

© 1991 г.

В. И. Марченко

НЕПРЕРЫВНЫЙ ПЕРЕХОД ЖИДКОСТЬ — КРИСТАЛЛ (ТЕОРИЯ ЛАНДАУ)

Показано, что в теории фазовых переходов второго рода Ландау возможны непрерывные переходы из жидкого состояния в кристаллическое. Модуляция плотности при таких переходах возникает как эффект квадратичный по параметру порядка — корреляционной функции флуктуаций плотности. В зависимости от характера континуума инвариантов разложения Ландау могут осуществляться различные типы структур: смектики, кристаллы, несоизмеримые кристаллы, квазикристаллы.

Принято считать, что кристаллическое упорядочение может возникать лишь путем фазового перехода первого рода. Это утверждение основано на анализе возможности фазового перехода второго рода в изотропной жидкости для случая [1], когда параметром порядка является пространственная модуляция плотности

$$\rho(\mathbf{r}) - \rho_0 = \sum \rho_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (1)$$

В связи с тем, что величины $\rho_{\mathbf{k}}$ не изменяются под действием элементов собственной симметрии вектора \mathbf{k} (см. [2, § 134]), в разложении Ландау имеются инварианты третьего порядка. Однако этот случай не исчерпывает все возможности непрерывного перехода жидкости в кристаллическое состояние.

Рассмотрим корреляторы флуктуаций плотности $\langle \Delta\rho_1 \Delta\rho_2 \rangle$, $\langle \Delta\rho_1 \Delta\rho_2 \Delta\rho_3 \rangle$, и вообще $G_n = \langle \Delta\rho_1 \Delta\rho_2 \dots \Delta\rho_n \rangle$, где $\Delta\rho_i = \rho(\mathbf{r}_i) - \rho_0$. Выберем в качестве аргументов функции G_n $n-1$ линейно независимых комбинаций координат \mathbf{r}_i , не меняющихся при произвольных трансляциях, и координату $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \dots + \mathbf{r}_n)/n$. В однородном случае корреляторы не зависят от \mathbf{r} . В неоднородном случае разложим их ряд Фурье:

$$G_n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} G_{n\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (2)$$

Величины $G_{n\mathbf{k}}$, являясь функциями $n-1$ координаты, вообще говоря, меняются под действием преобразований собственной группы симметрии вектора \mathbf{k} .

В двумерной жидкости собственная симметрия вектора $\mathbf{k} = 0$ есть группа $C_{\infty v}$ (произвольные повороты и отражения). Эта группа имеет два одномерных представления — единичное и псевдоскалярное, преобразующиеся по нему функции не меняются при поворотах, но изменяют знак при отражениях. Все остальные представления двумерны и разбиваются на два класса: в первом ($m, +$) функции преобразуются как пара функций $(\sin m\varphi, \cos m\varphi)$, где m — натуральные числа, φ — угол; во втором классе ($m, -$) функции преобразуются как произведения псевдоскаляра на функции с моментом m из первого класса. Собственная группа симметрии конечного волнового вектора сводится к отражению относительно прямой параллельной \mathbf{k} и соответственно имеет два одномерных представления — единичное и псевдоскалярное.

В трехмерной жидкости собственная группа симметрии вектора $\mathbf{k}=0$ есть группы $SO(3) \times I$ (произвольные повороты и инверсия). Ее неприводимые $2L+1$ -мерные представления (L, \pm) , где L — целые числа, соответствуют: 1) $(L, +)$ — обычным сферическим функциям с моментом L ; 2) $(L, -)$ — произведениям сферических функций на псевдоскаляр. Собственная группа симметрии ненулевого волнового вектора есть группа $C_{\infty v}$ — повороты вокруг направления \mathbf{k} и отражения в плоскостях, параллельных волновому вектору \mathbf{k} , ее представления указаны выше.

Звезда волнового вектора \mathbf{k} (ср. [2, § 134]) состоит из всех произвольно ориентированных равных по модулю векторов, поэтому представления с ненулевыми волновыми векторами бесконечномерны.

Разложим функции $G_{\mathbf{k}}$ по неприводимым представлениям группы собственной симметрии волнового вектора. Парная корреляционная функция в силу симметрии по перестановке координат $G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = G_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ может содержать лишь четные моменты с «нормальным» поведением при отражениях: в двумерном случае при $\mathbf{k}=0$ представления $(m, +)$, при конечном \mathbf{k} только единичное представление; в трехмерном случае при $\mathbf{k}=0$ представления $(L, +)$, при конечном \mathbf{k} — $(m, +)$. В разложении тройного коррелятора G_3 в двумерном случае нет каких-либо ограничений. В трехмерном случае только в четверном корреляторе G_4 может возникнуть любое представление. В тройном же корреляторе не выявляется аномальное поведение по отношению к отражениям — псевдоскалярные представления и представления $(L, -)$, $(m, -)$ в соответствии с тем, что для задания фигуры с нарушенной инверсией необходимо расположить в трехмерном пространстве четыре точки.

Изложенные соображения о корреляторах приведены здесь лишь для демонстрации того тривиального обстоятельства, что все неприводимые представления соответствуют вполне простым физическим параметрам и нет необходимости при их введении в теорию привлекать какие-либо модельные представления, например о структуре молекул, составляющих жидкий кристалл (любое нарушение симметрии допустимо и в одноатомной жидкости).

При фазовом переходе по неединичному представлению волнового вектора обязательно найдутся такие корреляционные функции, в которых возникнет аномальный вклад, отражающий изменение симметрии. Естественно выбирать в качестве параметра порядка эту часть для коррелятора с минимальным n . Отметим, что модуляция плотности в рассматриваемых случаях вблизи перехода будет обязательно квадратична по параметру порядка, так как в разложении квадрата любого представления всегда имеется единичное представление группы симметрии удвоенного волнового вектора.

Пусть активным представлением при переходе будет псевдоскалярное представление с конечным волновым вектором. Квадратичный по компонентам параметра порядка $\eta_{\mathbf{k}}$ член в энергии равен

$$E_2 = \sum_{\mathbf{k}} A(T, |\mathbf{k}|) |\eta_{\mathbf{k}}|^2, \quad (3)$$

$\eta_{\mathbf{k}} = \eta_{\mathbf{k}^*}$ в силу вещественности параметра порядка — корреляционной функции. Вблизи фазового перехода функция A в окрестности своего минимального значения имеет вид

$$A(T, |\mathbf{k}|) = \alpha(T - T_c) + g(k - f)^2. \quad (4)$$

Кубические инварианты для псевдоскалярного представления отсутствуют. В двумерном случае из соображений симметрии можно написать следующие инварианты четвертого порядка для одинаковых по модулю

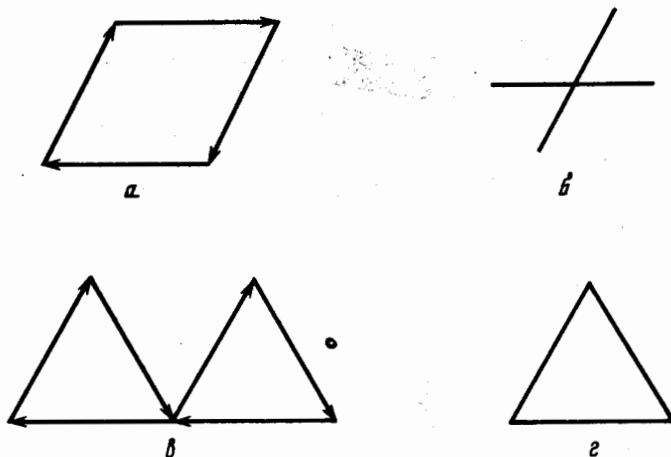


Рис. 1

векторов (соответствующий график представлен на рис. 1, а):

$$E_4 = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}} b(\theta) |\eta_{\mathbf{k}}|^2 |\eta_{\mathbf{p}}|^2. \quad (5)$$

Здесь $b(\theta)$ — некоторая функция угла θ между векторами \mathbf{k} и \mathbf{p} ($|\mathbf{k}| = |\mathbf{p}| = f$), удовлетворяющая очевидным условиям

$$b(\theta) = b(-\theta), \quad b(\theta) = b(\pi - \theta). \quad (6)$$

В дальнейшем пары векторов \mathbf{k} и $-\mathbf{k}$ будем изображать одной палочкой. Так, графики на рис. 1, а и 1, б полностью эквивалентны.

Как это ни удивительно на первый взгляд, но функция $b(\theta)$ существенно неаналитична в точке $\theta=0$. Действительно, выражение (5) следует представлять себе как результат перехода к разложению в ряд Фурье в функционале

$$E_4 = \iiint\int D(1, 2, 3, 4) \eta(1) \eta(2) \eta(3) \eta(4) d^2 \mathbf{r}_1 d^2 \mathbf{r}_2 d^2 \mathbf{r}_3 d^2 \mathbf{r}_4, \quad (7)$$

где ядро D симметрично по перестановкам аргументов и быстро убывает на больших по сравнению с межатомным расстояниях между точками $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$ (близодействие). Проведя эти простые вычисления, найдем

$$E_4 = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}} \beta(\theta) |\eta_{\mathbf{k}}|^2 |\eta_{\mathbf{p}}|^2 - \beta_0 \sum_{\mathbf{k}} |\eta_{\mathbf{k}}|^4, \quad (8)$$

где $\beta_0 = \beta(0)$, а функция $\beta(\theta)$ равна

$$\iiint\int D(1, 2, 3, 4) \exp i[\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \mathbf{p}(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_4)] d^2 \mathbf{r}_1 d^2 \mathbf{r}_2 d^2 \mathbf{r}_3 d^2 \mathbf{r}_4 \quad (9)$$

и, очевидно, аналитична. Сравнивая выражения (5) и (8), убеждаемся в том, что при $\theta \neq 0$

$$b(\theta) = \beta(\theta),$$

а при $\theta=0$

$$2b(0) = \beta(0).$$

Дело здесь заключается в следующем. В первой сумме в энергии (8) имеются члены $(\mathbf{k}, -\mathbf{k}, \mathbf{p}, -\mathbf{p})$ при $\mathbf{p}=\mathbf{k}$ и $\mathbf{p}=-\mathbf{k}$, которые соответствуют одному и тому же вкладу в энергию. Для устранения лишних членов и служит вторая сумма. Указанная неаналитичность обеспечивает возникновение при фазовом переходе конечного числа волновых векторов.

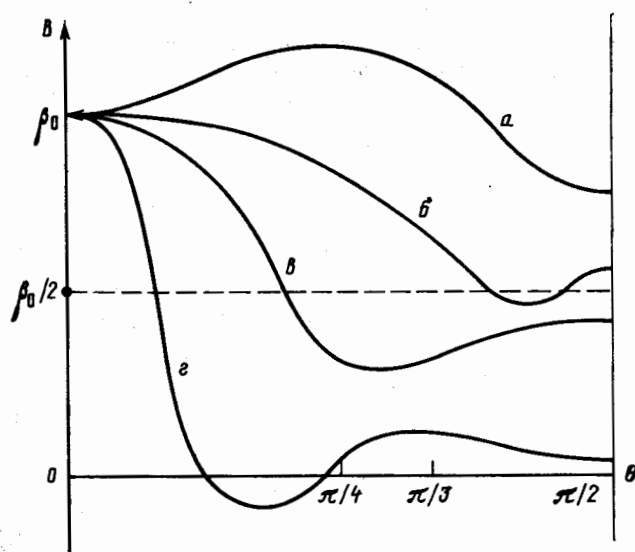


Рис. 2

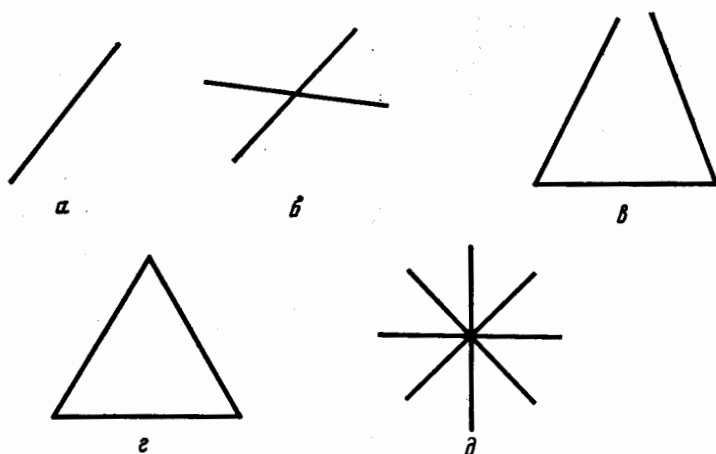


Рис. 3

Варьируя полную энергию E , т. е. сумму выражений (3) и (8), по $\delta\eta_k$ найдем уравнение равновесия:

$$\eta_k \left\{ \alpha(T - T_c) - 2\beta_0 |\eta_k|^2 + 2 \sum_p \beta(\theta) |\eta_p|^2 \right\} = 0. \quad (10)$$

В согласии с условиями (6) функция $\beta(\theta)$ имеет экстремумы (типа минимума или максимума) при $\theta=0$ и $\theta=\pi/2$. Абсолютный же минимум может достигаться при некотором произвольном значении θ_{min} . Пусть функция $\beta(\theta)$ имеет вид, представленный на рис. 2, а, тогда при фазовом переходе возникают лишь две гармоники η_r, η_{-r} (рис. 3, а) и

$$\eta_2^2 = 2|\eta_r|^2 = \alpha(T_c - T) / \beta_0 = \tau. \quad (11)$$

Симметрия этого смектика определяется следующими элементами: линия скольжения — произведение отражения на трансляцию π/f вдоль линии

отражения; отражение относительно прямой, перпендикулярной к линии скольжения, и произвольные трансляции вдоль этой прямой. Условие устойчивости смектической фазы относительно малых возмущений сводится к неравенству

$$2\beta(\theta) - \beta_0 > 0. \quad (12)$$

По мере изменения функции $\beta(\theta)$, например при движении вдоль линии фазового перехода на $p-T$ -диаграмме, ее минимум может опуститься до критического значения $\beta_0/2$. Докажем, что вплоть до этого момента все остальные решения имеют большую энергию. Заменим функцию $\beta(\theta)$ при всех углах, исключая $\theta=0$, на постоянную β_{min} , при этом можно, очевидно, только понизить энергию любого решения. Тогда, суммируя выражения в фигурных скобках для всех имеющихся в некотором решении $N > 2$ векторов, найдем

$$\eta_N^2 = \frac{N\beta_0\tau}{2(N-2)\beta_{min} + 2\beta_0}, \quad (13)$$

что меньше модуля (11), пока выполняется условие (12). Минимальной же энергией в теории Ландау обладает состояние с максимальным модулем параметра порядка.

При $\beta_{min} = \beta_0/2$ минимуму энергии соответствуют структуры с волновыми векторами \mathbf{f}_1 и \mathbf{f}_2 , с углом θ_{min} между ними и произвольным отношением $|\eta_{f_1}/\eta_{f_2}|$. Вырождение снимается при учете членов восьмого порядка. В результате либо получается переход первого рода в кристаллическое состояние (рис. 3, б) с одинаковыми значениями $|\eta_{f_1}| = |\eta_{f_2}|$, модуль параметра порядка равен

$$\eta_i^2 = 2\beta_0\tau / (2\beta_{min} + \beta_0), \quad (14)$$

либо возникает промежуточная фаза с меняющимся от нуля до единицы отношением $|\eta_{f_1}/\eta_{f_2}|$. В последнем случае симметрия кристалла сводится к оси второго порядка и трансляциям. Симметрия кристалла (14) при $\theta_{min} \neq \pi/2$ определяется взаимно перпендикулярными линиями скольжения вдоль направлений векторов $\mathbf{f}_1 \pm \mathbf{f}_2$ с трансляциями $\pi/f \cos(\theta_{min}/2)$ и $\pi/f \sin(\theta_{min}/2)$. При $\theta_{min} = \pi/2$ добавляется ось C_4 .

Теперь, когда $2\beta_{min} < \beta_0$, мы вступаем в область, где невозможно без более детального знания функции $\beta(\theta)$ делать определенные заключения о состояниях с минимальной энергией, поэтому вначале предположим, что почти везде, за исключением небольшой окрестности угла θ_{min} , выполняется условие (12). Кроме того, будем считать, что β_{min} лишь немного меньше $\beta_0/2$ (рис. 2, б).

Если угол θ_{min} не равен $\pi/2$, то при движении вдоль линии фазового перехода угол меняется и может оказаться равным $\pi/2$ или $\pi/3$. При обращении θ_{min} в $\pi/2$ происходит фазовый переход второго рода в кристалл с более высокой симметрией. Подход же к углу $\pi/3$ в этом состоянии невозможен. Раньше произойдет переход в состояние с симметрией, принципиально отличающейся от кристаллической.

Разлагая вблизи минимума функцию $\beta(\theta)$

$$\beta(\theta) = \beta_{min} + \frac{1}{2}\beta''(\theta - \theta_{min})^2, \quad (15)$$

нетрудно проанализировать фазовую диаграмму при стремлении θ_{min} к значению $\pi/3$. При критическом значении близости к углу $\pi/3$

$$\delta_c^2 = (\theta_{min} - \pi/3)^2 = (\beta_0 - 2\beta_{min})/\beta'' \quad (16)$$

в кристалле непрерывным образом возникает несоизмеримая волна плотности, направленная под углом $\theta_s = \pi/3 - \delta_c$ к одному из векторов решетки (рис. 3, в). Таким образом, ориентационная и трансляционная симметрия разрушается полностью. При дальнейшем приближении к углу $\pi/3$ амплитуда новой волны быстро увеличивается, и при близости равной

$\delta_c/2$ происходит непрерывный переход в кристалл с гексагональной симметрией (рис. 3, *з*).

Обратим теперь внимание на следующее обстоятельство: обсуждаемые структуры описываются параметром порядка вида

$$G = \sum_i (\eta_i \Phi_i e^{i\mathbf{r}} + \eta_i^* \Phi_i^* e^{-i\mathbf{r}}), \quad (17)$$

где Φ_i — псевдоскалярные функции указанных выше аргументов, вообще говоря, существенно комплексные, т. е. представимы в виде

$$\Phi_i = (\Phi_i' + i\Phi_i'') e^{i\varphi_i}, \quad (18)$$

где функции Φ_i' и Φ_i'' вещественны и линейно независимы, а фаза φ_i просто произвольное число. Функции Φ_i' , Φ_i'' для различных векторов \mathbf{f} отличаются лишь соответствующей повороту заменой переменных. Здесь необходимо подчеркнуть, что такая связь между функциями диктуется не одними только соображениями симметрии. В общем случае в разложении (17) могут фигурировать разные функции Φ при различных волновых векторах. При фазовом же переходе нас интересует неустойчивость, соответствующая вполне определенному изменению состояния для данного волнового вектора. Это изменение, описываемое функциями Φ_i' , Φ_i'' , уже по соображениям симметрии должно совпадать для различных волновых векторов с точностью до замены переменных. Требовать же связи между фазами φ_i у нас нет оснований, поскольку добавление к фазе некоторого числа означает сдвиг волны вдоль волнового вектора.

В смектике свобода фазы соответствует возможности трансляции структуры относительно покоящейся жидкости. В кристалле с четырьмя векторами имеются две фазы, они соответствуют возможности перемещения решетки в двух направлениях. В гексагональной структуре с шестью векторами имеются три фазы, их сумма фиксируется при учете членов шестого порядка, графически представленных на рис. 1, *в* (остается лишь двукратное вырождение, которое связано с отсутствием у этого кристалла симметрии отражения, при отражении происходит превращение одного возможного состояния в другое). В несоизмеримом кристалле все фазы свободны. Такие структуры характеризуются специфической фазовой симметрией — состояние не изменяется при добавлении к любой из фаз 2π .

Нетрудно убедиться в том, что возможно появление квазикристаллических состояний, обладающих помимо фазовой симметрии некристаллическими поворотными элементами. Предположим, например, что функция $\beta(\theta)$ имеет вид, представленный на рис. 2, *в*, ее абсолютный минимум находится где-то в окрестности угла $\pi/4$, никак не выделенного по симметрии функции $\beta(\theta)$. Модуль параметра порядка структуры с осью симметрии C_8 (рис. 3, *д*) равен

$$\eta_8^2 = \frac{4\beta_0\tau}{\beta_0 + 4\beta(\pi/4) + 2\beta(\pi/2)}. \quad (19)$$

Сравнивая это состояние с возможными конкурентами — обычными кристаллами с четырьмя векторами с углом θ_{min} и $\pi/2$, находим, что при выполнении довольно слабого условия

$$4\{\beta(\pi/4) - \beta_{min}\} < \beta_0 - 2\beta(\pi/2) \quad (20)$$

предлагаемая структура имеет меньшую энергию. Нетрудно убедиться, что так же, как и в рассмотренном выше случае структуры с шестью волновыми векторами, здесь должно наблюдаться мультикритическое поведение с несоизмеримой и квазикристаллической фазами.

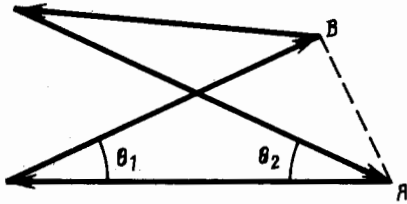


Рис. 4

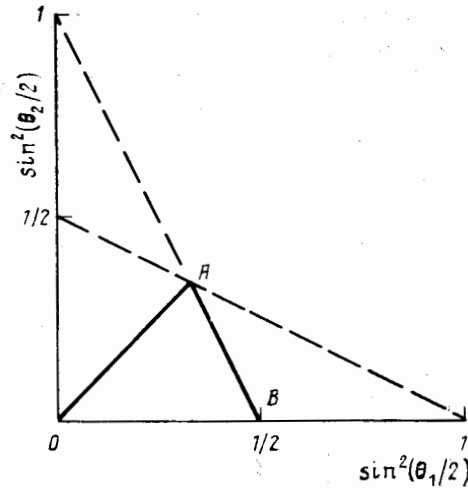


Рис. 5

Если функция $\beta(\theta)$ имеет вид, представленный на рис. 2, г, т. е. когда, начиная с некоторого малого угла θ_0 , она мала по сравнению со значением β_0 , то по мере уменьшения θ_0 должен наблюдаться ряд квазикристаллических состояний с симметричными N -лучевыми звездами с растущим по закону θ_0^{-1} числом N . При более изощренном поведении функции β возможно появление нескольких волновых векторов со случайной взаимной ориентацией (несоизмеримые кристаллы).

В трехмерном случае инварианты четвертого порядка параметризуются двумя углами θ_1 и θ_2 (см. рис. 4) и энергия E_4 равна

$$E_4 = \sum \beta(\theta_1, \theta_2) \eta_{k_1} \eta_{k_2} \eta_{k_3} \eta_{k_4} - \beta_0 \sum |\eta_k|^4, \quad (21)$$

где функция β вещественна, так как при пространственном отражении она не меняется, а произведение параметров η_k перейдет в комплексно сопряженное, поскольку при отражении векторы переставляются таким образом, что это эквивалентно изменению их на противоположные. Нетрудно понять, проследив за изменением фигуры (рис. 4) при изменении углов, а также построив фигуры при ином замыкании точно тех же векторов, что функцию $\beta(\theta_1, \theta_2)$ достаточно знать на области θ_1, θ_2 , определяемой следующим условием: при постоянном θ_1 угол θ_2 пробегает значения от нуля до максимального θ_{max} , при котором угол фигуры на ребре AB станет равным $\pi/2$, т. е.

$$\sin \frac{\theta_{max}}{2} = 2^{-1/2} \cos \frac{\theta_1}{2} \quad (22)$$

и, поскольку функция β , очевидно, симметрична при перестановке аргументов, то искомая область представляет собой изображенный на рис. 5 треугольник ABO на плоскости $(\sin^2(\theta_1/2), \sin^2(\theta_2/2))$. По симметрии функции β в вершинах треугольника обязательны локальные минимумы или максимумы, на сторонах же производная по одному из углов (или по их определенной комбинации) равна нулю.

Исследование возможных ситуаций принципиально не отличается от двумерного случая. Здесь только приходится следить за большим количеством конкурирующих структур. Пусть, например, функция β имеет локальный минимум где-то в окрестности точки $(0, \pi/3)$. Тогда помимо рассмотренных выше двумерных структур — рис. 3, б, в, г (в трехмерном случае они являются смектиками), необходимо учесть кристаллы:

а) с тремя парами (\pm) волновых векторов (ребра тетраэдра, сходящиеся в одной вершине); б) с тем же количеством векторов, но со слегка отличающейся от симметричной взаимной ориентацией и с существенно различными $|\eta_k|$; в) с шестью (все ребра тетраэдра) парами векторов; г) с четырьмя парами векторов ориентированных по ребрам октаэдра, сходящимся в одной симметричной вершине; д) случай, относящийся к предыдущему, как случай б) к а); е) кристалл с шестью парами векторов, ориентированными по ребрам октаэдра; ж) квазикристалл с векторами, ориентированными по ребрам и диагоналям икосаэдра. В зависимости от соотношения параметров реализуются все структуры, кроме смектика, изображенного на рис. 3, б. Энергия E_4 у смектика, изображенного на рис. 3, г, и у кристалла а) одинакова; для снятия этого вырождения необходимо учесть члены шестого порядка (рис. 1, в, г).

Отметим, что в рассматриваемых переходах нет неустойчивости по Лифшицу. Эта неустойчивость сводится к уходу параметра порядка из представления волнового вектора, обладающего некоторой собственной симметрией, в представление другого вектора с пониженной симметрией. В случае жидкости единственный выделенный по симметрии вектор $\mathbf{k}=0$. Можно сказать также следующее: выбор представления с $|\mathbf{k}|=f$ (см. (4)) как раз и означает отсутствие инварианта Лифшица, при любом другом значении \mathbf{k} такой инвариант существует — он пропорционален производной $\partial_{\mathbf{k}}A$. В кристаллах имеет место аналогичная ситуация. Когда инвариант Лифшица существует по симметрии и уводит представление в другое, но с той же собственной симметрией волнового вектора (в классе векторов общего положения на оси, на плоскости или просто общего положения без всякой собственной симметрии), то переход возможен при том значении \mathbf{k} , при котором минимален коэффициент в квадратичных членах разложения Ландау.

Отметим еще, что при фазовых переходах по двумерным представлениям группы волнового вектора имеется несколько функций, характеризующих структуру континуума инвариантов четвертого порядка.

Выясним критерий Гинзбурга — Леванюка для рассматриваемых переходов. «Ротоноподобное» поведение функции $A(\mathbf{k})$ (4) приводит к тому, что флуктуационная поправка к теплоемкости (ср. [2, задача к § 147]) несущественно зависит от размерности пространства d :

$$\Delta C = \lambda_d T_c^2 (\alpha/g)^{1/2} |T - T_c|^{-1/2}, \quad (23)$$

где константа λ_d равна f при $d=2$ и f^2/π при $d=3$. Сравнивая (23) с характерным скачком теплоемкости α^2/β_0 , найдем условие применимости теории Ландау:

$$\alpha |T - T_c| \gg (\lambda_d \beta_0)^{2/3} g^{-1/3} T_c^{4/3},$$

т. е. необходимо, чтобы

$$(\lambda_d \beta_0)^{2/3} g^{-1/3} T_c^{4/3} \ll 1.$$

Список литературы

1. Ландау Л. Д. // ЖЭТФ. 1937. Т. 7. С. 627.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. Институт физики твердого тела Академии наук СССР

Поступила в редакцию
21.05.91

V. I. Marchenko

THE CONTINUOUS LIQUID-CRYSTAL TRANSITIONS: THE LANDAU THEORY

The continuous liquid-crystal transitions are shown to be possible in the Landau theory of the second-order phase transitions. The density modulation for such transitions arises as the effect of the second order in the order parameter, i. e., of the correlation function of the density fluctuations. The various structural types as smectics, crystals, incommensurate crystals, and quasicrystals may occur as a function of the continuum character for the Landau expansion invariants.