

Кладенок Лариса Александровна

Kladenok Larissa Aleksandrovna

доцент кафедры высшей математики,

associate professor of Higher mathematics Department

E-Mail: kladenokla@mail.ru

Мещеряков Виктор Михайлович

Mescheryakov Viktor Mihaylovich

Профессор кафедры ТЭСаО,

professor of the Department of Vehicle technical operation,

motor service and equipment

Снежков Вениамин Иванович

Sneshkov Veniamin Ivanovich

Профессор кафедры физики

professor Physics Department

ФГ ФГБОУ ВПО «Ростовский государственный строительный университет»,

Rostov State University of Civil Engineering,

Higher mathematics Department

Анализ моделей фазовых переходов в жидких кристаллах, описываемых двумя параметрами порядка

Models analysis of phase transitions in liquid crystals described by two parameters of order

Аннотация: Одними из наиболее широко используемых материалов микроэлектроники являются различные высокомолекулярные соединения, плавление которых происходит через промежуточное жидкокристаллическое состояние. Рассмотрена классификация жидких кристаллов и применение к их исследованию теории Ландау-де Жена.

The Abstract: One of the most usable materials of microelectronics is various higher molecular compounds. Their smelting taker place through intermediate liquid crystal condition. Classification of liquid crystals and their application to the investigation Landau –de Zhen's theory are discussed here.

Ключевые слова: жидкий кристалл, мезофаза, фазовый переход, параметр порядка, группа симметрии, фазовая диаграмма, потенциал Ландау.

Keywords: liquid crystal, mezophase, phase transition, parameter of the order, group of symmetry, phase chart, Landau's potential.

Одними из наиболее широко используемых материалов микроэлектроники являются различные высокомолекулярные соединения, плавление которых происходит через промежуточное жидкокристаллическое состояние. Жидкокристаллическое состояние было открыто в 1888 году в работах австрийского ботаника Рейнитцера, который при определении температу-

ры плавления полученного им нового органического вещества (холестерилбензола) обнаружил, что вещество при нагревании плавится в две стадии: сначала образуется мутный расплав, а затем этот расплав превращался в прозрачную жидкость. Позднее в 1896 г. Лемман установил, что мутный расплав является новым агрегатным состоянием вещества с оптически анизотропными свойствами. Необычное агрегатное состояние, которое проявляло свойства и жидкости и кристалла он назвал жидким кристаллом, а фазу – мезофазой (“мезос” – промежуточный).

Жидкокристаллические фазы, возникшие при плавлении твердой или охлаждении жидкой среды были названы термотропными жидкокристаллическими фазами. Несколько позже тот же Леман установил, что мезофазы могут образовываться при изменении концентрации высокомолекулярных соединений в растворе при фиксированной температуре. В частности он обнаружил стабильное существование мезофазы в некотором интервале концентрации олеата калия в смеси воды и спирта. Такие жидкие кристаллы называют лиотропными жидкими кристаллами.

Как и другие агрегатные состояния вещества: твердое, жидкое, газообразное - мезофазы характеризуются набором свойств, которые позволяют их идентифицировать. Наиболее характерным для мезофаз является сочетание свойств кристаллического и жидкого состояния. Так же как и кристаллы мезофазы обладают анизотропией эластических, оптических и диэлектрических свойств. С другой стороны, по крайней мере некоторые статические сдвиговые модули вещества в мезофазе сохраняют нулевое значение, как и в жидком состоянии (или обращаются в ноль при фазовом переходе из кристаллической фазы в жидкокристаллическую).

Мезофазы принято классифицировать по характеру возникающей (при переходе из жидкого состояния) анизотропии. При первой (грубой) классификации разделяют два типа мезофаз: нематики и смектики. Оба типа жидких кристаллов оптически одноосны. Однако нематики характеризуются тем, что в нематических мезофазах молекулы (обычно «длинные») в среднем одинаково ориентированы. Поэтому нулевой модуль сдвига соответствует сдвигу (скольжению молекул) вдоль одного направления (анизотропия типа легкая ось) [5, 6]. В смектиках молекулы вещества, ответственного за образование мезофазы, зачастую имеют дискообразную форму, и они характеризуются анизотропией типа “легкая плоскость”. Нулевое сопротивление встречает нагрузка, сдвигающая слои жидкого кристалла друг относительно друга. Конечно форма фазообразующих молекул непосредственно не определяет какой именно нематический или смектический тип мезофазы образуется в данном соединении. Так дискоидные молекулы могут образовывать нематический порядок, а нитевидные молекулы хаотически располагаются в плоскостях смектической фазы.

Более тонкая классификация жидкокристаллических состояний идет с привлечением анизотропных характеристик, нарушающих одноосную симметрию классических нематиков и смектиков. Наиболее часто такое нарушение проявляется при изучении оптических характеристик. Так существуют мезофазы вращающие плоскость поляризации: лево- и правовращающие или хиральные жидкие кристаллы, жидкие кристаллы обладающие гексагональной или более низкой анизотропией в базисной плоскости и др. Рацемичные смеси лево- и правовращающих мезофаз оптически неактивны как и ахиральные кристаллы, но при добавлении третьего компонента или каком-либо другом изменении внешних условий начинают проявлять оптическую активность.

Зачастую при одном и том же химическом составе раствора, но меняющейся температуре или наоборот при фиксированной температуре и изменяющейся концентрации раствора наблюдается несколько различных мезофаз. Таким образом для выяснения возможностей практического использования жидких кристаллов возникает необходимость знания Т-с, Т-Е, Е-с и других фазовых диаграмм конкретных жидкокристаллических веществ (здесь Е – на-

пряженность электрического поля, c – концентрация раствора, T – температура). Знание фазовых диаграмм позволяет правильно выбрать материал и диапазон внешних условий для создания различных устройств (дисплеев, инвенторов, фазовращательных трактов и т.д.)

Для того, чтобы можно было прогнозировать вид фазовой диаграммы того или иного вещества необходима теория фазовых диаграмм. Среди различных вариантов такой теории наиболее успешной оказалась феноменологическая теория Ландау-де Жена построенная по типу теории Ландау фазовых переходов второго рода. Основные преимущества теории Ландау-де Жена в том, что она оперирует макроскопическими характеристиками жидкокристаллического состояния.

Одной из важнейших характеристик мезофазы в этой теории является параметр порядка, описывающий нарушение изотропной симметрии жидкости при переходе в жидкокристаллическое состояние. Имеется несколько подходов к определению этой чисто геометрической характеристики состояния [9, 5, 16]. Однако в этой части теории особых проблем не существует: если остаточная симметрия жидкокристаллического состояния определена, то всегда можно установить неприводимое или неприводимые представления полной группы симметрии жидкости, включающей в себя Эвклидовы сдвиги, элементы полной группы вращений трехмерного пространства, “замораживание” которых приводит к соответствующему понижению симметрии. Соответственно, при этом получаем ответ на вопрос: один или несколько параметров порядка описывают фазовый переход (фазовые переходы) и приводят к наблюдаемому понижению симметрии изотропной жидкой фазы. Геометрически неясно только: тензорные характеристики какого ранга следует принять за компоненты параметра порядка, т.е. компоненты тензоров более высоких рангов могут образовать базис для тех же представлений групп, что и компоненты тензоров более низкого ранга. Обычно ограничиваются тензорами нижних рангов.

Второй существенный компонент теории Ландау-де Жена чисто энергетический: необходимо установить потенциал Ландау, описывающий изменение свойств при фазовом переходе и границы стабильности фаз. В этом пункте теоретических рассуждений всегда много вопросов. Применительно к жидким кристаллам основной из них формулируется так: можно ли вообще обращаться к теории Ландау, которая по своей сути пренебрегает флуктуациями параметра порядка?

Дело заключается в следующем. Мезофазы обычно существуют в довольно узком интервале температур. Существенную роль в их становлении играют неоднородные распределения фазообразующих молекул. Неоднородность в их ориентации и другие характеристики неоднородного состояния в модельных гамильтонианах описываются слагаемыми, зависящими от градиентов параметра порядка. Хорошо известно [1, 3, 4, 7, 11], что в случае, когда градиенты параметра порядка играют существенную роль, то в энергетической части теории необходимо учитывать корреляции флуктуаций. В теории Ландау учет корреляций флуктуаций отсутствует.

Вопрос о применимости теории Ландау можно решать поразному. Например, если предсказания теории совпадают с конкретными экспериментальным результатом, то можно предположить, что теория Ландау применима. При таком подходе, каждый раз остается неуверенность в том, что результаты теории предсказывающие другие свойства тоже окажутся верными.

Учитывая все это, мы пойдем другим путем. Выбрав несколько групп соединений образующих мезофазы, мы определим для них критический индекс параметра порядка [10] α по экспериментально наблюдаемой зависимости

$$\eta \sim [(T - T_c) / T_c]^{-\alpha}$$

В теории Ландау $\alpha=1/2$. В теории учитывающей флуктуации $\alpha<1/2$. Так как критические индексы связаны друг с другом термодинамическими соотношениями, то равенство или отличие α от 0.5 может служить хорошим критерием применимости теории Ландау.

В 1975 году М.К.Миллан и Р.Б.Мейер развили теорию смектической фазы, которая позволила предсказать возможность существования сегнетоэлектрических фаз среди хиральных смектиков. Статья послужила толчком к активному поиску и в том же году привела к синтезированию первого сегнетоэлектрического жидкого кристалла — DOBAMC. В 1978 г. был синтезирован и антисегнетоэлектрический жидкий кристалл. Оба открытия сразу нашли широкое применение в производстве цветных телевизионных экранов.

Общим свойством молекул, формирующих жидкие кристаллы с нелинейным откликом на внешнее электрическое поле, является хиральность [5]. Среди хиральных жидких кристаллов особый интерес вызывают нематические геликоидальные мезофазы, обладающие спонтанной сильной оптической активностью (N*-фазы).

В сильно хиральных (малый шаг закрутки геликоидальной структуры в N*-фазе) соединениях, в их смесях с ахиральными жидкими кристаллами в узком интервале температур были обнаружены новые состояния, которые у разных соединений имели одинаковый цвет, видимо связанный с размерами характерных для этих фаз глобул. Эти состояния высокохиральных мезофаз получили общее название голубые фазы.

Согласно калориметрическим, оптическим и другим экспериментам, различают три типа голубых фаз ВРІ, ВРІІ, ВРІІІ [2]. На фазовой диаграмме они располагаются в узком интервале температур между изотропной I и N*-фазой. Симметрия структуры фаз ВРІ (O8) и ВРІІ (O2) и свойства хорошо изучены. Изотропная голубая фаза ВРІ — это эмульсия пространственноупорядоченных «дефектов» изотропной фазы I в холестерической матрице. Изотропная голубая фаза ВРІІ — эмульсия пространственноупорядоченных холестерических сферических микробразований в фазе I [5, 10, 15].

Наиболее загадочной и менее всего изученной в теоретическом и экспериментальном плане остается фаза ВРІІІ (часто называемая голубым туманом). В работе [14] было предположено, что она изотропна как жидкость и наблюдаемый фазовый переход первого рода I-ВРІІІ является изоморфным фазовым переходом типа жидкость—жидкость. В этом случае могут реализовываться такие термодинамические условия, при которых возможен непрерывный переход из фазы I в ВРІІІ.

В работе [12] критическая точка типа критической точки жидкость-пар была обнаружена экспериментально на T-c-диаграмме раствора хирального жидкого кристалла в ахиральном растворе (рис.11) и для смеси рацемического и хирального – (S, S' — НВВРС) /рацем—МВВРС [13].

Феноменологическая теория границы фазы изотропной жидкости с фазой ВРІІІ была предложена в [15]. Однако авторы теоретически исследовали поведение системы только в малой окрестности критической точки, оставляя открытым вопрос о связи фазового перехода I-ВРІІІ с близлежащим фазовым переходом I-N*.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бульбич А.А. Классификация фаз при ориентационном упорядочении в изотропной среде, индуцированном тензорными параметрами порядка ранга 2, 3, 4 // Кристаллография – 1988 – т.33 (5) – с.1063-10695. Дайсон Ф. Монтроли Э., Кац М., Фишер М. Устойчивость и фазовые переходы М.:Мир – 1973 – с.376
2. Беляков В.А., Дмитриенко В.Е. Голубая фаза жидких кристаллов // Успехи физических наук. 1985. т.146. С. 369
3. Гинзбург В.Л. Теория сегнетоэлектрических явлений // Успехи физических наук. 1949. Т.38. с.490-525
4. Дайсон Ф. Монтроли Э., Кац М., Фишер М. Устойчивость и фазовые переходы. М.:Мир. 1973. 376с.
5. де Жен П.. Физика жидких кристаллов. – М:Мир – 1977 – с.420
6. Дробашева Т.И., Снежков В.И., Расторопов С.Б. Ионные расплавы поливольфрамов, - молибдатов щелочных металлов и их применение для выращивания кристаллов целевого назначения // Современные наукоёмкие технологии, 2011, №5, С.69-70
7. Иона Ф., Ширане Д.. Сегнетоэлектрические кристаллы. Мир, М. 1965.
9. Пикин С.А., Инденбом В.Л. Термодинамические состояния и симметрия жидких кристаллов – Успехи физических наук – 1978 – т.125 – в.2 – с.251-277
10. Снежков В.И., Корабельников Г.Я., Богданов А.Е. Самоорганизация магнитных доменов // Международный журнал экспериментального образования, 2011, №7, С.26-27
11. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления – М.:Мир – 1972 – с.424
12. Струков Б.А., Леванюк А.П.. Физические основы сегнетоэлектрических явлений. М.Наука. 1995.
13. Giebelmann F., Zugermaiez P. Mean-field coefficients and the electroclinic effect of a ferroelectric liquid crystal // Phys. Rev. E. 1995. V.52. p.1762
14. Koistinen E.P., Keyes P.H. Light-scattering study of the structure of blue phase III // Phys.Rev.Lett. 1995. V.74. P.4460.
15. Kutnjak Z., Garland C.W., Schatz C.G., Collings P.J., Both C.J., Goodby J.W. Critical point for the blue-phase-III-isotropic phase transition in chiral liquid crystals // Phys.Rev.E V53. 1996. P.4955
16. Lubensky T.C., Stark H. Theory of a critical point in the blue-phase-III-isotropic phase diagram // Phys.Rev. 1996. E53. P.714.