Фазовая диаграмма переходов из изотропной фазы в нематическую и смектические (аксиальную, биаксиальную) фазы в жидких кристаллах с ахиральными молекулами

© Е.С. Ларин

Научно-исследовательский институт физики Ростовского государственного университета,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: eslarin@ip.rsu.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 30 декабря 2003 г.)

В рамках простой феноменологической модели термодинамического потенциала Ландау исследованы фазовые диаграммы переходов из изотропной фазы в нематические и смектические. Определены условия изоморфного фазового перехода между двумя аксиальными смектическими фазами и прямого перехода из изотропной в аксиальную и биаксиальную смектические фазы. Описано поведение параметров порядка вдоль различных термодинамических путей. Результаты теоретического рассмотрения обсуждаются на примере жидкокристаллических фаз в соединениях с банановидными ахиральными молекулами.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 03-05-65409).

1. Введение

Фазы (мезофазы) в жидких кристаллах — LC (Liquid Crystal) характеризуются как ориентационным, так и частичным позиционным порядком и, согласно классификации Фриделя [1], разделяются на два основных типа: нематики — N (Nematic) — и смектики — Sm (Smectic). Фаза N характеризуется преимущественным расположением анизотропных молекул (стержней, дисков) вдоль выделенного направления **n**, называемого директором Франка. Центры тяжести молекул разупорядочены, как в простой изотропной I (Isotropic) жидкости. Существует два типа нематиков с ахиральными молекулами, отличающихся по своим физическим характеристикам: аксиальные N_u (uniaxial) и биаксиальные N_b (biaxial) [2–8]. Особенности полной фазовой диаграммы — PD (Phase Diagram) — таких переходов исследованы в рамках теории фазовых переходов Ландау в работе [9].

Смектики характеризуются слоистой структурой и разделяются на три основных типа: SmA, SmC, SmB [2]. В смектических LC фазах наряду с ориентационным упорядочением наблюдается частичный трансляционный порядок с четко определенным расстоянием между слоями. Внутри каждого слоя молекулы ориентированы, но центры тяжести разупорядочены: каждый слой представляет собой двумерную жидкость [2].

Сравнительно недавно в LC с ахиральными молекулами была обнаружена биаксиальная смектическая фаза [10–14]. Для такой фазы можно выбрать направление, определяющее биаксиальность фазы, с единичным вектором **m**, лежащим в плоскости слоев ($\mathbf{m} \perp \mathbf{p}$, где **p** — нормаль к смектическому слою). В этом случае (для неполярных молекул) фаза инвариантна относительно преобразования $\mathbf{m} \to -\mathbf{m}$. Де Жен [2] обозначил такую смектическую фазу как C_M. Авторы работ [13,14] обозначают эту фазу как $\mathrm{Sm\,A_b}$. Такая аббревиатура будет использована нами в дальнейшем, так как она полностью характеризует фазу: A — директор $\mathbf{n} \parallel \mathbf{p}$, b — биаксиальная. В связи с этим аксиальную смектическую фазу с $\mathbf{n} \parallel \mathbf{p}$ будем обозначать как $\mathrm{Sm\,A_u}$. Интерес к исследованию свойств фазы $\mathrm{Sm\,A_b}$ обусловлен двумя главными причинами: во-первых, некоторые фазы, которые сейчас классифицируются как SmC по их оптической биаксиальности, могут в действительности быть $\mathrm{Sm\,A_b}$ [15,16], во-вторых, в связи с обнаружением в $\mathrm{Sm\,A_b}$ сегнетоэлектричества с ахиральными молекулами [13,14].

В настоящей работе в рамках теории фазовых переходов Ландау исследованы особенности фазовой диаграммы и поведения ряда физических величин при переходах из фазы I в фазы N_u, $\mathrm{Sm\,A_u}$, $\mathrm{Sm\,A_b}$. Возможность прямого PT из фазы I в фазу $\mathrm{Sm\,A_u}$ теоретически была исследована в работах [15–24]. Авторы [24] рассмотрели простую модель Ландау переходов из I в фазы $\mathrm{Sm\,A_u}$, N_u. В настоящей работе в рамках модели потенциала Ландау до четвертой степени определены не только уловия существования фазы SmA, но также описаны: во-первых, переход между двумя изоструктурными фазами $\mathrm{Sm\,A_u(I)}$ и $\mathrm{Sm\,A_u(II)}$, отличающимися степенью (величиной) упорядоченности ориентации молекул, толщиной смектического слоя; во-вторых, переходы между $\mathrm{Sm\,A_u}$–$\mathrm{Sm\,A_b}$–N_u; в третьих, прямой переход из фазы I в $\mathrm{Sm\,A_b}$. Кроме того, исследованы все возможные типы PD данной модели и поведение параметров порядка вдоль различных термодинамических путей.

2. Модель термодинамического потенциала

Возникновение нематических и смектических фаз из изотропной жидкости допускает феноменологический подход в рамках теории фазовых переходов Ландау [25]. Пространственная симметрия фазы I (прафазы), состояний из ахиральных молекул, описывается группой $G_0 = T(3) \times O(3)$, где $T(3)$ — группа трансляций, $O(3)$ — полная ортогональная группа в трехмерном пространстве. Параметром порядка — ОР (Order Parameter) — фазового перехода в нематические фазы, преобразующиеся по неприводимому представлению группы G_0, является бесследный симметричный тензор второго ранга $Q_{ik}(\mathbf{r})$ [2]. Тензорное поле $Q_{ik}(\mathbf{r})$ описывает как величину порядка (степень ориентации молекул), так и ориентацию (направление) молекул в каждой точке $\mathbf{r}$. В однородном случае предполагается, что Q_{ik} не зависит от $\mathbf{r}$. Такое приближение справедливо для большинства нематиков с ахиральными молекулами, для которых упругие константы Франка K_i $(i = 1, 2, 3)$ положительны [2,21].

Выбираем систему координат $\mathbf{e}_i$, $i = x, y, z$ ($\mathbf{e}_i$ — единичные векторы вдоль x, y, z соответственно), в которой Q_{ik} — диагональный тензор,

$$Q_{xx} = -1/2(\eta_1 - \sqrt{3}\eta_2),\ \ Q_{yy} = -1/2(\eta_1 + \sqrt{3}\eta_2),\ \ Q_{zz} = \eta_1,$$

$$Q_{ik} = 0, \quad i \neq k, \quad i, k = x, y, z. \tag{1}$$

Из (1) следует, что директор $\mathbf{n}$ направлен вдоль оси z. Введем триаду ортогональных векторов $\mathbf{n}$, $\mathbf{m}$, $\mathbf{l} = \mathbf{m} \times \mathbf{n}$; $n_i = (\mathbf{e}'_i \mathbf{e}_z)$, $m_i = (\mathbf{e}'_i \mathbf{e}_y)$, $l_i = (\mathbf{e}'_i \mathbf{e}_x)$. Тогда тензор Q_{ik} имеет вид

$$Q_{ik} = 1/2\eta_1(3n_i n_k - \delta_{ik}) + \sqrt{3}/2\eta_2(l_i l_k - m_i m_k). \tag{2}$$

При переходе в слоистые смектические фазы нарушается непрерывная трансляционная симметрия G_0 фазы I. В рассматриваемом случае (SmA) такое нарушение происходит только в одном направлении, например вдоль z. В этом случае фазовый переход описывается двухкомпонентным ОР, являющимся одномерной волной плотности вдоль направления $\mathbf{q} \parallel \mathbf{z}$ [2],

$$\psi(\mathbf{r}) = \rho_0 + |\Psi| \exp(iqz), \tag{3}$$

где ρ_0 — плотность при отсутствии слоев, $|\Psi|$ — модуль, определяющий напряженность (strength) образования. Волновое число $q = 2\pi/d$, где d — расстояние между слоями. В общем случае $|\Psi|$ зависит от координат x, y, z. Полагаем, что $|\Psi|$ не зависит от $\mathbf{r}$.

Оставляя в целом рациональном базисе инвариантов, включающем оба ОР, только слагаемые до четвертой степени, получаем, что термодинамический потенциал зависит от семи функций

$$I_1 = Q_{il}Q_{li}, \quad I_2 = Q_{im}Q_{ml}Q_{li},$$
$$I_3 = |\psi|^2, \quad I_4 = (\nabla_i\psi)(\nabla_i\psi^*),$$
$$I_5 = |\Delta\psi|^2, \quad I_6 = Q_{ik}(\nabla_i\psi)(\nabla_k\psi^*),$$
$$I_7 = Q_{im}Q_{mk}(\nabla_i\psi)(\nabla_k\psi^*). \tag{4}$$

В настоящей постановке задачи биаксиальность определяется только ориентационным ОР (Q_{ik}), а неоднородность — только смектическим ОР ($\Psi(z)$). Наличие в (4) инварианта I_6 физически означает, что смектическое упорядочение сопровождается ориентационным. Преобразуем инварианты (4), используя уравнения (1) и (3),

$$I_1 = 2/3(\eta_1^2 + \eta_2^2), \quad I_2 = 3/4(\eta_1^3 - 3\eta_1\eta_2^2), \tag{5}$$

$$I_4 = q^2|\Psi|^2, \qquad I_5 = q^4|\Psi|^2,$$
$$I_6 = \eta_1 q^2|\Psi|^2, \quad I_7 = \eta_1^2 q^2|\Psi|^2. \tag{6}$$

Оставляя в выражении термодинамического потенциала слагаемые до четвертой степени по ОР, получим простую модель, аналогичную [24],

$$\Phi(\eta_1, \eta_2; |\Psi|, q) = a_1(\eta_1^2 + \eta_2^2) + b_1(\eta_1^3 - 3\eta_1\eta_2^2)$$
$$+ a_2(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 + \alpha_1^*|\Psi|^2 + \alpha_2|\Psi|^4 + \lambda_1|\Psi|^2 q^2 + \lambda_2|\Psi|^2 q^4$$
$$+ \gamma_1^*\eta_1 q^2|\Psi|^2 + \gamma_2(\eta_1^2 + \eta_2^2)|\Psi|^2 + \gamma_3^*\eta_1^2 q^2|\Psi|^2. \tag{7}$$

В потенциале Φ (7) мы учли в дополнение к [24] также слагаемое $\gamma_3^*\eta_1^2 q^2|\Psi|^2$.

3. Жидкокристаллические фазы модели

Система уравнений состояний модели термодинамического потенциала (7) имеет вид

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\eta_1} = 2a_1\eta_1 + 3b_1(\eta_1^2 - \eta_2^2) + 4a_2(\eta_1^2 + \eta_2^2)\eta_1$$
$$+ \gamma_1^*|\Psi|^2 q^2 + \gamma_2|\Psi|^2\eta_1 + \gamma_3^*|\Psi|^2\eta_1^2 = 0,$$
$$\frac{\partial\Phi}{\partial\eta_2} = 2\eta_2\left[a_1 - 3b_1\eta_1 + 2a_2(\eta_1^2 + \eta_2^2) + \gamma_2|\Psi|^2\right] = 0,$$
$$\frac{\partial\Phi}{\partial|\Psi|} = 2|\Psi|\left[\alpha_1 + 2\alpha_2|\Psi|^2 - 2\lambda_2 q^4 + \gamma_2(\eta_1^2 + \eta_2^2)\right] = 0,$$
$$\frac{\partial\Phi}{\partial q} = 2|\Psi|^2 q\left(\lambda_1 + 2\lambda_2 q^2 + \gamma_1^*\eta_1 + \gamma_3^*\eta_1^2\right) = 0 \tag{8}$$

и допускает решения, отвечающие следующим фазам.

Изотропная I

$$\eta_1 = \eta_2 = 0, \qquad |\Psi| = 0. \tag{9}$$

Нематические аксиальные

$$\mathrm{N_u^+}:\ \eta_1 > 0,\ \eta_2 = 0,\ (\eta_2 = \pm\sqrt{3}\eta_1,\ \eta_1 < 0),\ |\Psi| = 0;$$
$$\mathrm{N_u^-}:\ \eta_1 < 0,\ \eta_2 = 0,\ (\eta_2 = \pm\sqrt{3}\eta_1,\ \eta_1 > 0),\ |\Psi| = 0. \tag{10}$$

Смектические аксиальные $\mathrm{Sm\,A_u^\pm}$

$$\eta_1 \neq 0, \quad \eta_2 = 0, \quad |\Psi| \neq 0, \quad q \neq 0. \tag{11}$$

Смектическая биаксиальная $\mathrm{Sm\,A_b}$

$$\eta_1 \neq 0, \quad \eta_2 \neq 0, \quad |\Psi| \neq 0, \quad q \neq 0,$$
$$\eta_2^2 - 3\eta_1^2 = \left(\gamma_1^* q^2|\Psi|^2 + \gamma_3^*\eta_1 q^2|\Psi|^2\right)/3b_1. \tag{12}$$

Как будет показано далее, в данной модели реализуется последовательность переходов I–Sm A_u^+–Sm A_b–N_u^+. В этом случае поведение биаксиальности в фазе Sm A_b аналогично ее поведению в фазе N_b, описанному в [9], так как биаксиальность системы определяется только ориентационным параметром порядка: биаксиальность достигает максимального значения при $3\eta_2^2 = \eta_1^2$, обращаясь в нуль на линиях фазовых переходов Sm A_u^+–Sm A_b, Sm A_b–N_u^+.

4. Фазовая диаграмма

Для построения PD необходимо в пространстве варьируемых параметров модели термодинамического потенциала Φ (7) определить области устойчивости каждой фазы (9)–(12). Глобальная минимальность модели (все фазы реализуются при конечных значениях OP), определяемая методом, предложенным в [9], требует выполнения условий

$$a_2 > 0,\ \alpha_2 > 0,\ \lambda_2 > 0,\ \gamma_2 + \gamma_3^* > -2\sqrt{a_2}\,\alpha_2 + \gamma_1^{*2}/4\lambda_2. \tag{13}$$

В модели Φ (7) варьируемыми параметрами, зависящими от внешних условий и определяющими пространство полной фазовой диаграммы, являются a_1, α_1, λ_1, b_1. Обычно экспериментально наблюдаемые фазовые диаграммы являются двумерными: давление (P), температура (T), концентрации (c). Такие двумерные PD получаются из полной n-мерной (в нашем случае $n = 4$) путем отображения $R^n(a_i) \to R^2(x_1, x_2)$, где $x_i = T, P, c$, $i = 1, 2$. Простейшим случаем отображения $R^n \to R^2$ будет

$$\lambda_1 = \text{const}, \quad b_1 = \text{const},$$
$$a_1 = a_1^0 + a_1^1 x_1 + a_1^2 x_2, \quad \alpha_1 = \alpha_1^0 + \alpha_1^1 x_1 + \alpha_1^2 x_2. \tag{14}$$

Предположение $\lambda_1 = \text{const}$ оправдано тем обстоятельством, что на эксперименте толщина d слоя слабо зависит от внешних условий (в нашей модели за счет взаимодействия с ориентационным OP (15); предположение $b_1 = \text{const}$ (в дальнейшем для определенности $b_1 < 0$) — тем, что при $b_1 < 0$ и $b_1 > 0$ топологические особенности PD в $R^2(a_1, \alpha_1)$ сохраняются заменой $\eta_1 \to -\eta_1$. В этом случае находим из системы уравнений состояния

$$q^2 = -(\lambda_1 + \gamma_1\eta_1^* + \gamma_3^*\eta_1^2)/4\lambda_2 \tag{15}$$

и, подставив в (7), получаем

$$F(\eta_1, \eta_2; |\Psi|) = a_1(\eta_1^2 + \eta_2^2) + b_1(\eta_1^3 - 3\eta_1\eta_2^2) + a_2(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2$$
$$+ \alpha_1|\Psi|^2 + \alpha_2|\Psi|^4 + \gamma_1\eta_1|\Psi|^2 + \gamma_2(\eta_1^2 + \eta_2^2)|\Psi|^2 + \gamma_3\eta_1^2|\Psi|^2, \tag{16}$$

где

$$\alpha_1 = \alpha_1^* - \lambda_1^2/4\lambda_2, \qquad \gamma_1 = -\lambda_1\gamma_1^*/4\lambda_2,$$
$$\gamma_3 = -\lambda_1\gamma_3^*/2\lambda_2 - \gamma_1^2/4\lambda_2.$$

Исследование модели „эффективного“ термодинамического потенциала $F(\eta_1, \eta_2; |\Psi|)$ (16) для фаз Sm A_u и Sm A_b необходимо проводить при дополнительном условии, вытекающем из условия действительности $q^2 > 0$ (15)

$$\lambda_1 + \gamma_1^*\eta_1 + \gamma_3^*\eta_1^2 < 0. \tag{17}$$

Построение PD при различных значениях модальных параметров $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ начнем с нахождения полного бифуркационного набора параметров a_1^b, α_1^b в $R^2(a_1, \alpha_1)$, определяемого условиями вырождения матрицы вторых производных потенциала $F(\eta_1, \eta_2; |\Psi|)$ по параметрам порядка (гессиан H_{ik}).

Бифуркационный набор $B^{\mathrm{B}}(a_1^b, \alpha_1^b) \in R^2(a_1, \alpha_1)$ определяется из условия $\det\|H_{ik}\| = 0$ для значений OP в каждой фазе, получаемых из системы уравнений состояния (8)–(12). Задача построения фазовой диаграммы PD сводится к определению подмножества значений $a_1^{\mathrm{PD}}, \alpha_1^{\mathrm{PD}} \in B^{\mathrm{PD}}$, которые приводят к вырождению решений системы уравнений состояний, отвечающих минимумам потенциала $F(\eta_1, \eta_2; |\Psi|)$ (16).

Значения $a_1^{\mathrm{PD}}, \alpha_1^{\mathrm{PD}} \in B^{\mathrm{PD}}$ определяют условия потери устойчивости равновесного (абсолютный минимум) или метастабильного (локальный минимум) состояния системы.

a) Изотропная фаза I.

$$\eta_1 = 0, \quad \eta_2 = 0, \quad \Psi = 0, \quad a_1 \ge 0, \quad \alpha_1 \ge 0. \tag{18}$$

Уравнения (18) определяют линии OE и MD соответственно (рис. 1).

b) Нематическая фаза N_u.

$$\eta_1 \ne 0, \quad \eta_2 = 0, \qquad \Psi = 0.$$

Условия вырождения решений уравнения состояния имеют вид

$$\mathrm{Det}\,\|H_{ik}\| = (-18b_1\eta_1)\eta_1(3b_1 + 8a_2\eta_1)$$
$$\times\,\eta_1^2\left[\alpha_1 + \gamma_1\eta_1 + (\gamma_2 + \gamma_3)\eta_1^2\right] = 0. \tag{19}$$

Уравнение дискриминанты (линия KG на рис. 1), определяемое условием $3b_1 + 8a_2\eta_1 = 0$, имеет вид

$$a_1(\mathrm{N_u}) = 9b_1^2/32a_2. \tag{20}$$

Оно в $R^2(a_1, \alpha_1)$ определяет область вещественности решений уравнения состояния фазы N_u,

$$2a_1 + 3b_1\eta_1 + 4a_2\eta_1^2 = 0. \tag{21}$$

В $R^2(a_1, \alpha_1)$ между линиями (18), (21) для данного a_1 существует два решения уравнения (21) — один максимум и один минимум ($\eta_{1\,\min} > \eta_{1\,\max}$) при $a_1 < 0$ — один минимум. Условие из (18), $-18b_1\eta_1 \ge 0$ в данной модели определяет $\eta_1 > 0$ при $b_1 < 0$. Аналогичное условие для доменов $\eta_2 = \pm\sqrt{3}\eta_1$ дает $\eta_1 < 0$. Условие

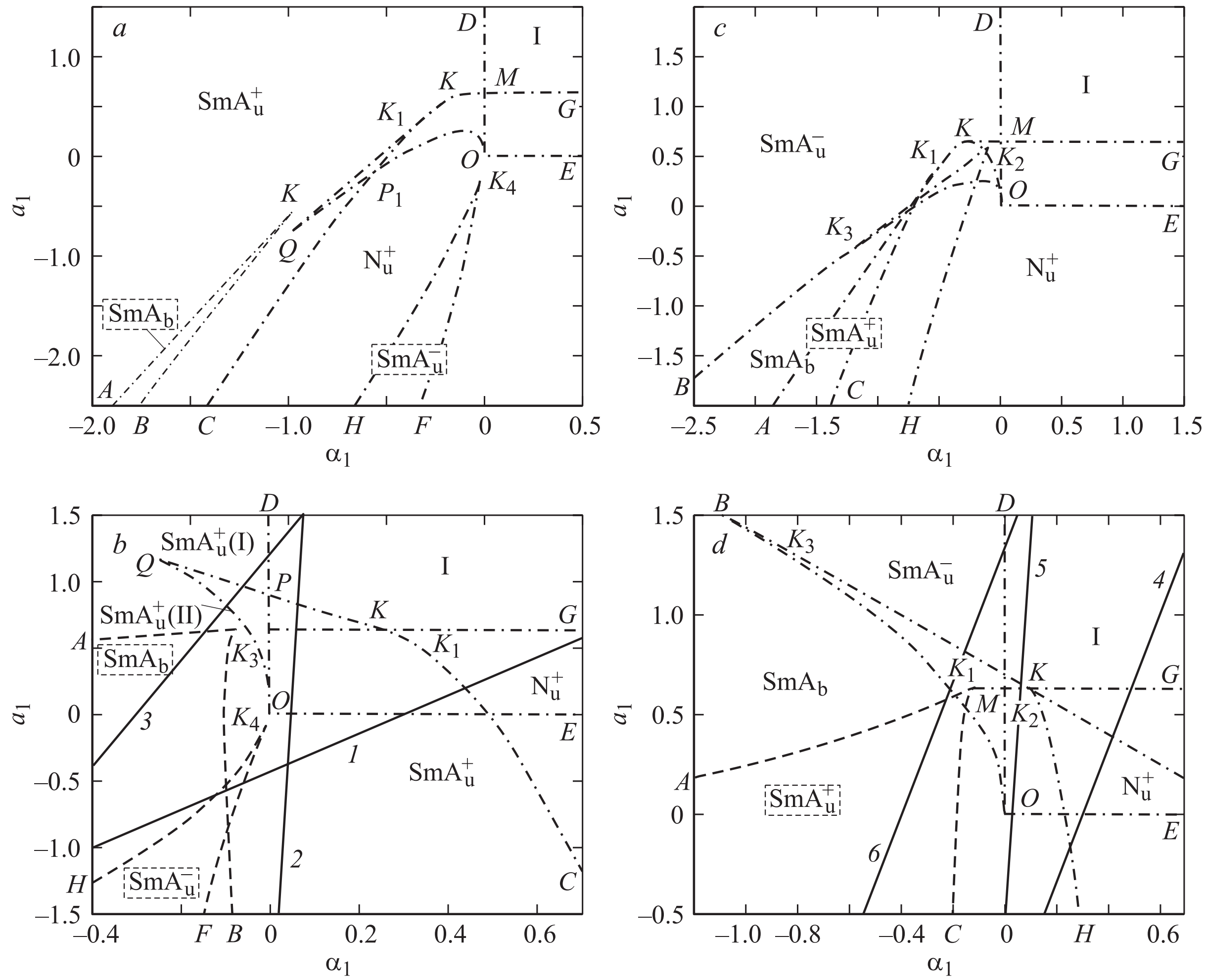

Рис. 1. Фазовые диаграммы модели термодинамического потенциала $F(\eta_1, \eta_2; |\Psi|)$ (16) при различных значениях параметров γ_1, γ_2. a — $\gamma_1 = -0.25$, $\gamma_2 = 2$; b — $\gamma_1 = -0.7$, $\gamma_2 = -0.3$; c — $\gamma_1 = 0.5$, $\gamma_2 = 1.3$; d — $\gamma_1 = 0.5$, $\gamma_2 = -0.3$; штрихпунктиры — линии потери устойчивости фаз, сплошные прямые — термодинамические пути при различных значениях k, α_0 (41): *1* — $\mathrm{TP_1}$ ($k = 0.8$, $\alpha_0 = 0.3$); *2* — $\mathrm{TP_2}$ ($k = 0.02$, $\alpha_0 = 0.05$); *3* — $\mathrm{TP_3}$ ($k = 0.25$, $\alpha_0 = -2.5$); *4* — $\mathrm{TP_4}$ ($k = 0.2$, $\alpha_0 = 0.3$); *5* — $\mathrm{TP_5}$ ($k = 0.1$, $\alpha_0 = 0.05$); *6* — $\mathrm{TP_6}$ ($k = 0.3$, $\alpha_0 = -0.4$).

устойчивости относительно флуктуаций Ψ (равенство нулю квадратной скобки в (19)) дает линию KC (рис. 1)

$$a_1 = -\frac{3}{2} b_1\eta_1 - 2a_2\eta_1^2, \quad \alpha_1 = -\gamma_1\eta_1 - (\gamma_2 + \gamma_3)\eta_1^2. \quad (22)$$

В точке K линии GK и KC сшиваются, образуя гладкую кривую GKC,

$$\alpha_1(K) = \left[\gamma_1 + (\gamma_2 + \gamma_3)3b_1/8a_2\right]/3b_1/8a_2,$$

$$a_1(K) = 9b_1^2/32a_2. \quad (23)$$

Область устойчивости $\mathrm{N_u^+}$ фазы ограничена линией GKC (рис. 1). В областях $GMOE$ (рис. $1, a, b, d$) и GKC (рис. $1, b$) сосуществуют фазы 1 и $\mathrm{N_u^+}$, между которыми происходит переход первого рода по линии

$$a_1(I - N) = b_1^2/4a_2. \quad (24)$$

c) Смектическая фаза $\mathrm{Sm\,A_u}$.

Условие $\det\|H_{ik}\| = 0$ для фазы $\mathrm{Sm\,A_u}$ имеет вид

$$|H_{ik}| = \frac{\partial^2 F}{\partial\eta_2^2}\left[\frac{\partial^2 F}{\partial\eta_1^2}\,\frac{\partial^2 F}{\partial\Psi^2} - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial\eta_1\partial\Psi}\right)^2\right]$$

$$= 4\left(-9b_1\eta_1 - \frac{(\gamma_1 + 2\gamma_3\eta_1)\Psi^2}{\eta_1}\right)$$

$$\times\Bigg\{4\eta_1^2\Delta_1 + 2\eta_1\left[3b_1\alpha_2 - 2(\gamma_2 + \gamma_3)\gamma_1\right]$$

$$+\gamma_1^2 + \frac{2\alpha_2\gamma_1\Psi^2}{\eta_1}\Bigg\}\Psi^2 = 0, \quad (25)$$

где $\Delta_1 = 4a_2\alpha_2 - (\gamma_2 + \gamma_3)^2$, и определяет совместно с (26) полный бифуркационный набор параметров a_1^{B}, α_1^{B}. Из (25) следует, что при $|\Psi| = 0$, $\eta_1 = 0$ условие вырождения имеет вид $\alpha_1 = 0$. Равенство нулю выражения в фигурных скобках (25) определяет дискриминанту в $R^2(a_1, \alpha_1)$, которая в параметрическом виде выражается уравнениями

$$\alpha_1 = \frac{-\eta_1^2}{\gamma_1}\left\{4\Delta_1\eta_1 - 3\left[\gamma_1(\gamma_2+\gamma_3) - 2a_2b_1\right]\right\},$$

$$a_1 = \frac{1}{4\alpha_2\eta_1}\Big\{\alpha_1\gamma_1 + \left[2(\gamma_2+\gamma_3)\alpha_1 + \gamma_1^2\right]\eta_1 + 3\left[\gamma_1(\gamma_2+\gamma_3) - 2\alpha_2b_1\right]\eta_1^2 - 2\Delta_1\eta_1^3\Big\}. \quad (26)$$

На линии K_1QO (26) существует точка возврата Q (рис. 1, a, b) при

$$\eta_1(Q) = \frac{\gamma_1(\gamma_2+\gamma_3) - 2\alpha_2b_1}{2\Delta_1}. \quad (27)$$

Линия, определяющая условие потери устойчивости фазы $\mathrm{Sm\,A_u}$ относительно флуктуации по η_2 $(\partial^2F/\partial^2\eta_2 \geq 0)$, имеет вид (совместно с эффективным уравнением состояния (26))

$$\alpha_1 = -\gamma_1\eta_1 - (\gamma_2+\gamma_3)\eta_1^2 + \frac{18b_1\alpha_2\eta_1^2}{\gamma_1 + 2\gamma_2\eta_1}. \quad (28)$$

Линия, определяющая условие $|\Psi|^2 \geq 0$ (при $\eta_1 \neq 0$), совпадает с (23) и касается дискриминанты в точке K_1, сливаясь с ней далее. При $\gamma_1 < 0$ существует область параметров a_1, α_1, при которых сосуществуют два устойчивых решения в фазе $\mathrm{Sm\,A_u^+}$ (P_1QK_1, $\gamma_2 > 0$, рис. 1, a; OPQ, $\gamma_2 > 0$, рис. 1, b). В этих областях возможен изоструктурный PT первого рода между двумя смектическими фазами $\mathrm{Sm\,A_u^+}$ (I) и $\mathrm{Sm\,A_u^+}$ (II) ($\eta_1(\mathrm{AI}) < \eta_1(\mathrm{AII})$), оканчивающийся в критической точке типа жидкость–пар. Фазы $\mathrm{Sm\,A_u^+}$ (I) и $\mathrm{Sm\,A_u^+}$ (II) различаются как по величине ориентационного порядка, так и по толщине слоев и $|\Psi|$ (рис. 2). Точка K_1 является трикритической точкой перехода $\mathrm{Sm\,A_u^+}$–I, в которой переход второго рода (линия CK_1 на рис. 1, a, b) становится переходом первого рода. При $\gamma_1 > 0$ фаза $\mathrm{Sm\,A_u^-}$ может граничить с биаксиальной смектической фазой $\mathrm{Sm\,A_b}$.

d) Смектическая биаксиальная фаза $\mathrm{Sm\,A_b}$.

Эффективное уравнение состояния для η_1 фазы $\mathrm{Sm\,A_b}$ (при $\gamma_3 = 0$) имеет вид

$$12\Delta_2b_1\eta_1^2 - 2(9\alpha_2b_1^2 + 3b_1\gamma_1\gamma_2 + a_2\gamma)\eta_1 + a_1(6\alpha_2b_1 + \gamma_1\gamma_2) - \alpha_1(3b_1\gamma_2 + 2a_2\gamma_1) = 0. \quad (29)$$

Для фазы $\mathrm{Sm\,A_b}$

$$\det\|H_{ik}\| = 32\eta_2^2\Psi^2\eta_1b_1 \times \left[12b_1\Delta_2\eta_1 - (9\alpha_2b_1^2 + 3b_1\gamma_1\gamma_2 + a_2\gamma_1^2)\right], \quad (30)$$

где $\Delta_2 = 4a_2\alpha_2 - \gamma_2^2$.

Из (30) следуют следующие условия потери устойчивости. $\mathrm{A_{Sm\,Ab}}$, дискриминантная линия

$$\eta_1 = \frac{9\alpha_2b_1^2 + 3b_1\gamma_1\gamma_2 + a_2\gamma_1^2}{12b_1\Delta_2} \quad (31)$$

совместно с эффективным уравнением состояния (29) задает прямую линию.

Линия $\mathrm{B_{Sm\,Ab}}$: $|\Psi| = 0$. При $\eta_2 = 0$ условие потери устойчивости фазы $\mathrm{Sm\,A_b}$ совпадает с условием (22) для фазы $\mathrm{N_u}$. При $\eta_2 \neq 0$ появляется дополнительное условие

$$a_1 = 3b_1\eta_1 - 8a_2\eta_1^2,$$
$$\alpha_1 = -\gamma_1\eta_1 - 4\gamma_2\eta_1^2. \quad (32)$$

Линия $C_{\mathrm{Sm\,Ab}}$: $\eta_2 = 0$, $|\Psi| \neq 0$ совпадает с линией потери устойчивости фазы $\mathrm{Sm\,A_u}$ (28). В зависимости от знаков и соотношений неварьируемых параметров $b_1, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ возможны четыре топологически различных типа фазовых диаграмм (рис. 1) ($a_2 = 4$, $\alpha_2 = 0.5$, $b_1 = -0.2$, $\gamma_3 = 0$).

a) При $\gamma_1 < 0$ (рис. 1, a, b) на PD в $R^2 = (a_1, \alpha_1)$ существуют области устойчивости фаз I, $\mathrm{N_u^+}$, $\mathrm{Sm\,A_u^+}$ и области метастабильных $\mathrm{Sm\,A_u^-}$ и $\mathrm{Sm\,A_b}$, отмеченных пунктирными рамками. Как следует из (29), в фазе $\mathrm{Sm\,A_u^+}$ возможен изоструктурный PT между двумя изоморфными фазами $\mathrm{Sm\,A_u^+}$ (I) и $\mathrm{Sm\,A_u^+}$ (II) при $b_1 < \gamma_1(\gamma_2+\gamma_3)/2a_2$ ($\eta_1 > 0$). Прямой переход первого рода в фазу $\mathrm{Sm\,A_u^+}$ реализуется при $\gamma_2 < 0$ (рис. 1, b). PT первого рода между фазами $\mathrm{N_u^+Sm\,A_u^+}$ в трикритической точке J_1 переходит PT второго рода.

b) Принципиально отличная от результатов работ [21,22,24] ситуация реализуется на PD в $R^2 = (a_1, \alpha_1)$ при $\gamma_1 > 0$ (рис. 1, c, d). В этом случае существуют области устойчивости фаз I, $\mathrm{N_u^+}$, $\mathrm{Sm\,A_u^-}$, $\mathrm{Sm\,A_b}$, а фаза $\mathrm{Sm\,A_u^+}$ — метастабильна. PT в биаксиальную фазу $\mathrm{Sm\,A_b}$ возможен как первого, так и второго рода из фаз $\mathrm{N_u^+}$ и $\mathrm{Sm\,A_u^-}$ (K_2, K_3 — трикритические точки PT соответственно) и как прямой переход первого рода I — $\mathrm{Sm\,A_b}$. При $\gamma_2 > 0$ (рис. 1, c) существует PT первого рода между фазами $\mathrm{N_u^+}$ и $\mathrm{Sm\,A_u}$.

5. Поведение параметров порядка вдоль термодинамических путей

Проведенный анализ PD (рис. 1) позволяет исследовать поведение физических величин и OP вдоль различных термодинамических путей TP (Thermodynamic Path). TP на PD (a_1, α_1) — это прямая, определяемая зависимостью варьируемых параметров a_1, α_1 от одной внешней переменной (например, в (14) $x_2, x_1 = T$). В этом случае зависимости $a_1 = a_1(T)$, $\alpha_1 = \alpha_1(T)$ можно представить в виде [24]

$$a_1(T) = a_\mathrm{N}(T - T_\mathrm{N}^*), \quad \alpha_1(T) = \alpha_\mathrm{A}(T - T_\mathrm{A}^*), \quad (33)$$

где $a_\mathrm{N}, \alpha_\mathrm{A}$ — постоянные; $T_\mathrm{N}^*, T_\mathrm{A}^*$ — температуры потери устойчивости фазы I при переходе в фазы $\mathrm{N_u}$ и $\mathrm{Sm\,A_u}$ соответственно.

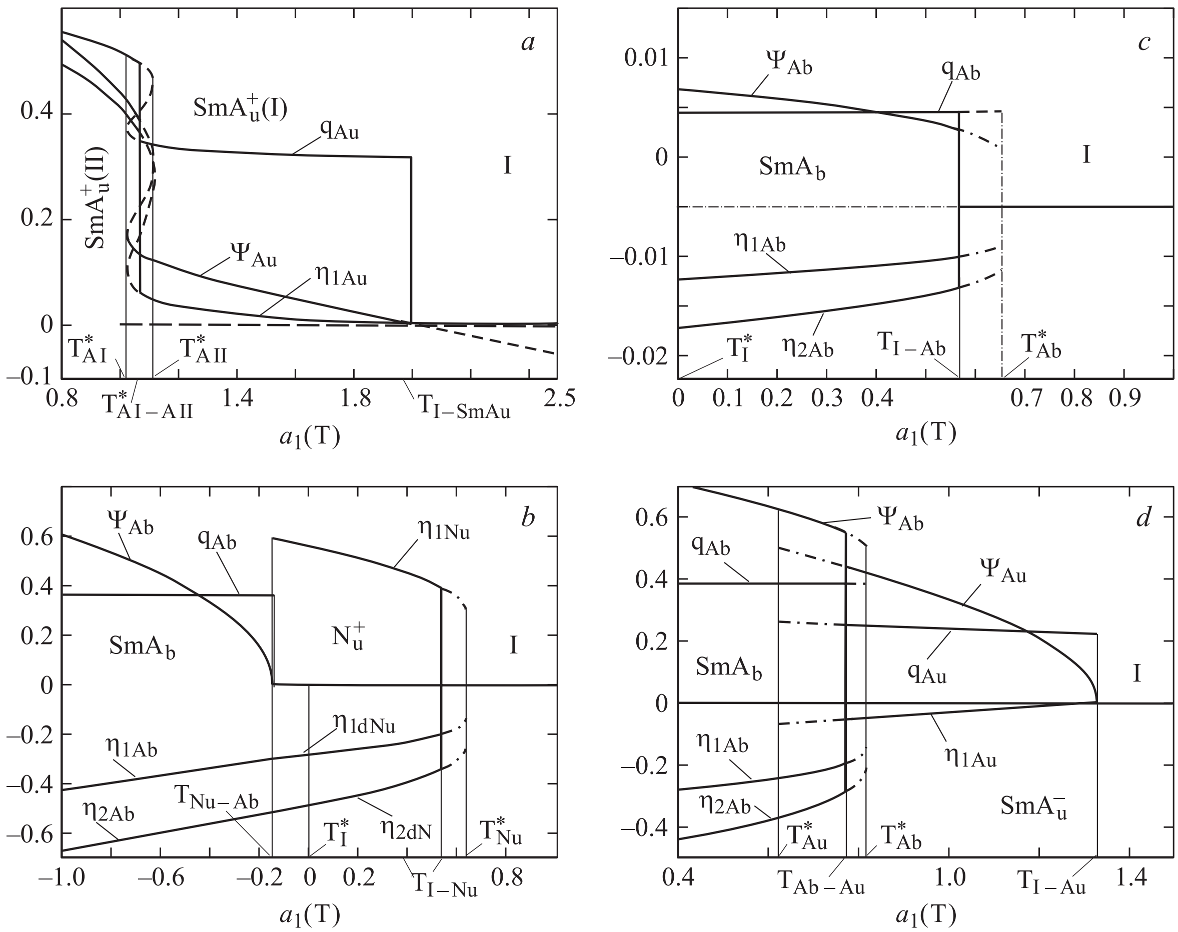

Рис. 2. Зависимости параметров порядка $\eta_1, \eta_2; |\Psi|$; q (ось ординат) от a_1 в различных фазах вдоль термодинамических путей. a — вдоль TP_3; b — TP_4; c — TP_5; d — вдоль TP_6.

Зависимость (40) можно записать как

$$\alpha_1 = \alpha_0 + k a_1, \tag{34}$$

где $\alpha_0 = \alpha_\mathrm{A}(T_\mathrm{N}^* - T_\mathrm{A}^*)$, $k = a_\mathrm{N}/\alpha_\mathrm{A}$.

На рис. 2 приведены зависимости ориентационного $\eta = (\eta_1, \eta_2)$, смектического $|\Psi|$ и $q = 2\pi d^{-1}$ в различных фазах вдоль ТР при различных значениях α_0, k

$$\mathrm{TP}_1: \quad \mathrm{I} - \mathrm{N}_\mathrm{u}^+ - \mathrm{Sm\,A}_\mathrm{u}^+; \quad \mathrm{TP}_2: \quad -\mathrm{I} - \mathrm{Sm\,A}_\mathrm{u}^+;$$

$$\mathrm{TP}_3: \quad -\mathrm{I} - \mathrm{Sm\,A}_\mathrm{u}^+\,(\mathrm{I}) - \mathrm{Sm\,A}_\mathrm{u}^+\,(\mathrm{II});$$

$$\mathrm{TP}_4: \quad \mathrm{I} - \mathrm{N}_\mathrm{u}^+ - \mathrm{Sm\,A}_\mathrm{b}; \quad \mathrm{TP}_5: \quad \mathrm{I} - \mathrm{Sm\,A}_\mathrm{b};$$

$$\mathrm{TP}_6: \quad \mathrm{I} - \mathrm{Sm\,A}_\mathrm{u}^- - \mathrm{Sm\,A}_\mathrm{b}. \tag{35}$$

Отметим, что исследование поведения ОР вдоль TP_{3-6} ранее не проводилось.

1) Вдоль TP_3 (рис. 2, a) при $T_{\mathrm{I-Sm\,A}_\mathrm{u}^+}$ происходит прямой переход первого рода из фазы I в фазу $\mathrm{Sm\,A}_\mathrm{u}^+$ (нематический и смектический ОР в данной модели растут с понижением температуры из нуля, а толщина слоя d ($q_{\mathrm{A}_\mathrm{u}}$) — скачком), при $T_{\mathrm{AI-AII}}$ (рис. 2, a) — изоморфный переход, сопровождаемый скачкообразным изменением $\eta_{1\mathrm{A}_\mathrm{u}}$, $|\Psi|_{\mathrm{A}_\mathrm{u}}$ и $q_{\mathrm{A}_\mathrm{u}}$.

2) Вдоль TP_4 при $T_{\mathrm{I-N}_\mathrm{u}^+}$ происходит РТ первого рода I — N_u^+. В фазе N_u^+ возникают три возможности ориентации директора в выбранной лабораторной системе координат (домены)

$$\mathrm{I}: \quad \eta_{1\mathrm{N}_\mathrm{u}} > 0, \quad \eta_{2\mathrm{N}_\mathrm{u}} = 0 \ (Q_{zz}, Q_{xx} = Q_{yy});$$

$$\mathrm{II}: \quad \eta_{2\mathrm{N}_\mathrm{u}} = \sqrt{3}\,\eta_{1\mathrm{N}_\mathrm{u}} \ (Q_{yy}, Q_{xx} = Q_{zz});$$

$$\mathrm{III}: \quad \eta_{2\mathrm{N}_\mathrm{u}} = -\sqrt{3}\,\eta_{1\mathrm{N}_\mathrm{u}} \ (Q_{xx}, Q_{yy} = Q_{zz}).$$

Отметим, что ось z задает ориентацию смектических слоев $\mathbf{p} = (0, 0, p_z)$, а директор $\mathbf{n}$ в каждом домене I, II, III направлен вдоль z, y, x соответственно. При РТ (первого или второго рода, K — трикритическая точка) $\mathrm{N_u}$–$\mathrm{Sm\,A_b}$ ($T = T_{\mathrm{N_u-Sm\,Ab}}$) в фазе $\mathrm{Sm\,A_b}$ директор, определяемый в биаксиальной фазе собственным вектором с наибольшим собственным значением тензора [9], лежит в плоскости смектического слоя. При приближении к фазе $\mathrm{Sm\,A}_\mathrm{u}^-$ (рис. 2, c) биаксиальность достигает максимума, обращаясь в нуль при переходе $\mathrm{Sm\,A_b}$–$\mathrm{Sm\,A}_\mathrm{u}^-$, а директор направлен перпендикулярно плоскости слоя. При РТ второго рода $\mathrm{N_u}$–$\mathrm{Sm\,A_b}$ на зависимостях $\eta_1(a_1)$ и $\eta_2(a_1)$ наблюдается излом.

3) Прямой переход из фазы I в биаксиальную смектическую $\mathrm{Sm\,A_b}$ происходит при T_1 $\mathrm{Sm\,A_b}$ вдоль $\mathrm{TP_5}$ как РТ первого рода (рис. 2, *c*).

4) РТ в биаксиальную $\mathrm{Sm\,A_b}$ фазу может происходить из I через промежуточную $\mathrm{Sm\,A_u^-}$ фазу ($\mathrm{TP_6}$). Фаза $\mathrm{Sm\,A_u^-}$ с симметрией $\mathrm{D^z_{\infty h}}$ (рис. 2, *d*) образуется в соединениях с дискообразными молекулами — директор, перпендикулярный плоскости дисков, направлен перпендикулярно слоям ($Q_{zz} < 0$, $Q_{yy} = Q_{xx}$). В фазе $\mathrm{Sm\,A_b(D_{2h})}$ в окрестности перехода (малая биаксиальность молекул) директор направлен перпендикулярно слоям, а вектор биаксиальности **m** лежит в плоскости слоев. На линии, определяемой условиями $Q_{yy}, -Q_{xx} = Q_{zz} - Q_{xx}$, в области устойчивости фазы $\mathrm{Sm\,A_b}$ директор меняет направление на $\pi/2$ и связан с направлением ориентации вытянутых молекул.

Приведенные результаты для $b_1 < 0$ топологически эквивалентны для PD и в поведении OP при $b_1 > 0$ с заменой фаз $\mathrm{N_u^+}$ на $\mathrm{N_u^-}$ и $\mathrm{Sm\,A_u^-}$ на $\mathrm{Sm\,A_u^+}$.

6. Обсуждение результатов

Проведенное исследование простой модели термодинамического потенциала (7) выявило ряд новых особенностей при РТ из изотропной фазы в нематические и смектические фазы (ср. с [18–24]).

1) Прямой РТ из фазы I в аксиальную $\mathrm{Sm\,A_u}$ фазу возможен как РТ первого рода. I — $\mathrm{Sm\,A_u}$ реализуется вдоль $\mathrm{TP_2}$, $\mathrm{TP_6}$ (рис. 1, *c*; рис. 2, *a, d*) при условии

$$\alpha_1(\mathrm{I} - \mathrm{Sm\,A_u}) = 0, \quad a_1(\mathrm{I} - \mathrm{Sm\,A_u}) > a_1(\mathrm{I} - \mathrm{N_u});$$

$$T^*_{\mathrm{A}} > T^*_{\mathrm{N}} + a_{\mathrm{N}} b_1^2 / 4 a_2 a_{\mathrm{A}} \alpha_{\mathrm{A}} \qquad (36)$$

и происходит при $T = T^*_{\mathrm{A}}$. При $\alpha_1 = 0$, $a_1 > a_1(\mathrm{I–N_u})$ происходит РТ первого рода, при котором ведущим OP является смектический Ψ, а нематический $\eta = (\eta_1, 0)$ возникает как несобственный за счет взаимодействия $\gamma_1\eta_1|\Psi|^2$ ($\eta_1 \approx |\Psi|^2$ в окрестности РТ). При этом толщина смектического слоя d в точке перехода скачком принимает конечное значение. Наблюдаемый в экспериментах прямой переход $\mathrm{I–Sm\,A_u^+}$, как переход первого рода [26–32], при котором скачком возникают и нематический и смектический OP, обусловлен тем, что в этих соединениях либо выполняется условие (43), либо $\alpha_2 < 0$, тогда необходим учет слагаемого $\alpha_3|\Psi|^6$.

2) Изоморфный переход $\mathrm{Sm\,A_u^+}$ (I)–$\mathrm{Sm\,A_u^+}$ (II) характеризуется скачкообразным ростом нематического и смектического порядка, приводящим к росту толщины смектического слоя. Такой переход заканчивается в критической точке Q (рис. 1, *a, b*) типа „жидкость–пар“.

3) В последние годы интенсивно исследуются LC с ахиральными — $\mathrm{BC_a}$ (Achiral) — мезогенами [13,14,26–35]. Именно в таких соединениях была обнаружена биаксиальная смектическая фаза [13,14,26–32]. $\mathrm{BC_a}$ — молекула (мезоген), имеющая биаксиальную симметрию C_{2v}, состоит из двух сфероцилиндров, ориентированных вдоль единичных векторов $\mathbf{e}_1$ и $\mathbf{e}_2$ ($\mathbf{e}_1\mathbf{e}_2 = \cos(180^\circ - \gamma) = -\cos\gamma$). При $\gamma = 0$ димер является аксиальной молекулой, при $\gamma \neq 0$ молекула биаксиальна [33]. При малых γ молекула (стержень) ориентирована вдоль z (фаза $\mathrm{N_u^+}$), а при больших γ (диск) вдоль z ориентирован вектор, перпендикулярный плоскости молекулы (фаза $\mathrm{N_u^-}$). При промежуточных значениях γ возникает биаксиальная фаза $\mathrm{N_b}$, которая в нашей модели не рассматривается. Аналогичным образом реализуются фазы $\mathrm{Sm\,A_u^+}$, $\mathrm{Sm\,A_u^-}$ и $\mathrm{Sm\,A_b}$.

4) В рассмотренном нами случае ($b_1 < 0$) при переходе $\mathrm{N_u^+}$–$\mathrm{Sm\,A_b}$ в фазе $\mathrm{Sm\,A_b}$ директор **n** $\mathrm{BC_a}$ молекулы лежит в плоскости смектических слоев. Именно такая ситуация была обнаружена экспериментально в работе [29]. Исследованное там соединение является первым примером однокомпонентной системы с $\mathrm{BC_a}$ молекулами. Наблюдаемые в нем смектические фазы (аксиальная $\mathrm{Sm\,A_u}$ и биаксиальная $\mathrm{Sm\,A_b}$) отличаются от соответствующих фаз, наблюдаемых в смеси стержневидных и $\mathrm{BC_a}$ молекул, в которых директор направлен перпендикулярно слоям [28]. Отметим, что при $b_1 > 0$ возможен РТ из фазы $\mathrm{Sm\,A_u^+}$ в фазу $\mathrm{Sm\,A_b}$. В этом случае директор $\mathrm{BC_a}$ молекул направлен перпендикулярно смектическим слоям.

В заключение отметим, что для описания биаксиальной нематической фазы $\mathrm{N_b}$ в потенциале Ландау необходим учет сильных нелинейных взаимодействий (слагаемые до шестой степени), а фаза $\mathrm{Sm\,A_b}$ реализуется при учете слагаемых до четвертой степени. Это обусловлено тем, что биаксиальность в фазе $\mathrm{Sm\,A_b}$ стабилизируется за счет несобственного взаимодействия двух OP (инвариант $\gamma_1\eta_1|\Psi|^2$), эффективно приводящего к учету более высоких нелинейных взаимодействий [34,35]. Учет в потенциале слагаемых до шестой степени по нематическому OP [9] позволит описать РТ между фазами $\mathrm{N_b}$, $\mathrm{Sm\,A_b}$ и $\mathrm{N_b}$, $\mathrm{N_u}$, как первого, так и второго рода.

Автор благодарит проф. Х. Плейнера (H. Pleiner) и проф. Х. Такезое (H. Takezoe) за любезно предоставленные материалы по исследованию соединений с банановидными молекулами.

Список литературы

[1] G. Friedel. Ann. Phys. **18**, *2*, 273 (1922).
[2] П. де Жен. Физика жидких кристаллов. Мир, М. (1977).
[3] M.J. Frieser. Phys. Rev. Lett. **24**, *19*, 1041 (1970).
[4] L.J. Yu, A. Saup. Phys. Rev. Lett. **45**, *12*, 1000 (1980).
[5] H. Finkelmann, H. Ringdorf, I.H. Wendorf. Macromol. Chem. **179**, 237 (1978).
[6] S. Chandersicar. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **124**, 1 (1985).
[7] J. Malthete, L. Liehert, A.M. Levelut. Acad. Sci. (Paris) **303**, 1073 (1986).
[8] S. Singh. Phys. Rep. **324**, *1*, 107 (2001).
[9] А.Е. Простаков, Е.С. Ларин, М.Б. Стрюков. Кристаллография **47**, *6*, 1048 (2002).
[10] H.R. Brand, H. Pleiner. J. Phys. (Paris) **41**, 553 (1991).

[11] H. Luebe, H. Finkelmann. Macromol. Chem. **192**, 1317 (1991).
[12] R. Meyer, W.L. McMillan. Phys. Rev. A **9**, *2*, 899 (1974).
[13] T. Niori, T. Sekino, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe. J. Mater. Chem. **6**, *11*, 1231 (1996).
[14] T. Sekino, T. Niori, J. Watanabe, S.W. Choi, Y. Takanishi, H. Takezoe, M. Sone. Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L1201 (1997).
[15] H.R. Brand, H. Pleiner. Macromolecules **25**, *12*, 7223 (1992).
[16] W.L. McMillan. Phys. Rev. A **4**, *3*, 1238 (1971).
[17] H.R. Brand, H. Pleiner. Macromol. Chem. Rap. Commun. **12**, 539 (1991).
[18] W.L. McMillan. Phys. Rev. A **6**, *3*, 936 (1972).
[19] F.T. Lee, H.T. Tan, Yu.M. Shih, C.-W. Woo. Phys. Rev. Lett. **31**, *18*, 1117 (1973).
[20] С.А. Пикин, В.Л. Инденбом. УФН **125**, *2*, 251 (1978).
[21] Е.Е. Городецкий, В.Э. Подниек. Кристаллография **29**, *6*, 1054 (1984).
[22] J. Lelidis, G. Durand. Phys. Rev. Lett. **73**, *5*, 672 (1994).
[23] P.K. Mukhergjee, H.R. Brand, H. Pleiner. Eur. J. Phys. E **4**, *3*, 293 (2001).
[24] А.Е. Простаков. Кристаллография **47**, *5*, 922 (2002).
[25] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1978).
[26] D.R. Link, G. Natale, R. Shao, J.E. Maclennan, N.A. Clark, E. Korbova, D.M. Walbal. Science **278**, *5345*, 1924 (1997).
[27] D.M. Walba, E. Korblova, R. Shao, J.E. Maclennan, D.R. Link, M.A. Glaser, N.A. Clark. Science **288**, *5474*, 2181 (2000).
[28] R. Pratibha, B.K. Sadashiva, N.V. Madhusudana. Science **288**, *5474*, 2184 (2000).
[29] B.K. Sadashiva, R.A. Reddy, R. Pratibha, N.V. Madhusudana. Chem. Commun. **20**, 2140 (2001).
[30] A. Eremin, S. Diele, G. Pelzl, H. Nadasi, W. Weissflog, J. Salfetnikova, H. Kresse. Phys. Rev. E **64**, 051 707 (2001).
[31] P.K. Maiti, Y. Lansac, M.A. Glaser, N.A. Clark. Phys.Rev. Lett. **88**, 065 504 (2002).
[32] M.W. Schroder, S. Diele, N. Panchenko, W. Weissflog, G. Pelzl. J. Materials Chem. **12**, *10*, 1331 (2002).
[33] P.J. Camp, M.P. Allen, A.J. Masters. J. Chem. Phys. **111**, *9*, 9871 (1999).
[34] Yu.M. Gufan, O.D. Lalakulich, G.M. Vereshkov, G. Sartori. Proc. of Int. Conf. SPT-I, Symmetry and Perturbation Theory. World Scientific, S. (2001).
[35] A. Sergienko, Yu.M. Gufan, S. Urazhdin. Phys. Rev. B **65**, 144 104 (2002).