

# 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  $\chi_S$ ,  $\chi_G$  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  $\theta_{in}$  — 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  $\chi_S$ ,  $\chi_G$  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  $\phi$  и  $\theta$  — азимутальный и полярный углы ориентации продольной молекулярной оси  $z$  в системе  $XYZ$ ,  $\psi$  — 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  $\lambda_1$  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  $\gamma_{ii}$  — 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  $\lambda_1$  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  $\lambda_P$  и  $\lambda_D$  — 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  $\delta S^2, \delta G^2, \delta S \delta G$ . Далее показана ошибочность такой трактовки (12) на примере расчета  $\delta S^2$  для нематика с одноосными молекулами. Различие рядов Ландау при разложении  $\Delta F$  (8) и  $\Delta F_e$  (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  $\lambda_1$  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  $\Delta F$  отвечают зависимости  $S_e(T)$  и  $G_e(T)$ , удовлетворяющие следующим требованиям:

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

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

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

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

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

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:

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

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

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

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  $\lambda_1$  дает значения  $S^* = S_e(t^*, \lambda_1)$  и  $G^* = G_e(t^*, \lambda_1)$ . Совместное решение системы уравнений (13), (20) при

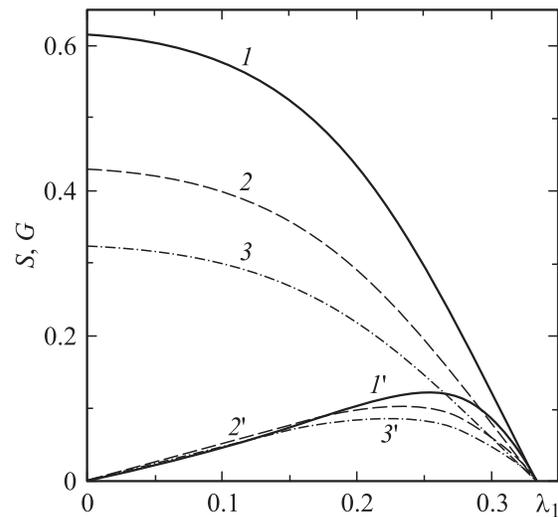


Рис. 1. Зависимости значений  $S$  (1–3) и  $G$  (1'–3') от  $\lambda_1$  при  $t = t^*$  (1, 1'),  $t_{NI}$  (2, 2') и  $t_1$  (3, 3').

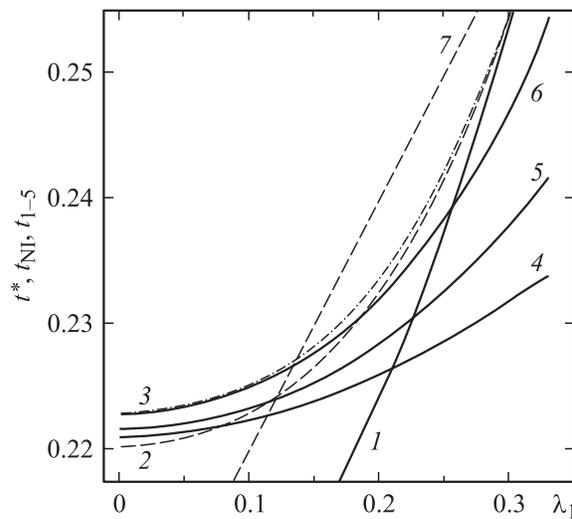


Рис. 2. Зависимости температур  $t^*$  (1),  $t_{NI}$  (2),  $t_1$  (3),  $t_2$  (4),  $t_3$  (5),  $t_4$  (6) и  $t_5$  (7) от  $\lambda_1$ . Точки (с абсциссами  $\lambda_1 = 0.075, 0.111, 0.122$  и  $0.184$ ) отмечают пересечения зависимости  $t_{NI}(\lambda_1)$  соответственно с зависимостями  $t_2(\lambda_1),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

заданном  $\lambda_1$  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  $\lambda_1$  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  $\lambda_1$  представлены на рис. 1, 2.

Как видно из рис. 1, с ростом  $\lambda_1$  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  $\lambda_1$ , где соотношения между  $S^*, S_{NI}, S_1$  не зависят от  $\lambda_1$  и даются формулами (П 1.6)–(П 1.10) Приложения 1. Зависимости  $S_{NI}$  и  $G_{NI}$  от  $\lambda_1$  качественно подобны полученным в работах [4,6,7,10] в рамках других вариантов

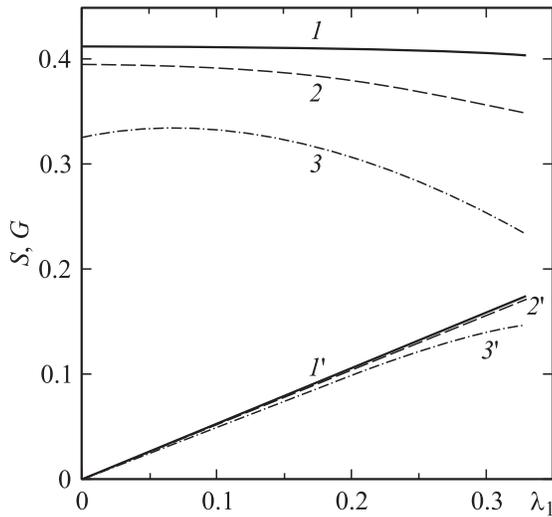


Рис. 3. Зависимости значений  $S$  (1–3) и  $G$  (1'–3') от  $\lambda_1$  при  $t = t_2$  (1, 1'),  $t_3$  (2, 2') и  $t_4$  (3, 3').

молекулярно-статистической теории для различных моделей двусных молекул. Существенной особенностью влияния  $\lambda_1$  на характер перехода N–I является то, что с уменьшением ширины двухфазной области ( $t_1 - t^*$ ) по мере роста  $\lambda_1$  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  $\phi$  появляется низкотемпературная двусная нематическая фаза  $N_b$ . С ростом  $\lambda_1$  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  $\lambda_1$  немонотонны. Изменение соотношений между  $G^*$  и  $G_{NI}$ ,  $G_1$  в зависимости от  $\lambda_1$  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  $\lambda_1$ , знак  $\Delta_{PD}$  противоположен знаку  $\lambda_1$ . Решение системы уравнений (13), (24) при фиксированном  $\lambda_1$  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  $\lambda_1$ . 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  $\lambda_1$  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  $\lambda_1$ , и ее можно использовать при оценке значения  $\lambda_1$  для реальных жидких кристаллов (ЖК) по максимуму экспериментальной зависимости  $G(t)$ .

### 3. Флуктуации параметров порядка $S$ , $G$

В образце нематика, содержащем  $N$  молекул, однородные 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  $\delta S$ ,  $\delta G$  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  $\beta_{ik}$  и ее определитель  $\beta$  даются выражениями

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

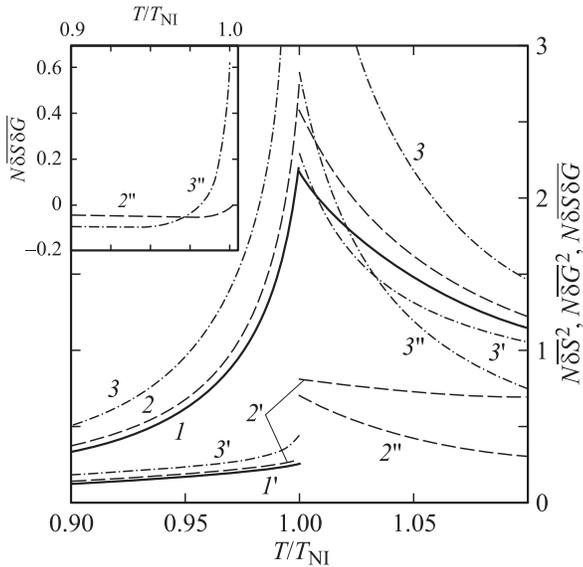
Согласно [28], усреднение с функцией распределения (26) дает

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

где  $\beta_{ik}^{-1}$  — элемент матрицы, обратной матрице  $\beta_{ik}$ . 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  $\delta S$  и  $\delta G$  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  $\Delta F_e$  (12) вместо  $\Delta F$  (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  $\lambda_1$  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  $\lambda_1$  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  $\lambda_1$  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  $\lambda_1$  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  $\lambda_1$  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 (П 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  $T_{\text{NI}}$  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  $\xi$  — 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  $\lambda_1$ , 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  $T_{\text{NI}}$  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  $\lambda_2$  дается выражением (7) с заменой  $\gamma_{ii}$  соответственно на  $k_{ii}$  или  $\gamma_{ii}(\omega)$  при  $h = h_H$  или  $h = h_E$ . В общем случае значения  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  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  $\Delta_A$  (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

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

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  $\chi_S$  и флуктуаций  $\overline{\delta G^2}$  в  $\chi_G$  определяются величиной  $\lambda_2$ , которая различна для электрического и магнитного полей. При  $t = t_3$  и  $\overline{\delta S \delta G} = 0$  восприимчивости  $\chi_S$  и  $\chi_G$  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  $\lambda_m$  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<sub>k</sub>. Значение  $\Delta\nu_k$  зависит от ориентации связи C–D<sub>k</sub> 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  $S_\beta = (3 \cos^2 \beta - 1)/2$ ,  $G_{\beta\varphi} = (3/2) \sin^2 \beta \cos 2\varphi$ ,  $\beta$  — угол между связью C–D<sub>k</sub> и осью  $z$  молекулярной системы координат  $xuz$ ,  $\varphi$  — угол между осью  $x$  и проекцией C–D<sub>k</sub> на плоскость  $xu$ . Величина  $\Delta\nu_k$  может обращаться в нуль для континуума направлений C–D<sub>k</sub>. 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  $\beta_u$  и  $\beta_v$ , 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<sub>k</sub>, 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  $\lambda_1$ , 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  $\lambda_1$  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<sub>k</sub> 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  $\lambda_1$  заменить на  $\lambda_2$  (на  $\lambda_m$  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<sub>k</sub> 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<sub>k</sub> в молекулярной системе.

Изложенное выше показывает, что молекулярная двуосность оказывает существенное влияние на зависимости  $S(T)$ ,  $G(T)$  и значения  $S_{\text{NI}}$ ,  $G_{\text{NI}}$  при переходе N–I. Возрастание параметра молекулярной двуосности  $\lambda_1$  сопровождается снижением  $S_{\text{NI}}$ ,  $G_{\text{NI}}$  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<sub>b</sub> 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  $T_{\text{NI}}$ . 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  $\lambda_1$ , близких к 1/3, и малых  $S_{\text{NI}}$  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  $T_{\text{NI}}$ . 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  $\Delta F$  (8) и  $\Delta F_e$  (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  $\lambda_1$ . 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  $t_{\text{NI}}$  перехода N-I и значения  $S_{\text{NI}}$  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  $\lambda_1$  соотношения между  $S^*$ ,  $S_{\text{NI}}$  и  $S_1$  не зависят от  $\lambda_1$  и с ростом  $\lambda_1$  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  $\Delta F_e$  (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  $\eta$

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

Разложение  $\Delta F_e$  (12) по степеням  $\eta$  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. Tjpto-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).