

УДК 539.21

## ТЕОРИЯ СЛАБОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СМЕКТИКОВ. ТИПЫ *C* и *B*

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

Исследуются особенности фазового перехода кристаллизации смектиков *C* и *B* для случаев, когда этот переход является переходом первого рода, близким ко второму. Отдельно рассмотрены случаи сильной и слабой анизотропии слоя. Учитываются коротковолновые флуктуации плотности и смектического (*C* или *B*) параметра порядка. Проанализирован вид фазовой диаграммы.

Теория среднего поля слабой кристаллизации жидкостей была построена еще Ландау [1]. Однако все известные жидкости кристаллизуются при сильном фазовом переходе первого рода, поэтому теория Ландау к ним неприменима. С другой стороны, существует широкий класс веществ, в которых кристаллизация происходит слабым переходом первого рода, но не из жидкой, а из смектической фазы. Поэтому имеет смысл рассмотреть теорию слабой кристаллизации смектиков.

Различные смектические фазы традиционно обозначаются буквами *A—I*. Далеко не все эти фазы являются истинно смектическими (последние характеризуются одномерной модуляцией плотности). Некоторые из этих фаз (а именно часть смектиков *B* и большинство смектиков *E—I*) являются кристаллическими. Наименование этих фаз смектиками связано с их сильной слоистостью, одним из проявлений которой является малая величина модуля сдвига слоев относительно друг друга. Именно поэтому упомянутые кристаллические фазы трудно на эксперименте отличить от истинно смектических.

В эксперименте наблюдаются разнообразные переходы между смектическими фазами [2]. Большинство этих переходов является переходами первого рода, причем слабыми, о чем свидетельствует малость модуля сдвига в кристаллических фазах. Об этом же говорят малые теплоты перехода между различными смектическими фазами. Это означает, что все эти переходы можно рассматривать в рамках теории слабой кристаллизации.

Истинные смектики классифицируются по симметрии слоя. Известные истинно смектические фазы следующим образом располагаются в порядке убывания симметрии слоя:  $D_{\infty h}$  (смектики *A*),  $D_{6h}$  (смектики *B* или иначе гексатики),  $D_{2h}$  (смектики *C*). В нашей предыдущей работе [3] была построена теория слабой кристаллизации смектика *A*, в настоящей работе мы рассматриваем особенности слабой кристаллизации смектиков *B* и *C*.

Как и в [3], для описания кристаллизации смектика *C* мы будем использовать коротковолновое поле  $\varphi$ , характеризующее модуляцию плотности в смектическом слое. В истинном смектике среднее  $\langle \varphi \rangle = 0$ , в кристалле возникает отличное от нуля среднее  $\langle \varphi \rangle$ . Это среднее имеет гармоника с волновыми векторами, лежащими в плоскости смектического слоя и имеющими величину порядка обратного межмолекулярного расстояния.

Вблизи точки кристаллизации поле  $\varphi$  смягчается. Это смягчение описывается обычным разложением Ландау свободной энергии

$$F_{\varphi} = (\tau/2) \varphi^2 - (\mu/6) \varphi^3 + (\lambda/24) \varphi^4. \quad (1)$$

Здесь  $\mu$ ,  $\lambda$  — тройная и четверная вершины взаимодействия, по параметру  $\tau$  происходит переход от смектического состояния в кристаллическое. К энергии (1) следует добавить градиентную часть, конкретный вид которой зависит от типа кристаллизующегося смектика. В смектике  $A$  смягчение поля  $\varphi$  происходит вдоль кольца в обратном пространстве, градиентная энергия в этом случае имеет следующий вид:

$$F_{\text{grad}} = (\alpha/8q_0^2) ((\nabla^2 + q_0^2) \varphi)^2 + (\alpha_{\parallel}/2) (\nabla_{\parallel} \varphi)^2. \quad (2)$$

Здесь  $\nabla_{\parallel} = (\mathbf{1}\nabla)$  является производной вдоль нормали к смектическому полю, волновой вектор  $\mathbf{q}_0$  определяет период возникающего кристалла.

В смектике  $B$  или смектике  $C$  вид градиентной энергии сложнее из-за более низкой симметрии смектического слоя. Характер кристаллизации этих смектиков зависит от того, насколько анизотропным является градиентный член. Последнее в свою очередь зависит от того, насколько сильно нарушена вращательная симметрия смектического слоя. Сначала мы разберем более простой случай сильного нарушения.

### 1. Кристаллизация низкосимметричных смектиков

Прежде всего в настоящем разделе речь пойдет о смектиках  $B$  (гексатиках), в которых обычно спонтанное нарушение симметрии смектического слоя является сильным. Кроме того, мы рассмотрим кристаллизацию сильно анизотропных смектиков  $C$ , а также слабую кристаллизацию дискотиков.

При смягчении коротковолнового поля  $\varphi$  в смектике с сильным нарушением вращательной симметрии слоя существенную роль играют только окрестности нескольких точек в обратном пространстве. Для смектика  $B$  в силу наличия от шестого порядка в группе симметрии таких точек шесть. Таким образом, при соответствующем выборе системы координат поле  $\varphi$  можно представить в следующем виде:

$$\varphi = \text{Re} \left[ \Phi_1 \exp(iq_0 x) + \Phi_2 \exp\left(iq_0 \left(-\frac{x}{2} + \frac{\sqrt{3}y}{2}\right)\right) + \Phi_3 \exp\left(iq_0 \left(-\frac{x}{2} - \frac{\sqrt{3}y}{2}\right)\right) \right]. \quad (3)$$

Здесь  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$ ,  $\Phi_3$  — длинноволновые комплексные поля. Подстановка (3) в энергию (1) дает

$$F_{\varphi} = \frac{\tau}{4} (|\Phi_1|^2 + |\Phi_2|^2 + |\Phi_3|^2) + \frac{\mu}{4} \text{Re} (\Phi_1 \Phi_2 \Phi_3) + \frac{\lambda_1}{24} (|\Phi_1|^4 + |\Phi_2|^4 + |\Phi_3|^4) + \frac{\lambda_2}{24} (|\Phi_1|^2 + |\Phi_2|^2 + |\Phi_3|^2)^2. \quad (4)$$

Появление двух членов четвертого порядка в (4) связано с зависимостью вершины  $\lambda$  от угла рассеяния. Наличие кубического члена в разложении (4) означает, что кристаллизация смектика  $B$ , связанная с появлением ненулевых средних  $\langle \Phi_1 \rangle$ ,  $\langle \Phi_2 \rangle$ ,  $\langle \Phi_3 \rangle$ , обязательно происходит, как фазовый переход первого рода.

В результате такого фазового перехода возникает кристаллический смектик  $B$ , в группе симметрии которого имеется ось шестого порядка. Возможны фазовые переходы между различными модификациями такого кристаллического смектика, связанные с изменением упаковки слоев [4]. Обсуждение подобных переходов выходит за рамки настоящей статьи.

В группе симметрии слоя смектика  $C$  присутствует ось не шестого, а второго порядка, вследствие чего поле  $\varphi$  смягчается только вблизи двух точек в обратном пространстве. Поэтому при анализе смягчения поля  $\varphi$

в смектике  $C$  (обладающем сильной анизотропией слоя) достаточно ограничиться компонентой, определяемой одним длинноволновым полем  $\Phi$

$$\varphi = \text{Re} (\Phi \exp (i q_0 r)). \quad (5)$$

Здесь вектор  $q_0$  лежит в плоскости смектического слоя. Отметим, что появление не равного нулю среднего  $\langle \Phi \rangle$  соответствует не полной кристаллизации, а переходу смектик  $C$ —смектик  $A$ . Напомним, что смектиком  $A$  называют смектик с одномерной модуляцией плотности в слое.

Таким образом, эта фаза обладает двумерным трансляционным порядком, т. е. с симметрией точки зрения относится к дискотикам.

В разложении свободной энергии отсутствуют нечетные по  $\Phi$  члены (исчезающие при усреднении по молекулярным масштабам). Поэтому переход смектик  $C$ —смектик  $A$  должен происходить как переход второго рода. Подчеркнем, что это справедливо только тогда, когда при анализе флуктуаций поля  $\varphi$  можно ограничиться членом (5) (см. раздел 2). Кроме того, упомянутый переход может срываться на переход первого рода за счет флуктуации директора (механизм Гальперина—Любенского—Ма [5]).

Поясним последнее утверждение. Проекция директора  $n$  на нормаль к смектическому слою  $l$  фиксирована, поэтому следует учитывать только флуктуации, связанные с вращением  $n$  вокруг  $l$  (можно показать, что флуктуации, направленные  $l$  во всяком случае приводят к более слабым эффектам). Обозначим угол поворота  $n$  вокруг  $l$  через  $\chi$ . Коррелятор

$$\langle \chi(q) \chi(-q) \rangle \sim 1/q^2 \quad (6)$$

является весьма мягким, что связано с вырождением основного состояния по углу  $\chi$ . Эта мягкость и обуславливает большую роль флуктуаций  $\chi$  при рассматриваемом переходе.

Рассмотрим взаимодействие полей  $\Phi$  и  $\chi$ . Основной эффект, приводящий к этому взаимодействию, заключается в том, что при повороте директора на угол  $\chi$  поворачивается и волновой вектор  $q_0$  в выражении (5). Главный член взаимодействия  $\Phi$  и  $\chi$  определяется градиентной частью свободной энергии, которая при малых  $\chi$  может быть записана в следующем виде:

$$F_{\text{rad}} = \frac{\alpha_1}{4} |\nabla_x \Phi|^2 + \frac{\alpha_2}{4} |(\nabla_y - i q_0 \chi) \Phi|^2 + \frac{\alpha_1}{4} |\nabla_z \Phi|^2. \quad (7)$$

Здесь считается, что в равновесии вектор  $q_0$  направлен вдоль оси  $x$ , а смектические слои перпендикулярны оси  $z$ .

Выражение (7) совершенно аналогично выражению для градиентной энергии, возникающей при анализе фазового перехода нематик—смектик  $A$  [5]; аналогично и поведение коррелятора «калибровочного» поля (см. формулу (6)). Единственная (но очень существенная) разница состоит в том, что «калибровочное» поле  $\chi$  в рассматриваемом случае однокомпонентно, а не двухкомпонентно, как при переходе нематик—смектик  $A$ .

Ситуация в теории перехода нематик—смектик  $A$  неясна. Обзор полученных в этой области результатов можно найти в работе [6]. Основные трудности связаны со случайной симметрией свободной энергии де Жена, приводящей к условию  $K_1 = \text{const}$  при переходе нематик—смектик  $A$ . При переходе  $C$ — $A$  эта случайная симметрия отсутствует. Ситуация при этом переходе такая же, как при переходе нематик—смектик  $A$ , при условии  $K_1 = \infty$ , устраняющем трудности, связанные со случайной симметрией и исключающем одну из двух степеней свободы директора. Опираясь на анализ Любенского [6, 7] для этого случая, можно сделать вывод, что в зависимости от значения затравочных параметров переход смектик  $C$ —смектик  $A$  либо срывается на переход первого рода, либо остается непрерывным, однако с необычными критическими индексами.

Вполне аналогично переходу смектик  $C$ —смектик  $A$  анализируется слабая кристаллизация дискотика. В этом случае поле  $\varphi$  имеет смысл

модуляции плотности вдоль нитей. Это поле также смягчается вблизи двух точек в обратном пространстве, т. е. кристаллизация может быть проанализирована на основании представления (5). Отметим, что при анализе перехода дискотик—кристалл отсутствуют обсуждавшиеся выше проблемы, связанные с флуктуациями директора, так как в дискотиках он жестко привязан к ориентации нитей. Поэтому кристаллизация дискотика должна описываться стандартной для перехода второго рода моделью с двухкомпонентным параметром порядка.

К сожалению, в большинстве случаев [8] кристаллизация дискотиков осуществляется сильным переходом первого рода. Такой переход нельзя описать в рамках нашей модели. Это не исключает, впрочем, возможность существования описанного нами типа кристаллизации дискотика, происходящего как переход второго рода.

## 2. Особенности кристаллизации смектика $C$ со слабой анизотропией слоя

Прежде всего отметим, что именно кристаллизация смектиков  $C$  чаще всего наблюдается экспериментально. Однако в отличие от рассмотренного выше случая сильно анизотропного смектика  $C$  анизотропия слоя реальных смектиков обычно слаба. Численно эта слабость может быть охарактеризована малой величиной вектора  $\phi$ , который определяется следующим образом:

$$\phi = [ln], \quad (8)$$

где  $l$  — нормаль к смектическим слоям, а  $n$  — директор (показывающий преимущественное направление главных осей молекул). Отметим, что вектор  $\phi$  лежит в плоскости смектического слоя, следовательно, он задает выделенное направление в этом слое.

Как показано в работе [9], вектор  $\phi$  играет роль параметра порядка при фазовом переходе смектик  $A$ —смектик  $C$ , который происходит как переход второго рода. Действительно, в  $A$ -фазе из-за коллинеарности  $l$  и  $n$  параметр  $\phi=0$ ,  $C$ -фаза характеризуется условием  $\phi \neq 0$ . Малость величины  $\phi$  в реальных смектиках  $C$  означает, что их состояние близко к  $A$ -фазе. Поэтому необходимо рассмотреть теорию слабой кристаллизации смектика, находящегося вблизи линии  $A$ — $C$  перехода; сам смектик может при этом находиться как в  $A$ -, так и в  $C$ -состоянии. Это означает, что фазовая диаграмма системы характеризуется двумя переменными:  $\tau_\phi$ , по которой происходит  $A$ — $C$  переход, и  $\tau$ , по которой происходит кристаллизация.

Для описания физических свойств рассматриваемой системы необходимо проанализировать разложение ее свободной энергии по полям  $\varphi$  и  $\phi$ . Это разложение естественным образом разбивается на следующие слагаемые:

$$F = F_\varphi + F_\phi + F_{\text{int}}.$$

Здесь слагаемое  $F_\varphi$  зависит только от поля  $\varphi$ ,  $F_\phi$  зависит только от  $\phi$ , а энергия взаимодействия  $F_{\text{int}}$  содержит зависимость от обоих полей. Энергия  $F_\varphi$  описывает слабую кристаллизацию смектика  $A$  [3], а энергия  $F_\phi$  описывает переход смектик  $A$ —смектик  $C$  [9].

Энергию  $F_\varphi$  в главном приближении можно представить, как сумму (1) и (2). Структура градиентной части энергии (2) такова, что ее минимум достигается на компонентах  $\varphi$  с волновыми векторами, определяющимися условиями  $lq=0$ ,  $|q|=q_0$ . В дальнейшем мы будем иметь в виду компоненты  $\varphi$  с волновыми векторами вблизи этой окружности в обратном пространстве. В этом случае вершину  $\mu$  в (1) можно считать константой, а вершина  $\lambda$  является функцией одного угла между волновыми векторами. Возможные следствия, вытекающие из наличия этой зависимости, рассмотрены нами в [3].

В силу инвариантности энергии системы относительно  $\psi \rightarrow -\psi$  в ее разложении по  $\psi$  имеются только четные члены. С необходимой нам точностью

$$F_{\psi} = (\tau_{\psi}/2) \psi^2 + (\lambda_{\psi}/24) \psi^4. \quad (9)$$

Здесь  $\lambda_{\psi}$  — четверная вершина самодействия поля  $\psi$ . По параметру  $\tau_{\psi}$  происходит переход из  $A$ - в  $C$ -фазу: при больших положительных  $\tau_{\psi}$  среднее  $\langle \psi \rangle = 0$ , что соответствует  $A$ -фазе; при больших по модулю отрицательных  $\tau_{\psi}$  среднее  $\langle \psi \rangle \neq 0$ , что соответствует  $C$ -фазе. К выражению (9) следует добавить градиентные члены, которые определяются энергией Франка и являются анизотропными в плоскости слоя. Эта анизотропия приводит к ряду особенностей фазового перехода смектик  $A$ —смектик  $C$  [9].

Наконец, взаимодействие коротковолнового поля  $\varphi$  и длинноволнового поля  $\psi$  в главном приближении описывается следующим выражением:

$$F_{\text{int}} = (\gamma_0/24) \psi^2 \varphi^2 + (\gamma_1/24 q_0^2) (\psi \nabla \varphi)^2. \quad (10)$$

Здесь  $\gamma_0, \gamma_1$  — константы взаимодействия;  $q_0$  — волновой вектор, фигурирующий в (2). Отметим, что в отличие от первого слагаемого второе слагаемое в (10) анизотропно в плоскости смектического слоя. Некоторые эффекты, связанные с взаимодействием параметра анизотропии и параметра кристаллизации, обсуждались в работе [10], где рассматривалась теория слабой кристаллизации нематика.

Нас будут интересовать достаточно малые значения констант  $\tau, \tau_{\psi}$ . Для справедливости теории слабой кристаллизации необходимо выполнение неравенств

$$|\tau| \ll \alpha_1 q_0^2, \quad |\tau| \ll \alpha_2 q_0^2. \quad (11)$$

Для обеспечения малости угла наклона директора по отношению к нормали к смектическим слоям в  $C$ -фазе (или близости смектика  $A$  к  $C$ -фазе) необходимо выполнение условия  $|\tau_{\psi}| \ll \lambda_{\psi}$ . Кроме того, на константы  $\gamma_0$  и  $\gamma_1$  в рамках рассматриваемой модели следует наложить условие

$$\gamma \equiv \gamma_0 + \gamma_1 \theta(-\gamma_1) > -\sqrt{6\lambda_{\psi}}, \quad (12)$$

где  $\theta(x)$  — ступенчатая функция. При нарушении (12) квадратичная форма по  $\psi^2, \varphi^2$ , определяемая (1), (9), (10), не будет положительно определена. Это означает, что при малых  $\tau, \tau_{\psi}$  модель теряет смысл, так как описывает неустойчивое состояние.

Как впервые показал Бразовский [11], большую роль в теории слабой кристаллизации играют флуктуации поля  $\varphi$ . В смектической  $A$ -фазе флуктуируют в основном компоненты поля  $\varphi$  с волновыми векторами вблизи окружности  $|\mathbf{q}| = q_0, \mathbf{q} \perp \mathbf{l} = 0$  в обратном пространстве. Наличие анизотропии слоя приводит к изменению силы флуктуаций в разных точках этой окружности. При сильной анизотропии слоя флуктуации сосредоточены вблизи дискретного числа точек (см. раздел 1), при слабой анизотропии следует учитывать флуктуации на всей окружности. Последнее относится как к  $C$ -фазе со слабой анизотропией слоя, так и ко всем кристаллическим фазам, которые возникают в результате слабой кристаллизации этой фазы (разумеется, слои в этих кристаллических фазах анизотропны).

Это означает, что флуктуации поля  $\varphi$  имеют аномально большой фазовый объем, что приводит к ряду качественных эффектов. Так, даже при  $\mu = 0$  в (1) флуктуации срывают фазовый переход, связанный с кристаллизацией, на первый род. Количественно сила флуктуаций характеризуется безразмерным параметром

$$P = \lambda q_0 T / 10\Delta (\alpha \alpha_1)^{1/2}. \quad (13)$$

Здесь  $\Delta$  — щель в спектре флуктуаций  $\varphi$  (затравочно она равна  $\tau$ ). При  $P \geq 1$  роль флуктуаций обязательно надо учитывать.

Для детального количественного анализа предлагаемой модели с учетом флуктуаций необходимо решить уравнение для щели  $\Delta$ , включающее флуктуационный член [3, 10, 11]. При  $\psi=0$  это уравнение исследовалось в работе [3], решить его можно только численно. Включение параметра  $\psi$ , разумеется, несколько модифицирует уравнение для щели (ср. [10]). Однако качественно температурная зависимость  $\Delta$  остается такой же, как и при  $\psi=0$ : щель  $\Delta$  уменьшается с уменьшением  $\tau$  в смектической фазе, при дальнейшем понижении  $\tau$  щель растет, скачком увеличиваясь в точках (межкристаллических) фазовых переходов (первого рода).

В нашей предыдущей работе [3] мы рассмотрели влияние флуктуаций  $\varphi$  на такие макроскопические характеристики вещества, как сжимаемость или теплоемкость. Особенно чувствительными к флуктуациям  $\varphi$  оказались объемные коэффициенты вязкости. Весь этот анализ применим и при включении параметра анизотропии  $\psi$ . В частности, справедливы все выражения для аномальных частей вязкостей и других величин, в которых фигурирует щель  $\Delta$  в спектре флуктуаций  $\varphi$ .

Выше речь шла только о флуктуациях поля  $\varphi$ . Вблизи перехода смектик  $A$ —смектик  $C$  (который является фазовым переходом второго рода) становятся существенными флуктуации  $\psi$ . Возможные физические следствия этого явления разобраны в [9, 12]. Отметим только, что флуктуации  $\psi$  не меняют качественно картины слабой кристаллизации, приводя только к ренормировке параметров, фигурирующих в (9), (10), в узкой окрестности линии перехода. В этом смысле флуктуации поля  $\varphi$  оказываются гораздо существеннее, приводя к ряду следствий, качественно меняющих среднеполевую картину.

### 3. Фазовая диаграмма слабой кристаллизации смектиков $A-C$

Мы будем изучать устройство фазовой диаграммы в переменных  $\tau$ ,  $\tau_\psi$  при различных значениях параметров  $\gamma_0$  и  $\gamma_1$ . Используя результаты нашей работы [3] (где рассматривалась слабая кристаллизация, описываемая энергией (1), (2)), легко построить фазовую диаграмму для пре-

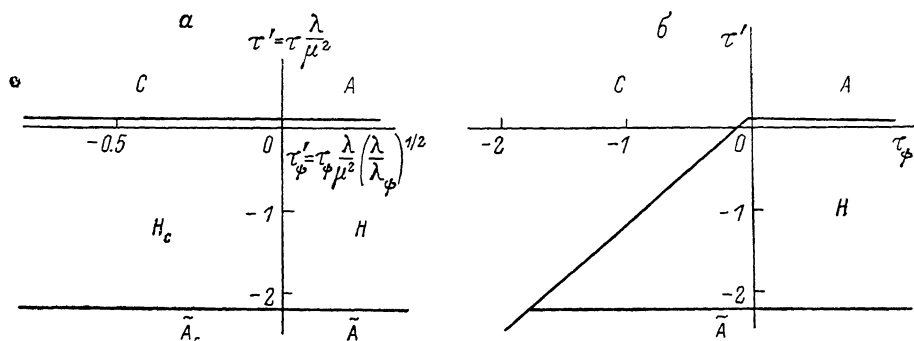


Рис. 1.

небрежимо малых значений  $\gamma_0$  и  $\gamma_1$ . Результат приведен на рис. 1, а. При его построении мы считали вершину  $\lambda$  в (1) константой и пренебрегали флуктуациями  $\varphi$ .

Области, обозначенные на рис. 1, а буквами  $A$ ,  $C$ ,  $H$ ,  $H_c$ , соответствуют областям стабильности смектиков  $A$  и  $C$ , а также гексагонального кристаллического смектика  $B$  и гексагонального кристалла с наклоном молекул (так называемый смектик  $B_c$ ). Области  $\bar{A}$  и  $\bar{A}_c$  соответствуют смектикам  $A$  и  $C$  с одномерной модуляцией слоев. С симметричной точки зрения фазы  $\bar{A}$  и  $\bar{A}_c$  эквивалентны (строго говоря, эти фазы с двумерной модуляцией плотности относятся не к смектикам, а к дискотикам).

Приступим теперь к изучению особенностей фазовой диаграммы, связанных с наличием энергии взаимодействия (10). При малых значениях  $\gamma$  (12) диаграмма вблизи начала координат качественно сохраняет тот же вид, что и на рис. 1, а, только появляются наклоны линий, ограничивающих области существования различных фаз. При увеличении  $|\gamma|$  возникают некоторые особенности.

При конечных  $\gamma$  легко исследовать асимптотическую область больших значений  $|\tau|$ ,  $|\tau_\psi|$ . В этой области заведомо применима теория среднего поля, в рамках которой легко вычислить энергии всех фаз, так как при больших  $|\tau|$ ,  $|\tau_\psi|$  можно пренебречь вкладом, связанным с кубическим членом в (1). В результате такого вычисления можно построить фазовую диаграмму системы, на которой, как выясняется, фигурируют те же фазы, что и на рис. 1, а.

Кратко перечислим особенности этой асимптотической диаграммы. При  $\tau_\psi < 0$  имеются три фазы  $C$ ,  $\tilde{A}_c$ ,  $\tilde{A}$ , границы между которыми определяются следующими соотношениями:

$$C - \tilde{A}_c: \tau = \gamma\tau_\psi/2\lambda_\psi; \quad \tilde{A}_c - \tilde{A}: \tau = 3\tau_\psi\lambda/\gamma.$$

При  $\tau_\psi > 0$  имеются три фазы  $A$ ,  $H$ ,  $\tilde{A}$ , причем фаза  $H$  тянется узкой полосой вдоль оси  $\tau = 0$  между фазами  $A$  и  $\tilde{A}$ . Фаза  $H_c$  в асимптотической области отсутствует.

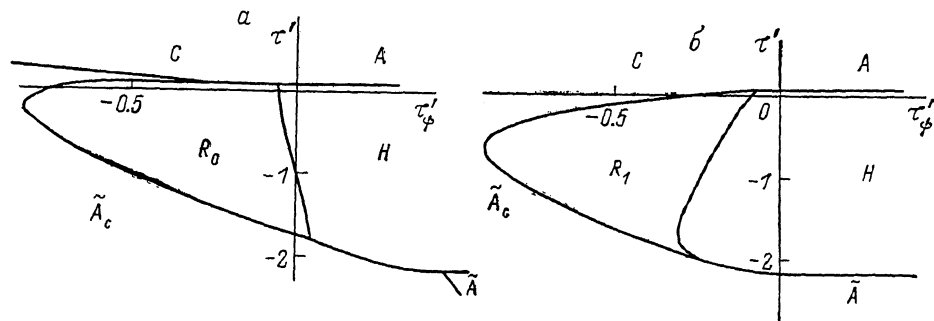


Рис. 2.

С ростом  $\gamma$  уменьшается область существования фазы  $\tilde{A}_c$  и при  $\gamma > \sqrt{6\lambda\lambda_\psi}$  она исчезает с фазовой диаграммы. В результате последняя приобретает вид (рис. 1, б).

Полный расчет фазовой диаграммы с учетом кубического члена в (1) даже в теории среднего поля может быть произведен лишь численно. В качестве примера на рис. 2 изображены найденные численно фазовые диаграммы для значений параметров  $\gamma_0 = 0$ ,  $\gamma_1 = -\sqrt{6\lambda\lambda_\psi}/4$  (а) и  $\gamma_0 = 0$ ,  $\gamma_1 = \sqrt{6\lambda\lambda_\psi}/4$  (б). На этих диаграммах фигурируют кристаллические фазы  $R_0$  и  $R_1$ , которые характеризуются конденсатом поля  $\phi$ , в главном приближении имеющим следующий вид:

$$\langle \phi \rangle = \text{Re} [a_1 \exp(i\mathbf{q}_1 \mathbf{r}) + a_2 \exp(i\mathbf{q}_2 \mathbf{r}) + a_2 \exp(i\mathbf{q}_3 \mathbf{r})]. \quad (14)$$

Здесь векторы  $\mathbf{q}_1$ ,  $\mathbf{q}_2$ ,  $\mathbf{q}_3$  лежат в плоскости смектического слоя и составляют правильный треугольник со стороной  $q_0$ . В фазе  $R_0$  вектор  $\phi$  параллелен  $\mathbf{q}_1$ , при этом  $\gamma a_1 < a_2 \gamma$ ; в фазе  $R_1$  вектор  $\phi$  перпендикулярен  $\mathbf{q}_1$ , при этом  $\gamma a_1 > a_2 \gamma$ . Из-за разной величины амплитуд  $a_1$  и  $a_2$  фазы  $R_0$ ,  $R_1$  являются ромбическими, а не гексагональными.

Диаграммы (рис. 2) отражают ряд общих особенностей, присущих рассматриваемой системе и выявившихся в ходе численного счета. Наклонная смектическая фаза  $\tilde{A}_c$  проявляет возвратное (re-entrant) поведение, которое исчезает только при  $\gamma = 0$ . В промежутке между областями стабильности этой фазы возникают наклонные ромбические кристалли-

ческие структуры:  $R_0$  при  $\gamma < 0$  и  $R_1$  при  $\gamma > 0$ . При малых  $\gamma$  амплитуды  $a_1$  и  $a_2$  в (14) близки, поэтому рентгенографически фазы  $R_0$ ,  $R_1$  идентифицируются как гексагональные. В то же время в этих фазах директор наклонен по отношению к нормали  $\mathbf{l}$ . Такие фазы традиционно именуют  $H_c$ , что мы и делали выше при рассмотрении малых  $\gamma$ .

Указанные особенности фазовой диаграммы согласуются с выводами, полученными в работе [10], где исследовалась теория слабой кристаллизации нематиков.

Обсудим характер переходов между фазами (рис. 2). В рамках теории Ландау непрерывными являются переходы  $C-\bar{A}_c$ ,  $\bar{A}-\bar{A}_c$ ,  $A-C$ , остальные переходы между фазами (рис. 2) являются переходами первого рода. Несколько модифицирует эти выводы учет флуктуаций  $\varphi$ , которые при достаточно малых  $|\tau_\varphi|$  могут сделать переход  $C-\bar{A}_c$  фазовым переходом первого рода. Таким образом, при достаточной силе флуктуаций на линии переходов  $C-\bar{A}_c$  появляется трикритическая точка, координата которой определяется оценкой

$$\tau_\varphi \approx -\lambda\lambda_\varphi T/10|\gamma|(a\alpha_1)^{1/2}. \quad (15)$$

До сих пор мы считали вершину взаимодействия  $\lambda$  в (1) константой. Учет ее зависимости от угла  $\theta$  между волновыми векторами приводит в рассматриваемой картине примерно к тем же следствиям, что при рассмотрении кристаллизации смектиков  $A$  [3]. Разумеется, конкретный вид фазовой диаграммы зависит от явного вида функции  $\lambda$  ( $\theta$ ). Однако можно высказать ряд общих утверждений. По мере роста анизотропии  $\lambda$  ( $\theta$ ) возрастает число реализуемых фаз. При больших отрицательных  $\tau$  (и  $\tau_\varphi < 0$ ) стабильными становятся рассмотренные выше ромбические фазы. В качестве промежуточных могут реализовываться и квазикристаллические фазы.

Несколько слов о роли флуктуаций поля  $\varphi$  в формировании фазовой диаграммы. Выше уже говорилось о флуктуационной природе фазового перехода первого рода  $C-\bar{A}_c$ . По мере роста параметра (13) проявляется тенденция к последовательному исчезновению промежуточных фаз на фазовой диаграмме. В конце концов при достаточной силе флуктуаций на диаграмме остаются только четыре фазы:  $A$ ,  $\bar{A}$ ,  $C$ ,  $\bar{A}_c$ . Характер переходов  $A-\bar{A}$ ,  $C-\bar{A}_c$  при этом определяется только флуктуациями  $\varphi$ .

Проведенный выше анализ носил по необходимости в основном качественный характер. Это связано как со сложностью самого явления слабой кристаллизации анизотропных систем, так и с большим количеством параметров, входящих в теорию. Тем не менее нам удалось сделать ряд заключений, которые могут быть проверены экспериментально.

В первую очередь — это утверждения, касающиеся вида фазовой диаграммы, которая оказывается достаточно сложной. В экспериментах по рассеянию нейтронов или рентгеновских лучей можно проверить утверждения, касающиеся парного коррелятора поля  $\varphi$ , непосредственно связанного со структурным фактором. Наконец, измерение температурного хода теплоемкости, сжимаемости и (что наиболее перспективно) вязкости дает информацию о флуктуациях поля  $\varphi$ .

Нам кажется, что теория слабой кристаллизации позволяет связать все эти разнородные данные в единую картину.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. I. М.: Наука, 1976. 584 с.
- [2] Leadbetter A. J., Mazid M. A., Kelly B. A., Goodby J. W., Gray G. W. // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. N 9. P. 630—633.
- [3] Кац Е. И., Лебедев В. В., Муратов А. Р. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 5. С. 1338—1343.
- [4] Collett J., Sorensen L. B., Pershan P. S., Als Nielsen J. // Phys. Rev. A. 1985. V. 32. N 2. P. 1036—1043.



- [5] Halperin B. I., Lubensky T. C., Ma S. K. // *Phys. Rev. Lett.* 1974. V. 32. N 6. P. 292—295.
- [6] Halperin B. I., Lubensky T. C. // *Sol. St. Comm.* 1974. V. 14. N 10. P. 997—1001.
- [7] Day A. R., Lubensky T. C. // *Phys. Rev. A.* 1984. V. 30. N 1. P. 481—487.
- [8] Chandrasekhar S. // *Advances in liquid crystals* / Ed. J. F. Johnson, M. Porter. N. Y.: Acad. Press, 1982. V. 5. P. 47—78.
- [9] Kats E. I., Lebedev V. V. // *Physica A.* 1986. V. 135. N 4. P. 601—619.
- [10] Кац Е. И., Муратов А. Р. // *ЖЭТФ.* 1988. Т. 94. № 4. С. 159—166.
- [11] Бразовский С. А. // *ЖЭТФ.* 1975. Т. 68. N 1. С. 175.
- [12] Гурович Е. В., Кац Е. И., Лебедев В. В. // *ЖЭТФ.* 1988. Т. 94. № 4. С. 167—182.

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

Поступило в Редакцию  
29 ноября 1988 г.