

M.67

25

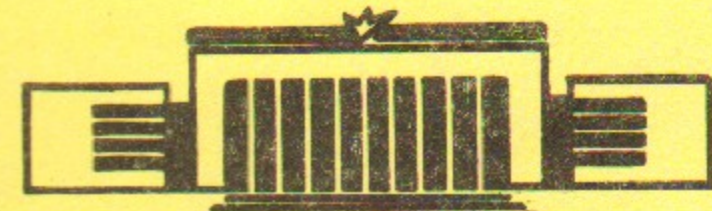
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ
СО АН СССР

А.Я.Митусь, А.З.Паташинский

ОБ УПОРЯДОЧЕНИИ В КРИСТАЛЛАХ
РОМБИЧЕСКОЙ СИММЕТРИИ

ПРЕПРИНТ 81 - 36

БИБЛИОТЕКА
Института ядерной
физики СО АН СССР
ИНВ. № _____



Новосибирск

907 delp

THEORY OF CRYSTAL ORDER

II. THE RHOMBIC SYMMETRY CASE

A.C.Mitus', and A.Z.Patashinskii

Institute of Nuclear Physics
630090, Novosibirsk 90, USSR

A b s t r a c t

Model hamiltonian (4,5) and crystal-order parameter $\Lambda(x)$, (2), are introduced in case of rhombic symmetry of local crystal-type order Λ_0 (2). Λ_0 and $\Lambda(x)$ are rhombic rank-4 tensors. The crystallization is described as long range ordering of $\Lambda(x)$. The mean field approximation is applied (6). For big rhombic anisotropy, the rhombic, tetragonal (13) and liquid phases exist. The crystallization is the first order P.T., with small metastable crystal temperature interval (19). Stability of phases is studied in terms of free energy (18). The P.T. between the tetragonal and rhombic phase is a continuous one. The nematic mesophase may exist. The interaction of field $\Lambda(x)$ with nematic order parameter $S_{\alpha\beta}(x)$ results in non-existence of biaxial liquid-crystal phase - the uniaxial nematic crystallizes at low temperatures. In case of small rhombic anisotropy, (i.e. nearly the cubic case), the cubic phase exists (25,27). The following P.T. (to tetragonal phase) takes place at low temperatures (29). The crystal order contributions to heat capacity and coefficient of thermal expansion result in anomalous behaviour of these quantities near T_c (pre-melting phenomena) (31). A short discussion of the elastic properties of the system near T_c , based on formula (33), is given.

ОБ УПОРЯДОЧЕНИИ В КРИСТАЛЛАХ РОМБИЧЕСКОЙ
СИММЕТРИИ

А.Я.Митусь, А.З.Паташинский

А Н Н О Т А Ц И Я

Для случая ромбической симметрии параметра Λ_0 (2) локального кристаллического упорядочения введены модельный гамильтониан (4,5) и параметр кристаллического упорядочения $\Lambda(x)$ (2). Λ_0 и $\Lambda(x)$ – ромбические тензоры четвертого ранга. Кристаллизация описана как появление дальнего порядка у поля $\Lambda(x)$. Использовано приближение среднего поля (6). В случае большой ромбической анизотропии в системе существуют следующие фазы: ромбическая, тетрагональная (13) и жидкость. Кристаллизация – фазовый переход I рода. Область метастабильного существования кристалла – мала (19). Устойчивость фаз исследовалась при помощи свободной энергии (18). Фазовый переход между тетрагональной и ромбической фазой – непрерывный. Исследованы условия существования жидкокристаллической мезофазы. Взаимодействие поля $\Lambda(x)$ с параметром $S_{\alpha\beta}$ нематического упорядочения приводит к несуществованию двухосных нематиков – одноосный нематик кристаллизуется при низких температурах. В случае малой ромбической анизотропии (т.е. почти кубический случай) существует кубическая фаза (25,27). Следующий фазовый переход (в тетрагональную фазу) происходит при более низких температурах (29). Вклад кристаллического упорядочения в теплоемкость и коэффициент теплового расширения приводит к аномальному их поведению в окрестности T_c (предплавленные аномалии) (31). Используя ф-лу (33) исследованы упругие свойства системы в окрестностях точек фазовых переходов.

I. В в е д е н и е

Плотные жидкости в малых объемах имеют структуру, сходную со структурой кристаллов. Основное различие между кристаллом и плотной жидкостью – появление дальнего порядка, при котором локальные структуры малых объемов в далеких частях системы скоррелированы.

Эффекты дальнего порядка можно учесть, описывая систему полем локального параметра кристаллического упорядочения. "Физической точкой" при таком подходе служит малый объем системы, содержащий ν_0 атомов, в котором средний локальный порядок расположения частиц определен большими силами взаимодействия между ближайшими атомами. Этот объем включает несколько периодов решетки для кристалла, поэтому при таком макроскопическом описании непосредственные характеристики, связанные с трансляционной инвариантностью решетки, не подлежат вычислению. Остальные характеристики симметрии (оси поворотов, плоскости отражений и т.д.) при нашем подходе остаются в рамках теории. Таким образом, главным в описании становится появление дальнего порядка характеристик анизотропии локальных свойств системы.

Физически состояние плотной системы мы представляем себе как совокупность кластеров с относительно жесткой структурой. Для достаточно большого кластера основное состояние соответствует периодической функции средней плотности, т.е. кристаллу, "сливающимся" с окружением. Первые возбужденные состояния можно трактовать как фоновые, при этом наиболее мягкие фононы отвечают масштабу кластера, т.е. его малой деформации и поворотам. Мы предполагаем, что при температурах порядка температуры плавления T_c и ниже упорядочение именно этих степеней свободы определяет степень дальнего кристаллического порядка и сильно изменяется.

Расположение частиц в окрестности точки \vec{x} заданного радиуса (кластера) опишем совокупностью мультипольных моментов каждой независимой компоненты плотности системы (атомов различных сортов, электронной плотности). Нулевой момент (скаляр) описывает поле сглаженной по масштабу кластера плотности, первый момент (вектор) – поле центров тяжести кластеров. Квадрупольный момент (неприводимый тензор второго ранга) описывает асимметрию распо-

ложения частиц кластера, рассматриваемую в теории жидких кристаллов [1]. Мультипольные моменты с большими номерами $l \gg 1$ содержат информацию о мелкомасштабной структуре расположения атомов, быстро меняющейся при тепловом движении и не имеющей прямого отношения к кристаллическому порядку.

Сглаженная по масштабу r_0 (размер кластера) картина упорядочения в системе описывается совокупностью тензорных полей шестого, четвертого и более низких рангов. Тензоры шестого и четвертого ранга описывают собственно кристаллическую анизотропию расположения частиц, а тензоры более низких рангов отражают анизотропию локальных свойств жидкокристаллического, магнитного и других типов; скалярные поля описывают флуктуации сглаженной плотности компонент. Более детальный анализ дан в работах [2, 3]. Обозначим всю эту совокупность классических полумакроскопических полей $\Lambda(x)$. Вероятность dW заданной конфигурации $\{\Lambda(x)\}$ запишем в виде

$$dW\{\Lambda\} \sim \exp\left\{-\frac{H\{\Lambda(x)\}}{T}\right\} \mathcal{D}\Lambda(x). \quad (1)$$

Здесь $H\{\Lambda\}$ — эффективный гамильтониан. В отличие от случая флуктуационной теории критических явлений [4], для рассматриваемой задачи нет универсального представления $H\{\Lambda\}$ в виде разложений, так что возможно лишь исследование модельных эффективных гамильтонианов. В общем случае флуктуации тензорного поля можно представить как совокупность поворотов и деформаций [3]. В настоящей работе предполагается, что флуктуации формы кластера отсутствуют. Поле параметра упорядочения запишем в виде

$$\Lambda(x) = \hat{g}(x)\Lambda_0, \quad (2)$$

где $\hat{g}(x)$ — вращение в точке x , Λ_0 — фиксированный набор тензорных полей, описывающий локальное упорядочение в избранной системе отсчета.

Случай, когда Λ_0 — тензор кубической симметрии рассмотрен в [2, 3]. Цель данной работы — ввести параметр кристаллического упорядочения и эффективный гамильтониан для случая ромбической симметрии Λ_0 и исследовать в их рамках поведение системы.

2. Параметр кристаллического порядка и гамильтониан

В общем случае ромбической симметрии параметр локального порядка Λ_0 представляет собой набор тензорных полей ромбической симметрии ранга 4 и 2. В случае жесткого закрепления формы, (см. (2)), число независимых инвариантов Λ_0 резко уменьшается. Для геометрического описания ромбического параллелоипеда необходимо задание длин его ребер, т.е. 3-х скаляров. Аналогично случаю кубической симметрии, неприводимую часть $\tilde{\Lambda}_0$ тензора Λ_0 , являющуюся ромбически-симметричным тензором 4-го ранга, будем считать локальным параметром собственно-кристаллического упорядочения. Этот тензор имеет нужное количество (3) инвариантов. Такому описанию системы можно придать геометрический смысл. Для $\tilde{\Lambda}_0$ имеем

$$(\tilde{\Lambda}_0)_{\alpha\beta\gamma\delta} = T_{\alpha\beta\gamma\delta} + \overline{S_{\alpha\beta}} S_{\gamma\delta}, \quad (3)$$

где $T_{\alpha\beta\gamma\delta}$ — неприводимый тензор кубической ($m\bar{3}m$) симметрии, $S_{\alpha\beta}$ — неприводимый тензор ромбической (mmm) симметрии. Формулу (3) легко доказать, пользуясь явным видом выражений для этих тензоров (см., например, [5]). Заметим, что формула (3) является частным случаем общего разложения неприводимого тензора группы вращений на неприводимые тензоры различных точечных симметрий.

Следовательно, параметр кристаллического порядка выберем в виде совокупности двух полей $T_{\alpha\beta\gamma\delta}(x)$ и $S_{\alpha\beta}(x)$. Геометрический смысл такого описания состоит в том, что тензор $T_{\alpha\beta\gamma\delta}(x)$ определяет направление в точке x эквивалентных осей локального упорядочения, а $S_{\alpha\beta}(x)$ определяет неэквивалентность этих осей. Полный гамильтониан представим в виде

$$H = H_{TT} + H_{SS} + H_{TS}, \quad (4)$$

где первый член описывает кубически-симметричную часть взаимодействия, второй — самодействие поля $S_{\alpha\beta}(x)$, а третий — взаимодействие полей $T_{\alpha\beta\gamma\delta}(x)$ и $S_{\alpha\beta}(x)$. Простейшие формы этих гамильтонианов взаимодействия локальных упорядочений следующие

$$H_{TT} = \int dx dx' J(x-x') T_{\alpha\beta\gamma\delta}(x) T_{\alpha\beta\gamma\delta}(x'), \quad (5a)$$

$$H_{SS} = \int dx dx' J(x-x') S_{\alpha\rho}(x) S_{\alpha\rho}(x'), \quad (5a)$$

$$H_{TS} = \frac{1}{2} \int dx dx' J(x-x') \left[T_{\alpha\rho\gamma\delta}(x) S_{\alpha\rho}(x') S_{\gamma\delta}(x') + (x \leftrightarrow x') \right] \quad (5b)$$

Свойства системы исследуем в приближении самосогласованного поля (MFA). Введем

$$\langle T_{\alpha\rho\gamma\delta} \rangle = Z^{-1} \int T_{\alpha\rho\gamma\delta}(\hat{g}) \exp[-H_{MFA}(\hat{g})/T] d\hat{g},$$

$$\langle S_{\alpha\rho} \rangle = Z^{-1} \int S_{\alpha\rho}(\hat{g}) \exp[-H_{MFA}(\hat{g})/T] d\hat{g},$$

$$Z = \int \exp[-H_{MFA}(\hat{g})/T] d\hat{g},$$

$$H_{MFA}(\hat{g}) = -h_{\alpha\rho\gamma\delta} T_{\alpha\rho\gamma\delta}(\hat{g}) - h_{\alpha\rho} S_{\alpha\rho}(\hat{g}) - \frac{1}{2} [h_{\alpha\rho\gamma\delta} S_{\alpha\rho}(\hat{g}) S_{\gamma\delta}(\hat{g}) + h_{\alpha\rho} h_{\gamma\delta} T_{\alpha\rho\gamma\delta}(\hat{g})],$$

$$h_{\alpha\rho\gamma\delta} = v \langle T_{\alpha\rho\gamma\delta} \rangle; \quad h_{\alpha\rho} = v \langle S_{\alpha\rho} \rangle; \quad v = \int dx J(x). \quad (6)$$

Интегрирование по вращениям \hat{g} удобно произвести, используя представление углов Эйлера θ, φ, ψ .

В зависимости от численных констант, входящих в гамильтониан (4), система обнаруживает различные режимы поведения. Они исследуются ниже.

3. Случай большой анизотропии

Рассмотрим случай большой анизотропии, т.е. когда член H_{TT} в (4) намного меньше остальных членов, так что в первом приближении можно им пренебречь.

Для упрощения вычислений мы рассмотрим модель, в которой непрерывные вращения заменяются дискретным набором относительных положений. Результаты вычислений в такой модели качественно согласуются с результатами модели непрерывных вращений [3]. В этом случае интегрирование по $d\hat{g}$ в формулах (6) заменяется суммированием по дискретным ориентациям \hat{g}_k . Разрешенные в модели

вращения $\hat{g}_k(x)$ отвечают группе перестановок 3-х координатных осей и составляют неабелеву подгруппу группы 3-х мерных вращений $SO(3)$. Заметим, что в этой модели, которую будем называть моделью шести состояний, кубическая часть тензора Λ_0 инвариантна по отношению к вращениям \hat{g}_k . Следовательно, модель по своему построению описывает только случай сильной анизотропии.

Исследуем поведение системы, когда члены H_{SS} и H_{TS} одного и того же порядка. Для удобства вычислений будем использовать вместо гамильтониана (4) следующий

$$H\{\Lambda\} = \int dx dx' J(x-x') \Lambda_{\alpha\rho\gamma\delta}(x) \Lambda_{\alpha\rho\gamma\delta}(x'). \quad (7)$$

Гамильтонианы (4) и (7) физически эквивалентны.

Пусть в некоторой системе координат ромбически-симметричный Λ_0 имеет следующую форму

$$(\Lambda_0)_{\alpha\alpha\alpha\alpha} = \begin{cases} a & (\alpha=1) \\ 1 & (\alpha=2) \\ c & (\alpha=3) \end{cases} \quad (8)$$

В приближении самосогласованного поля запишем

$$H_{MFA} = -h_{\alpha\alpha\alpha\alpha} \Lambda_{\alpha\alpha\alpha\alpha}; \quad h_{\alpha\alpha\alpha\alpha} = v \langle \Lambda_{\alpha\alpha\alpha\alpha} \rangle, \quad (9a)$$

$$\langle \Lambda_{\alpha\alpha\alpha\alpha} \rangle = Z^{-1} \sum \Lambda_{\alpha\alpha\alpha\alpha} e^{-H_{MFA}/T}. \quad (9b)$$

В формуле (9b) Z - статсумма, а суммирование ведется по шести состояниям дискретной модели. Уравнение (9b) имеет тривиальное решение $h_{\alpha\alpha\alpha\alpha}^{(0)} = 2(1+a+c)$, $(\alpha=1,2,3)$, описывающее "свободное вращение" в высокотемпературной (неупорядоченной) фазе. Вводя обозначения

$$u = h_{1111} - h_{1111}^{(0)}; \quad v = h_{2222} - h_{2222}^{(0)}, \quad (10)$$

и пользуясь фактом, что $\sum_{\alpha=1}^3 h_{\alpha\alpha\alpha\alpha} = 6(1+a+c)$, запишем окончательную формулу для гамильтониана

$$-H_{MFA} = u(\Lambda_{1111} - \Lambda_{3333}) + v(\Lambda_{2222} - \Lambda_{3333}). \quad (11)$$

Система уравнений (9b) для u и v решалась аналитически в окрестности температуры T_L^* абсолютной неустойчивости "жидкости". Разлагая экспоненту в (9b) в ряд по малым величинам u, v

получаем систему уравнений

$$\begin{cases} u = 6\gamma \tilde{u} + D\tilde{u}^2 - 2D\tilde{v}^2 - 2D\tilde{u}\tilde{v} \\ v = 6\gamma \tilde{v} + D\tilde{v}^2 - 2D\tilde{u}^2 - 2D\tilde{u}\tilde{v} \end{cases} \quad (I2)$$

где $\nu = 6$ (число ближайших соседей), $\tilde{u} = \frac{1}{\Gamma} u$, $\tilde{v} = \frac{1}{\Gamma} v$,
 D - функция от a и c ; $\gamma = \frac{1}{3}(a^2 + c^2 + 1 - ac - a - c)$.
 Система уравнений (I2) имеет следующие решения

$$\delta_1 = 0 \quad \delta_2 = 0 \quad \delta_3 = 0 \quad (I3a)$$

$$\delta_1 = -\epsilon \quad \delta_2 = 2\epsilon \quad \delta_3 = -\epsilon \quad (I3б)$$

$$\delta_1 = -\epsilon \quad \delta_2 = -\epsilon \quad \delta_3 = 2\epsilon \quad (I3в)$$

$$\delta_1 = 2\epsilon \quad \delta_2 = -\epsilon \quad \delta_3 = -\epsilon \quad (I3г)$$

где $\delta_\alpha \equiv \langle \Lambda_{\alpha\alpha\alpha\alpha} \rangle - \frac{1}{3}(1+a+c)$, $\epsilon = \Gamma(\Gamma - 6\gamma)/3D$.

Существование трех физически эквивалентных решений связано со свободой выбора направления "длинного" ребра (см. ниже). Как отмечалось выше, система описывается неприводимой частью тензора $\langle \Lambda_{\alpha\beta\gamma\delta} \rangle$, которая, как следует из простых вычислений, имеет тетрагональную ($4/m\bar{m}m$) симметрию. Предположим, что эта симметрия сохраняется в остальном интервале температур. Пользуясь решением (I3б), запишем

$$\begin{pmatrix} h_{1111} - h_{1111}^{(0)} \\ h_{2222} - h_{2222}^{(0)} \\ h_{3333} - h_{3333}^{(0)} \end{pmatrix} = b(\Gamma) \begin{pmatrix} -1 \\ 2 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad (I4)$$

где $b(\Gamma)$ - неизвестная функция. Подставляя (I4) в (II) получаем гамильтониан тетрагональной фазы

$$-H_{MFA} = b(\Gamma) \{ 2\Lambda_{2222} - \Lambda_{1111} - \Lambda_{3333} \}. \quad (I5)$$

Уравнение (9б) для $\langle \Lambda_{2222} \rangle$ принимает вид

$$\frac{1}{3}b(\Gamma) + \frac{1}{3}(a+c-2) = \frac{(a-1)e^{\frac{3(a-1)b(\Gamma)}{\Gamma}} + (c-1)e^{\frac{3(c-1)b(\Gamma)}{\Gamma}}}{1 + e^{\frac{3(a-1)b(\Gamma)}{\Gamma}} + e^{\frac{3(c-1)b(\Gamma)}{\Gamma}}}. \quad (I6)$$

Уравнение (I6) решалось численно, для следующих значений параметров:

$$a = 1.1 \quad c = 1.3 \quad (I7)$$

Зависимость b как функции от температуры представлена на графике I. Стабильность решений исследовалась с помощью термодинамического потенциала $\Phi(b(\Gamma))$:

$$\Phi(b(\Gamma)) = \frac{1}{2} b^2(\Gamma) - \Gamma \ln Z. \quad (I8)$$

Заметим, что условие минимальности термодинамического потенциала дает уравнение (I6).

Решение $b(\Gamma) = 0$ отвечает макроскопически неупорядоченной фазе (жидкости), и минимизирует $\Phi(b)$ при температурах $T_L^* < T < \infty$, где $T_L^* = 6\gamma$. Макроскопически анизотропное состояние (кристалл) с $b(\Gamma) \neq 0$, отвечает минимуму $\Phi(b)$ при $0 \leq T < T_c^*$, где T_c^* - точка абсолютной неустойчивости кристалла (см. рис. I). Точка равновесной кристаллизации T_c , в которой $\Phi(b) = \Phi(0)$, близка к T_c^* :

$$\tau \equiv (T_c^* - T)/T_c^* \approx 0.003 \quad (I9)$$

Скачкообразный характер фазового перехода обусловлен тензорной структурой параметра порядка, допускающей существование кубических инвариантов. Заметим, что в случае когда числа $1, a^{1/4}, c^{1/4}$ составляют арифметическую прогрессию, величина D равна нулю и фазовый переход становится непрерывным. Существование такого рода геометрических особенностей характерно для некоторых моделей, описывающих упорядочение типа жидкокристаллического [6].

При $T=0$ система находится в насыщенном состоянии, имеющем ромбическую симметрию. При температуре T_p , $0 < T_p \leq T_c$,

имеет место фазовый переход из тетрагональной в ромбическую фазу. Оси анизотропии закреплены тетрагональным полем $h_{\alpha\beta\gamma\delta}$, следовательно, фазовый переход связан с неэквивалентностью двух "коротких" ребер ромбического параллелепипеда. "Длинное" ребро, т.е. $\langle \Lambda_{2222} \rangle$, не меняется при фазовом переходе; из формулы (14) и графика для $b(T)$ следует, что $\langle \Lambda_{2222} \rangle(0) = 1,3$, точно как в случае ромбического порядка при $T=0$ (см. 17). Возникшая дискретная модель изоморфна модели Изинга и поэтому фазовый переход происходит непрерывным образом.

Пусть теперь $H_{SS} \gg H_{TS}$. В первом приближении можно учесть только член H_{SS} . Задача сводится при этом к изученной в теории жидких кристаллов теории типа Майера-Заупе [7] - в системе при понижении температуры вначале происходит переход первого рода в жидкокристаллическое состояние, в котором неприводимый тензор $\langle S_{\alpha\beta} \rangle \neq 0$ (одноосный нематик). При дальнейшем понижении температуры одноосный жидкий кристалл переходит, путем фазового перехода II рода в двухосный [8], который экспериментально не обнаружен (хотя локальные двухосные флуктуации параметра порядка нематиков наблюдаются, например, в экспериментах с рассеянием света [9]). Качественное поведение такой системы представлено на рис. 2, где T^* - температура абсолютной неустойчивости жидкости, T_{c1} - температура фазового перехода жидкости в нематическую фазу, T_{c2} - температура фазового перехода между одно- и двухосной фазой. Для моделей непрерывных вращений характерно отсутствие энергетической щели при $T=0$, что приводит к ненулевому наклону кривых $\langle S_{\alpha\beta} \rangle$ при $T=0$.

Реальные (одноосные) нематики при охлаждении кристаллизуются (или переходят в смектическую фазу). Покажем, что характерное отсутствие двухосной фазы следует из нашей теории. Для этого включим в схему член H_{TS} . Покажем сначала, что его присутствие (как и присутствие члена H_{TT}) не нарушает одноосной симметрии $\langle S_{\alpha\beta} \rangle$; другими словами, при понижении температуры жидкость переходит в одноосную фазу. Воспользуемся моделью шести состояний; $\Lambda_{\alpha\beta\gamma\delta}$ и $\tilde{\Lambda}_{\alpha\beta} (\tilde{\Lambda}_{\alpha\beta} \equiv S_{\alpha\beta})$ связаны с собой следующим образом

$$\Lambda_{\alpha\alpha\alpha\alpha} = (\Lambda_{\alpha\alpha})^2 \quad (\alpha=1,2,3). \quad (20)$$

Гамильтониан среднего поля принимает вид

$$-H_{MFA} = \mu H_{\alpha} (\Lambda_{\alpha\alpha})^2 + h_{\alpha} \Lambda_{\alpha\alpha}, \quad (21)$$

где μ - малый параметр, $H_{\alpha} = 6 \langle \Lambda_{\alpha\alpha\alpha\alpha} \rangle$, $h_{\alpha} = 6 \langle \Lambda_{\alpha\alpha} \rangle$. В уравнениях для $\langle \Lambda_{\alpha\beta} \rangle$ разлагаем экспоненту в ряд по μ отсюда

$$\delta \langle \Lambda_{\alpha\alpha} \rangle \equiv \langle \Lambda_{\alpha\alpha} \rangle - \langle \Lambda_{\alpha\alpha} \rangle_0 = 6 \mu \langle (\Lambda_{\alpha\alpha})^2 \times \Lambda_{\alpha\alpha} (\Lambda_{\alpha\alpha})^2 \rangle_0, \quad (22)$$

где $\langle \dots \rangle_0$ обозначает усреднение с чисто жидкокристаллическим гамильтонианом. Так как нам интересна лишь симметрия $\delta \langle \Lambda_{\alpha\alpha} \rangle$ средние в (22) достаточно вычислить в окрестности T^* . Вычисления показывают, что $\langle \Lambda_{\alpha\beta} \rangle$ - одноосной.

Несмотря на присутствие тензорных сил 4-го ранга, мезофаза полностью сохраняет характер "нематической жидкости". Это следует из форм гамильтониана взаимодействия полей $T_{\alpha\beta\gamma\delta}(x)$ и $S_{\alpha\beta}(x)$. В одноосной фазе, в члене $T_{\alpha\beta\gamma\delta} S_{\alpha\beta} S_{\gamma\delta}$, $S_{\alpha\beta}$ можно заменить средней $\langle S_{\alpha\beta} \rangle$; поле $S_{\alpha\beta\gamma\delta} \equiv \langle S_{\alpha\beta} \times S_{\gamma\delta} \rangle$ становится внешним для поля $T_{\alpha\beta\gamma\delta}(x)$. Поле $S_{\alpha\beta\gamma\delta}$ - одноосное и закрепляет лишь одноосную ($\infty/m m$) составляющую тензора $T_{\alpha\beta\gamma\delta}$. В результате, тензорные характеристики как второго, так и четвертого ранга - чисто жидкокристаллические. Ситуация меняется при температуре T_{c2} перехода в двухосную жидкокристаллическую фазу. Поле $S_{\alpha\beta\gamma\delta}$ приобретает симметрию, достаточную для закрепления собственно-кристаллической части $T_{\alpha\beta\gamma\delta}$ (например, ромбическую), и система вместо перехода в двухосный нематик кристаллизуется. Заметим, что такой косвенный механизм кристаллизации имеет аналог в теории магнетизма - модель Изинга во внешнем поле имеет, при любых температурах, отличную от нуля намагниченность. В данной теории кристаллизация нематиков - непрерывный фазовый переход. При выходе за рамки приближения среднего поля (например, учет флуктуационных эффектов) фазовый переход из одноосной в двухосную фазу в чисто жидкокристаллической теории может, в силу неустойчивости, превратиться в фазовый переход I рода. В таком случае кристаллизация нематиков - фазовый переход I рода, в согласии с экспериментом [10]. Анализ флуктуационных поправок выходит за рамки данной работы.

4. Случай малой анизотропии

Исследуем свойства системы в случае, когда анизотропия параметра Λ_0 мала. Под этим подразумевается, что Λ_0 имеет ромбическую симметрию, но численно мало отличается от кубически-симметричного $\Lambda_0^{(0)}$. Решение задачи легко получить в рамках теории возмущений, с малой величиной, пропорциональной $\Lambda_0 - \Lambda_0^{(0)}$.

Введем дискретную модель I2 состояний, являющуюся обобщением модели 4-х состояний, используемой в кубическом случае [2]. Из центра куба проведем 4 главные диагонали. Разрешенные состояния отвечают вращениям на углы $\varphi = \pi/3, \pi, 5\pi/3$ системы трех взаимно перпендикулярных директоров (описанных через Λ_0) с длинами $1, a^{1/4}, c^{1/4}$ ($a \approx c \approx 1$), вокруг каждой главной диагонали. В прямоугольной системе координат, отвечающей повороту на угол $\varphi = 0$, Λ_0 задан формулой (8).

В случае $a = c = 1$ дискретная модель сводится к модели Поттса с четырьмя состояниями [2]. В системе происходит фазовый переход I рода из изотропной в кубическую фазу, описанный системой уравнений самосогласованного поля:

$$\langle T_{\alpha\beta\gamma\delta}^0 \rangle_0 = Z^{-1} \sum T_{\alpha\beta\gamma\delta}^0 e^{\frac{6}{\pi} T_{ijkl}^0 \langle T_{ijkl}^0 \rangle_0}, \quad (23)$$

где $T_{\alpha\beta\gamma\delta}^0$ - кубически симметричный тензор. Модель двенадцати состояний приводит к системе уравнений

$$\langle \Lambda_{\alpha\beta\gamma\delta} \rangle = Z^{-1} \sum \Lambda_{\alpha\beta\gamma\delta} e^{\frac{6}{\pi} \Lambda_{ijkl} \langle \Lambda_{ijkl} \rangle}. \quad (24)$$

Разлагая экспоненту в (24) в ряд по $\Delta_{\alpha\beta\gamma\delta}$,

$$\Delta_{\alpha\beta\gamma\delta} = \langle \Lambda_{\alpha\beta\gamma\delta} \rangle - \langle T_{\alpha\beta\gamma\delta}^0 \rangle_0, \quad (25)$$

получаем систему уравнений для $\Delta_{\alpha\beta\gamma\delta}$

$$\Delta_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{1}{3}(a+c-2) \langle T_{\alpha\beta\gamma\delta}^0 \rangle_0 + \frac{12}{\pi} \langle \langle T_{\alpha\beta\gamma\delta}^0 T_{ijkl}^0 \rangle \rangle_0 \cdot \left[(a+c-2) \langle T_{ijkl}^0 \rangle_0 + (a+c+1) \Delta_{ijkl} \right], \quad (26)$$

где $\langle \langle \dots \rangle \rangle$ - неприводимый коррелятор. Главный интерес вызывает проблема существования кубического решения, поэтому запишем

$$\Delta_{\alpha\beta\gamma\delta} = \langle T_{\alpha\beta\gamma\delta}^0 \rangle_0 \cdot y, \quad (27)$$

где $y(T)$ - неизвестная функция температуры. Из (26) и (27) получаем

$$y(T) = \frac{1}{3}(a+c-2) \frac{1 + \frac{6}{\pi} M(T)}{1 - \frac{2}{\pi}(a+c+1)M(T)}, \quad (28)$$

где $M(T)$ - функция, тесно связанная с решением для кубической модели. Её график представлен на рис.3. Как в окрестности температуры абсолютной неустойчивости жидкости, так и при низких температурах, ($T < 0.6 T_c$), $y(T)$ мало, что гарантирует самосогласованность схемы вычислений. Мы заключаем, что фазовый переход происходит скачкообразно из жидкости в кубическую фазу.

Наличие кубических решений фиксирует естественным путем оси для дискретной модели, которая описывает неэквивалентность различных ориентаций чисто ромбической части тензора $\Lambda_{\alpha\beta\gamma\delta}$. Вследствие малости анизотропии, соответствующий фазовый переход происходит при низких температурах ($T_L^* = 6\gamma \ll T_c$).

Фазовый переход из кубической в тетрагональную фазу описывается системой уравнений

$$\langle \Lambda_{\alpha\beta\gamma\delta} \rangle + \frac{1}{6} h_{\alpha\beta\gamma\delta} = Z^{-1} \sum \Lambda_{\alpha\beta\gamma\delta} e^{\frac{1}{\pi} \Lambda_{ijkl} (\delta \langle \Lambda_{ijkl} \rangle + h_{ijkl})} \quad (29)$$

где $h_{\alpha\beta\gamma\delta}$ - самосогласованное поле, отвечающее тетрагональной симметрии. После громоздких вычислений, производя разбиение сумм в (29) на произведение двух сумм: по 4-ом "кубическим" и 3-ом "вращательным" состояниям, и учитывая, что решение (28) обозначает, при низких температурах, выделение одного из "кубических" состояний, получаем

$$\langle \Lambda_{\alpha\beta\gamma\delta} \rangle + \frac{1}{6} h_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{\sum \Lambda_{\alpha\beta\gamma\delta} e^{\frac{1}{\pi} \Lambda_{ijkl} h_{ijkl}}}{\sum \exp[\frac{1}{\pi} \Lambda_{ijkl} h_{ijkl}]} \quad (30)$$

где суммирование ведется по 3-ом "вращательным" состояниям. Формула (30) отвечает выделенному "кубическому состоянию", что физически обозначает фиксацию осей дискретной модели трех состояний. Поведение такой модели качественно совпадает с поведением модели перестановок осей, рассмотренной выше. На фоне кубического реше-

ния происходит фазовый переход I рода в тетрагональную фазу, а при дальнейшем понижении температуры - непрерывный фазовый переход в ромбическую фазу.

5. Тепловые и упругие свойства

Для рассмотренных выше фазовых переходов I рода характерна малость области метастабильности низкотемпературной фазы: $\tau \ll 0.01$. Вклад кристаллического (низкотемпературного) упорядочения в термодинамический потенциал $\Phi(T)$ однозначно определен одной величиной - амплитудой $A(T)$ (см., например, формулу (18)). Соответствующий вклад в теплоемкость ΔC_p имеет универсальный характер

$$\Delta C_p = -T \frac{\partial^2 \Delta \Phi}{\partial T^2} \sim - \frac{dA(T)}{dT} \sim (T_c^* - T)^{-1/2} \quad (31)$$

и приводит, вследствие малости τ , к заметным эффектам волизи точки плавления.

Фазовый переход между тетрагональной и ромбической фазой - непрерывный. В этом случае применим стандартный аппарат, приводящий к классическим критическим показателям [4].

Для исследования поведения вклада в коэффициент расширения $\Delta \alpha_T$ волизи T_c , учтем малые флуктуации формы (т.е. малые изменения инвариантов поля $\Lambda(x)$). В первом приближении эти флуктуации приводят к возникновению упругих напряжений, т.е. к увеличению давления. Если давление считать постоянным, тогда объем системы увеличится на ΔV

$$\Delta V/V \sim 1 - A(T)/A(0), \quad (32)$$

откуда следует, что поведение $\Delta \alpha_T$ волизи T_c описано формулой (31). Более детальный анализ дан в работе [2].

Поле $\Lambda(x)$, описывающее анизотропию расположения атомов внутри кластера, можно интерпретировать как имеющее чисто геометрический, так и материальный характер. В этом последнем случае $\Lambda(x)$ описывает упругие свойства системы

$$\tilde{C}_{\alpha\beta\gamma\delta} \sim \langle \tilde{\Lambda}_{\alpha\beta\gamma\delta} \rangle, \quad (33)$$

где $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$ - тензор упругих постоянных. Вопрос о функциональной связи между этими величинами выходит за рамки данной статьи. Однако, используя (33) можно дать качественное описание упругих аномалий волизи T_c . Так как качественное поведение амплитуд $A(T)$ для различных моделей совпадает, теория предсказывает универсальное уменьшение скоростей упругих волн волизи T_c ($T < T_c$). Такое поведение обнаружено экспериментально; переход между кубической и тетрагональной фазой исследован в работе [11], а между тетрагональной ($\sqrt{2}m$) и ромбической ($mm2$) - в [12].

Мы благодарим Б.И.Шумило за обсуждение, И.М.Емельянову и Т.Васютынского за помощь при вычислениях на ЭВМ.

Л и т е р а т у р а

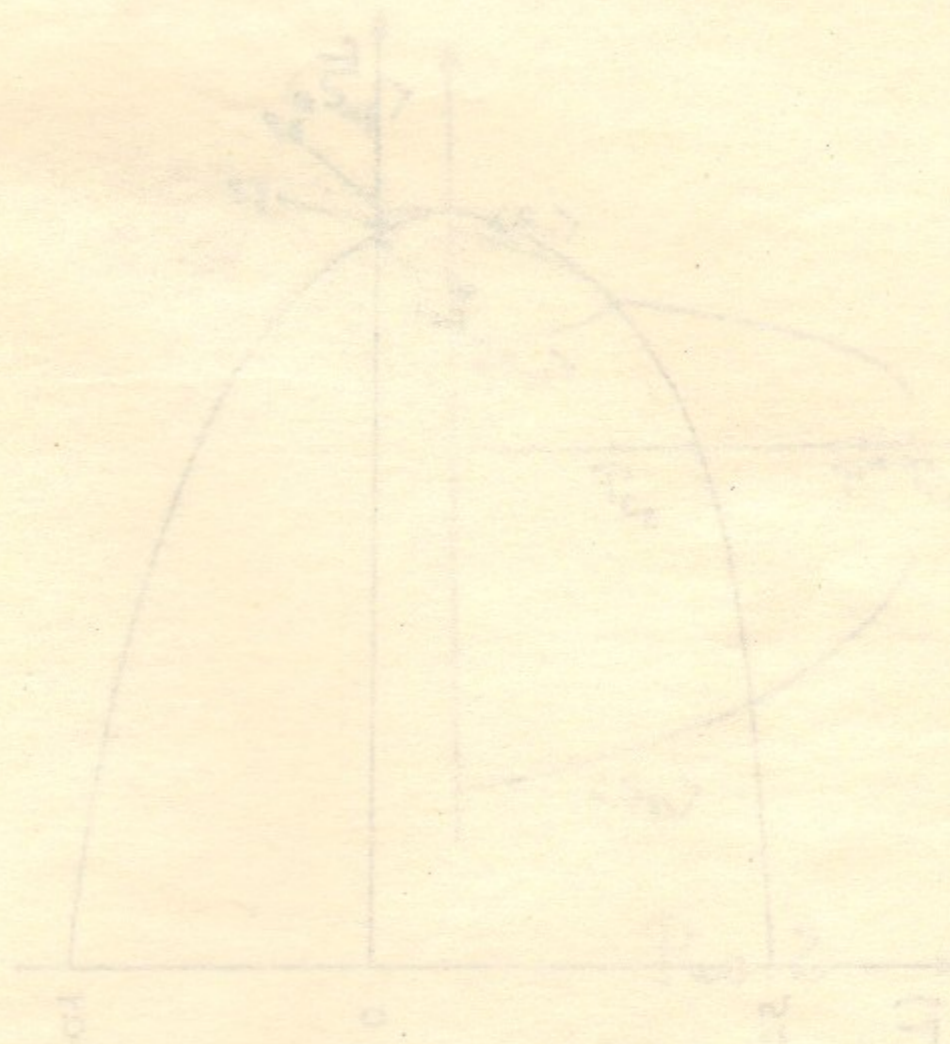
1. П. де Жен. Физика жидких кристаллов. Мир, М., 1977.
2. А.Я.Митусь, А.З.Паташинский. ЖЭТФ, в печати.
3. A.C.Mitus', A.Z.Patashinskii. Theory of crystal order. Новосибирск, препринт 20-81 ИЯФ СО АН СССР.
4. А.З.Паташинский, В.Л.Покровский. Флуктуационная теория фазовых переходов, Наука, М., 1975.
5. Ю.И.Сирогин, М.П.Шаскольская. Основы кристаллофизики. Наука, М., 1979.
6. J.P.Straley. Phys. Rev., A10, 1881, 1974.
7. F.Grandjean. Compt. rend., 164, 280, 1917;
W.Maier, A.Saure. Z. Naturforsch., A13, 564, 1958.
8. M.J.Freiser. Mol. Cryst. Liquid Cryst., 14, 165, 1971.
9. В.Л.Покровский, Е.И.Кац. ЖЭТФ, 73, 774, 1977.
10. С.Чандрасекар. Жидкие кристаллы. Мир, М., 1980.
11. M.Russeau et al. Phys. Rev. B12, 1579, 1975.
12. С.И.Чижиков, Н.Г.Сорокин, Г.И.Островский, В.А.Малешина. Письма в ЖЭТФ, 14, 490, 1971.

Подписи к рисункам

Рис.1. Зависимость $b(T)$

Рис.2. Температурная зависимость параметра жидкокристаллического порядка $\langle S_{\alpha\beta} \rangle$

Рис.3. График функции $M(T)$



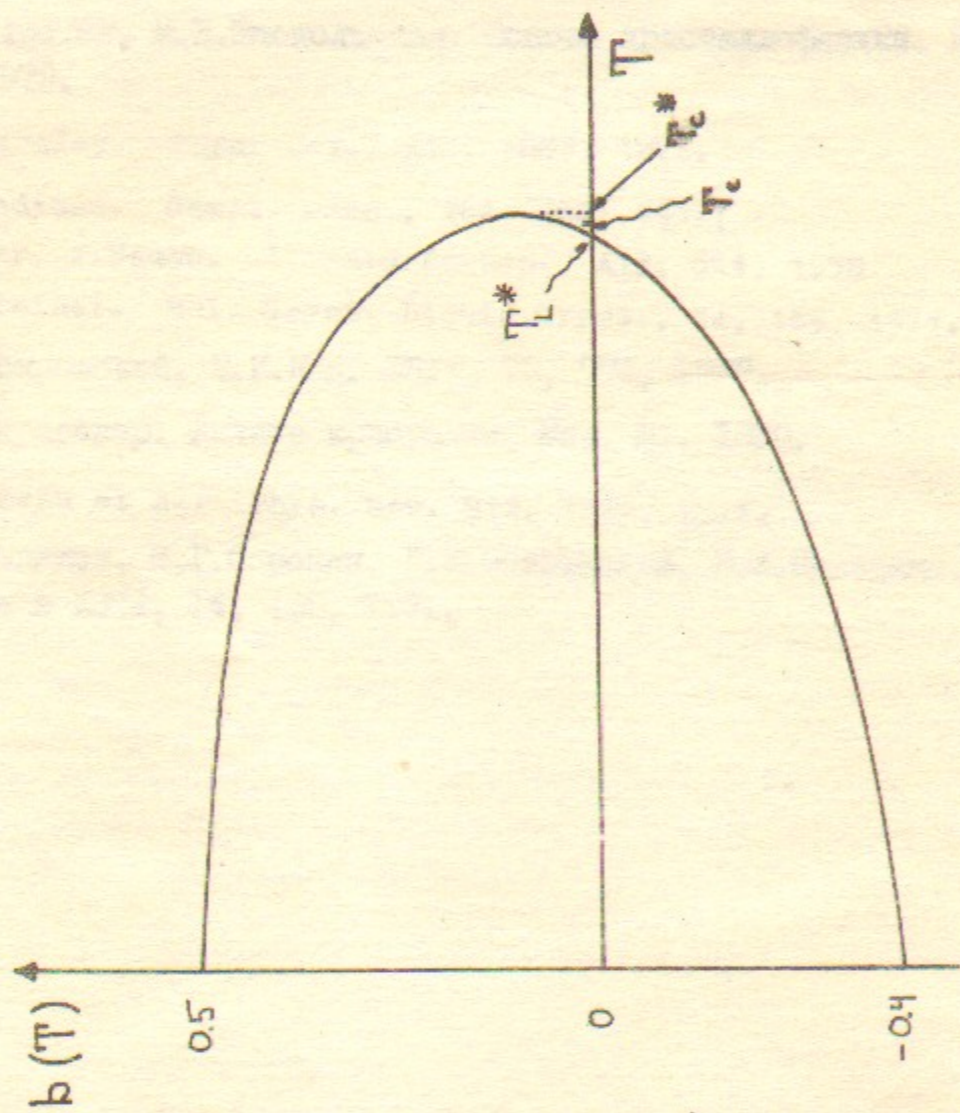


Рис. 1

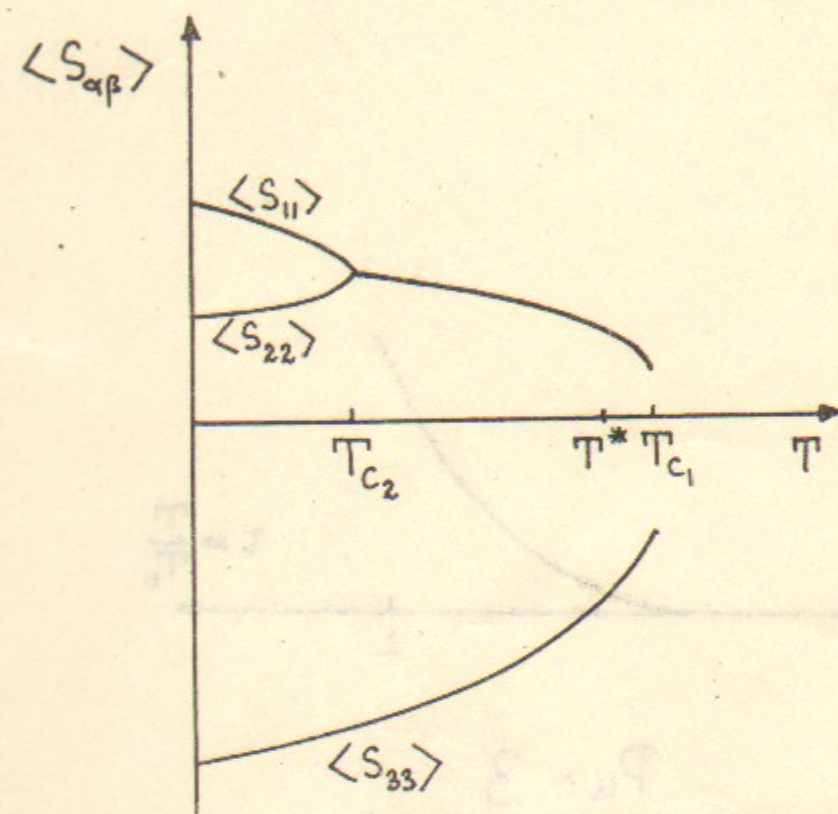


Рис. 2

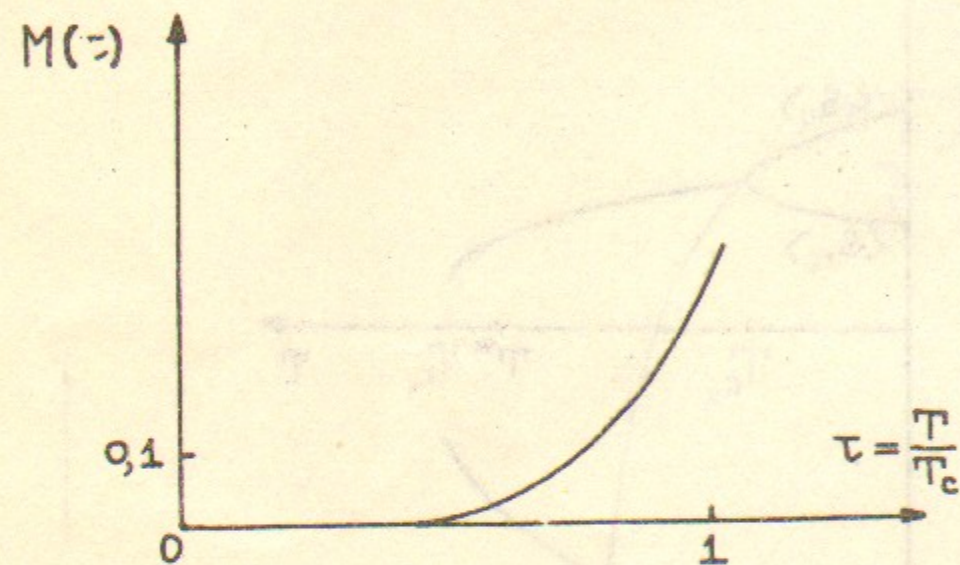


Рис. 3

Работа поступила - 17 марта 1981 г.

Ответственный за выпуск - С.Г. Попов
 Подписано к печати 3.4-1981 г. МН 03090
 Усл. 1,2 печ.л., 1,0 учетно-изд.л.
 Тираж 260 экз. Бесплатно
 Заказ № 36

Отпечатано на роталпринте ИЯФ СО АН СССР