

Флуктуации ориентационной упорядоченности и отклик на внешнее поле одноосного нематика с двuosными молекулами

© Е.М. Аверьянов

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

E-mail: aver@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 4 июня 2002 г.

В окончательной редакции 18 октября 2002 г.)

В рамках молекулярно-статистической теории исследованы однородные тепловые флуктуации параметров ориентационного порядка S и G двuosных молекул в одноосном нематическом жидком кристалле. Показано сильное влияние молекулярной двuosности на значения S , G и их температурную зависимость в нематической фазе, амплитуду и температурную зависимость флуктуаций этих параметров в нематической и изотропной фазах, а также на характер фазового перехода нематик–изотропная жидкость. Установлена взаимосвязь флуктуаций параметров S , G в нематической фазе с температурными зависимостями S и G , восприимчивостями χ_S , χ_G нематика к внешним полям, вызывающим изменение S , G при фиксированной ориентации директора. Объяснены известные экспериментальные данные по ориентационному упорядочению двuosных молекул, индуцированному внешними полями в изотропной фазе нематического жидкого кристалла.

Ориентационная упорядоченность двuosных молекул планкообразной формы относительно директора \mathbf{n} в одноосном каламитном нематике характеризуется элементами матрицы Заупе [1]

$$S_{ij} = \langle 3 \cos \theta_{in} \cos \theta_{jn} - \delta_{ij} \rangle / 2, \quad (1)$$

где θ_{in} — угол между осью i молекулярной системы x_{uz} и \mathbf{n} , скобки $\langle \dots \rangle$ означают статистическое усреднение. Для молекул с точечной группой симметрии C_{2v} , D_2 или D_{2h} , при выборе собственной системы матрицы S_{ij} в качестве молекулярной системы координат имеются два независимых параметра порядка: $S = S_{zz}$ и $G = S_{xx} - S_{yy}$.

Ряд существенных аспектов влияния молекулярной формы на характер фазового перехода нематик–изотропная жидкость (N–I) рассматривался в работах [2–11] в рамках различных вариантов молекулярно-статистической теории и для разных моделей молекул. Однако особенности изменения параметров S , G и двухфазной области в окрестности перехода N–I в зависимости от молекулярной двuosности пока не изучены. Кроме того, приближение перехода N–I к переходу второго рода по мере роста молекулярной двuosности [2–10] указывает на необходимость анализа флуктуаций $\overline{\delta S^2}$, $\overline{\delta G^2}$, $\overline{\delta S \delta G}$ в области перехода N–I, которые до сих пор не исследовались.

В настоящее время подробно изучены флуктуации макроскопического тензорного параметра порядка нематика $Q_{\alpha\beta}$ в рамках теории Ландау–Де Жена (см. работы [1,12,13] и ссылки там). Молекулярно-статистическая теория пространственно однородных и неоднородных флуктуаций параметра порядка S для одноосных молекул в окрестности перехода N–I развивалась в [14–16].

Влияние молекулярной двuosности на амплитуду и температурную зависимость флуктуаций $\overline{\delta S^2}$, $\overline{\delta G^2}$, $\overline{\delta S \delta G}$ в нематической и изотропной фазах пока не выяснено.

Для каламитных и дискоидных нематиков с одноосными молекулами была установлена связь зависимости $S(T)$ с флуктуациями $\overline{\delta S^2}$, линейной и нелинейными восприимчивостями нематической фазы к внешним полям, термодинамически сопряженным модулю S [17,18]. Для нематиков с двuosными молекулами связь зависимостей $S(T)$ и $G(T)$ с флуктуациями $\overline{\delta S^2}$, $\overline{\delta G^2}$, $\overline{\delta S \delta G}$ представляет еще больший интерес, поскольку в нематической фазе изменение $G(T)$ немонотонно [3,5,8]. Наблюдение аномального роста G [19–21] (аналогичного изменению S [1]) при индуцированной внешним полем молекулярной упорядоченности в изотропной фазе по мере приближения к температуре T_{NI} перехода N–I указывает на важность установления взаимосвязи восприимчивостей $\chi_S = (\partial S / \partial h)_{T;h \rightarrow 0}$, $\chi_G = (\partial G / \partial h)_{T;h \rightarrow 0}$ нематической и изотропной фаз к внешним полям h с зависимостями $S(T)$, $G(T)$ и флуктуациями $\overline{\delta S^2}$, $\overline{\delta G^2}$, $\overline{\delta S \delta G}$.

Настоящая работа посвящена анализу отмеченных выше вопросов в рамках молекулярно-статистической теории. Получены выражения для свободной энергии неравновесного и равновесного состояний нематической фазы. Исследовано влияние молекулярной двuosности на характер перехода N–I. Проведен анализ флуктуаций $\overline{\delta S^2}$, $\overline{\delta G^2}$, $\overline{\delta S \delta G}$ в нематической и изотропной фазах. Исследован отклик нематика с двuosными молекулами на внешние поля, приводящие к изменению параметров S и G . Установлена связь восприимчивостей χ_S , χ_G с температурными зависимостями и флуктуациями параметров S , G . Дано объяснение экспериментальных данных [19–21].

1. Свободная энергия неравновесного и равновесного состояний нематика

В одноосном каламитном нематике, состоящем из молекул указанной выше симметрии, ориентация молекулярной системы координат xuz относительно системы XYZ директора $\mathbf{n}||Z$ характеризуется углами Эйлера $\Omega(\phi, \theta, \psi)$, где ϕ и θ — азимутальный и полярный углы ориентации продольной молекулярной оси z в системе XYZ , ψ — угол вращения молекулы вокруг оси z . С использованием функции ориентационного распределения молекул $f(\Omega)$ можно записать

$$S \equiv \langle P_2 \rangle = \int P_2(\cos \theta) f(\Omega) d\Omega,$$

$$G \equiv \langle D(\theta, \psi) \rangle = \int (1 - P_2) \cos 2\psi f(\Omega) d\Omega, \quad (2)$$

где $P_2(\cos \theta)$ — полином Лежандра. Величина G характеризует степень заторможенности вращения молекул вокруг их продольных осей z . При заданных S, G на основе принципа максимума информационной энтропии [22] с учетом (2) и условия нормировки для $f(\Omega)$ можно восстановить функцию $f(\Omega)$ в следующей форме [23]:

$$f(\Omega) = \frac{1}{8\pi^2 Z} \exp(\lambda_P P_2 + \lambda_D D),$$

$$Z = \frac{1}{8\pi^2} \int \exp(\lambda_P P_2 + \lambda_D D) d\Omega. \quad (3)$$

Параметры S, G можно представить выражениями

$$S = \partial \ln Z / \partial \lambda_P, \quad G = \partial \ln Z / \partial \lambda_D, \quad (4)$$

которые дают систему уравнений для определения $\lambda_P(S, G)$ и $\lambda_D(S, G)$.

Будем рассматривать нематическую и изотропную фазы при постоянном объеме. Разность приходящихся на молекулу свободных энергий нематической и изотропной фаз дается выражением

$$\Delta F = E(S, G) + kT \int \ln [8\pi^2 f(\Omega)] f(\Omega) d\Omega, \quad (5)$$

где $E(S, G)$ — анизотропная часть внутренней энергии. В приближении среднего поля с учетом анализа межмолекулярных взаимодействий в нематике [5,8,23,24] положим

$$E(S, G) = -(u/2)(S + \lambda_1 G)^2, \quad (6)$$

где $u > 0$, параметр λ_1 связан с молекулярными свойствами и для анизотропных дисперсионных межмолекулярных взаимодействий в мезофазе имеет вид

$$\lambda_1 = (\gamma_{xx} - \gamma_{yy}) / (2\gamma_{zz} - \gamma_{xx} - \gamma_{yy}). \quad (7)$$

Здесь γ_{ii} — компоненты тензора молекулярной поляризуемости, усредненные по всему спектральному интервалу. В области изменения $0 \leq \lambda_1 \leq 1$ значение $\lambda_1 = 1/3$ разделяет молекулы с вытянутым ($\lambda_1 < 1/3$) и сплюснутым вдоль оси z эллипсоидами поляризуемости, которые

соответственно образуют каламитную и дискоидную нематические фазы. В рамках подходов [11,25] при том же виде (6) параметр λ_1 можно связать с размерами молекул эллипсоидальной и более сложной формы.

Подстановка (3), (6) в (5) дает функционал неравновесной свободной энергии

$$\Delta F = -\frac{u}{2}(S + \lambda_1 G)^2 + kT [\lambda_P S + \lambda_D G - \ln Z(\lambda_P, \lambda_D)], \quad (8)$$

где λ_P и λ_D — функции от S и G . Отсюда с учетом (4) получаем

$$(\partial F / \partial S)_T = -u(S + \lambda_1 G) + kT \lambda_P,$$

$$(\partial F / \partial G)_T = -u \lambda_1 (S + \lambda_1 G) + kT \lambda_D. \quad (9)$$

Условия термодинамического равновесия $(\partial F / \partial S)_T = (\partial F / \partial G)_T = 0$ дают соотношения

$$\lambda_P(S, G) = \frac{u}{kT}(S + \lambda_1 G), \quad \lambda_D(S, G) = \frac{u \lambda_1}{kT}(S + \lambda_1 G) \quad (10)$$

для определения зависимостей $S(T)$ и $G(T)$, отвечающих экстремумам функционала (8). Подстановка выражений (10) в (3) приводит к равновесной функции распределения

$$f_e(\Omega) = \frac{1}{8\pi^2 Z_e} \exp \left[\frac{u}{kT} (S + \lambda_1 G) (P_2 + \lambda_1 D) \right], \quad (11)$$

$$Z_e = \frac{1}{8\pi^2} \int \exp \left[\frac{u}{kT} (S + \lambda_1 G) (P_2 + \lambda_1 D) \right] d\Omega,$$

при которой функционал (5) имеет экстремум. Использование (10) в (8) дает равновесное значение свободной энергии

$$\Delta F_e = (u/2)(S + \lambda_1 G)^2 - kT \ln Z_e \quad (12)$$

в точках экстремумов функционала (8). Выражение (12) нельзя рассматривать (как это делается в монографиях [1,26], а также в работах [2,14]) как функционал, справедливый при произвольных (неравновесных) значениях S и G , и использовать при вычислении флуктуаций $\overline{\delta S^2}$, $\overline{\delta G^2}$, $\overline{\delta S \delta G}$. Далее показана ошибочность такой трактовки (12) на примере расчета $\overline{\delta S^2}$ для нематика с одноосными молекулами. Различие рядов Ландау при разложении ΔF (8) и ΔF_e (12) по степеням параметров S, G показано в Приложении 1, где также дано сравнение со случаем одноосных молекул [26,27].

2. Влияние молекулярной двусосности на характер перехода N-I

Особенности перехода N-I при изменении λ_1 в интервале $0 \leq \lambda_1 < 1/3$ можно выяснить в рамках численного расчета. Соотношения

$$S = \int P_2(\cos \theta) f_e(\Omega) d\Omega, \quad G = \int D(\theta, \psi) f_e(\Omega) d\Omega \quad (13)$$

представляют собой систему самосогласованных уравнений, которая имеет несколько решений. Из них миниму-

му ΔF отвечают зависимости $S_e(T)$ и $G_e(T)$, удовлетворяющие следующим требованиям:

$$(F_{SS})_{T,e} \geq 0, \quad (F_{GG})_{T,e} \geq 0, \\ (F_{SS})_{T,e}(F_{GG})_{T,e} - (F_{SG})_{T,e}^2 \geq 0. \quad (14)$$

Здесь индекс e указывает на значения производных $F_{SS} = \partial^2 F / \partial S^2, \dots$ при термодинамическом равновесии. Для дальнейшего анализа введем дисперсии

$$\Delta_P = \langle P_2^2 \rangle - S^2, \quad \Delta_{PD} = \langle P_2 D \rangle - SG, \\ \Delta_D = \langle D^2 \rangle - G^2, \quad (15)$$

характеризующие неоднородность ориентационного распределения молекул в образце. Их можно записать в форме

$$\Delta_P = \partial S / \partial \lambda_P, \quad \Delta_{PD} = \partial S / \partial \lambda_G = \partial G / \partial \lambda_P, \\ \Delta_D = \partial G / \partial \lambda_D. \quad (16)$$

С использованием этих выражений получаем якобиан

$$J = \partial(S, G) / \partial(\lambda_P, \lambda_D) = \Delta_P \Delta_D - \Delta_{PD}^2, \quad (17)$$

который положителен в пределах устойчивости каламитной нематической фазы. Поэтому с учетом (16), (17) справедливы следующие соотношения:

$$\partial \lambda_P / \partial S = \Delta_D / J, \quad \partial \lambda_D / \partial G = \Delta_P / J, \\ \partial \lambda_P / \partial G = \partial \lambda_D / \partial S = -\Delta_{PD} / J. \quad (18)$$

Повторное дифференцирование выражений (9) и использование соотношений (18) дает

$$(F_{SS})_{T,e} = kT(\Delta_D / J - 1/t), \quad (F_{GG})_{T,e} = kT(\Delta_P / J - \lambda_1^2 / t), \\ (F_{SG})_{T,e} = -kT(\Delta_{PD} / J + \lambda_1 / t), \quad (19)$$

где $t = kT/u$, дисперсии (15) рассчитываются с функцией распределения (11) при $S = S_e$, $G = G_e$. Предельные температуры устойчивости изотропной и нематической фаз соответствуют обращению в нуль левой части последнего неравенства в (14) и удовлетворяют уравнению

$$t = \Delta_P + 2\lambda_1 \Delta_{PD} + \lambda_1^2 \Delta_D \equiv \Delta_A, \quad (20)$$

где использованы обозначения

$$\Delta_A = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2, \quad A = P_2 + \lambda_1 D. \quad (21)$$

В изотропной фазе $\Delta_P = 1/5$, $\Delta_D = 3/5$, $\Delta_{PD} = 0$ и из (20) следует выражение

$$t^*(\lambda_1) = (1 + 3\lambda_1^2) / 5 \quad (22)$$

для предельной температуры устойчивости изотропной фазы. Его использование в (11), (13) при фиксированном λ_1 дает значения $S^* = S_e(t^*, \lambda_1)$ и $G^* = G_e(t^*, \lambda_1)$. Совместное решение системы уравнений (13), (20) при

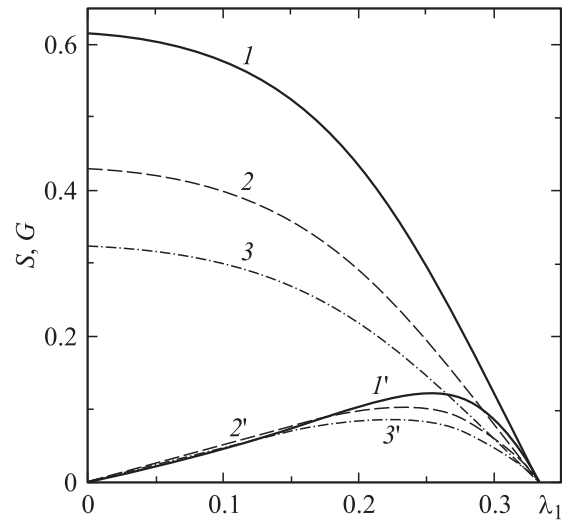


Рис. 1. Зависимости значений S (1–3) и G (1'–3') от λ_1 при $t = t^*$ (1, 1'), t_{NI} (2, 2') и t_1 (3, 3').

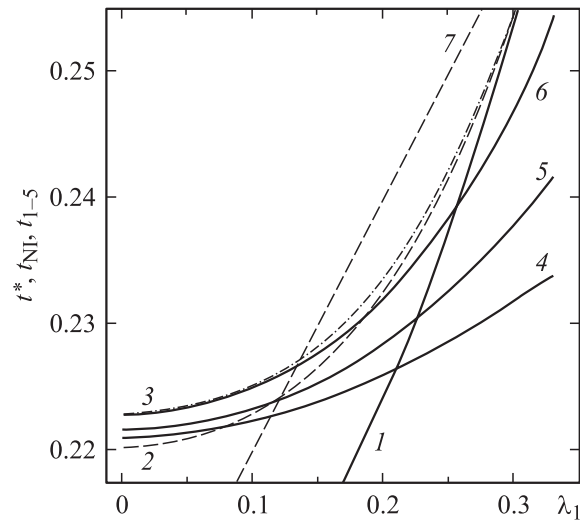


Рис. 2. Зависимости температур t^* (1), t_{NI} (2), t_1 (3), t_2 (4), t_3 (5), t_4 (6) и t_5 (7) от λ_1 . Точки (с абсциссами $\lambda_1 = 0.075, 0.111, 0.122$ и 0.184) отмечают пересечения зависимости $t_{NI}(\lambda_1)$ соответственно с зависимостями $t_2(\lambda_1)$, $t_3(\lambda_1)$, $t_5(\lambda_1)$ и $t_4(\lambda_1)$.

заданном λ_1 дает предельную температуру $t_1(\lambda_1)$ устойчивости нематической фазы и параметры $S_1 = S_e(t_1, \lambda_1)$, $G_1 = G_e(t_1, \lambda_1)$. Решение системы уравнений (13) совместно с уравнением $\Delta F_e = 0$ в (12) при фиксированном λ_1 дает значения $t_{NI}(\lambda_1)$, $S_{NI} = S_e(t_{NI}, \lambda_1)$ и $G_{NI} = G_e(t_{NI}, \lambda_1)$. Зависимости этих параметров от λ_1 представлены на рис. 1, 2.

Как видно из рис. 1, с ростом λ_1 отношение $(S^* - S_{NI}) / (S_{NI} - S_1)$ возрастает от 1.762 при $\lambda_1 = 0$ до 2 в области линейных зависимостей S^* , S_{NI} , S_1 от λ_1 , где соотношения между S^* , S_{NI} , S_1 не зависят от λ_1 и даются формулами (П 1.6)–(П 1.10) Приложения 1. Зависимости S_{NI} и G_{NI} от λ_1 качественно подобны полученным в работах [4,6,7,10] в рамках других вариантов

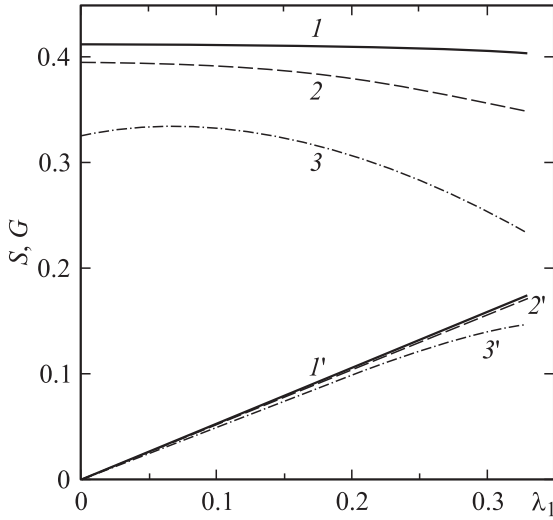


Рис. 3. Зависимости значений S (1–3) и G (1'–3') от λ_1 при $t = t_2$ (1, 1'), t_3 (2, 2') и t_4 (3, 3').

молекулярно-статистической теории для различных моделей двусных молекул. Существенной особенностью влияния λ_1 на характер перехода N–I является то, что с уменьшением ширины двухфазной области ($t_1 - t^*$) по мере роста λ_1 отношение $(t_{NI} - t^*)/(t_1 - t_{NI})$ слабо изменяется от 7.65 при $\lambda_1 = 0$ до 8 при $\lambda_1 \approx 1/3$. Следует отметить, что при учете анизотропии ориентационного распределения молекул по углу ϕ появляется низкотемпературная двусная нематическая фаза N_b . С ростом λ_1 температурный интервал каламитной нематической фазы сужается, и при $\lambda_1 = 1/3$ имеет место непрерывный переход I– N_b [1–3,9].

Зависимости G^* , G_{NI} , G_1 от λ_1 немонотонны. Изменение соотношений между G^* и G_{NI} , G_1 в зависимости от λ_1 обусловлено немонотонной зависимостью $G(T)$ в нематической фазе. Дифференцирование выражений (13) по температуре и решение получающейся системы уравнений относительно производных $\partial S/\partial T$ и $\partial G/\partial T$ дает

$$\frac{\partial S}{\partial T} = -\frac{\langle A \rangle (\Delta_P + \lambda_1 \Delta_{PD})}{T(t - \Delta_A)}, \quad \frac{\partial G}{\partial T} = -\frac{\langle A \rangle (\Delta_{PD} + \lambda_1 \Delta_D)}{T(t - \Delta_A)}. \quad (23)$$

Сравнение этих выражений с формулой (20) показывает, что производные $\partial S/\partial T$ и $\partial G/\partial T$ расходятся при $t = t_1$. Производная $\partial G/\partial T$ равна нулю при условии

$$\Delta_{PD} = -\lambda_1 \Delta_D. \quad (24)$$

Поскольку $\Delta_D \geq 0$ независимо от знака λ_1 , знак Δ_{PD} противоположен знаку λ_1 . Решение системы уравнений (13), (24) при фиксированном λ_1 дает значения $t_2(\lambda_1)$, $S_2 = S_e(t_2, \lambda_1)$ и $G_2 = G_e(t_2, \lambda_1)$, соответствующие максимуму зависимости $G(t)$ при данном λ_1 . Эти значения приведены на рис. 2, 3.

Из рис. 2 видно, что при $\lambda_1 \leq 0.075$ выполняется неравенство $t_{NI}(\lambda_1) \leq t_2(\lambda_1)$ и функция $G(t)$ монотонно

возрастает с ростом t во всем интервале $t \leq t_{NI}$. Для молекул с $\lambda_1 > 0.075$ имеем $t_{NI}(\lambda_1) > t_2(\lambda_1)$ и с ростом t функция $G(t)$ изменяется немонотонно: в области $t \leq t_2$ она возрастает от нуля при $t = 0$ до максимального значения G_2 при $t = t_2$, а затем убывает в области $t_2 < t \leq t_{NI}$. При $\lambda_1 < 0.212$ выполняется соотношение $t^* < t_2$, а при $0.212 < \lambda_1 < 1/3$ имеем $t_2 < t^*$. Значение S_2 слабо зависит от λ_1 и изменяется в интервале 0.413–0.402, что соответствует экспериментальным данным для чистых нематиков в отсутствие низкотемпературных смектических фаз. Зависимость $G_2(\lambda_1)$ практически линейна во всем интервале изменения λ_1 , и ее можно использовать при оценке значения λ_1 для реальных жидких кристаллов (ЖК) по максимуму экспериментальной зависимости $G(t)$.

3. Флуктуации параметров порядка S , G

В образце нематика, содержащем N молекул, одно-родные тепловые флуктуации $\delta S = S - S_e$, $\delta G = G - G_e$ приводят к изменению $\delta F = N(\Delta F - \Delta F_e)$ полной свободной энергии образца, которое с точностью до квадратичных по δS , δG слагаемых равно

$$\delta F = \frac{N}{2} [(F_{SS})_{T,e} \delta S^2 + 2(F_{SG})_{T,e} \delta S \delta G + (F_{GG})_{T,e} \delta G^2]. \quad (25)$$

Функция распределения $w \sim \exp(-\delta F/kT)$ величин $x_1 = (N)^{1/2} \delta S$, $x_2 = (N)^{1/2} \delta G$ имеет вид

$$w(x_1, x_2) = \frac{\sqrt{\beta}}{2\pi} \exp\left(-\frac{1}{2} \beta_{ik} x_i x_k\right), \quad i, k = 1, 2, \quad (26)$$

где компоненты матрицы β_{ik} и ее определитель β даются выражениями

$$\begin{aligned} \beta_{11} &= \Delta_D/J - 1/t, & \beta_{12} &= \beta_{21} = -(\Delta_{PD}/J + \lambda_1/t), \\ \beta_{22} &= \Delta_P/J - \lambda_1^2/t, & \beta &= (t - \Delta_A)/Jt. \end{aligned} \quad (27)$$

Согласно [28], усреднение с функцией распределения (26) дает

$$\overline{x_i x_k} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} x_i x_k w(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = \beta_{ik}^{-1}, \quad (28)$$

где β_{ik}^{-1} — элемент матрицы, обратной матрице β_{ik} . Отсюда получаем

$$\begin{aligned} \overline{N \delta S^2} &= \frac{t \Delta_P - \lambda_1^2 J}{t - \Delta_A}, & \overline{N \delta G^2} &= \frac{t \Delta_D - J}{t - \Delta_A}, \\ \overline{N \delta S \delta G} &= \frac{t \Delta_{PD} + \lambda_1 J}{t - \Delta_A}. \end{aligned} \quad (29)$$

Температурные зависимости этих флуктуаций показаны на рис. 4. Рассмотрим случаи одноосных и двусных молекул.

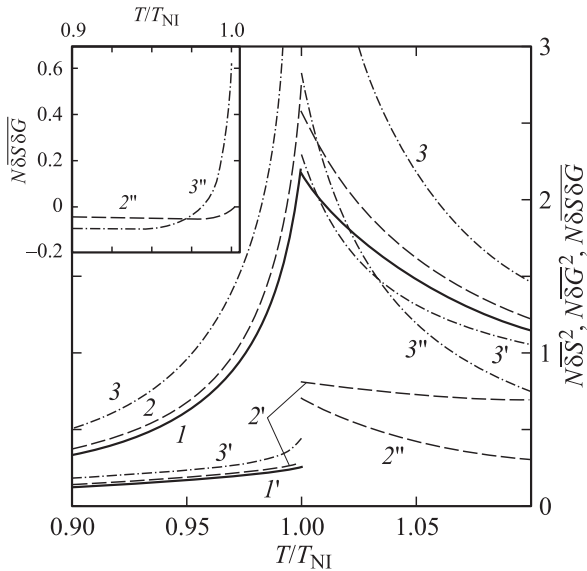


Рис. 4. Зависимость флуктуаций $N\overline{\delta S^2}$ (1-3), $N\overline{\delta G^2}$ (1'-3') и $N\overline{\delta S\delta G}$ (2'', 3'') от T/T_{NI} при $\lambda_1 = 0$ (1, 1'), 0.1 (2-2'') и 0.2 (3-3'').

1) Одноосные молекулы. При $\lambda_1 = \Delta_{PD} = 0$ флуктуации δS и δG статистически независимы и $\overline{\delta S\delta G} = 0$. При этом в обеих фазах $N\overline{\delta G^2} = \Delta_D$, причем для нематической фазы справедливы соотношения

$$\Delta_D = 3/5 - 6S/7 + 9\langle P_4 \rangle / 35, \quad \langle P_4 \rangle = (7 + 5S - 35t) / 12, \quad (30)$$

где $P_4(\cos\theta)$ — полином Лежандра. С учетом этого из (29) получаем

$$N\overline{\delta G^2} = \Delta_D(S, t) = 3(1 - S - t) / 4. \quad (31)$$

Как видно из рис. 4, эта величина слабо возрастает с ростом t , оставаясь конечной при $t = t_1 = 0.2228$ и $S_1 = 0.3236$, тогда как производная $d\overline{\delta G^2}/dt$ в этой точке расходится. При переходе N-I величина $N\overline{\delta G^2}$ скачком возрастает от 0.2631 до значения $3/5$, не зависящего от температуры. Температурные зависимости флуктуаций

$$\overline{\delta S^2} = \frac{t\Delta_P}{N(t - \Delta_P)} \quad (32)$$

в нематической и изотропной фазах асимметричны относительно T_{NI} , причем вблизи T_{NI} в изотропной фазе $\overline{\delta S^2} \sim (T - T^*)^{-1}$, а при $t \gg \Delta_P = 1/5$ значения $\overline{\delta S^2}$ приближаются к $1/(5N)$. В нематической фазе

$$\Delta_P(S, t) = (1 + S - 2S^2 - 3t) / 2 \quad (33)$$

и снижение $\overline{\delta S^2}$ при удалении от T_{NI} более быстрое. Это качественно согласуется с экспериментальными данными [17,29] по температурному изменению продольной восприимчивости нематической фазы $\chi \sim \overline{\delta S^2}$. При $T = T_{NI}$ для обеих фаз величина $N\overline{\delta S^2}$ значительно больше $N\overline{\delta G^2}$, а при переходе N-I она снижается от 2.1991 до 2.1812.

На примере одноосных молекул хорошо видно, что использование ΔF_e (12) вместо ΔF (8) при вычислении флуктуаций $\overline{\delta S^2}$, как в работе [14], приводит к выражению

$$\overline{\delta S^2} = \frac{kT}{N} \left(\frac{\partial^2 F_e}{\partial S^2} \right)_{S=S_e}^{-1} = \frac{t^2}{N(t - \Delta_P)}, \quad (34)$$

которое отличается от (32) и дает корректные значения $\overline{\delta S^2}$ только при $t \approx \Delta_P$, что соответствует температурам $t \approx t^*$ ($t \approx t_1$), недостижимым в эксперименте со стороны изотропной (нематической) фазы. Уже при $t = t_{NI}$ формула (34) дает для нематической и изотропной фаз значения $N\overline{\delta S^2} = 2.4202$ и 2.4010 , которые заметно отличаются от приведенных выше для формулы (32). В связи с различием (32) и (34) отметим, что формулу (32) можно получить и без использования выражения (8) (см. Приложение 2).

2) Двuosные молекулы. При $\lambda_1 \neq 0$ и фиксированном T/T_{NI} величины $\overline{\delta S^2}$, $\overline{\delta G^2}$ возрастают с ростом λ_1 в результате сужения двухфазной области $T_1 - T^*$. При этом скачки $\overline{\delta S^2}$, $\overline{\delta G^2}$ при $T = T_{NI}$ увеличиваются. Особенности зависимости $G(T)$ существенно влияют на температурные зависимости флуктуаций $\overline{\delta G^2}$ и $\overline{\delta S\delta G}$. В нематической фазе при $t = t_2$ и выполнении (24) из (29) следует

$$N\overline{\delta G^2} = \Delta_D(\lambda_1, t_2), \quad \overline{\delta S\delta G} = -\lambda_1 \overline{\delta G^2}, \quad (35)$$

и независимо от величины λ_1 в интервале $0 < t \leq t_2$ имеем $\overline{\delta S\delta G} < 0$. При $t > t_2$ и $\partial G/\partial T < 0$ значения $\overline{\delta G^2}$, $\overline{\delta S\delta G}$ быстро возрастают. Числитель формулы (29) для $\overline{\delta S\delta G}$ состоит из двух слагаемых разного знака и обращается в нуль при условии

$$t\Delta_{PD} = -\lambda_1 J. \quad (36)$$

При фиксированном λ_1 система уравнений (13), (36) дает значения $t_3(\lambda_1)$, $S_3 = S_e(t_3, \lambda_1)$ и $G_3 = G_e(t_3, \lambda_1)$, отвечающие равенству $\overline{\delta S\delta G} = 0$. Зависимости t_3 , S_3 и G_3 от λ_1 приведены на рис. 2, 3. Как видно из рис. 2, при $\lambda_1 \leq 0.111$ выполняется соотношение $t_{NI}(\lambda_1) \leq t_3(\lambda_1)$, и во всем интервале $t < t_{NI}$ $\overline{\delta S\delta G} < 0$, (кривая 2'' на вставке к рис. 4). При этом в области $0.075 < \lambda_1 < 0.111$ неравенство $\overline{\delta S\delta G} < 0$ выполняется при убывании функции $G(t)$ с ростом $t > t_2(\lambda_1)$. При $\lambda_1 > 0.111$ вблизи T_{NI} значения $\overline{\delta S\delta G}$ положительны. Зависимость $S_3(\lambda_1)$ слабая, а зависимость $G_3(\lambda_1)$ практически линейна и очень близка к $G_2(\lambda_1)$.

Из (29) следует, что при условии

$$t(\Delta_D - \Delta_{PD}) = J(1 + \lambda_1) \quad (37)$$

выполняется равенство $\overline{\delta S\delta G} = \overline{(\delta G)^2}$. В нематической фазе при фиксированном λ_1 система уравнений (13), (37) дает значения $t_4(\lambda_1)$, $S_4 = S_e(t_4, \lambda_1)$ и $G_4 = G_e(t_4, \lambda_1)$, представленные на рис. 2, 3. Из рис. 2 видно, что в нематической фазе для $\lambda_1 < 0.184$

при $T = T_{\text{NI}} \overline{\delta S \delta G}(T_{\text{NI}}) < \overline{\delta G^2}(T_{\text{NI}})$, что отвечает кривым $3'$, $3''$ на рис. 4. Как видно из рис. 3, зависимость $S_4(\lambda_1)$ немонотонна и заметно отличается от зависимостей $S_{2,3}(\lambda_1)$, а зависимость $G_4(\lambda_1)$ близка к линейной и отличается от зависимостей $G_{2,3}(\lambda_1)$ только при $\lambda_1 \leq 1/3$.

Для изотропной фазы уравнение (37) имеет решение

$$t_5 = (1 + \lambda_1)/5, \quad (38)$$

показанное на рис. 2. При $\lambda_1 < 0.122$ выполняется соотношение $\overline{\delta S \delta G}(T_{\text{NI}}) < \overline{\delta G^2}(T_{\text{NI}})$. При $\lambda_1 > 0.184$ для обеих фаз справедливо неравенство $\overline{\delta S \delta G}(T_{\text{NI}}) > \overline{\delta G^2}(T_{\text{NI}})$, что соответствует данным рис. 4. В изотропной фазе формулы (29) сводятся к следующим:

$$\begin{aligned} N\overline{\delta S^2} &= \frac{5t - 3\lambda_1^2}{25[t - t^*(\lambda_1)]}, & N\overline{\delta G^2} &= \frac{3(5t - 1)}{25[t - t^*(\lambda_1)]}, \\ N\overline{\delta S \delta G} &= \frac{3\lambda_1}{25[t - t^*(\lambda_1)]}, \end{aligned} \quad (39)$$

где $t^*(\lambda_1)$ дается формулой (22). При $t \approx t^*(\lambda_1)$ и $N\overline{\delta G^2} \gg 3/5$ отсюда получаем

$$\begin{aligned} N\overline{\delta S^2} &= \frac{1}{25[t - t^*(\lambda_1)]}, & \overline{\delta G^2} &= 9\lambda_1^2 \overline{\delta S^2}, \\ \overline{\delta S \delta G} &= 3\lambda_1 \overline{\delta S^2}. \end{aligned} \quad (40)$$

Отметим, что две последние формулы непосредственно следуют из соотношения (II 1.5), справедливого в окрестности $t \approx t^*(\lambda_1)$, и выражения $\delta G = (dG/dS)_{S_c=0} \delta S = 3\lambda_1 \delta S$. При $\lambda_1 \leq 1/3$ в этой области температур выполняются соотношения $\overline{\delta G^2} \leq \overline{\delta S \delta G} \leq \overline{\delta S^2}$. С ростом разности $[t - t^*(\lambda_1)]$ величины $N\overline{\delta S^2}$ и $N\overline{\delta G^2}$ приближаются к предельным значениям $1/5$ и $3/5$, а $\overline{\delta S \delta G} \sim [t - t^*(\lambda_1)]^{-1}$ стремится к нулю. Сравнение формулы (39) с (32) при $\Delta_P(S=0) = 1/5$ показывает, что при фиксированной разности $t - t^*$ наличие молекулярной двуосности слабо снижает величину $\overline{\delta S^2}$, тогда как температурные зависимости величин $\overline{\delta G^2}$, $\overline{\delta S \delta G}$ и их расходимость при $t = t^*(\lambda_1)$ в изотропной фазе целиком обусловлены молекулярной двуосностью.

В отношении учета флуктуационных эффектов в окрестности перехода N-I нематическая и изотропная фазы существенно различаются. В нематической фазе при $\lambda_1 = 0.2$, $T = T_{\text{NI}}$ значения $N\overline{\delta S^2}$, $N\overline{\delta G^2}$ и $N\overline{\delta S \delta G}$ равны соответственно 5.7214, 0.4431 и 0.6272, так что $\overline{\delta S^2} \gg \overline{\delta G^2}$, $\overline{\delta S \delta G}$. При $\lambda_1 < 0.2$ возрастание $\overline{\delta S^2}$ за счет молекулярной двуосности в окрестности T_{NI} не настолько существенное, чтобы повлиять на соотношение

$$\overline{(\delta S)_V^2} \ll S^2, \quad (41)$$

следующее из эксперимента [17,29] для типичных каламитных нематиков типа MBVA и алкилцианобифенилов.

Здесь $\overline{(\delta S)_V^2}$ — однородная длинноволновая флуктуация S в объеме $V = 4\pi\xi^3/3$, где ξ — радиус корреляции флуктуаций S . Вследствие (41) в каламитной нематической фазе типичных мезогенных соединений влияние флуктуаций S и G на физические свойства, зависящие от S , мало. С другой стороны, условие (41) является критерием применимости среднеполевого подхода к описанию перехода N-I [28]. Для мезогенных соединений со значениями λ_1 , близкими к $1/3$, условие (41) нарушается, а значения $\overline{\delta G^2}$ и $\overline{\delta S \delta G}$ становятся сравнимыми с $\overline{\delta S^2}$, так что при описании перехода N-I необходим учет флуктуаций $\overline{\delta G^2}$ и $\overline{\delta S \delta G}$ наряду с флуктуациями $\overline{\delta S^2}$.

В изотропной фазе, в точке перехода T_{NI} уже при $\lambda_1 = 0.2$ значения $N\overline{\delta S^2}$, $N\overline{\delta G^2}$, $N\overline{\delta S \delta G}$ равны соответственно 4.9059, 2.2941, 2.8235 и являются величинами одного порядка. Поэтому при анализе предпереходных явлений необходим совместный учет флуктуаций $\overline{\delta S^2}$, $\overline{\delta G^2}$ и $\overline{\delta S \delta G}$. Прежде всего это относится к описанию отклика нематического ЖК на внешние воздействия.

4. Отклик нематика на полевые воздействия

Рассмотрим отклик каламитного нематика на внешнее поле h , приводящее к изменению параметров порядка S и G при фиксированной ориентации директора \mathbf{n} . Мерой линейного отклика являются восприимчивости

$$\chi_S = (\partial S / \partial h)_{T;h \rightarrow 0}, \quad \chi_G = (\partial G / \partial h)_{T;h \rightarrow 0}. \quad (42)$$

Для магнитного H и высокочастотного электрического $E(\omega)$ полей, параллельных директору, выражения для h имеют вид

$$h_H = \frac{\Delta k}{3} H^2, \quad h_E = \frac{\Delta \gamma(\omega) f_{\parallel}(\omega)}{3} E^2(\omega), \quad (43)$$

где $\Delta k = k_{zz} - (k_{xx} + k_{yy})/2$, $\Delta \gamma(\omega) = \gamma_{zz}(\omega) - [\gamma_{xx}(\omega) + \gamma_{yy}(\omega)]/2$ — анизотропии диамагнитной и электрической поляризуемостей молекулы, $f_{\parallel}(\omega)$ — компонента тензора локального поля, действующего на молекулу в ЖК, $E(\omega)$ — амплитуда макроскопического электрического поля в ЖК. В присутствии поля h вместо формулы (8) имеем

$$\begin{aligned} \Delta F &= -\frac{u}{2}(S + \lambda_1 G)^2 - h(S + \lambda_2 G) \\ &+ kT[\lambda_P S + \lambda_D G - \ln Z(\lambda_P, \lambda_D)]. \end{aligned} \quad (44)$$

Здесь второе слагаемое в правой части характеризует приходящуюся на молекулу энергию взаимодействия ЖК с полем, а параметр λ_2 дается выражением (7) с заменой γ_{ii} соответственно на k_{ii} или $\gamma_{ii}(\omega)$ при $h = h_H$ или $h = h_E$. В общем случае значения λ_1 и λ_2 различаются, хотя для отдельных соединений могут совпадать. Параметры $\lambda_P(S, G)$, $\lambda_D(S, G)$ находятся из системы уравнений (4), в которой теперь $S = S(h)$,

$G = G(h)$. В условиях термодинамического равновесия $(\partial F/\partial S)_{T,h} = (\partial F/\partial G)_{T,h} = 0$ из (44) получаем систему уравнений состояния нематика в поле

$$\begin{aligned}\lambda_P(S, G) &= \frac{u}{kT}(S + \lambda_1 G) + \frac{h}{kT}, \\ \lambda_D(S, G) &= \frac{u\lambda_1}{kT}(S + \lambda_1 G) + \frac{\lambda_2 h}{kT}.\end{aligned}\quad (45)$$

Подстановка этих выражений в (3) дает равновесную функцию распределения молекул в присутствии поля

$$\begin{aligned}f_{e,h}(\Omega) &= \frac{1}{8\pi^2 Z_{e,h}} \exp\left[\frac{u}{kT}(S + \lambda_1 G)(P_2 + \lambda_1 D) + \frac{h}{kT}(P_2 + \lambda_2 D)\right], \\ Z_{e,h} &= \frac{1}{8\pi^2} \int \exp\left[\frac{u}{kT}(S + \lambda_1 G)(P_2 + \lambda_1 D) + \frac{h}{kT}(P_2 + \lambda_2 D)\right] d\Omega.\end{aligned}\quad (46)$$

Дифференцирование уравнений состояния (45) по h при постоянной температуре с учетом соотношений (18) приводит к системе уравнений относительно $(\partial S/\partial h)_T$ и $(\partial G/\partial h)_T$, решение которой дает выражения

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial S}{\partial h}\right)_T &= \frac{1}{kT(t - \Delta_A)} [t\Delta_P - \lambda_1^2 J + \lambda_2(t\Delta_{PD} + \lambda_1 J)], \\ \left(\frac{\partial G}{\partial h}\right)_T &= \frac{1}{kT(t - \Delta_A)} [t\Delta_{PD} + \lambda_1 J + \lambda_2(t\Delta_D - J)].\end{aligned}\quad (47)$$

Здесь параметры, описываемые (15), (17), (21), рассчитываются с функцией распределения (46) и зависят от h . Производные $(\partial S/\partial h)_T$ и $(\partial G/\partial h)_T$ расходятся при температурах $t^*(\lambda_1, h)$ и $t_1(\lambda_1, h)$, удовлетворяющих уравнению

$$t = \Delta_A(h).\quad (48)$$

Параметр Δ_A (21) является кумулянтom второго порядка, который можно записать в виде

$$\Delta_A(h) = \frac{\partial^2 \ln Z_{e,h}}{\partial \lambda_A^2} = \langle A|A \rangle,\quad (49)$$

где $\lambda_A = u(S + \lambda_1 G)/kT$. Зависимость $\Delta_A(h)$ выражается в виде ряда

$$\begin{aligned}\Delta_A(h) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda_B^n}{n!} \left(\frac{\partial^{2+n} \ln Z_{e,h}}{\partial \lambda_A^2 \partial \lambda_B^n} \right)_{\lambda_B=0} \\ &\equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda_B^n}{n!} \langle A|A| \overbrace{B \dots B}^n |B \rangle_0,\end{aligned}\quad (50)$$

где $\lambda_B = h/kT$, $B = P_2 + \lambda_2 D$. Здесь все кумулянтные средние $\langle a_1|a_2| \dots |a_n \rangle_0$ рассчитываются при $h = 0$

с функцией распределения (11). В линейном по h приближении для изотропной фазы уравнение (48) принимает вид

$$T^* = \frac{u}{5k}(1 + 3\lambda_1^2) \left\{ 1 + \frac{2[1 - 3\lambda_1(\lambda_1 + 2\lambda_2)]}{7kT^*(1 + 3\lambda_1^2)} h \right\}.\quad (51)$$

Для одноосных молекул при $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$ с учетом (43) для $h = h_H$ это выражение сводится к полученному ранее [30] другим методом. При $\lambda_1 = \lambda_2 = 1/3$ зависимость T^* от h исчезает.

В пределе $h \rightarrow 0$ из (47) следуют выражения для восприимчивостей (42), которые с учетом выражений (29) можно представить в следующей форме:

$$\begin{aligned}\chi_S &= \frac{N}{kT} [\overline{\delta S^2} + \lambda_2 \overline{\delta S \delta G}], \\ \chi_G &= \frac{N}{kT} [\overline{\delta S \delta G} + \lambda_2 \overline{\delta G^2}].\end{aligned}\quad (52)$$

Сравнение формул (23) и (47) при $h = 0$ устанавливает связь восприимчивостей с температурными зависимостями параметров S и G в отсутствие поля. При $\lambda_1 = \lambda_2$ эта связь упрощается и дается соотношениями

$$\chi_S = -\frac{T}{u(S + \lambda_1 G)} \frac{\partial S}{\partial T}, \quad \chi_G = -\frac{T}{u(S + \lambda_1 G)} \frac{\partial G}{\partial T}.\quad (53)$$

Отсюда видно, что $\chi_G < 0$ при $t < t_2$ и $\partial G/\partial T > 0$. Вклады флуктуаций $\overline{\delta S \delta G}$ в χ_S и флуктуаций $\overline{\delta G^2}$ в χ_G определяются величиной λ_2 , которая различна для электрического и магнитного полей. При $t = t_3$ и $\overline{\delta S \delta G} = 0$ восприимчивости χ_S и χ_G связаны соответственно только с флуктуациями $\overline{\delta S^2}$ и $\overline{\delta G^2}$.

В изотропной фазе подстановка выражений (39) в (52) дает

$$\begin{aligned}\chi_S^{(i)} &= \frac{5t - 3\lambda_1(\lambda_1 - \lambda_2)}{25kT[t - t^*(\lambda_1)]}, \\ \chi_G^{(i)} &= \frac{3(5t\lambda_2 + \lambda_1 - \lambda_2)}{5t - 3\lambda_1(\lambda_1 - \lambda_2)} \chi_S^{(i)}.\end{aligned}\quad (54)$$

Поскольку $5t > 1$ и $\lambda_1 - \lambda_2 \ll 1$, то отсюда получаем

$$\chi_G^{(i)} = 3\lambda_2 \chi_S^{(i)} \left[1 + \frac{1}{5t\lambda_2} (\lambda_1 - \lambda_2)(1 + 3\lambda_1\lambda_2) \right] \approx 3\lambda_2 \chi_S^{(i)}.\quad (55)$$

Значения $S(h)$ и $G(h)$, индуцированные полем h в изотропной фазе нематика, в линейном приближении по полю даются выражениями

$$S(h) = \chi_S^{(i)} h, \quad G(h) = \chi_G^{(i)} h = 3\lambda_2 S(h)\quad (56)$$

и возрастают $\sim [T - T^*(\lambda_1)]^{-1}$ при приближении к температуре $T_{Н1}$. С учетом формул (43), (54) соотношения (56) точно соответствуют экспериментальным данным [19–21] для чистых нематиков. Интерпретация зависимостей $G(h) \sim S(h) \sim (T - T^*)^{-1}$, наблюдаемых при постоянном поле h для параметров порядка двуосных примесных молекул малой концентрации в изотропной

фазе нематической матрицы [21], требует отдельного анализа, так как для этого случая в соотношении $G(h) = 3\lambda_m S(h)$ константа λ_m в основном определяется взаимодействием примесь–матрица.

Рассмотрим экспериментальное следствие формул (56) для квадрупольного расщепления $\Delta\nu_k$ линий ЯМР на ядрах дейтерия для молекулярных связей C–D_k. Значение $\Delta\nu_k$ зависит от ориентации связи C–D_k относительно осей молекулярной системы координат xuz и ориентационной упорядоченности молекул и дается выражением

$$\Delta\nu_k = \text{const}(SS_\beta + GG_{\beta\varphi}/3). \quad (57)$$

Здесь $S_\beta = (3 \cos^2 \beta - 1)/2$, $G_{\beta\varphi} = (3/2) \sin^2 \beta \cos 2\varphi$, β — угол между связью C–D_k и осью z молекулярной системы координат xuz , φ — угол между осью x и проекцией C–D_k на плоскость xu . Величина $\Delta\nu_k$ может обращаться в нуль для континуума направлений C–D_k. В молекулярной системе уравнение $\Delta\nu_k = 0$ можно привести к виду

$$x^2 S_{xx} + y^2 S_{yy} + z^2 S_{zz} = 0. \quad (58)$$

Из трех параметров S_{ii} два имеют одинаковый знак. Обозначая их абсолютные значения как S_u и S_v , с учетом условия $\text{Tr } \mathbf{S} = 0$ получаем из (58) уравнение

$$\bar{u}^2 S_u + \bar{v}^2 S_v - \bar{w}^2 (S_u + S_v) = 0, \quad (59)$$

которое является уравнением эллиптического конуса с вершиной в начале координат и осью \bar{w} . В сечении, перпендикулярном оси \bar{w} и отстоящем от начала координат на расстояние $c = \pm(S_u + S_v)^{-1/2}$, направляющей кривой конуса является эллипс с полуосями $a = (S_u)^{-1/2}$ и $b = (S_v)^{-1/2}$. Углы β_u и β_v , определяющие половину апертуры конуса, даются выражениями

$$\beta_u = \arctg(1 + S_v/S_u)^{1/2}, \quad \beta_v = \arctg(1 + S_u/S_v)^{1/2}. \quad (60)$$

Для всех направлений C–D_k, лежащих на этом „магическом“ конусе $C(xuz)$, выполняется равенство $\Delta\nu_k = 0$. Диагонали $|\bar{u}| = |\bar{v}| = |\bar{w}|$ молекулярной системы координат лежат на конусе $C(xuz)$ и соответствуют значениям $S_\beta = G_{\beta\varphi} = 0$. Для одноосных молекул с осью $z = \bar{w}$ и $S_u = S_v$ круговой конус $C(xuz)$ имеет половинный угол апертуры $\beta \approx 54.74^\circ$.

Форма конуса $C(xuz)$ определяется параметрами S , G и изменяется в зависимости от температуры мезофазы и соотношения параметров S_u и S_v . При $S > G$ и $S_{xx} = -(S - G)/2$, $S_{yy} = -(S + G)/2$, $S_{zz} = S$ имеем $\bar{u} = x$, $\bar{v} = y$, $\bar{w} = z$. В нематической фазе при значениях λ_1 , близких к $1/3$, в окрестности перехода N–I параметры S , G малы и связаны соотношением $S = 3\lambda_1 G$ (П 1.5), поэтому значения

$$\beta_x = \arctg\left(\frac{2}{1 - 3\lambda_1}\right)^{1/2}, \quad \beta_y = \arctg\left(\frac{2}{1 + 3\lambda_1}\right)^{1/2} \quad (61)$$

не зависят от температуры. Приближение λ_1 к $1/3$ сопровождается увеличением полуоси a и обращением

ее в бесконечность при $G = S$, когда конус $C(xuz)$ вырождается в две взаимно перпендикулярные плоскости, пересекающиеся по оси x и составляющие углы $\beta_y = \pm 45^\circ$ с осью z . Для отдельных объектов и связей C–D_k возможна смена знака одного из параметров S_{ii} в (58) с изменением температуры мезофазы, поскольку зависимость $G(S)$ в нематической фазе имеет немонотонный характер. Этому будет соответствовать смена направления оси \bar{w} с одной из осей системы xuz на другую. Переход к неравенству $G > S$, возможному только для двуосных примесных молекул в каламитном нематике, сопровождается трансформацией этих плоскостей в конус $C(xuz)$ с осями $\bar{u} = x$, $\bar{v} = z$, $\bar{w} = y$ и полуосями эллипса $a \gg b$.

В изотропной фазе при выполнении (56) в формулах (61) следует λ_1 заменить на λ_2 (на λ_m для примесных молекул), углы $\beta_{x,y}$ не зависят от значений $S(h)$, $G(h)$. Это объясняет наблюдение пропорциональности $\Delta\nu_k \sim S(h)$ для одних связей C–D_k в молекуле и $\Delta\nu_n = 0$ для других связей той же молекулы [19,21]. Ориентация последних близка к направляющим конуса $C(xuz)$ с параметрами (61). Это дает метод определения ориентации связей C–D_k в молекулярной системе.

Изложенное выше показывает, что молекулярная двуосность оказывает существенное влияние на зависимости $S(T)$, $G(T)$ и значения S_{NI} , G_{NI} при переходе N–I. Возрастание параметра молекулярной двуосности λ_1 сопровождается снижением S_{NI} , G_{NI} и сужением двухфазной области, однако отношение $(T_{\text{NI}} - T^*)/(T_1 - T_{\text{NI}})$ остается неизменным вплоть до предельного для каламитных нематиков значения $\lambda_1 = 1/3$, соответствующего переходу I–N_b в двуосную нематическую фазу. Особенности изменения $G(T)$ существенно влияют на величину и температурное поведение флуктуаций $\overline{\delta G^2}$ и $\overline{\delta S \delta G}$, вторая из которых изменяется в нематической фазе немонотонно и может менять знак с отрицательного на положительный при приближении к T_{NI} . В нематической фазе при типичных значениях $\lambda_1 < 0.2$ для мезогенных молекул флуктуации $\overline{\delta G^2}$ и $\overline{\delta S \delta G}$ значительно меньше флуктуаций $\overline{\delta S^2}$ и не оказывают влияния на применимость среднеполевого подхода к описанию перехода N–I. При значениях λ_1 , близких к $1/3$, и малых S_{NI} флуктуации $\overline{\delta S^2}$, $\overline{\delta G^2}$ и $\overline{\delta S \delta G}$ сравнимы между собой и значительны, так что приближение среднего поля неприменимо.

В изотропной фазе молекулярная двуосность определяет соотношения между значениями $\overline{\delta S^2}$, $\overline{\delta G^2}$ и $\overline{\delta S \delta G}$ и характер их температурного поведения, а при $\lambda_1 \approx 0.2$ для реальных мезогенных молекул флуктуации $\overline{\delta S^2}$, $\overline{\delta G^2}$ и $\overline{\delta S \delta G}$ сравнимы между собой вблизи T_{NI} . С учетом молекулярной двуосности получают объяснение экспериментально наблюдаемые соотношения $G(h) \sim S(h) \sim (T - T^*)^{-1}$ для параметров $S(h)$ и $G(h)$, индуцированных полем h в изотропной фазе нематика, а также особенности квадрупольного расщепления линий ЯМР на селективно дейтерированных мезогенных и примесных молекулах в этой фазе.

Приложение 1

Покажем существенное различие разложений ΔF (8) и ΔF_e (12) в ряд Ландау по степеням параметров S , G до слагаемых четвертого порядка. Разложение функции $Z(\lambda_P, \lambda_D)$ (3) в ряд по степеням $\lambda_{P,D}$ и его подстановка в (4) дают ряды $S = S(\lambda_P, \lambda_D)$ и $G = G(\lambda_P, \lambda_D)$, обращение которых приводит к зависимостям $\lambda_P(S, G)$ и $\lambda_D(S, G)$. С требуемой точностью до слагаемых третьего порядка эти зависимости имеют вид

$$\lambda_P = 5S - \frac{25}{7}S^2 + \frac{25}{21}G^2 + \frac{425}{49}S^3 + \frac{425}{147}SG^2,$$

$$\lambda_D = \frac{5}{3}G \left(1 + \frac{10}{7}S + \frac{85}{49}S^2 \right) + \frac{425}{441}G^3. \quad (\text{П 1.1})$$

Функции $\lambda_P(S, G)$ и $\lambda_D(S, G)$ являются соответственно четной и нечетной функциями параметра G . Подстановка (П 1.1) в ряд $\ln Z(\lambda_P, \lambda_D)$ дает

$$\ln Z = \frac{5}{6}(3S^2 + G^2) - \frac{50}{21}(S^3 - SG^2) + \frac{425}{588}(3S^2 + G^2)^2. \quad (\text{П 1.2})$$

Это разложение представляет собой ряд по степеням инвариантов $I_2 = \text{Tr}(\mathbf{S}^2) = (3S^2 + G^2)/2$ и $I_3 = \text{Tr}(\mathbf{S}^3) = 3(S^3 - SG^2)/4$ матрицы \mathbf{S} (1), которая в диагональной форме имеет элементы $S_{xx} = -(S - G)/2$, $S_{yy} = -(S + G)/2$, $S_{zz} = S$. Подстановка (П 1.1), (П 1.2) в (8) приводит к искомому разложению

$$\Delta F = -\frac{u}{2}(S + \lambda_1 G)^2 + \frac{5}{6}kT(3S^2 + G^2) - \frac{25}{21}kT(S^3 - SG^2) + \frac{425}{1764}kT(3S^2 + G^2)^2. \quad (\text{П 1.3})$$

Минимизация этого выражения по S , G дает систему уравнений (10), из которой получаем связь

$$\lambda_D(S, G) = \lambda_1 \lambda_P(S, G). \quad (\text{П 1.4})$$

Подстановка сюда рядов (П 1.1) дает зависимость

$$G = 3\lambda_1 S - \frac{45}{7}\lambda_1(1 - \lambda_1^2)S^2 + \dots, \quad (\text{П 1.5})$$

использование которой позволяет свести (П 1.3) к форме $\Delta F(S)$ с коэффициентами, зависящими от λ_1 . При $G < S$ слагаемое третьего порядка в (П 1.3) отрицательно и переход N-I является переходом первого рода. Рассмотрим ситуацию при $G \leq S$, когда переход N-I близок к непрерывному и в его окрестности параметры S , G малы. Тогда в (П 1.5) можно ограничиться первым слагаемым, подстановка которого в (П 1.3) дает ряд

$$\Delta F(S) = \frac{1}{2}a(T - T^*)S^2 - \frac{1}{3}bS^3 + \frac{1}{4}cS^4 \quad (\text{П 1.6})$$

с коэффициентами

$$a(\lambda_1) = 5k(1 + 3\lambda_1^2), \quad b(\lambda_1, T) = \frac{25}{7}kT(1 - 9\lambda_1^2),$$

$$c(\lambda_1, T) = \frac{425}{49}kT(1 + 3\lambda_1^2)^2. \quad (\text{П 1.7})$$

При $\lambda_1 = 0$ они сводятся к корректным значениям (4.23) работы [27]. Коэффициент $b(\lambda_1, T)$ обращается в нуль при $\lambda_1 = 1/3$, что согласуется со следствиями формулы (7). Предельная температура устойчивости изотропной фазы $t^* = kT^*/u$ и значение $S^* = S(t^*)$ даются выражениями

$$t^*(\lambda_1) = (1 + 3\lambda_1^2)/5, \quad S^* = \frac{7(1 - 9\lambda_1^2)}{17(1 + 3\lambda_1^2)^2}. \quad (\text{П 1.8})$$

Для температуры t_{NI} перехода N-I и значения S_{NI} получаем

$$t_{\text{NI}} = \frac{153(1 + 3\lambda_1^2)^3 t^*}{153(1 + 3\lambda_1^2)^3 - 10(1 - 9\lambda_1^2)^2}, \quad S_{\text{NI}} = 2S^*/3. \quad (\text{П 1.9})$$

Предельная температура устойчивости нематической фазы t_1 и $S_1 = S(t_1)$ связаны с параметрами (П 1.8) выражениями

$$t_1 = \frac{68(1 + 3\lambda_1^2)^3 t^*}{68(1 + 3\lambda_1^2)^3 - 5(1 - 9\lambda_1^2)^2}, \quad S_1 = S^*/2. \quad (\text{П 1.10})$$

В рассматриваемой области значений λ_1 соотношения между S^* , S_{NI} и S_1 не зависят от λ_1 и с ростом λ_1 ширина двухфазной области $t_1 - t^*$ уменьшается, однако отношение $(t_{\text{NI}} - t^*)/(t_1 - t_{\text{NI}})$ изменяется от 7.4 при $\lambda_1 = 0$ до 8 в пределе $\lambda_1 = 1/3$.

Найдем разложения, аналогичные (П 1.3) и (П 1.6), для функции ΔF_e (12). Используя обозначения

$$\eta = S + \lambda_1 G, \quad A(\theta, \psi) = P_2(\cos \theta) + \lambda_1 D(\theta, \psi), \quad (\text{П 1.11})$$

получаем, что два уравнения $(\partial F_e / \partial S)_T = (\partial F_e / \partial G)_T = 0$ эквивалентны одному уравнению самосогласования для параметра η

$$\eta = \langle A \rangle_e \equiv \int A(\theta, \psi) f_e(\Omega) d\Omega. \quad (\text{П 1.12})$$

Разложение ΔF_e (12) по степеням η имеет вид

$$\Delta F_e(\eta) = \frac{u}{2T} [T - T^*(\lambda_1)] \eta^2 - \frac{(1 - 9\lambda_1^2)u^3}{105(kT)^2} \eta^3 + \frac{(1 + 3\lambda_1^2)^2 u^4}{700(kT)^3} \eta^4 + \dots, \quad (\text{П 1.13})$$

где выражение для $T^*(\lambda_1) = u(1 + 3\lambda_1^2)/5k$ совпадает с (П 1.8). Подстановка сюда первого члена разложения

(П 1.5) дает ряд $\Delta F_e(S)$ в форме (П 1.6) с коэффициентами

$$\begin{aligned} a_e(\lambda_1, T) &= \frac{u}{T}(1 + 3\lambda_1^2)^2, \\ b_e(\lambda_1, T) &= \frac{(1 - 9\lambda_1^2)(1 + 3\lambda_1^2)^3 u^3}{35(kT)^2}, \\ c_e(\lambda_1, T) &= \frac{(1 + 3\lambda_1^2)^6 u^4}{175(kT)^3}, \end{aligned} \quad (\text{П 1.14})$$

которые отличаются от коэффициентов (П 1.7) и при $\lambda_1 = 0$ совпадают с приведенными в [2,26]. При $T = T^*(\lambda_1)$ имеем $a_e = a$, $b_e = b$, $c_e = 7c/17$ и использование (П 1.13) достаточно корректно лишь в изотропной фазе при температурах, близких к $T^*(\lambda_1)$.

Приложение 2

Для нематика с одноосными молекулами при постоянном объеме формулу (32) можно получить из общих термодинамических соотношений [28]

$$\overline{\delta S^2} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V; \delta T=0}^2 \overline{\delta T^2}, \quad \overline{\delta T^2} = \frac{kT^2}{C_V}, \quad (\text{П 2.1})$$

рассматривая флуктуации температуры как причину флуктуаций $S(T)$. Изохорная теплоемкость с учетом (6) при $\lambda_1 = 0$ дается выражением

$$C_V = \left[N \frac{\partial E(S)}{\partial T} \right]_V = -NuS \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V. \quad (\text{П 2.2})$$

Подстановка (П 2.2) в (П 2.1) устанавливает связь

$$\overline{\delta S^2} = -\frac{kT^2}{Nu} \left(\frac{\partial \ln S}{\partial T} \right)_V \quad (\text{П 2.3})$$

флуктуаций $\overline{\delta S^2}$ в нематической фазе с зависимостью $S(T)$. Подстановка первой из формул (23) при $\lambda_1 = 0$ в (П 2.3) приводит к (32).

Список литературы

- [1] P.G. De Gennes, J. Prost. The Physics of Liquid Crystals 2nd ed. Clarendon Press, Oxford (1993). 597 p.
- [2] M.J. Freiser. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **14**, 1–2, 165 (1971).
- [3] J.P. Straley. Phys. Rev. A **10**, 5, 1881 (1974).
- [4] R.G. Priest. Solid State Commun. **17**, 4, 519 (1975).
- [5] G.R. Luckhurst, C. Zannoni, P.L. Nordio, U. Segre. Mol. Phys. **30**, 5, 1345 (1975).
- [6] W.M. Gelbart, V. Barboy. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **55**, 1–2, 209 (1979).
- [7] Н.П. Туманян, Е.П. Соколова. ЖФХ **58**, 10, 2444 (1984).
- [8] B. Bergersen, P. Palfy-Muhoray, D.A. Dunmur. Liq. Cryst. **3**, 3, 347 (1988).
- [9] B. Mulder. Phys. Rev. A **39**, 1, 360 (1989).
- [10] B. Tjijto-Margo, G.T. Evans. J. Chem. Phys. **94**, 6, 4546 (1990).
- [11] A. Ferrarini, G. Moro, P.L. Nordio, G.R. Luckhurst. Mol. Phys. **77**, 1, 1 (1992).
- [12] E.F. Gramsbergen, L. Longa, W.H. De Jeu. Phys. Rep. **135**, 2, 195 (1986).
- [13] Z.H. Wang, P.H. Keyes. Phys. Rev. E **54**, 5, 5249 (1996).
- [14] R. Blinc, S. Lugomer, B. Zeks. Phys. Rev. **9**, 6, 2214 (1974).
- [15] Lin Lei. Phys. Rev. Lett. **43**, 21, 1604 (1979).
- [16] B. Pouligny, J. Lalanne. Phys. Rev. A **26**, 6, 3679 (1982).
- [17] Е.М. Аверьянов. ЖЭТФ **97**, 3, 855 (1990).
- [18] Е.М. Аверьянов. ЖЭТФ **110**, 5, 1820 (1996).
- [19] G.S. Attard, P.A. Beckmann, J.W. Emsley, G.R. Luckhurst, D.L. Turner. Mol. Phys. **45**, 5, 1125 (1982).
- [20] J.W. Emsley, C.T. Imrie, G.R. Luckhurst, R.D. Newmark. Mol. Phys. **63**, 2, 317 (1988).
- [21] G.R. Luckhurst. J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt 2. **84**, 8, 961 (1988).
- [22] Г. Хакен. Информация и самоорганизация. Макроскопический подход к сложным системам. Мир, М. (1988). 240 с.
- [23] Е.М. Аверьянов, А.Н. Примак. Liq. Cryst. **10**, 4, 555 (1991).
- [24] Е.М. Аверьянов, А.Н. Примак. Liq. Cryst. **13**, 1, 139 (1993).
- [25] А.А. Герасимов. УФЖ **27**, 9, 1314 (1982).
- [26] S. Chandrasekhar. Liquid Crystals. 2nd ed. Cambridge Univ. Press, Cambridge (1992). 460 p.
- [27] J. Katriel, G.F. Kventsel, G.R. Luckhurst, T.J. Sluckin. Liq. Cryst. **1**, 4, 337 (1986).
- [28] Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц. Статистическая физика. Наука, М. (1976). Ч. 1. 584 с.
- [29] Е.М. Аверьянов. Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов. Наука, Новосибирск (1999). 552 с.
- [30] P. Palfy-Muhoray, D.A. Dunmur. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **97**, 337 (1983).