

При термообработке необлученного АМС образуются только  $\alpha$ -Fe и ОЦТ или орторомбический борид  $Fe_3B$  [5].

Таким образом, процессы кристаллизации, протекающие при ионной бомбардировке аморфных сплавов, существенно отличаются от процессов кристаллизации при термическом отжиге, в результате чего в облученных сплавах могут формироваться новые метастабильные структуры.

### С п и с о к п и т е р а т у р ы

- [1] T y a g i A.K., N a n d e d k a r R., K r i s h a n K. // J. Nucl. Mater. 1984. V. 122/123. P. 732-736.
- [2] H a y a s h i N., T o r i y a m a T., S a k a m o t o I., H i s a t a k e K. // J. Phys. Condens. Mater. 1989. V. 1. N 24. P. 3849-3858.
- [3] П и в о в а р о в А.Л., Ч е н а к и н С.П., Ч е р е п и н В.Т. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 50. № 10. С. 420-421.
- [4] Y a m a m o t o R., M a t s u o k a H., D o u y a m a M. // Phys. Lett. 1978. V. 64A. N 5. P. 457-459.
- [5] H e r o l d U., K ö s t e r U. // Z. Für Metallkde. 1978. B. 69. N 5. S. 326-332.

Институт металлофизики АН УССР,  
Киев

Поступило в Редакцию  
12 июля 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 17, вып. 2

26 января 1991 г.

01; 05.3

© 1991

### МОЛЕКУЛЯРНАЯ ГИБКОСТЬ И ЭФФЕКТЫ МАГНИТНОГО ПОЛЯ В МЕЗОФАЗЕ

Вл.К. П е р ш и н, В.А. К о н о п л е в

Жидкие кристаллы чрезвычайно чувствительны к действию магнитного поля ( $\mathcal{H}$ ) вследствие анизотропии диамагнитной восприимчивости ( $\Delta\chi$ ) молекул. Еще в самых ранних работах [1, 2] при теоретическом изучении влияния внешних ориентирующих полей на одноосную нематическую мезофазу с  $\Delta\chi > 0$  в приближении жестких частиц предсказан ряд фундаментальных результатов: 1) ориентационный переход в поле происходит без нарушения симметрии молекулярной системы, 2) зависимость температуры фазового превра-

шения от  $\mathcal{H}$  является квадратичной, 3) фазовая диаграмма в координатах „поле-температура“ представляет собой линию переходов 1 рода, заканчивающуюся в критической точке, аналогичной классической критической точке жидкость-газ в переменных „давление-температура“. В дальнейшем эти выводы были уточнены [3-13] и подтверждены экспериментально [10, 13-16].

Во всех перечисленных выше теоретических и экспериментальных работах исследовалась природа ориентационного фазового перехода, являющегося дисимметричным (типа нематик - изотропная жидкость) в отсутствие внешних полей и трансформирующегося в изоструктурное превращение (типа нематик - паранематик) при их наличии. Однако в лецитинах [17, 18], октилксибензойных кислотах [19, 20], цианобензоатах [21], хлоридах [21, 22] и металлохлоридах [23, 24] алкиламмония наблюдаются изоструктурные фазовые переходы, связанные с взаимодействием ориентационных и конформационных степеней свободы молекул, при  $\mathcal{H} = 0$  [см. для примера на рис. 1 экспериментальные (рис. 1, а, б) и теоретические (кривая 1 и рис. 1, в) температурные зависимости ориентационного параметра порядка  $\langle P_2 \rangle$ ]. Имеющиеся данные позволяют также утверждать, что в гомологических рядах таких соединений существуют гомологи, у которых изоструктурные переходы запрещены условиями термодинамической устойчивости, а некоторые из изоструктурных состояний являются метастабильными (см. в качестве модельного примера кривую 1' на рис. 1). Так, в лецитинах изоструктурное превращение имеет место в ДПЛ ( $n = 16$ ) и ДОЛ ( $n = 18$ ), но не обнаружено в ДБЛ ( $n = 22$ ) и при числе метиленовых групп  $n \leq 14$  в концевых фрагментах гибкоцепных молекул [17, 18, 25]. Аналогичная картина имеет место и в других гомологических рядах. При этом на эксперименте при  $\mathcal{H} = 0$  ситуация, отображаемая модельной кривой 1' на рис. 1, должна проявляться в качестве зависимости, подобной приведенной на рис. 1, г для ароматических полиэфиров [26]. Однако, согласно [27, 28], под влиянием внешних полей системы со стабильными или метастабильными промежуточными состояниями, а также системы, у которых такие состояния отсутствуют вообще, должны вести себя принципиально различным образом. Особенности поведения, свойственные последнему случаю, подробно изучены в [1-16]. Задача выяснения механизмов дестабилизации в магнитном поле веществ, в которых наряду с ориентационными особую роль играют внутренние (конформационные, димерные, кластерные) степени свободы, обуславливающие изоструктурные фазовые превращения, является предметом исследования настоящей работы.

Рассмотрим модель мезофазы с внутренними степенями свободы в магнитном поле квадрупольной симметрии, в которой в области устойчивости ориентационного упорядочения для молекул определенной степени гибкости могут осуществляться стабильные и метастабильные изоструктурные перестройки при  $\mathcal{H} = 0$ , описываемую гамильтонианом [29-31, 4-6]:

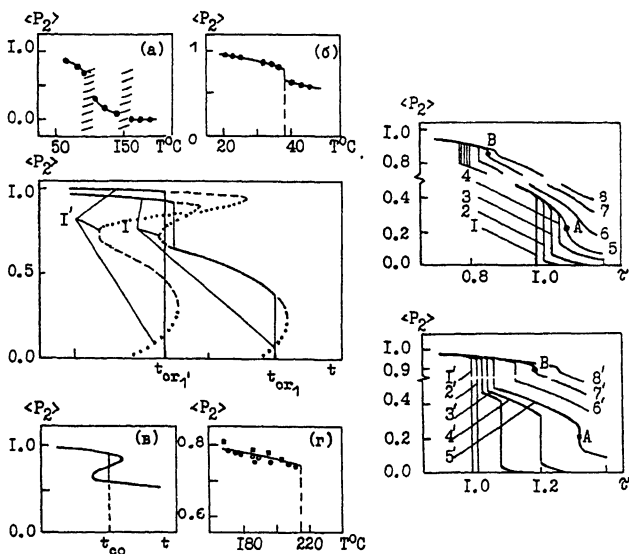


Рис. 1. Теоретические зависимости параметра ориентационного порядка  $\langle P_2 \rangle$  системы с устойчивой (кривая 1) и метастабильной (кривая 1') промежуточной частично-упорядоченной фазой от приведенной температуры  $t$  при различных значениях параметра молекулярной жесткости  $\gamma = 0.54$  (1),  $0.47$  (1'). Сплошными линиями отмечены устойчивые состояния, пунктиром — метастабильные, точками — абсолютно неустойчивые состояния мезофазы. Экспериментальные температурные зависимости параметра  $\langle P_2 \rangle$  дипальмитойлфосфатидилхолина [18] (а), алкиламмонийного липидоподобного соединения  $(C_{10}H_{21}NH_3)_2CaCl_4$  [24] (б) и соответствующая зависимость, рассчитанная в рамках теории Ландау [24] (в), а также ароматических полиэфиров [26] (г). Кривые 1–8 и 1'–8' описывают, соответственно, температурную эволюцию молекулярных систем с устойчивой ( $\gamma = 0.54$ ) и метастабильной ( $\gamma = 0.47$ ) промежуточными состояниями в магнитном поле  $\mu = 0$  (1),  $0.004$  (2),  $0.008$  (3),  $0.012$  (4),  $0.015$  (5),  $1.6$  (6),  $2.2$  (7),  $2.8$  (8);  $\mu = 0$  (1'),  $0.002$  (2'),  $0.003$  (3'),  $0.006$  (4'),  $0.009$  (5'),  $1.8$  (6'),  $2.4$  (7'),  $3.0$  (8'); ( $\tau = t/t_{or} (\mu = 0)$ ).

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_{\alpha,\beta=1}^2 V_{\alpha\beta}(ij) P_2(\cos \theta_{ij}) n_{\alpha}(l_i) n_{\beta}(l_j) + \sum_{i=1}^N E(l_i) - \frac{1}{3} \Delta \chi \cdot \mathcal{H}^2 \sum_{i=1}^N P_2(\cos \theta_i). \quad (1)$$

В (1) внутри- и межмолекулярные взаимодействия принимаются, соответственно, в псевдоспиновом приближении [32-34] и в приближении Майера-Заупе [35], а третий член отвечает дополнительному вкладу в энергию системы при действии магнитного поля [4-6]. Отметим, что последний с математической точки зрения эквивалентен аналогичному вкладу при действии электрического поля [8]. В (1) входят:  $N$  - число частиц;  $P_2$  - полином Лежандра второго порядка;  $\theta_{ij}$  - угол между длинными осями  $i$  и  $j$  частиц; величины  $n_{\alpha}(l_i)$ , равные 1 или 0, описывают наличие или отсутствие  $i$  частицы в конформационном состоянии  $\alpha$ ;  $\Delta \chi > 0$ ;  $\theta_i$  - угол между длинной осью частицы и направлением магнитного поля, совпадающим с директором системы. Формула (1) записана в приближении двух конформационных состояний [32-34], в котором всевозможные конфигурации  $\{l_i\}$  молекул с конфигурационными энергиями  $E(l_i)$  условно разделяются на два подмножества, соответствующих „развернутой“ ( $n_2 = 1$ ) и „свернутой“ ( $n_1 = 1$ ) конформациям при сохранении геометрической анизотропии.

Для вычисления термодинамического потенциала  $\Psi$  системы воспользуемся вариационным принципом [36]

$$\Psi \leq \Psi_V = -kT \ln [Sp \exp(-H_0/kT)] + \langle H - H_0 \rangle,$$

где  $k$  - постоянная Больцмана,  $T$  - температура, скобки  $\langle \dots \rangle$  обозначают термодинамическое среднее с гамильтонианом

$$H_0 = \rho \sum_{i=1}^N P_2(\cos \theta_i) + h \sum_{i=1}^N n_1(l_i) + \sum_{i=1}^N E(l_i),$$

где  $\rho, h$  - вариационные параметры. Учитывая введенные выше формулы, запишем вариационный термодинамический потенциал в безразмерной форме

$$\tilde{\Psi} = \Psi_V / (N \approx V_{22}) = -t \cdot \ln [J_0(a)] + ta (2 \langle P_2 \rangle + 1) / 3 + t \cdot \ln (1-x) + \quad (2)$$

$$+ t \cdot x \cdot R(x, \varepsilon) - \langle P_2 \rangle^2 \cdot Q^2(x, \eta) / 2 - \mu \langle P_2 \rangle$$

и уравнения  $\nabla \tilde{\Psi} = 0$  состояния

$$\mu = 2at/3 - \langle P_2 \rangle Q^2(x, \eta), \quad tR(x, \varepsilon) = (1-\eta) \langle P_2 \rangle^2 \cdot Q(x, \eta), \quad (3)$$

$$R(x, \varepsilon) = \ln [x/(1-x)] - \varepsilon, \quad Q(x, \eta) = (1-\eta)x - 1,$$

мезофазы в магнитном поле. В (2), (3) входят:  $\langle P_2 \rangle = 3J_1(a) [2J_0(a)]^{-1} - 1/2$ , где  $a = 3\rho/2kT$ ,  $J_\tau(a) = \int_0^1 u^{2\tau} \exp(au^2) du$ , ( $\tau = 0, 1$ ) - интегралы Майера-Заупе;  $x = \langle n_1(l_i) \rangle = \sum_{l_i} \{ Z_1 + Z_2 \exp[(h/kT)] \}^{-1}$  - параметр конформационного беспорядка, отражающий долю молекул

в „свернутой“ конформации;  $Z_m = \sum_{i=1}^m \exp[-E(l_i)/kT]$ , ( $m=1,2$ ),  
 $E = \ln(Z_1/Z_2)$  - энергетические параметры;  $t = kT/\alpha \cdot V_{22}$  -  
 безразмерная температура;  $\mu = \Delta \chi \cdot \mathcal{H}^2 / (3\alpha V_{22})$  - безразмерное по-  
 ле,  $\alpha$  - число ближайших соседей;  $V_{\alpha\beta} \equiv V_{\alpha\beta}(i, i+1)$ ;  $\mathcal{J}$  - пара-  
 метр эффективной молекулярной жесткости, задаваемый соотно-  
 шением  $V_{22}:V_{12}:V_{11} = 1:\mathcal{J}:\mathcal{J}^2$ , ( $0 < \mathcal{J} < 1$ ).

На рис. 1 приведены зависимости параметра  $\langle P_2 \rangle$  от темпера-  
 туры, рассчитанные по формулам (2), (3) при  $\mu = 0$ ,  $E = 6$   
 для частично гибких молекул ( $\mathcal{J} = 0.54$ , кривая 1) и для молекул  
 с большей степенью гибкости ( $\mathcal{J} = 0.47$ , кривая 1'). Расчет по-  
 казывает, что при  $\mathcal{J} = 0.54$  в отсутствие поля в молекулярной  
 системе, так же как в эксперименте [17-24], реализуются после-  
 довательные фазовые переходы сначала при  $t = t_{co}$  происходит  
 конечное конформационное и ориентационное разупорядочение (изо-  
 структурный переход конформационно-упорядоченный нематик ( $coN$ )-  
 конформационно-разупорядоченный нематик ( $cdN$ )), а затем при  $t = t_{or} > t_{co}$   
 имеет место полное ориентационное разупорядочение, протекающее  
 на фоне малого скачка параметра  $\alpha$  (переход  $cdN$  - изотропная  
 жидкость). Последнее превращение в магнитном поле становится  
 изоструктурным типа  $cdN$ -паранематик ( $pN$ ). Оба изоструктурных  
 перехода наблюдаются одновременно в некотором интервале полей  
 $0 < \mu < \mu_A \approx 0.009$  (кривые 2-4). При  $\mu = \mu_A$  стирается различие  
 между фазами  $cdN$  и  $pN$  (см. на кривой 5 точку "А"). При  $\mu > \mu_A$   
 осуществляется только переход  $coN$ - $pN$ , который исчезает в зна-  
 чительно более сильных полях при  $\mu = \mu_B \approx 2.2$  (см. на кривой 7  
 точку "В").

На рис. 1 показано также как изменяется зависимость, отобра-  
 жаемая кривой 1', при наложении поля на систему с метастабиль-  
 ным изоструктурным переходом (см. кривые 1'-8'). В полях  $\mu < \mu_c \approx$   
 $\approx 3.5 \cdot 10^{-3}$  промежуточное состояние существует как метастабиль-  
 ное (кривые 1', 2'), становясь устойчивым при  $\mu \geq \mu_c$ . В интервале  
 полей  $\mu_c < \mu < \mu_A \approx 0.009$  при возрастании температуры наблюдаются  
 последовательные переходы  $coN$ - $cdN$  и  $cdN$ - $pN$  (кривые  
 3'-4'). Дальнейшая эволюция системы (кривые 5'-8') при  $\mathcal{J} =$   
 $= 0.47$  соответствует вышеописанной при  $\mathcal{J} = 0.54$ .

На рис. 2, а-з приведены результаты расчетов по формулам (2),  
 (3) при  $E = 6$  фазовых диаграмм модели в координатах „поле-  
 температура“ при различных значениях параметра молекулярной  
 жесткости. Рис. 2, в, д соответствуют системам, рассмотренным  
 выше при  $\mathcal{J} = 0.47$  и  $\mathcal{J} = 0.54$ . Рис. 2, б, г отвечают предель-  
 ным случаям для класса систем частично гибких молекул с мета-  
 стабильными состояниями при  $\mu = 0$ . Рис. 2, б отражает ситуа-  
 цию, когда поле, при котором метастабильная фаза становится ус-  
 тойчивой, одновременно является критическим для перехода  $coN$ -  
 $-cdN$ . Рис. 2, г отражает ситуацию, когда тройная точка сосущест-  
 вования фаз  $coN$ ,  $cdN$  и  $pN$  реализуется при  $\mu = 0$ . Из  
 рис. 2, ж следует, что в молекулярной системе с определенной  
 степенью гибкости частиц ( $\mathcal{J} = \mathcal{J}_0 \approx 0.6$ ) возможна ситуация, ког-

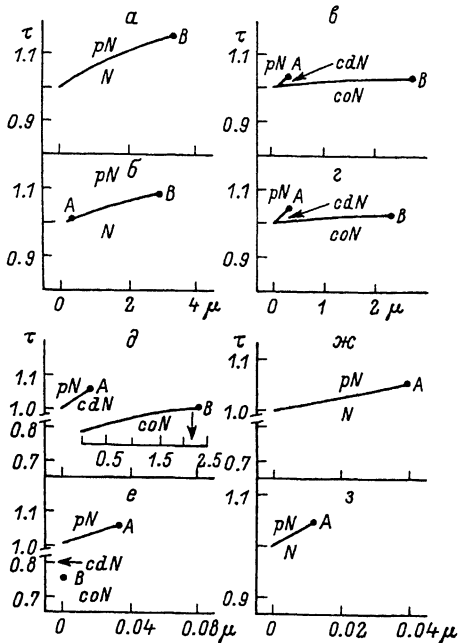


Рис. 2. Фазовые диаграммы „поле – температура” мезоморфных систем при различных значениях параметра молекулярной жесткости  $\mu = 0,30$  (а),  $0,43$  (б),  $0,47$  (в),  $0,475$  (г),  $0,54$  (д),  $0,595$  (е),  $0,60$  (ж),  $0,90$  (з).

Обозначения: А, В – концевые критические точки; *coN* – конформационно-упорядоченный нематик, *cdN* – конформационно-разупорядоченный нематик, *pN* – паранематик, *N* – нематик.

да концевая точка типа “В” реализуется в отсутствии поля ( $\mu = 0$ ). Для более гибких молекул ( $\mu < \mu_B$ , рис. 2, е, д) точка “В” обнаруживается при  $\mu = \mu_B \neq 0$ . Отметим, что из рис. 2, г, ж вытекает, что концевая критическая точка типа “В” и индуцирование полем промежуточного состояния могут, в принципе, наблюдаться в сколь угодно слабых полях. Рисунки 2, а, з соответствуют предельным случаям гибких и жестких частиц. При этом имеет место стандартная ситуация с одной концевой критической точкой на линии нематик – паранематик, описанная в работах [1, 2], причем при  $\mu \rightarrow 1$  количественно воспроизводится все результаты этих работ.

Таким образом, выше предсказано, что в классе систем частично гибких молекул могут реализоваться два эффекта, пока не обнаруженных экспериментально: 1) линии фазовых превращений мезофазы с устойчивым в отсутствие поля изоструктурным превращением в координатах „поле – температура” заканчиваются двумя критическими точками; 2) Внешнее ориентирующее поле может

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] H a n u s J. // Phys. Rev. 1969. V. 178. N 1. P. 420-426.
- [2] W o j t o w i c z P.J., S h e n g P. // Phys. Lett. A. 1974. V. 48. N 3. P. 235-236.
- [3] S h e n J., W o o C.-W. // Phys. Rev. A. 1981. V. 24. N 1. P. 493-503.
- [4] L u c k h u r s t G.R., S i m p s o n P., Z a n n o n i C. // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 78. N 3. P. 429-433.
- [5] L u c k h u r s t G.R., R o m a n o S., S i m p s o n P. // Chem. Phys. 1982. V. 73. N 4. P. 337-347.
- [6] L u c k h u r s t G.R., S i m p s o n P. // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 95. N 2. P. 149-153.
- [7] M i l c z a r e k J., W e n t o w s k a K. // J. Phys. Lett. 1981. V. 42. N 14. P. 335-338.
- [8] H o r n r e i c h R.M. // Phys. Lett. A. 1985. V. 109. N 5. P. 232-234.
- [9] V a u s e C.A. // Phys. Lett. A. 1986. V. 114. N 8, 9. P. 485-490.
- [10] R e m l e r D.K., H a y m e t A. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. N 21. P. 5426-5430.
- [11] P a l f f y - M u h o r a y P., D u n m u r D.A. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1983. P. V. 97. N 1/4. P. 337-344.
- [12] P a l f f y - M u h o r a y P., D u n m u r D.A. // Phys. Lett. A. 1982. V. 91. N 3. P. 121-124.
- [13] D u n m u r D.A., P a l f f y - M u h o r a y P. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. N 6. P. 1406-1419.
- [14] R o s e n b l a t t C. // Phys. Rev. A. 1981. V. 24. N 4. P. 2236-2238.
- [15] R o s e n b l a t t C. // Phys. Rev. A. 1983. V. 27. N 2. P. 1234-1236.
- [16] N i c a s t r o A., K e y e s P. // Phys. Rev. A. 1984. V. 30. N 6. P. 3156-3160.
- [17] F u r u y a K., M i t s u i T. // J. Phys. Soc. Jap. 1979. V. 46. N 2. P. 611-616.
- [18] T a n a k a H., F r e e d J.H. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. N 26. P. 6633-6644.
- [19] S i m o v a P., P e t r o w M. // J. Phys. 1981. V. D14. N 3. P. 1-7.

- [20] Simova P., Petrov M., Nikolova E. // *Compt. rend. Acad. bulgare Sci.* 1982. V. 35. N 10. P. 1371-1374.
- [21] Shashidhar R., Ratna B., Prasad S., Somasekhara S. // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 59. N 11. P. 1209-1211.
- [22] Busico V., Ferraro A., Vacante M. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1985. V. 128. N 1/4. P. 243-261.
- [23] Zuniga F., Chapius G. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1985. V. 128. N 1/4. P. 349-366.
- [24] Kozelj M., Rutar M., Zupancic I., Blinc R., Arend H., Chapius G. // *J. Chem. Phys.* 1981. V. 74. N 7. P. 4123-4129.
- [25] Kimura H., Nakano H. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1981. V. 68. N 1/4. P. 289-299.
- [26] Yoon D.Y., Bruckner S., Volksen W., Scott J.C., Griffin A.C. // *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1985. V. 79. P. 41.
- [27] Rosenblatt G. // *Phys. Lett. A.* 1981. N 5. P. 221-224.
- [28] Hama H. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1985. V. 54. N 6. P. 2204-2209.
- [29] Першин Вл.К., Коноплев В.А. // *Кристаллография.* 1990. Т. 35. № 2.
- [30] Коноплев В.А., Першин Вл.К. // *Хим. физика.* 1987. Т. 6. № 6. С. 872-874.
- [31] Коноплев В.А., Першин Вл.К. // *Хим. физика.* 1988. Т. 7. № 3. С. 425-427.
- [32] Kimura H., Nakano H. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1977. V. 43. N 5. P. 1477-1484.
- [33] Caille A., Pink D., Vertenil F., Zuckermann M. // *Can. J. Phys.* 1980. V. 58. N 5. P. 581-611.
- [34] Pink D.A. // *Can. J. Biochem. Cell Biol.* 1984. V. 62. P. 760-777.
- [35] Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1977. 444 с.
- [36] Фейнман Р. Статистическая механика. ... Мир, 1975. 407 с.

Уральский политехнический  
институт им. С.М.Кирова,  
Свердловск

Поступило в Редакцию  
18 июля 1990 г.