

01; 05

© 1991

МНОЖЕСТВЕННЫЕ ТРИКРИТИЧЕСКИЕ ТОЧКИ НА ФАЗОВОЙ ГРАНИЦЕ ФРУСТРИРОВАННОГО СМЕКТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА

Вл.К. Першин, А.В. Хоменко

В работе Меера и Любенского [1] существование экспериментально наблюдаемой трикритической точки на кривой фазового равновесия смектик-нематик (N) объясняется за счет конкуренции параметров порядка – первой и второй трансляционных гармоник слоевого упорядочения. Прост в работе [2] в рамках формализма, развитого в [1], впервые теоретически показал, что аналогичная причина – взаимодействие трансляционного и антисегнетоэлектрического параметров порядка – лежит в основе механизма фазового перехода между смектическими состояниями: бислойным (S_{A_2}) и монослойным (S_{A_1}) в системах, сформированных из полярных молекул. В работе [2] также предсказано существование трикритической точки на линии фазового равновесия $S_{A_1} - S_{A_2}$, которая позднее [3] была обнаружена в смеси соединений ДБ₆ и ТББА. В дальнейшем теория Меера-Любенского-Проста (М-Л-П) была усовершенствована в работах [4-8].

Впечатляющим успехом модели М-Л-П являются не количественные, а качественные результаты, в особенности описание топологии фазовых диаграмм в координатах „концентрация-температура“ смесей цианобифенилов и интерпретация фазового перехода квазибислойный-бислойный смектик как изоструктурного превращения с конечной критической точкой, что также подтверждается экспериментом [9]. Это позволяет считать модель М-Л-П базовой для круга проблем, связанных с феноменологическим моделированием фрустрированного полимезоморфизма. Отметим однако, что анализ многопараметрического термодинамического потенциала М-Л-П ранее выполнен лишь при конкретном числовом задании параметров, а в общем виде не проводился. В настоящей работе модель М-Л-П изучена в наиболее полном объеме и выявлены ее неизвестные ранее особенности, в частности, касающиеся появления множественных трикритических точек на фазовой $S_{A_1} - S_{A_2} - N$ границе и температурного поведения параметров порядка фрустрированного смектика.

Как показано в [4, 5], для описания последнего в предположении идеального ориентационного упорядочения требуется два модулированных скалярных параметра порядка

$$\chi_1(z) = x_1 \exp(iq_p z), \quad \chi_2(z) = x_2 \exp(iq_p z), \quad (1)$$

где функция $X_1(\bar{z})$ характеризует корреляцию „голова к хвосту“ полярных молекул, спаренных за счет диполей цианогрупп; функция $X_2(\bar{z})$ характеризует распределение центров масс молекул, образующих смектическую фазу; q_ρ и q_p – волновые векторы, соответствующие волнам плотности и поляризации. Ось O_z выбрана параллельно директору системы и перпендикулярно смектическим слоям. Термодинамический потенциал модели М–Л–П выражается через поля (1) согласно соотношению [4–6]:

$$F(X_1, X_2) = \int d\bar{z} \left[y_1 |X_1|^2 + D_1 |(A + k_1^2) X_1|^2 + \alpha_1 |X_1|^4 + y_2 |X_2|^2 + \alpha_2 |X_2|^4 + D_2 |(A + k_2^2) X_2|^2 + 2\mathcal{X} |X_1|^2 |X_2|^2 - 2w \operatorname{Re}(X_1^2 X_2^*) \right], \quad (2)$$

где положительные величины $D_1, D_2, \alpha_1, \alpha_2, \mathcal{X}$ и w являются материальными константами, а параметры $y_1 = \alpha_1(T - T_{c1})$, $y_2 = \alpha_2(T - T_{c2})$ характеризуют отклонение температуры системы T от температур T_{c1}, T_{c2} соответствующих среднеполевых фазовых переходов, связанных с параметрами порядка (1) в случае, когда последние являются невзаимодействующими. При этом считается, что $\alpha_1, \alpha_2 > 0$.

При исследовании фазовых диаграмм линейно модулированных мезофаз примем, что $q_\rho = 2q_p = 2k_1 = k_2$. Тогда, исходя из (1), (2), получим плотность термодинамического потенциала в виде

$$f(x_1, x_2) = y_1 x_1^2 + y_2 x_2^2 + \alpha_1 x_1^4 + \alpha_2 x_2^4 + 2\mathcal{X} x_1^2 x_2^2 - 2w x_1^2 x_2. \quad (3)$$

Условия экстремальности потенциала (3) позволяют определить уравнения состояния фрустрированного смектика, которые допускают три типа решений

$$x_1 = 0, \quad x_2 = 0, \quad (N) \quad (4)$$

$$x_1 = 0, \quad y_2 + 2\alpha_2 x_2^2 = 0, \quad (S_{A_1}) \quad (5)$$

$$\begin{cases} y_1 + 2\alpha_1 x_1^2 + 2\mathcal{X} x_2^2 - 2w x_2 = 0 \\ y_2 x_2 + 2\mathcal{X} x_1^2 x_2 + 2\alpha_2 x_2^3 - w x_1^2 = 0 \end{cases}, \quad (S_{A_2}) \quad (6)$$

первое (4) из которых соответствует N , второе (5) – S_{A_1} , третье (6) – S_{A_2} фазовым состояниям.

Матрица устойчивости потенциала (3) имеет вид

$$\operatorname{Hes} = 2 \begin{bmatrix} y_1 + 6\alpha_1 x_1^2 + 2\mathcal{X} x_2^2 - 2w x_2 & 4\mathcal{X} x_1 x_2 - 2w x_1 \\ 4\mathcal{X} x_1 x_2 - 2w x_1 & y_2 + 2\mathcal{X} x_1^2 + 6\alpha_2 x_2^2 \end{bmatrix}. \quad (7)$$

Из элементарной теории катастроф [10, 11] известно, что равенство нулю детерминанта матрицы (7) на решениях (4)–(6) опре-

делает сепаратрисы модели — многообразия, которые делят пространство управления $\{(y_1, y_2, \alpha_1, \alpha_2, x, w)\}$ на области с топологически различной структурой потенциала (3). Анализ показывает, что уравнения сепаратрис N , S_{A_1} и S_{A_2} фаз имеют вид

$$y_1 y_2 = 0, \quad (8)$$

$$\alpha_2^2 y_1^2 - 2\alpha_2 x y_1 y_2 + x^2 y_2^2 + 2\alpha_2 w^2 y_2 = 0, \quad (9)$$

$$\begin{cases} y_1 = (8\alpha_1 \Delta / w) s^3 + 6x s^2 \\ y_2 = (8x \Delta / (\alpha_1 w)) s^3 - 6((\Delta - x^2) / \alpha_1) s^2 - (6xw / \alpha_1) s + w^2 / \alpha_1 \end{cases} \quad (10)$$

соответственно, где $\Delta = \alpha_2 \alpha_1 - x^2$.

Как и в оригинальной теории [2, 4–8], будем строить сепаратрисы и фазовые диаграммы на декартовой плоскости (y_2, y_1) , считая, что последняя взаимно-однозначно отображается на плоскость физических переменных, например, „концентрация–температура“. Тогда уравнение (8) задает прямые, совпадающие с осями координат, а уравнение (9) — параболу. Уравнение (10) описывает сепаратрису S_{A_2} фазы в параметрической форме с параметром „ s “ кривой. Последняя является параболой при $\Delta = 0$ (случай Проста [2]) и кривой более общего вида (с точкой возврата — точкой M на рис. 1) при $\Delta \neq 0$. С точки зрения параметризации пространства управления случай Проста $\Delta = 0$ является менее общим, чем два оставшихся $\Delta > 0$ и $\Delta < 0$. Ниже проводится исследование только последнего случая $\Delta < 0$.

Для примера на рис. 1 показаны результаты расчета сепаратрис (8)–(10) и соответствующей фазовой диаграммы при выборе следующей группы параметров $x = 2$, $\alpha_1 = \alpha_2 = w = 1$. Сепаратриса S_{A_2} фазы (10) имеет точку касания с прямой $y_1 = 0$ — сепаратрисой N фазы, и эта точка касания (т. \mathcal{E} на рис. 1) является трикритической для фазовых переходов $S_{A_2} - N$. Этот результат соответствует модели М–Л–П и наблюдается на эксперименте в цианофенилах. Сепаратрисы (9), (10) S_{A_1} и S_{A_2} фаз, как видно из рис. 1, имеют две точки касания, лежащие на физических ветвях. Это означает, что обе точки касания \mathcal{F} и \mathcal{K} являются трикритическими точками (см. рис. 2) на линии переходов $S_{A_2} - S_{A_1}$, и этот результат является принципиально новым в рассматриваемом классе многопараметрических моделей типа (3).

На рис. 2 показаны температурные зависимости параметров порядка модели, характеризующие фазовый переход $S_{A_2} - S_{A_1}$ в последовательности $S_{A_2} - S_{A_1} - N$ как превращение первого (рис. 2, а) или второго (рис. 2, б) рода. Обратим внимание на то, что в зависимости от выбора пути термодинамической эволюции (см. врезки на рис. 2) может встретиться как стандартное (соответствующее монотонному убыванию) (рис. 2, б), так и не-

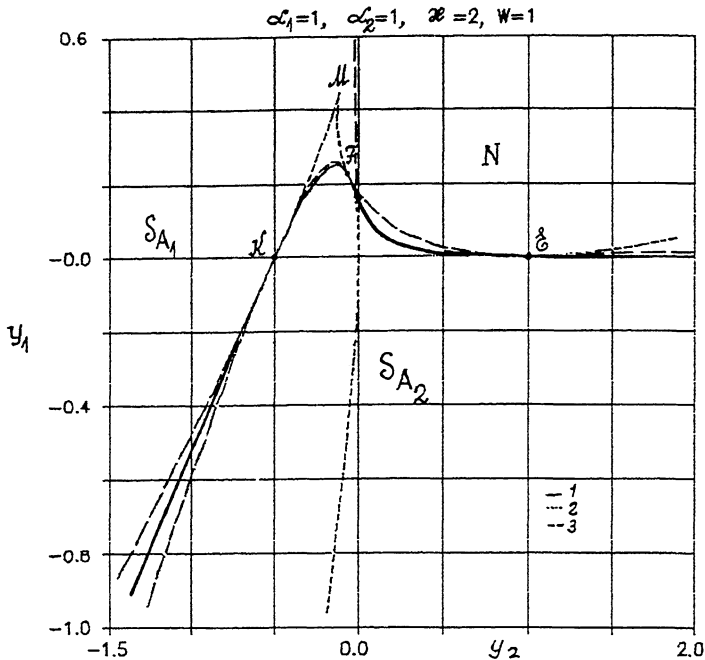


Рис. 1. Сепаратрисы и фазовая диаграмма модели Меера-Любенского-Проста при условии $\Delta < 0$.

1 - линии фазовых переходов, 2 - бифуркационные кривые, соответствующие нефизическим решениям, 3 - бифуркационные кривые, соответствующие физическим решениям. Сплошные линии, на которые накладывается широкий пунктир, - линии фазовых переходов 2 рода, в противном случае эти сплошные линии соответствуют фазовым переходами 1 рода. Точка E - трикритическая точка на линии $S_{A_2} - N$ превращений, точки F и K - трикритические точки на линии $S_{A_2} - S_{A_1}$ превращений.

стандартное (соответствующее монотонному возрастанию) (рис. 2, а) поведение трансляционного параметра порядка. Можно показать, что на фазовых диаграммах с двумя трикритическими точками ($\Delta \geq 0$) зависимости этого параметра порядка всегда являются выпуклыми вверх, а на фазовых диаграммах с тремя трикритическими точками ($\Delta < 0$) они могут быть также выпуклыми вниз. При этом температурная зависимость антисегнетоэлектрического параметра порядка является монотонно убывающей.

Итак, проведенный анализ показывает, что наличие трех критических точек на фазовой границе фрустрированного смектика возможно только при условии $\Delta = \alpha_1 \alpha_2 - \varkappa^2 < 0$, т.е. при условии что взаимодействие трансляционного и антисегнетоэлектрического

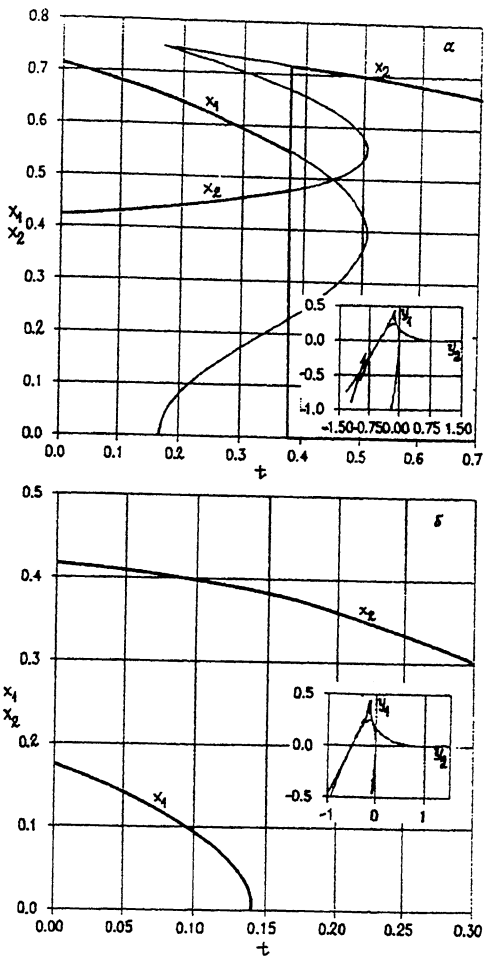


Рис. 2. Температурное поведение антисегнетоэлектрического x_1 и трансляционного x_2 параметров порядка при фазовом переходе $S_{A_2} - S_{A_1}$ первого (а) и второго (б) рода. На врезках показаны соответствующие пути термодинамической эволюции.

параметров порядка не является малым. При этом существенно, что оба члена $2\epsilon x_1^2 x_2^2$ и $2w x_1^2 x_2$ в термодинамическом потенциале (3), описывающие взаимодействие этих параметров порядка должны быть существенно отличны от нуля (см. формулы (9), в которых параметр w стоит в знаменателях соответствующих выражений). Следовательно, усиление связи между параметрами порядка приводит к усилению тенденции для фрустрированного смектика иметь на фазовой $S_{A_2} - S_{A_1}$ границе не одну, а две трикритические точки. Учитывая предсказательную силу модели

М-Л-П, можно предполагать, что подобная структура фазовой диаграммы может быть экспериментально обнаружена на плоскости переменных „концентрация-температура“ в смесях соединений, молекулы которых имеют большие дипольные моменты, ответственные за спаривание частиц в бимолекулярные ассоциации. В частности, к таким молекулам могут относиться цианосодержащие трибензолы, несущие сонаправленные с цианогруппой диполи (см. [12]). Это должно способствовать формированию в мезогене ярко выраженной волны поляризации при одновременном наличии смектической волны плотности и усилению их взаимного влияния, т.е. тех факторов, которые важны с точки зрения рассматриваемой теории.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Meyer R., Lubensky T.C. // Phys. Rev. A. 1976. V. 14. N 6. P. 2307.
- [2] Prost J. // J. Phys. (France). 1979. V. 40. N 6. P. 581.
- [3] Chan K., Pershan P., Sorensen L., Hardouin F. // Phys. Rev. A. 1986. V. 34. N2. P. 1420.
- [4] Prost J., Barois P. // J. Chim. Phys. 1983. V. 80. N 1. P. 65.
- [5] Prost J. // Adv. in Phys. 1984. V. 33. N 1. P. 1.
- [6] Barois P., Prost J., Lubensky T. // Phys. (France). 1985. V. 46. N 4. P. 391.
- [7] Barois P. // Phys. Rev. A. 1986. V. 33. N 5. P. 3632.
- [8] Wang J., Lubensky T. // J. Phys. (France). 1984. 45. N 10. P. 1653.
- [9] Shashidhar R., Ratna B., Prasad S., Heppke G. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. N 11.
- [10] Гилмор Р. Прикладная теория катастроф. М.: Мир, 1984. С. 350.
- [11] Pershin V.I., Konoplev V.A. // Phys. Lett. A. 1990. V. 148. N 5. P. 275.
- [12] Першин В.К., Першин В.К., Зоркий П.М. Проблемы кристаллохимии / Под ред. М.А. Порай-Кошица. М.: Наука, 1988. С. 30-82.

Уральский политехнический институт,
Свердловск

Поступило в редакцию
20 января 1991 г.