^2 p}{p^2} + \frac{T q^2}{E (2\pi)^3} \int \frac{d^2 p dt}{p^2 + \Lambda^2 t^4}.$$

Первое слагаемое описывает вклад одного решеточного слоя, второе — от трехмерной системы. Таким образом, получаем

$$2W = \frac{T q^2}{2\pi E L} \ln \frac{L'}{d} + \frac{T q^2}{2\pi^2 E \sqrt{\Lambda a}} \left[ \Phi \left( \frac{\sqrt{\Lambda a}}{d} \right) - \Phi \left( \frac{\sqrt{\Lambda a}}{L} \right) \right], \quad (32)$$

где

$$\Phi(x) = -4x \ln x + x \ln(1+x^4) + \frac{1}{2^{5/2}} \ln \frac{1+\sqrt{2}x+x^2}{1-\sqrt{2}x+x^2} + \frac{1}{2^{3/2}} \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{2}x}{1-x^2};$$

Асимптотики этой функции таковы:

$$\begin{aligned} \Phi(x) &= -4x \ln x & \text{при } x \rightarrow 0, \\ \Phi(x) &= 2^{-3/2} \pi & \text{при } x \rightarrow \infty. \end{aligned}$$

Для возможности наблюдения размерных эффектов в этом случае необходимо удовлетворить следующему неравенству:

$$L \ll \frac{\pi (\Lambda a)^{1/2} \ln(L'/d)}{\Phi((\Lambda a)^{1/2}/d)} \equiv L_{c2}.$$

Разбиение фактора Дебая-Валлера на двумерный и трехмерный вклады имеет следующий смысл. На самом деле мы имеем сумму по целочисленным векторам  $t = 2\pi n/L$ . Формула (32) соответствует выделению слагаемого  $n = 0$  и замене всех остальных членов суммы интегралом по  $t$ . Такая замена оправдана потому, что в нашей системе имеется мода с  $t = 0$ , в которой кристаллические слои сдвигаются как целое. Такая мода допустима только при свободных границах слоя дискотического жидкого кристалла. С другой стороны, так как зависимости от  $n$  достаточно медленные (логарифмические), то с хорошей точностью можно ограничиться выделением только слагаемого с  $n = 0$ . При  $L^2 \sim L' \Lambda \rightarrow \infty$  двумерный вклад в фактор Дебая — Валлера стремится к нулю и, таким образом, происходит переход к «объемному» случаю.

Другая ситуация имеет место при  $L^2 \gg L' \Lambda$ . При этом мы должны заменить суммой уже интеграл по поперечным импульсам:

$$2W = \frac{2\pi T q^2}{E L'^2} \sum_{m, n} \int \frac{dt}{\Lambda^2 t^4 + (m^2 + n^2) 4\pi^2 / L'^2}.$$

Однако выделение слагаемого с  $m = n = 0$  недопустимо. Дело в том, что такая мода соответствовала бы синхронному изгибу всех жидкых цепочек и, следовательно, просто изгибу всего образца как целого. Сам по себе цилиндрический образец дискотического жидкого кристалла неустойчив относительно такого изгиба; однако изгиб всего образца как целого запрещается граничными условиями (попросту говоря, наличием жестких боковых стенок ограничивающего жидкый кристалл сосуда). Несложное, но громоздкое вычисление дает

$$2W = \frac{T q^2 \sqrt{\pi}}{8E \sqrt{\Lambda a}} \left( 1 - \sqrt{\frac{a}{L'}} \right).$$

Отметим, что в дискотических жидкких кристаллах в данной геометрии размерные эффекты значительно существеннее, чем в обычных трехмерных кристаллах, так как  $\sqrt{a/L'} \gg a/L'$ .

В трехмерных кристаллах с анизотропией цепочечного типа размерные эффекты также имеют другой характер. Дело в том, что теперь мы можем выделить одномерную моду, связанную с синхронным сжатием всех цепочек. Эта мода включает смещение  $v$  атомов:

$$2W = \frac{T\kappa^2}{2\pi E L'^2} \int \frac{dt}{t^2} + \frac{T\kappa^2}{(2\pi)^3 E} \int \frac{dt d^2 p}{t^2 + \delta p^2}.$$

Обоснование такого разбиения аналогично приведенному выше. Трехмерный интеграл  $\sim \frac{T\kappa^2}{Ea}$ , а одномерный  $\sim \frac{T\kappa^2 L}{EL'^2}$ . Размерные эффекты заметны при  $L' < \sqrt{La}$ . Анизотропия цепочечного типа только улучшает это неравенство. Таким образом, в дискотических жидкких кристаллах в геометрии  $\Lambda L' < L^2$  наибольшие размерные эффекты имеют место при  $\kappa = 0$  и  $q \neq 0$ , тогда как в трехмерных цепочечных кристаллах они проявляются сильнее при  $\kappa \neq 0$ , а  $q = 0$ .

Аналогичным образом может быть рассмотрено диффузное рассеяние.

Сравнивая выражения для «двумерного» и для «трехмерного» вклада в диффузное рассеяние, найдем, что размерные эффекты в диффузном рассеянии проявляются при  $L^2 < \Lambda L'$  при толщинах  $L$ , меньших некоторого критического значения  $L_{d2}$ :

$$L_{d2} = \frac{8\sqrt{\Lambda r}}{\ln(z^2/\Lambda r)} \ln \frac{r}{L}$$

( $r, z$  — координаты области рассеяния).

Мы не будем приводить выражений для структурного фактора диффузного рассеяния, так как они очень громоздки. Опишем результаты только качественно. Если размеры рассеивающей области удовлетворяют условию  $\Lambda L' > L^2$ , то у нас имеются две характерные длины  $L_{c2}$  и  $L_{d2}$ . Величина  $L_{c2}$  определяется только параметрами структуры дискотического жидкого кристалла, температурой, упругими модулями и размерами.  $L_{d2}$  зависит еще и от рассматриваемой области рассеяния, т. е. волновых векторов  $p$ . Легко видеть, что при выполнении следующих неравенств:

$$\sqrt{\frac{\Lambda}{p}} \gg d, \quad \frac{\Lambda \kappa^2}{p} \geq 1$$

мы всегда получим

$$L_{d2} > L_{c2}.$$

Таким образом, имеем в этом случае:

1) При  $L < L_{c2} < L_{d2}$  диффузное и когерентное рассеяние определяются двумерными флуктуациями. Структурный фактор имеет вид

$$S(p, 0) \sim \Lambda^{-x} \frac{1}{p^{2-x}} + \delta(p) L^{1(2-2x)},$$

где индекс  $x = \frac{Tq^2}{4\pi E}$ .

2) В области  $L_{c2} < L < L_{d2}$  когерентное рассеяние уже трехмерно, а диффузное все еще имеет сингулярный двумерный характер.

3) Наконец, при  $L > L_{d2}$  оба типа рассеяния определяются трехмерными флуктуациями.

В геометрии  $\Lambda L' < L^2$  такое разделение рассеяния на одномерный (цепочечный) и трехмерный вклады по причинам, уже обсуждавшимся выше, невозможно. Одномерный вклад в структурный фактор имеет место только для диффузного рассеяния и связан со смещениями  $v$  частиц вдоль жидких

столбиков. При  $\kappa \neq 0$  этот вклад конкурирует с трехмерным рассеянием на смещениях двумерной решетки этих столбиков.

Подведем некоторые итоги. Структурный фактор дискотических систем обладает целым рядом особенностей. Прежде всего надо указать, что по сравнению с трехмерными системами в дискотических жидким кристаллах значительно существенное роль диффузного рассеяния. Дело в том, что в дискотических жидким кристаллах велик фактор Дебая — Валлера и соответственно ослаблено когерентное рассеяние. Отношение интенсивностей рассеяния обоих типов в дискотических жидким кристаллах больше, чем в обычных трехмерных, на следующий фактор:

$$\frac{B^{3/4} K_3^{1/4} \Phi ((\Lambda a)^{1/2}/d)}{E a^{1/2} \delta_f (a \delta/d)} \sim 10^2,$$

где  $f(x) = x \ln(1+x^2) + 2 \operatorname{arctg} x - 2x \ln x$ ,  $\delta$  — параметр анизотропии трехмерной системы,  $B \sim 10^9$  эрг/см<sup>3</sup> — модуль упругости дискотического жидкого кристалла, а  $E \sim 10^{11}$  эрг/см<sup>3</sup> — модуль Юнга трехмерного кристалла.

Второе отличие дискотических систем проявляется в наличии сильных размерных эффектов при тех толщинах, когда в соответствующей трехмерной системе уже никаких размерных эффектов не проявляется. Действительно, в изотропной трехмерной системе размерные эффекты проявляются при размерах  $R \sim a$ . В анизотропной системе размерные эффекты затягиваются до больших размеров  $L \sim d/\delta$  или  $L' \sim a/\delta$ . В дискотических жидким кристаллах размерные эффекты еще сильнее и распространяются до еще больших толщин за счет фактора  $\ln L/\sqrt{a\Lambda}$  или  $\ln \sqrt{L'\Lambda}/d$ .

#### 4. КУБИЧЕСКИЕ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

До сих пор мы рассматривали жидким кристаллы, соответствующие в основном одноосному нарушению полной вращательной симметрии  $O(3)$ . Это связано в первую очередь с формой молекул и симметрией межмолекулярного взаимодействия. Возможны в принципе и более сложные, чем стержнеобразные или дискообразные, молекулярные формы. Паташинский и Митусь<sup>43</sup> и независимо Нельсон и Тонер<sup>17</sup> рассмотрели нарушения  $O(3)$ , соответствующие кубической симметрии. Наглядно молекулы, образующие такой

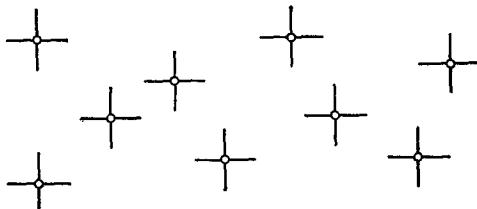


Рис. 12. Гипотетическая структура кубических жидким кристаллов (центры масс «молекул» распределены хаотически, но имеет место кубическая ориентационная симметрия).

жидкий кристалл, можно представить себе в виде «ежей» с некоторым количеством отростков (рис. 12). При достаточно высоких температурах «ежи» свободно скользят и поворачиваются друг относительно друга. Мы имеем изотропную фазу

$$O(3) \times T(3). \quad (32)$$

Однако при понижении температуры в принципе возможна ситуация, когда эти «ежи», продолжая свободно скользить, уже не могут поворачиваться друг относительно друга, так как этим поворотом препятствует взаимодействие длинных отростков. При этом нарушается симметрия  $O(3)$  и, в частности, возможна кубическая симметрия такого жидкого кристалла. Например,

$$O_h \times T(3).$$

Удобно описывать эти «ежи» распределением связей-отростков, направленных из данной точки  $r$ :

$$f(r, \Omega),$$

где  $\Omega$  — телесный угол.

Эту функцию  $f(r, \Omega)$  можно разложить по сферическим гармоникам

$$f(r, \Omega) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Q_{lm}(r) Y_{lm}(\Omega), \quad (33)$$

где  $Y_{lm}(\Omega)$  — сферические гармоники. В изотропной жидкости  $f(r, \Omega)$  при усреднении по физически бесконечно малым объемам является константой

$$f_0 \equiv \langle f(r, \Omega) \rangle = \frac{\langle Q_{00} \rangle}{\sqrt{4\pi}} = \text{const.}$$

В одноосных жидкостях кристаллах в формуле (33) необходимо сохранить только вторую гармонику. Наконец, в обсуждаемых здесь кубических жидкостях кристаллах первый отличный от нуля член разложения в (33) соответствует  $l = 4$ :

$$\langle \delta f(r, \Omega) \rangle \equiv \langle f(r, \Omega) \rangle - f_0 = \sum_{m=-4}^4 \langle Q_{4m}(r) Y_{4m} \rangle.$$

В настоящих кубических кристаллах  $\langle Q_{4m}(r) \rangle \neq 0$ , однако в них имеется еще и группа конечных трансляций трехмерного кристалла.

Фактически не все 9 компонент параметра порядка  $Q_{4m}$  кубического жидкого кристалла являются независимыми. Всегда можно перейти в систему координат, в которой отличны от нуля только компоненты  $\langle Q_{40} \rangle, \langle Q_{44} \rangle = \langle Q_{4-4} \rangle$ . Характерной чертой кубической симметрии является также равенство

$$\left( \frac{\langle Q_{4, \pm 4} \rangle}{\langle Q_{40} \rangle} \right) = \sqrt{\frac{5}{14}}.$$

Вместо параметра порядка  $Q_{4m}$  можно использовать для описания кубических жидкостей кристаллов тензор 4-го ранга специального вида, называемый нонором:

$$\langle \delta f(r, \Omega) \rangle = \langle Q_{ijkl}(r) \rangle e_i e_j e_k e_l,$$

где  $e$  — единичный вектор, связанный с телесным углом  $\Omega$ . Тензор  $Q_{ijkl}$  такого типа может быть выражен через компоненты тройки ортогональных векторов  $l, m, n$ :

$$\langle Q_{ijkl} \rangle = Q_0 \left[ l_i l_j l_k l_l + m_i m_j m_k m_l + n_i n_j n_k n_l - \frac{1}{5} (\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \right],$$

где  $Q_0$  — модуль параметра порядка.

В кубических жидкостях кристаллах все тензоры 2-го ранга сводятся к скалярам  $\delta_{ij}$ . Однако их оптические свойства отличаются от свойств изотропной жидкости. Например, двулучепреломление в электрическом поле в изотропной жидкости  $\sim E_i E_j$ , а в кубическом жидкокристалле имеются инвариантные комбинации более сложной структуры:  $\langle Q_{ijkl} E_k E_l \rangle$ . Непосредственно параметр порядка кубического жидкого кристалла проявляется в характеристиках определяемых тензорами 4-го ранга, например в тензоре вязкости. Имеются экспериментальные указания на существование таких жидкостей кристаллов <sup>44</sup>. Возможными кандидатами являются так называемые смектики D, дающие изотропные текстуры.

Опишем в заключение фазовые переходы из кубического жидкого кристалла в истинный твердый кристалл и в изотропную жидкость. Так же как мы делали для дискотических жидкостей кристаллов, в качестве параметра порядка для перехода кубический жидкокристалл — твердое тело выберем

фурье-гармоники плотности, соответствующие векторам обратной решетки твердого кристалла:

$$\psi_{\kappa}(\mathbf{r}) = |\psi_{\kappa}(\mathbf{r})| e^{i\kappa\mathbf{u}(\mathbf{r})},$$

где  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$  — векторы смещений. Упругость же кубического жидкого кристалла задается градиентами тройки векторов  $l, m, n$ , или, что то же, тройкой углов поворота  $\theta$ . Имеется очевидная симметрия:

$$\theta(\mathbf{r}) \rightarrow \theta(\mathbf{r}) + \theta_0,$$

$$\psi_{\kappa}(\mathbf{r}) \rightarrow \psi_{\kappa}(\mathbf{r}) \exp(i\kappa[\theta_0 \mathbf{r}]).$$

С учетом этой симметрии разложение свободной энергии для перехода кубический жидкий кристалл — твердый кристалл имеет следующий вид:

$$F = \frac{1}{2} A \sum_{\kappa} |\kappa(\nabla - i[\kappa\theta])\psi_{\kappa}|^2 + \frac{1}{2} B \sum_{\kappa} |[\kappa(\nabla - i[\kappa\theta])]\psi_{\kappa}|^2 + \frac{1}{2} a \sum_{\kappa} |\psi_{\kappa}|^2 + b \sum_{\kappa_1 + \kappa_2 + \kappa_3} \psi_{\kappa_1} \psi_{\kappa_2} \psi_{\kappa_3} + \dots + \frac{1}{2} K_1 |[\nabla\theta]|^2 + \frac{1}{2} K_2 (\nabla\theta)^2,$$

где  $a$  линейно зависит от температуры,  $b$  — константа,  $A$  и  $B$  соответствуют модулям упругости твердого тела, которое образуется ниже точки перехода,  $K_1$  и  $K_2$  — модули упругости кубического жидкого кристалла (аналогичные коэффициентам Франка в нематиках).

В рамках теории Ландау обсуждаемый переход является фазовым переходом первого рода (имеется отличный от нуля инвариант третьего порядка). Нет оснований ожидать больших флюктуаций и изменения за их счет типа перехода.

Переход из кубического кристалла в изотропную жидкость описывается разложением свободной энергии

$$F = \frac{1}{2} K' (\nabla Q_{ijmn})^2 + a (Q_{ijmn})^2 + b (Q_{ijmn})^3 + \dots$$

С точки зрения теории Ландау этот переход также должен быть фазовым переходом первого рода. Однако в данном случае есть основание ожидать, что флюктуации будут достаточно сильны, чтобы сделать этот переход фазовым переходом второго рода или близким к нему.

Действительно, если пренебречь флюктуациями модуля (проведенный Нельсоном и Тонером<sup>17</sup> анализ показывает, что это приближение оправдано), то имеем следующий вид свободной энергии:

$$F = \frac{1}{2} K \int d^d r [|\nabla \mathbf{l}|^2 + |\nabla \mathbf{m}|^2 + |\nabla \mathbf{n}|^2],$$

где  $K = 4Q_0^3 K'$ ,  $d$  — размерность пространства.

Каждой ортогональной тройке вектора  $\mathbf{l}, \mathbf{m}, \mathbf{n}$  можно поставить в соответствие три комплексных  $2 \times 2$ -матрицы. При этом

$$F = \frac{1}{2} (4K) \int d^d r \text{Sp} (\nabla U^+ \nabla U).$$

Фактически такое равенство связано с гомоморфизмом между группой вращений и  $SU(2)$ . Каждая  $SU(2)$  матрица может быть разложена:

$$U(r) = x_0(r) + i\sigma x(r),$$

где  $\sigma$  — матрицы Паули, кроме того,  $x_0^2 + x^2 = 1$ . Теперь мы можем записать свободную энергию кубического жидкого кристалла через единичный четырехкомпонентный вектор:

$$F = \frac{1}{2} (8K) \int d^d r (\nabla x_{\mu})^2.$$

Все результаты о критическом поведении четырехкомпонентных спинов известны<sup>11</sup>. При  $d = 2$  флуктуации столь сильны, что делают невозможным фазовый переход при конечной температуре. Однако при  $d = 2 + \varepsilon$  имеет место непрерывный фазовый переход при температуре<sup>1</sup>

$$T_c = 8\pi K (d - 2).$$

Можно поэтому думать, что и в трехмерном пространстве (т. е. при  $\varepsilon = 1$ ) переход кубический жидккий кристалл — изотропная жидкость будет фазовым переходом второго рода или очень близким к нему.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, выше рассмотрены некоторые новые типы упорядочения в жидких кристаллах. В большинстве случаев надежные (а иногда и вообще какие бы то ни было) экспериментальные данные по этим новым системам отсутствуют. Поэтому экспериментальные аспекты в обзоре практически не обсуждались. Ввиду ограниченности объема обзора в нем сознательно не затронут целый круг проблем, связанных с дипольным упорядочением в жидких кристаллах, а также с киральными системами. В последние годы активно изучаются такие сегнето- или антисегнетоэлектрические жидкые кристаллы. Есть основания считать, что особенности некоторых новых смектических фаз (I, F и др.) связаны как раз с тем или иным видом дипольного упорядочения. По чисто же структурной классификации, используемой в данном обзоре, все эти мезофазы должны быть отнесены к различным типам смектиков В. Взаимодействие сегнетоэлектрического, смектического и нематического параметров порядка приводят к большому разнообразию фаз и фазовых переходов между ними. В частности, в таких системах возможны соизмеримые или несоизмеримые смектики, смектики с модуляцией слоев и т. д. Однако рассмотрение этих весьма специфических вопросов может составить тему отдельного обзора. То же самое относится к киральным системам, среди которых можно отметить давно изучаемые холестерические жидкые кристаллы, относительно недавно открытые киральные смектики С\* и вновь изучаемая голубая фаза холестериков. Характерным для всех этих систем является отсутствие центра инверсии. Поэтому в них обычно имеется отличный от нуля так называемый инвариант Лифшица, что приводит к неоднородности основного состояния. Например, холестерик является спирально закрученным нематиком, С\*-фаза — спирально закрученным смектиком С, а голубая фаза обладает кубической решеткой в поле ориентаций (т. е. по терминологии этой главы является киральным кубическим жидким кристаллом). Эта, как правило, малая на молекулярном уровне право-, лево несимметрия ( $\sim 10^{-3}$ ) приводит к радикальному отличию почти всех свойств киральных и некиральных систем. Подробно этим вопросам посвящена монография<sup>4</sup>. Наконец, мы совсем не обсуждали новые аспекты в динамике жидких кристаллов, что также может быть предметом отдельного обзора.

В заключение автор считает своим приятным долгом выразить признательность В. Л. Гинзбургу за стимулирующий интерес к теме обзора и обсуждение его содержания во время выступлений автора на семинаре в ФИАН СССР, а также Д. И. Хомскому за целый ряд полезных замечаний.

Институт теоретической физики  
им. Л. Д. Ландау АН СССР,  
Черноголовка (Московская обл.)

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Чистяков И. Г. — УФН, 1966, т. 89, с. 563.
- Де Жен П. Ж. Физика жидкых кристаллов. — М.: Мир, 1977.
- Пикин С. А. Структурные превращения в жидких кристаллах. — М.: Наука, 1981.
- Беляков В. А., Сонин А. С. Оптика холестерических жидких кристаллов. — М.: Наука, 1982.

5. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы.— М.: Мир, 1980.
6. Yu L. J., Saure A.— Phys. Rev. Lett., 1980, v. 45, p. 1000.
7. Stephen M. J., Straley J. P.— Rev. Mod. Phys., 1974, v. 46, p. 617.
8. Stinson T. W., Litster J. D.— Phys. Rev. Lett., 1975, v. 35, p. 503.
9. Анисимов М. А., Гарбер С. Р., Есипов В. С., Мамницкий В. М., Оводов Г. И., Смоленко Л. А., Соркин Е. Л.— ЖЭТФ, 1977, т. 72, с. 1983.
10. Nelson D. R., Pelcovits R. A.— Phys. Rev. Ser. B, 1977, v. 16, p. 9191.
11. Polyakov A. M.— Phys. Lett. Ser. B, 1975, v. 59, p. 79.  
Врезин Е., Зин-Дюстин Ж.— Phys. Rev. Lett., 1976, v. 36, p. 691.
12. Покровский В. Л., Кац Е. И.— ЖЭТФ, 1977, 73, с. 774.  
Каменский В. Г., Кац Е. И.— ЖЭТФ, 1980, т. 78, с. 1606; 1982, т. 78, с. 1006; 1982, т. 83, с. 1045.
13. Стишов С. М., Иванов В. А., Качинский В. Н.— Письма в ЖЭТФ, 1976, т. 24, с. 329.
14. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика, Ч. 1.— М.: Наука, 1976.
15. Dunn S. G., Lubensky T. C.— J. de Phys., 1981, т. 42, p. 1201.
16. Lubensky T. C., Dunn S. G., Isaacson J.— Phys. Rev. Lett., 1981, v. 42, p. 1201.
17. Nelson D. R., Tonner J.— Phys. Rev. Ser. B, 1981, v. 24, p. 363.
18. Lubensky T. C., McKane A. J.— J. de Phys. Lett., 1982, т. 43, p. L-217.
19. Grinstein G., Pelcovits R. A.— Phys. Rev. Lett., 1981, v. 47, p. 856.
20. Кац Е. И.— ЖЭТФ, 1982, т. 83, с. 1376.
21. Hognreich R. M., Luban M., Shtrikman S.— Phys. Rev. Lett., 1975, v. 35, p. 1678.
22. Birgeneau R. J., Litster J. D.— J. de Phys. Lett., 1978, т. 39, p. L-399.
23. Cagnon M., Durand G.— Phys. Rev. Lett., 1980, v. 45, p. 1418.
24. Pindak R., Moncton D. E., Davney S. C., Goodby J. W.— Phys. Rev. Lett., 1981, v. 46, p. 1135.
25. Chu K. C., McMillan W. L.— Phys. Rev. Ser. A, 1977, v. 15, p. 1181.
26. Chen J. H., Lubensky T. C.— Ibid., 1976, v. 14, p. 1202.
27. DeHoff R., Biggers R., Brisbin D., Mahmood R., Gooden C., Johnson D. L.— Phys. Rev. Lett., 1981, v. 47, p. 664.  
Safinga C. R., Birgeneau R. J., Litster J. D., Neubert M. E.— Ibid., p. 668.
28. Lubensky T. C.— Phys. Rev. Ser. A, 1970, v. 2, p. 2497.
29. Анисимов М. А.— Письма ЖЭТФ, 1983.
30. Feigelman M., Pokrovsky V.— J. de Phys., 1981, т. 42, p. 425.
31. Bruinsma R., Nelson D. R.— Phys. Rev. Ser. B, 1981, v. 23, p. 402.
32. Calder I. D., Sarma B. K., Cheng V. Y., Kettersson J. B.— Ibid., 1980, v. 22, p. 2433.
33. Стишов С. М., Недедов С. Н., Зисман А. Н.— Письма ЖЭТФ, 1982, т. 36, с. 284.
34. Chandrasekhar S., Sudashiva B. K., Surech K. A.— Pramana, 1977, v. 9, p. 471.
35. Кац Е. И.— ЖЭТФ, 1978, т. 75, с. 1819.
36. Кац Е. И., Монастырский М. И.— Письма ЖЭТФ, 1981, т. 34, с. 543.
37. Каменский В. Г., Кац Е. И.— Mol. Cryst.— Liq. Cryst., 1982, v. 84, p. 201.
38. Боловик Г. Е., Кац Е. И.— ЖЭТФ, 1981, т. 81, с. 240.
39. Chandrasekhar S.— J. de Phys., 1979, т. 40, p. 3.
40. Giannessi C.— Phys. Rev. Ser. A, 1983 v. 28, p. 350.
41. Swift J., Andereck B. S.— J. de Phys. Lett., 1982, т. 43, p. L-437.
42. Каменский В. Г., Кац Е. И.— ЖЭТФ, 1982, т. 82, с. 1507.
43. Митусь А. С., Паташинский А. З.— ЖЭТФ, 1981, т. 80, с. 1554.
44. Капустин А. П. Экспериментальные исследования жидких кристаллов.— М.: Наука, 1978.

