

PHASE TRANSITIONS AND FLUCTUATIONS IN LIQUID CRYSTALS

V. P. ROMANOV

The main types of liquid crystals are characterized. The first- and second-order phase transitions in liquid crystals are discussed. The main types of thermal fluctuations in these crystals and their behavior in the vicinity of phase-transition points are also considered.

Приведены характеристики основных типов жидких кристаллов. Введено понятие о фазовых переходах первого и второго родов. Рассмотрены фазовые переходы между различными жидкокристаллическими фазами. Описаны основные типы тепловых флуктуаций в жидких кристаллах и их поведение в окрестности точек фазовых переходов.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ФЛУКТУАЦИИ В ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

В. П. РОМАНОВ

Санкт-Петербургский государственный университет

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что вещества могут находиться в трех агрегатных состояниях: жидком, твердом и газообразном. Однако некоторые из них, особенно вещества, состоящие из длинных вытянутых молекул, могут образовывать еще одно агрегатное состояние — жидкокристаллическое. Это состояние не экзотическое. К настоящему времени известны десятки тысяч веществ, которые образуют жидкие кристаллы. По своим физическим свойствам жидкие кристаллы занимают промежуточное положение между жидкостями и кристаллическими твердыми телами. Как любые жидкости, они принимают форму того сосуда, в который их поместили. Они текут как обычные вязкие жидкости. Наряду с этим жидкие кристаллы обладают свойствами, которые характерны для кристаллов: молекулы жидких кристаллов частично упорядочены. Это не полный порядок, как в настоящих кристаллах, но он существенно влияет на физические свойства веществ в этом состоянии.

Основы физики жидких кристаллов были заложены в 20-х годах нашего столетия, но широкий интерес к этим веществам начался в конце 50-х годов отчасти из-за широкого применения в системах передачи и отображения информации, медицинской диагностике, измерительной технике и т.д. В настоящее время это бурно развивающийся раздел физики конденсированных сред [1 — 4]. Есть несколько крупных журналов по физике и химии жидких кристаллов. Ежегодно по этой проблеме проводятся международные конференции, ведущие физические журналы публикуют статьи и обзоры по этой тематике.

Как теоретическое, так и экспериментальное изучение жидких кристаллов — сложная физическая проблема. Причина заключается в том, что жидкие кристаллы занимают промежуточное положение между жидкостью и твердым телом и требуют для своего исследования методов, применяемых в физике жидкости и физике твердого тела. К ним относятся рентгеноструктурный анализ, гидродинамические измерения, измерения упругих характеристик, ядерный магнитный резонанс, оптика анизотропных сред и т.д.

Настоящая статья посвящена проблеме фазовых переходов и тепловых флуктуаций в жидких кристаллах. Мы опишем основные типы жидких

кристаллов, обсудим особенности их структуры и рассмотрим, как она меняется с температурой. Многочисленные практические приложения в статье не обсуждаются, поскольку этому вопросу посвящено большое количество хороших обзоров и книг.

ТИПЫ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Существуют три основных типа жидких кристаллов: нематические, смектические и холестерические. Для краткости их называют нематиками, смектиками и холестериками соответственно. У нематического жидкого кристалла длинные оси молекул ориентированы приблизительно параллельно друг другу, но центры тяжести молекул расположены произвольно, как в жидкости. Направление преимущественной ориентации характеризуется единичным вектором \vec{n} , который называют директором. Состояния директоров \vec{n} и $-\vec{n}$ неразличимы. Это означает, что если молекула нематика имеет постоянный дипольный момент, то число диполей, направленных по \vec{n} и против \vec{n} , должно быть одинаково, чтобы средний дипольный момент системы был равен нулю. Структура молекулярного порядка в упорядоченном нематике показана на рис. 1а.

Нематической фазой могут обладать только такие вещества, у которых левая и правая формы неразличимы, то есть молекулы должны быть тождественны своим зеркальным отражениям. Степень ориентационной упорядоченности нематика характеризуется величиной, которая называется параметром порядка S . Он определяется следующим образом:

$$S = \frac{3}{2} \left(\langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3} \right),$$

где θ – угол между направлением длинной оси молекулы и директором, $\langle \cos^2 \theta \rangle$ – среднее по всем молекулам значение $\cos^2 \theta$,

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos^2 \theta_i,$$

где N – число молекул. При идеальной параллельной ориентации $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$ величина $S = 1$, а при полном беспорядке $\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3}$, $S = 0$. В нематической фазе S имеет промежуточное значение между 0 и 1, причем это значение сильно зависит от температуры.

Локально, на расстоянии порядка нескольких молекулярных длин, холестерический жидкий кристалл имеет такую же структуру, как нематик. Молекулы преимущественно ориентированы вдоль директора и отсутствует пространственная периодичность в их центрах тяжести. Однако директор не имеет постоянного направления в пространстве. Существует направление, называемое холестерической осью, при движении вдоль которой направление директора периодически меняется. Возникающая структура является спиральной, она показана на рис. 1б. Если считать, что ось холестерической спирали совпадает с осью Z декартовой системы координат, то директор будет иметь компоненты

$$\begin{aligned} n_x &= \cos(q_0 z + \varphi_0), \\ n_y &= \sin(q_0 z + \varphi_0), \\ n_z &= 0, \end{aligned}$$

где угол φ_0 характеризует ориентацию в плоскости $Z = 0$. Из этой формулы видно, что директор вращается вдоль оси Z с периодом $2\pi/q_0$, но, поскольку состояния с \vec{n} и $-\vec{n}$ неразличимы, истинный период повторяемости структуры холестерика равен π/q_0 . Эта величина обычно лежит в интервале от долей микрона до нескольких микрон.

В смектических жидких кристаллах степень упорядоченности выше, чем в нематиках. Помимо ориентационного порядка частично упорядочены и

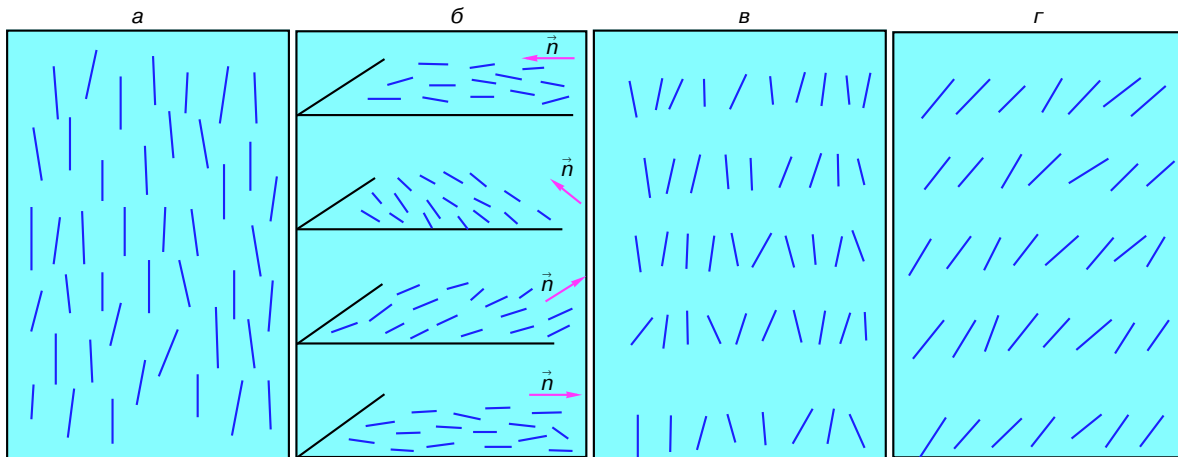


Рис. 1. Иллюстрация молекулярной упорядоченности: а – нематик, б – холестерик, в – смектик А, г – смектик С.

центры тяжести молекул. Эта упорядоченность состоит в том, что молекулы смектика расположены в слоях, причем расстояние между соседними слоями фиксировано. Внутри каждого слоя центры тяжести молекул расположены хаотически, образуя “двумерную жидкость”. Эта структура иллюстрируется на рис. 1*в*, *г*. Различают два основных типа смектиков в зависимости от положения директора \hat{n} относительно слоев. В смектиках А директор перпендикулярен слоям (рис. 1*в*), а в смектиках С он образует с нормалью к слою некоторый угол (рис. 1*г*). Молекулы смектика внутри слоя взаимодействуют заметно сильнее, чем с молекулами, принадлежащими различным слоям. Это приводит к тому, что слою слабо сцеплены друг с другом, они могут легко скользить друг относительно друга, и этим напоминают мыло.

Каждая из жидкокристаллических фаз существует только в ограниченном интервале температур. Так, при нагревании смектика он переходит в нематик. При дальнейшем нагревании ориентационный порядок разрушается: наступает ориентационное “плавление” и жидкий кристалл превращается в обыкновенную изотропную жидкость. Таким образом, у такого жидкого кристалла имеется три фазы: изотропная, нематическая и смектическая.

Холестерическая фаза существует только у веществ, молекулы которых не обладают зеркальной симметрией. Поэтому холестерик при нагревании или охлаждении не может стать ни нематиком, ни смектиком. Если шаг холестерической спирали велик — порядка нескольких микрон, — то при нагревании он превращается в изотропную жидкость. Если же шаг холестерической спирали мал — порядка долей микрона, — то изотропная жидкость не может при охлаждении сразу стать холестериком. В узком интервале температур, от долей градуса до нескольких градусов, система проходит через ряд промежуточных фаз и только затем становится холестериком. Эти промежуточные фазы носят название голубых фаз, поскольку при освещении белым светом холестерики в этих фазах сбоку выглядят ярко-голубыми. Физическая природа и структура голубых фаз до конца не выяснены. В настоящее время это один из интересных объектов исследования в физике жидких кристаллов.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Переходы между фазами в жидких кристаллах в течение многих лет привлекают интерес физиков. Как известно, равновесное состояние однородного тела определяется заданием двух термодинамических параметров, например объема V и температуры T . Из эксперимента известно, что в некоторых случаях термодинамическому равновесию соответствует неоднородное состояние системы, при котором она распадается на несколько однородных частей, например на жидкость и твердое тело или жидкость и

газ. Такие однородные части называются фазами, а их равновесное сосуществование — фазовым равновесием.

Переходы между фазами носят название фазовых переходов. Существуют фазовые переходы I и II рода. Типичным фазовым переходом I рода является переход жидкость — твердое тело. При этом фазовом переходе выделяется или поглощается тепло, скачком меняется плотность, система допускает перегрев или переохлаждение, образуя так называемые метастабильные состояния шириной до десятков градусов. Этот фазовый переход происходит скачком, то есть в системе не наблюдается никаких предпереходных явлений. Это означает, например, что если лед плавится при 0°C , то даже за тысячную долю градуса до точки плавления экспериментально не обнаруживается никаких признаков фазового перехода.

К фазовым переходам II рода относят, например, переход парамагнетик — ферромагнетик или критическую точку жидкость — газ. Они не требуют теплоты перехода и не допускают метастабильных состояний, то есть перегретых ферромагнетиков не бывает. Термодинамические параметры, такие, как плотность, при этом фазовом переходе меняются непрерывно.

При описании фазового перехода II рода вводится параметр порядка. Для ферромагнетиков это магнитный момент единицы объема, для расслаивающихся растворов — концентрация, для сегнетоэлектриков — дипольный момент единицы объема и т.д. Выше точки фазового перехода среднее значение параметра порядка равно нулю, а ниже точки перехода отлично от нуля, причем его изменение происходит непрерывно, без скачков.

Одной из особенностей фазовых переходов второго рода является сильный рост флуктуаций параметра порядка в широком интервале температур. Поэтому они проявляются далеко от точки перехода, иногда за несколько десятков градусов. По мере приближения к точке перехода флуктуации параметра порядка стремятся к бесконечности, причем их значения в разных точках системы не независимы. Это означает, что если в какой-либо точке параметр порядка отклонился в какую-то сторону, например увеличился, то в некоторой окрестности этой точки параметр порядка отклонился в ту же сторону. Размер области, в которой проявляется такая связь, называется радиусом корреляции.

Для совершенно различных физических систем в окрестности фазового перехода II рода проявляется универсальность поведения среднего значения параметра порядка, радиуса корреляции, восприимчивости по отношению к внешнему полю, теплоемкости. Все эти величины меняются с температурой или при изменении внешнего поля по степенному закону. Причем между показателями степени, или критическими индексами, существуют одни и те же уравнения связи. Кроме того, для

многих типов фазовых переходов II рода эти критические индексы одинаковы.

В жидких кристаллах фазовые переходы часто имеют промежуточный характер, обладая чертами фазовых переходов I и II родов. К таким переходам относятся фазовые переходы изотропная фаза – нематик (I – N переход) и изотропная фаза – холестерик, или изотропная – голубые фазы. Особенно подробно изучен I – N переход.

Этот фазовый переход сопровождается выделением тепла, но теплота перехода примерно в 100 раз меньше, чем при переходе газ – жидкость, скачок плотности ничтожно мал, и ширина метастабильной области обычно не превышает одного градуса. Эта система в широком интервале температур ведет себя так, как при фазовом переходе II рода, а затем скачком переходит в новую фазу, как при фазовом переходе I рода. На рис. 2 схематически показана температурная зависимость параметра порядка S при переходе изотропная жидкость – нематик. Здесь T_c – температура фазового перехода, T^{**} определяет границу существования нематической фазы, T^* – граничная температура для изотропной фазы.

Тип перехода нематик – смектик остается предметом дискуссии. Проведенные в последние годы тщательные измерения позволили установить, что его можно отнести к фазовым переходам II рода. Однако до конца этот вопрос не решен, поскольку при фазовом переходе нематик – смектик не наблюдается универсальной температурной зависимости параметров, описывающих этот фазовый переход.

При изучении фазовых переходов область существования той или иной фазы определяется не только температурой, но и составом жидкого кристалла. Поэтому часто изучают жидкокристаллические смеси. На рис. 3 показана фазовая диаграмма для смеси жидких кристаллов, которые в классификационных справочниках называют $(7S5)_{1-x}$ и $(8S5)_x$, где $1-x$ и x – концентрации компонент. Здесь видно, что с изменением концентрации x можно изменить шири-

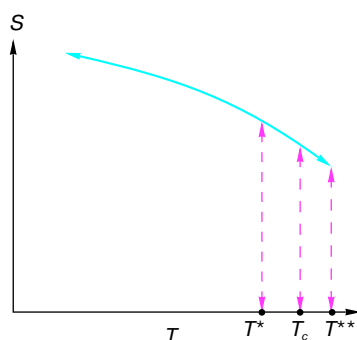


Рис. 2. Схематическое изображение температурной зависимости параметра порядка в окрестности точки фазового перехода изотропная фаза – нематик.

ну существования области смектика А, сведя ее практически к нулю. В этой точке, обозначенной цифрой 1, граничат сразу три фазы: нематик N, смектик А и смектик С. В физике жидких кристаллов она называется NAC-точкой.

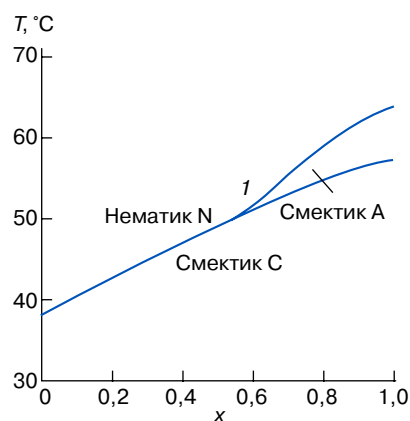


Рис. 3. Фазовая диаграмма смеси жидких кристаллов $(7S5)_{1-x}$ и $(8S5)_x$; 1 – NAC-точка.

ФЛУКТУАЦИИ В ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

Физические величины, описывающие состояние системы, такие, как плотность, энергия и т.д., с большой степенью точности равны своим средним значениям. Однако вследствие теплового движения существуют малые отклонения от средних значений, которые называют флуктуациями. Обычно флуктуации очень малы и их можно не принимать во внимание. Однако в некоторых случаях они велики и их роль становится даже определяющей.

В качестве величины, характеризующей уровень флуктуаций, используют средний квадрат отклонения от среднего значения. Например, если у нас есть случайная величина a , то ее флуктуация равна $\Delta a = a - \langle a \rangle$, где $\langle a \rangle$ – среднее значение. Из определения величины Δa следует, что ее среднее равно нулю, а средний квадрат имеет вид

$$\langle (\Delta a)^2 \rangle = \langle (a - \langle a \rangle)^2 \rangle = \langle a^2 \rangle - 2\langle a \rangle \langle a \rangle + \langle a \rangle^2 = \langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2.$$

Усреднение можно проводить, например, путем измерения величины a в разные моменты времени или измеряя эту величину в разных точках пространства.

Жидкие кристаллы относятся к тем объектам, в которых тепловые флуктуации особенно велики. Возникает естественный вопрос, что же в них флуктуирует. Как уже говорилось, при переходе жидкого кристалла из упорядоченного состояния в неупорядоченное, ориентационное плавление требуются затраты очень небольшого количества тепла, то есть эти состояния энергетически близки одно другому. Таким образом, вследствие теплового движения

могут возникать значительные изменения в упорядоченности системы.

В изотропной фазе, где жидкие кристаллы по своим микроскопическим свойствам не отличаются от обычных жидкостей с анизотропными молекулами, существуют флуктуации ориентации. Они состоят в том, что молекулы жидкости в разных точках системы могут создавать случайную упорядоченность типа упорядоченности в нематическом жидком кристалле. Такие флуктуации возникают и исчезают, они имеют случайную ориентацию и различный пространственный размер. Обычно степень ориентации и величина этих флуктуаций малы. Но по мере приближения к точке перехода в нематическую фазу их амплитуда начинает возрастать по закону $(T - T^*)^{-1}$. Температура потери устойчивости изотропной фазы T^* на 1–2 К ниже точки фазового перехода T_c в нематическую фазу. Разность $T_c - T^*$ определяет ширину области, в которой изотропная фаза метастабильна. Вблизи T_c флуктуации ориентации в разных точках не независимы. Радиус корреляции r_c в изотропной фазе ведет себя следующим образом:

$$r_c = r_0 \left[\frac{T^*}{T - T^*} \right]^{1/2},$$

где величина r_0 имеет обычно значение 5–7 Å, то есть порядка межмолекулярного расстояния. Вблизи точки фазового перехода T_c радиус корреляции достигает значений 50–100 Å.

В нематической фазе существуют флуктуации, связанные с отклонением директора от направления преимущественной ориентации. Это означает, что в жидком кристалле средняя ориентация молекул случайным образом может менять свое направление. Флуктуации директора очень велики. Они сильно скоррелированы между собой. Корреляция между флуктуациями в разных точках падает с расстоянием как r^{-1} , хотя обычно она убывает как $[\exp(-r/r_c)]/r$. Формально это означает, что радиус корреляции стремится к бесконечности. Крупномасштабные флуктуации директора большой амплитуды можно пояснить тем, что поворот жидкого кристалла как целого не меняет его энергии.

Кроме флуктуаций директора в нематическом жидком кристалле возможны флуктуации еще двух типов: это двухосные и продольные флуктуации. В состоянии равновесия большинство нематических жидких кристаллов одноосно, то есть они имеют выделенное направление вдоль директора, а поперек директора все направления равноправны. Двухосные флуктуации – это появление еще одного направления упорядоченности поперек директора. При этом направление двуосности и степень ориентации в этом направлении являются случайными. Эти флуктуации малы, и их трудно изучить экспериментально. Исключение составляет окрестность точки перехода одноосный–двухосный нематик.

Продольные флуктуации – это изменение степени упорядоченности жидкого кристалла при той же ориентации директора. Эти флуктуации возрастают по мере приближения к точке перехода в изотропную фазу, когда система теряет свою упорядоченность.

Все эти типы флуктуаций проиллюстрированы на рис. 4, где равновесному нематику сопоставлен эллипсоид вращения с осью, направленной вдоль директора. Этот эллипсоид может, например, соответствовать зависимости показателя преломления или диэлектрической проницаемости от направления в одноосной среде. Флуктуации в этом случае представляют собой различные типы искажения эллипсоида. Флуктуации директора соответствуют наклону оси эллипсоида (рис. 4а). Они, как легко понять, задаются двумя параметрами: направлением отклонения от оси и углом наклона. Двухосным флуктуациям соответствует появление в поперечном сечении эллипсоида эллипса вместо круга (рис. 4б). Они также определяются двумя параметрами: соотношением между осями эллипсоида и его ориентацией в плоскости. Продольные флуктуации задаются всего одним параметром – соотношением между осями эллипсоида (рис. 4в). Таким образом, эти флуктуации имеют пять координат, или пять мод.

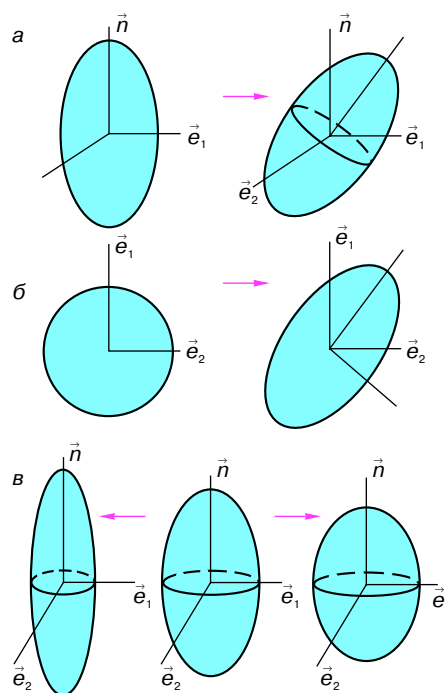


Рис. 4. Типы флуктуаций в нематическом жидком кристалле: а – одноосные поперечные, или флуктуации директора, б – двухосные поперечные флуктуации, в – продольные флуктуации, или флуктуации степени упорядоченности.

В нематике флуктуации директора всегда велики, двухосные флуктуации за редким исключением очень малы, а продольные флуктуации нарастают критическим образом при приближении к изотропной фазе.

В изотропной фазе нематика флуктуации анизотропии также имеют пять мод, причем все они зависят от температуры как $(T - T^*)^{-1}$.

Изотропная фаза холестерических жидких кристаллов, как и изотропная фаза нематиков, представляет собой неориентированную жидкость, но состоящую из асимметричных (киральных) молекул. В них также существуют флуктуации ориентации, состоящие из пяти мод. Но вблизи точки перехода в упорядоченную фазу в их поведении есть особенность. Во-первых, эти моды имеют более сложный геометрический смысл, и, во-вторых они разбиваются на три группы: 2, 2 и 1 мода. Каждая из групп имеет одинаковую температурную зависимость вида $(T - T^{*(i)})^{-1}$, но величины $T^{*(i)}$ разные.

Как мы уже говорили, в упорядоченной фазе холестерического жидкого кристалла направление равновесного директора не является постоянным, а вращается при перемещении вдоль оси спирали (ось Z). Таким образом, эти кристаллы однородны в плоскости, перпендикулярной оси Z , и периодичны по своим свойствам вдоль оси с периодом, равным шагу спирали.

Все известные холестерики одноосны. Как и в нематическом жидком кристалле, флуктуации разбиваются на три группы: продольные флуктуации (одна мода), флуктуации директора (две моды) и двухосные флуктуации (две моды). Двухосные флуктуации малы, а продольные ведут себя критическим образом при приближении к изотропной фазе.

Что касается флуктуаций директора, то можно выделить флуктуации двух типов. Один связан с локальным отклонением холестерической оси от среднего направления вдоль оси Z . Эти флуктуации конечны и имеют радиус корреляции порядка шага спирали. Второй тип флуктуаций можно представить как флуктуации угла поворота директора в плоскости, перпендикулярной оси спирали. Эти флуктуации в каждой точке образца тем больше, чем больше размер холестерика. Принципиально это означает, что холестерик из-за этих флуктуаций существовать не может: его структуру разрушат флуктуации директора. Однако оценки показывают, что этот эффект может наступить лишь при астрономических размерах образца.

В смектике A , который является слоистой системой с одномерно-периодической структурой вдоль некоторой выделенной оси Z , нужно учесть не пять, а шесть флуктуационных мод. Кроме двух одноосных, двух двухосных и продольной моды необходимо принимать во внимание флуктуации плотности, поскольку именно плотность описывает равновесную периодическую систему. Естественно, флукту-

ации плотности существуют в любых жидкостях, но в смектиках они кроме всего прочего отвечают за случайные нарушения слоистой структуры.

Реально в смектиках рассматривают прежде всего флуктуации смещения, которые отвечают за локальные отклонения слоев. Как и в случае холестерика, средний квадрат амплитуды этих флуктуаций в точке зависит от размеров системы, что приводит к неустойчивости смектика как регулярной структуры, но при чрезвычайно больших размерах образца. Для реальных образцов размером порядка сантиметров эти флуктуации малы. Обычно смещение представляют в виде суммы стоячих волн и вычисляют их средние квадраты амплитуды. Одна из таких флуктуационных мод приведена на рис. 5. Как слоистую структуру смектика, так и ее флуктуации к настоящему времени детально исследовали методами рентгеноструктурного анализа.

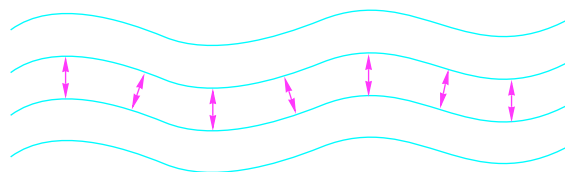


Рис. 5. Чисто волнообразная мода смещений в смектике. В этой моде расстояние между слоями не меняется.

Другой тип флуктуаций, который представляет интерес в смектиках — это флуктуации директора. Эти флуктуации могут возникать, во-первых, за счет случайных отклонений директора от нормали к слоям и, во-вторых, за счет изменения направления нормали к слою при локальных смещениях слоев, поскольку при достаточно медленном смещении слоев директор успевает выстроиться вдоль нового направления нормали к слою. Соотношение между этими вкладками зависит от температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы рассмотрели довольно простые разделы физики, связанные с агрегатным состоянием вещества, фазами, фазовыми переходами и тепловыми флуктуациями. Эти разделы классические. Они детально изучены экспериментально разнообразными методами, такими, как теплофизические измерения, оптические и акустические исследования, методы ядерного магнитного резонанса. Теоретическое описание выполнено с использованием современных методов теоретической физики, и получено хорошее согласие теории с опытом.

Однако при столкновении со сравнительно новым объектом — жидким кристаллом — в этих простых и привычных разделах появились неожиданные

проблемы. Потребовалось пересмотреть устоявшиеся представления и в результате значительно обогатить наши знания о природе.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Де Жен П.* Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977.
2. *Чандрасекар С.* Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980.
3. *Сонин А.С.* Введение в физику жидких кристаллов. М.: Наука, 1983.

4. *Вальков А.Ю., Романов В.П., Шалагинов А.И.* // Успехи физ. наук. 1994. Т. 164. С. 149.

* * *

Вадим Петрович Романов, доктор физико-математических наук, профессор физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета. Автор более 100 статей, обзоров и учебных пособий.