

УДК 537.783

ТЕОРИЯ СЛАБОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СМЕКТИКОВ

Е. И. Кац, В. В. Лебедев, А. Р. Муратов

Исследуются особенности кристаллизации смектиков для случая, когда этот переход является переходом первого рода, близким ко второму. Учитываются эффекты, связанные с коротковолновыми флуктуациями плотности, существенными вблизи фазового перехода. Проанализирован вид фазовой диаграммы системы. Рассматриваются флуктуационные вклады в модули упругости и коэффициенты вязкости, обладающие нетривиальной температурной зависимостью вблизи точки перехода.

1. Еще Л. Д. Ландау сделал попытку применить свою теорию фазовых переходов к переходу жидкость—кристалл. Такой подход корректен, если этот переход, который всегда является фазовым переходом первого рода, близок ко второму роду. Это обстоятельство означает, в частности, что должен быть малым скачок энтропии. Однако реально неизвестны случаи, когда переход жидкость—кристалл являлся бы слабым фазовым переходом первого рода. С другой стороны, имеются примеры таких переходов в случае кристаллизации смектиков. В настоящей статье мы предложим основанную на разложении Ландау теорию фазового перехода смектик—кристалл.

2. Как известно, смектик является системой с одномерной модуляцией плотности. Другими словами, смектик обладает слоистой структурой, причем нарушение трансляционной инвариантности вдоль слоя отсутствует. Переход смектик—кристалл заключается в нарушении этой трансляционной инвариантности, т. е. в появлении модуляции плотности в слое.

Наличие модуляции плотности в системе можно интерпретировать как результат Бозе-конденсации некоторого коротковолнового поля. В смектической фазе в этом конденсате имеются только гармоники с волновыми векторами, направленными по нормали к слоям. В кристаллической фазе в конденсате φ появляются также гармоники с волновыми векторами, лежащими в плоскости слоя. Так как переход смектик—кристалл предпологается близким ко второму роду, амплитуда возникающего при переходе конденсата является малой, поэтому существенны только основные гармоники конденсата. Мы ограничимся простейшим случаем смектиков А, слои которых изотропны. В этом случае волновые векторы основных гармоник конденсата равны между собой по модулю (мы будем обозначать эту величину q_0).

Для описания перехода смектик—кристалл в рамках теории Ландау следует использовать разложение энергии по полю φ . С необходимой нам точностью мы можем ограничиться следующими членами разложения плотности энергии

$$E_\varphi = \frac{\tau}{2} \varphi^2 + \frac{\alpha}{8q_0^2} [(\nabla^2 + q_0^2) \varphi]^2 + \frac{\alpha_{\parallel}}{2} (\nabla_{\parallel} \varphi)^2 + \frac{\mu}{6} \varphi^3 + \frac{\lambda}{24} \varphi^4. \quad (1)$$

Рассматриваемый переход происходит по параметру τ , который обращается в нуль вблизи температуры перехода. Градиентный член с коэффициентом α в (1), инвариантный относительно группы вращений, обращается в нуль при волновом векторе $q = q_0$, что и обеспечивает Бозе-конденсацию

поля φ именно на этом волновом векторе. Наряду с этим изотропным членом имеется еще и анизотропный градиентный член, в котором

$$\nabla_{\parallel} \varphi = n_z \nabla_z \varphi. \quad (2)$$

Здесь \mathbf{n} — единичный вектор, направленный вдоль нормали к смектическим слоям. Будем считать, что в равновесии это направление совпадает с осью z .

В разложении (1) учтены также члены третьего и четвертого порядка по φ . Наличие кубического члена в (1) приводит к тому, что уже в приближении среднего поля описываемый энергией (1) переход является переходом первого рода, который происходит при $\tau \sim \mu^2/\lambda$. Однако, как заметил Бразовский [1], в теории слабой кристаллизации большую роль играют флуктуации поля φ . Эти флуктуации приводят, в частности, к срыву перехода на первый род даже в пренебрежении кубическим членом в (1).

Характер флуктуаций поля φ существенно зависит от соотношения изотропных и анизотропных членов в разложении энергии. Если анизотропными членами можно пренебречь, то флуктуации сосредоточены вблизи сферы $q = q_0$ в обратном пространстве (именно этот случай рассматривал Бразовский [1]). Мы, имея в виду сильную анизотропию смектика, будем рассматривать противоположный случай, когда анизотропные члены существенно искажают спектр поля φ . Для рассматриваемого нами перехода смектик—кристалл это означает, что флуктуации поля φ сосредоточены вблизи кольца $q = q_0$, $q_z = 0$ в обратном пространстве (похожая ситуация рассматривалась в [2]). В этом случае при рассмотрении самодействия поля φ тройную вершину μ в (1) можно считать константой, а четверная вершина λ является функцией угла θ между волновыми векторами фигурирующих в этом члене полей φ .

В смектической фазе $\langle \varphi \rangle = 0$, поэтому для вычисления затравочного значения коррелятора $\langle \varphi \varphi \rangle$ достаточно ограничиться квадратичной по φ частью разложения (1). В Фурье-представлении этот коррелятор имеет следующий вид

$$\langle \varphi(\mathbf{q}) \varphi(-\mathbf{q}) \rangle = \frac{T}{\Delta + \alpha_{\parallel} q_z^2 + \alpha (q - q_0)^2}. \quad (3)$$

Здесь $\Delta = \tau$ и предполагается, что $|\mathbf{q} - \mathbf{q}_0| \ll q_0$. Это неравенство означает, что должна быть достаточно мала величина щели

$$\Delta \ll \alpha_{\parallel} q_0^2, \quad \Delta \ll \alpha q_0^2. \quad (4)$$

Неравенства (4) гарантируют слабость перехода 1-го рода по полю φ . Эти же неравенства позволяют ограничиться в разложении (1) единственным анизотропным членом, пропорциональным $(\nabla_{\parallel} \varphi)^2$, так как членами большего порядка по ∇_{\parallel} можно пренебречь по параметру $\Delta/\alpha_{\parallel} q_0^2$.

Главный флуктуационный вклад в коррелятор (3) определяется собственно-энергетической функцией, изображенной на рис. 1. На этой диаграмме сплошная линия соответствует коррелятору (3), а точка — четверной вершине взаимодействия $\lambda(\theta)$. Упомянутый вклад ренормирует только щель Δ , но не градиентные члены в (3). С учетом этого вклада в смектической фазе получается следующее уравнение на щель Δ

$$\Delta = \tau + \frac{\lambda_0 q_0 T}{8\pi \sqrt{\alpha \alpha_{\parallel}}} \ln \frac{4\alpha_{\parallel} q_0^2}{\Delta}. \quad (5)$$

Здесь λ_0 — нулевая гармоника $\lambda(\theta)$. Отметим, что уравнение (5) имеет решения для щели Δ как при положительных, так и отрицательных значениях параметра τ .

При фазовом переходе, происходящем при уменьшении τ , возникает конденсат $\langle \varphi \rangle$. В гексагональной кристаллической фазе он имеет следующий вид

$$\langle \varphi(\mathbf{r}) \rangle = a (\cos \mathbf{q}_1 \mathbf{r} + \cos \mathbf{q}_2 \mathbf{r} + \cos \mathbf{q}_3 \mathbf{r}). \quad (6)$$

Здесь a — параметр, величина которого зависит от близости к точке перехода, а волновые векторы $\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3$ определяются условиями

$$q_{1x} = q_{2x} = q_{3x} = 0, \quad |\mathbf{q}_1| = |\mathbf{q}_2| = |\mathbf{q}_3| = q_0, \quad \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 = 0.$$

Величина a задает глубину модуляции плотности в смектическом слое, поэтому модули упругости слоя $\sim a^2$. Соответствующий вклад в упругую энергию кристалла имеет вид

$$\frac{3\alpha_{\parallel}}{8} a^2 q_0^2 (\nabla_x u_x)^2 + \frac{3aa^2 q_0^2}{32} [2(\nabla_y u_y)^2 + (\nabla_x u_y)^2]. \quad (7)$$

Здесь греческие индексы означают x, y -компоненты векторов, а u_x — вектор смещения в смектическом слое.

В фазах с неравным нулю средним $\langle \varphi \rangle$ коррелятор $\langle \varphi \varphi \rangle$ в главном приближении по-прежнему имеет вид (3), однако щель Δ становится, вообще говоря, анизотропной. Для того чтобы найти эту щель, надо решить уравнение типа (5), в котором теперь фигурирует также амплитуда a . Для вычисления этой амплитуды необходимо использовать еще одно уравнение, сводящееся к условию минимума свобод-

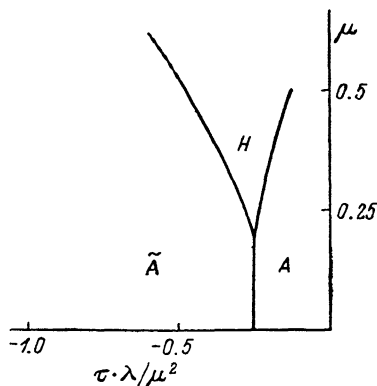
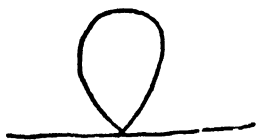


Рис. 1. Диаграмма собственно-энергетической функции.

Рис. 2. Фазовая диаграмма системы на плоскости (τ, μ) для $\lambda = \text{const}$.

ной энергии по параметру a . Система этих двух уравнений может быть решена только численно, однако всегда имеет место оценка

$$\Delta \sim \lambda a^2. \quad (8)$$

Для того чтобы построить фазовую диаграмму системы, описываемой энергией (1), необходимо для данного набора параметров найти фазу с минимальной свободной энергией.

Опуская детали соответствующих вычислений, приведем фазовые диаграммы системы на плоскости (τ, μ) для различных зависимостей $\lambda(\theta)$.

Для случая $\lambda = \text{const}$ фазовая диаграмма приведена на рис. 2. На этой диаграмме имеется три фазы: изотропная, соответствующая смектику (A), гексагональная, соответствующая гексагональному кристаллу (H) и фаза с одномерной модуляцией плотности. Экспериментально последняя возможность реализуется, по-видимому, в так называемой модулированной смектической A -фазе (обозначаемой \bar{A}). Такие переходы ($A \rightarrow \bar{A}$) действительно наблюдаются в некоторых жидких кристаллах. Что касается более частой ситуации с переходом смектик A — гексагональный кристалл, то возникающие при этом сильно слоистые гексагональные кристаллы обычно именуются смектиками $B-I$.

Для рассматриваемого случая характерным значением μ является ордината тройной точки на приведенной на рис. 2 фазовой диаграмме

$$\mu_0 = +0.17 \frac{(\lambda^2 q_0 T)^{1/2}}{(\alpha_{\parallel} a)^{1/4}}. \quad (9)$$

Отметим, что отличие μ_0 от нуля является чисто флуктуационным эффектом и отсутствует в теории среднего поля. Последняя применима при $\mu \gg \mu_0$. В этом случае кривая равновесия смектической и гексагональной

фаз определяется равенством $\tau = -4\mu^2/45\lambda$, а кривая равновесия гексагональной и смектической \bar{A} фаз — равенством $\tau = -(7+3\sqrt{6})\mu^2/5\lambda$.

На рис. 3, 4 приведены зависимости щели Δ от τ для $\mu = 0$, $\mu = +0.45 (\lambda^2 q_0 T)^{1/2} / (\alpha_{\parallel} \alpha)^{1/4}$.

Для слабо анизотропной функции $\lambda(\theta)$ фазовая диаграмма имеет такую же структуру, как и при $\lambda = \text{const}$. Компьютерный расчет показывает, что ситуация усложняется по мере роста анизотропии $\lambda(\theta)$. Фазовая диаграмма всегда имеет, как и на рис. 2, три сектора, правый из которых соответствует смектической фазе. При росте параметра анизотропии фаза с одномерной модуляцией в левом секторе заменяется либо на тетрагональную кристаллическую, либо на квазикристаллическую фазу. Обе эти фазы появляются сначала при отрицательных и больших по модулю τ , а затем захватывают весь сектор. Переход из \bar{A} -фазы в тетрагональную происходит первым, а в квазикристаллическую — вторым родом. В верх-

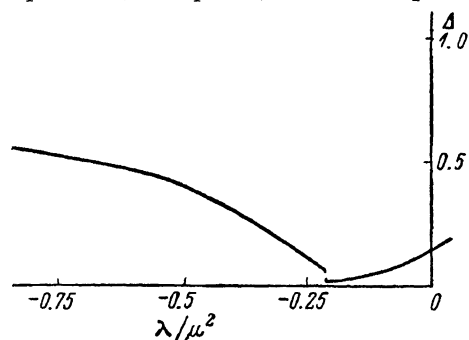


Рис. 3. Зависимость щели Δ от τ для $\mu = 0$.

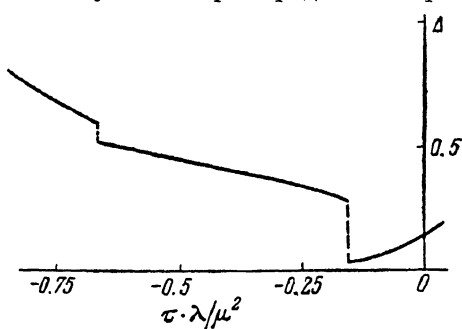


Рис. 4. То же, что на рис. 3 для $\mu = 0.45 (\lambda^2 q_0 T)^{1/2} / (\alpha_{\parallel} \alpha)^{1/4}$.

нем секторе по мере роста параметра анизотропии также появляется квазикристаллическая фаза, переход в которую происходит первым родом. Зависимость щели Δ от τ для этих случаев качественно имеет такой же вид, как и на рис. 3, 4.

3. При рассмотрении связанных с полем φ макроскопических эффектов в разложении плотности энергии следует учитывать члены, описывающие взаимодействие поля φ с длинноволновыми степенями свободы. В смектике A эти степени свободы описываются плотностью массы ρ , удельной энтропией σ , скоростью \mathbf{v} и смещением u смектических слоев вдоль оси z . В точке перехода испытывают скачок ρ , σ , а также $\nabla_z u$, т. е. межслоевое расстояние. Этот скачок мал в меру близости соответствующего фазового перехода первого рода ко второму.

Помимо этого тривиального эффекта взаимодействия φ с длинноволновыми степенями свободы приводит к флуктуационному смягчению системы. Так, флуктуации поля φ приводят к уменьшению модуля сжатия смектических слоев B и величины $c^2 = (\partial P / \partial \rho)_\varphi$ (P — давление), которая обратно пропорциональна сжимаемости. Конкретно это означает, что к величинам B^{-1} , c^{-2} появляются аддитивные добавки порядка

$$\frac{T q_0^2}{4\pi \sqrt{\alpha_{\parallel} \alpha}} \frac{1}{\Delta}. \quad (10)$$

Аналогичная добавка возникает и в величине C_P^{-1} , где C_P — удельная теплоемкость при постоянном давлении.

В самой энергии (1) содержится явная зависимость от вектора нормали к слоям \mathbf{n} . Раскладывая (1) по отклонениям \mathbf{n} от равновесного значения ($n_{\alpha} = \nabla_{\alpha} u$), находим следующий член

$$E_{int} = -\alpha_{\parallel} \nabla_{\alpha} \varphi \nabla_{\alpha} \varphi \nabla_{\alpha} u + \frac{\alpha_{\perp}}{2} \nabla_{\alpha} u \nabla_{\beta} u \nabla_{\alpha} \varphi \nabla_{\beta} \varphi. \quad (11)$$

Эта энергия описывает взаимодействие поля φ с вектором смещения слоев u . При конденсации поля φ за счет последнего члена в (11) в смектических слоях появляется поперечная жесткость с модулем упругости

$$C_{44} \approx \alpha_{\parallel} q_0^2 a^2. \quad (12)$$

Наличие энергии взаимодействия (11) приводит к разнообразным флуктуационным эффектам, в частности, к появлению в плотности энергии следующего флуктуационного вклада

$$\frac{1}{2} K_f (\nabla_{\alpha} u)^2.$$

Для изотропной щели флуктуационный модуль Франка

$$K_f = \frac{3 \sqrt{\alpha \alpha_{\parallel}}}{32\pi} \frac{q_0^3 \Gamma}{\Delta} \quad (13)$$

для анизотропной щели (13) следует рассматривать, как оценку. Таким образом, флуктуации φ приводят к появлению аномального вклада в фигурирующий в энергии смектика модуль Франка K .

Перейдем теперь к рассмотрению динамических эффектов, связанных со смягчением поля φ . Естественно ожидать, что динамика поля φ является чисто релаксационной, т. е. описывается уравнением

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\Gamma \frac{\delta E}{\delta \varphi}. \quad (14)$$

Здесь Γ — кинетический коэффициент. Для исследования динамических эффектов, связанных с флуктуациями φ , мы использовали соответствующую диаграммную технику [3, 4]. Анализ показывает, что главным флуктуационным эффектом в динамике, как и в статике, является ренормировка щели Δ , а ренормировкой кинетического коэффициента Γ при условиях (4) можно пренебречь. Это означает, в частности, что динамический парный коррелятор поля φ имеет в Фурье-представлении следующий вид

$$\langle \varphi(\omega, \mathbf{q}) \varphi(-\omega, -\mathbf{q}) \rangle = \frac{\Gamma \Gamma}{\omega^2 + \Gamma^2 [\Delta + \alpha_{\parallel} q_z^2 + \alpha (q - q_0)^2]^2}. \quad (15)$$

Для того чтобы исследовать, как флуктуации φ влияют на длинноволновую динамику системы, мы должны учесть взаимодействие с длинноволновыми степенями свободы. Соответствующая процедура описана в [3-5]. Несложно проверить, что все связанные с полем φ статические ренормировки воспроизводятся и в динамических уравнениях. Это означает, в частности, появление аномальных вкладов, пропорциональных фактору (10), в c_1^{-2} и c_2^{-2} (где c_1 и c_2 — скорости первого и второго звука в смектической фазе или соответствующих мод в кристаллической фазе). Таким образом, эти моды смягчаются вблизи точки перехода.

Помимо этого флуктуации поля φ обуславливают сугубо динамический эффект — возрастание коэффициентов вязкости системы вблизи точки перехода. Опуская довольно громоздкие выкладки, приведем только результаты. Оказывается, что флуктуации приводят к возрастанию всех пяти коэффициентов вязкости смектической фазы. При этом сильнее возрастают так называемые коэффициенты объемной вязкости, определяющие поглощение звука η_1, η_4, η_5 (мы пользуемся обозначениями из книги Ландау, Лифшица [6]). Флуктуационный вклад в эти коэффициенты в случае изотропной щели пропорционален

$$\frac{\Gamma q_0}{\Gamma \alpha^{1/2} \alpha_{\parallel}^{1/2}} \frac{1}{\Delta^2}. \quad (16)$$

К коэффициентам сдвиговой вязкости η_2, η_3 имеются менее сингулярные поправки, пропорциональные

$$\frac{q_0^3 \Gamma \alpha^{1/2}}{\Gamma \alpha_{\parallel}^{1/2}} \frac{1}{\Delta}. \quad (17)$$

Существующие в настоящее время экспериментальные данные не позволяют провести количественного сравнения с нашими результатами. Однако качественное согласие, безусловно, имеется. Так, в [7, 8] наблюдалось значительное возрастание поглощения звука при переходе смектик *A*—кристаллический смектик *B*. Аномалии же в скорости звука и в коэффициентах сдвиговой вязкости выражены значительно менее ярко. Этот факт согласуется с нашими результатами, так как смягчение скорости звука и возрастание коэффициентов сдвиговой вязкости определяется более слабой зависимостью от малого параметра теории Δ , чем основной вклад в коэффициенты объемной вязкости $\sim \Delta^{-2}$, определяющий флуктуационное поглощение звука (см. формулы (10), (17) и (16)).

Укажем, наконец, что все результаты нашей работы переносятся на фазовый переход нематик—дискотический жидкий кристалл (в тех случаях, разумеется, когда эти переходы действительно являются слабыми фазовыми переходами 1-го рода).

Л и т е р а т у р а

- [1] Бразовский С. А. ЖЭТФ, 1975, т. 68, № 1, с. 175—184.
- [2] Swift J. Phys. Rev. A, 1976, vol. 14, N 6, p. 2274—2277.
- [3] Кац Е. И., Лебедев В. В. ЖЭТФ, 1983, т. 85, № 6, с. 2019—2031.
- [4] Лебедев В. В., Сузороков А. И., Халатников И. М. ЖЭТФ, 1983, т. 85, № 5, с. 1590—1601.
- [5] Гурович Е. В., Кац Е. И., Лебедев В. В. ЖЭТФ, 1988, т. 94, № 4, с. 140—148.
- [6] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 244 с.
- [7] Calder I. D., Sarma V. K., Cheng B. Y., Ketterson J. B. Phys. Rev. A, 1980, vol. 22, N 5, p. 2133—2137.
- [8] Oswald P. Liquid Crystals, 1986, vol. 1, N 3, p. 227—237.

Институт теоретической физики
им. Л. Д. Ландау АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
25 ноября 1987 г.