

представлять себе как состоящие из свободно смещающихся друг относительно друга плоских слоев, расположенных на одинаковых расстояниях друг от друга. В каждом из слоев молекулы ориентированы упорядоченным образом, но расположение их центров инерции беспорядочно.

В § 137 было показано, что структуры с одномерной периодичностью функции плотности размываются тепловыми флуктуациями. Расходимость этих флуктуаций, однако, лишь логарифмическая. Хотя этим исключается возможность одномерной периодичности, простирающейся на сколь угодно большие расстояния, но не исключается (как уже было отмечено в конце § 137) возможность ее существования в сравнительно небольших, но все же макроскопических участках пространства.

Наконец, упомянем, что у обычных изотропных жидкостей тоже существует два различных типа симметрии. Если жидкость состоит из вещества, не имеющего стереоизомеров, то она полностью симметрична не только по отношению к повороту на любой угол вокруг любой оси, но и по отношению к отражению в любой плоскости; другими словами, ее группа симметрии есть полная группа вращений вокруг точки, дополненная центром симметрии (группа K_h). Если же вещество имеет две стереоизомерные формы, причем жидкость содержит молекулы обоих изомеров в различных количествах, то жидкость не будет обладать центром симметрии (а потому не будет допускать и отражений в плоскостях); ее группа симметрии будет просто полной группой вращений вокруг точки (группа K).

§ 140. Нематические и холестерические жидкие кристаллы

Ориентационная симметрия нематических жидких кристаллов является одноосной: в каждой точке жидкости существуют всего одно выделенное направление ориентации молекул, — направление оси аксиальной симметрии. Поэтому макроскопическое состояние такого тела можно описать заданием в каждой его точке одного единичного вектора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, определяющего указанное направление; этот вектор называют *директором*. В полностью равновесном состоянии тело однородно, т. е. $\mathbf{n} = \text{const}$. Неоднородные же распределения $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ описывают различные деформированные состояния жидкого кристалла.

При макроскопической деформации $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ медленно меняется вдоль тела (характерные размеры деформации велики по сравнению с молекулярными размерами). Поэтому производные функции $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ по координатам являются малыми величинами, тем более высокого порядка малости, чем выше порядок производной. Представив полную свободную энергию деформированного жидкого кристалла (при заданной температуре) в виде интеграла

$F_n = \int F dV$, разложим плотность свободной энергии F по степеням производных функций $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ (С. W. Oseen, 1933; F. C. Frank, 1958).

Разложение скалярной величины F может содержать лишь скалярные же комбинации компонент вектора \mathbf{n} и его производных. Существует всего две скалярные комбинации, линейные по первым производным: истинный скаляр $\text{div } \mathbf{n}$ и псевдоскаляр $\mathbf{n} \text{ rot } \mathbf{n}$. Из них первый при интегрировании по объему преобразуется в интеграл по поверхности тела и, таким образом, несуществен при рассмотрении объемных свойств вещества.

Истинные скаляры, квадратичные по первым производным, можно получить, написав тензор четвертого ранга

$$\frac{\partial n_k}{\partial x_i} \frac{\partial n_l}{\partial x_m}$$

и образуя из него инварианты путем сворачивания по парам индексов или умножением на компоненты вектора \mathbf{n} . При этом надо учесть, что вектор \mathbf{n} единичный, и поэтому

$$\frac{\partial}{\partial x_i} n^2 = 2n_k \frac{\partial n_k}{\partial x_i} = 0.$$

Таким путем найдем инварианты

$$[(\mathbf{n} \nabla) \mathbf{n}]^2, \frac{\partial n_k}{\partial x_i} \frac{\partial n_k}{\partial x_i}, (\text{div } \mathbf{n})^2, \frac{\partial n_k}{\partial x_i} \frac{\partial n_l}{\partial x_k}.$$

Но два последних отличаются друг от друга лишь дивергенцией:

$$\frac{\partial n_i}{\partial x_i} \frac{\partial n_k}{\partial x_k} - \frac{\partial n_k}{\partial x_i} \frac{\partial n_i}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(n_i \frac{\partial n_k}{\partial x_k} - n_k \frac{\partial n_i}{\partial x_k} \right),$$

так что их вклады в полную свободную энергию отличаются лишь не интересующим нас интегралом по поверхности тела (J. L. Ericksen, 1962). Инвариант же ¹⁾

$$\frac{\partial n_k}{\partial x_i} \frac{\partial n_k}{\partial x_i} = (\mathbf{n} \text{ rot } \mathbf{n})^2 + (\text{div } \mathbf{n})^2,$$

так что в качестве независимого можно выбрать $(\mathbf{n} \text{ rot } \mathbf{n})^2$. Наконец, можно построить квадратичный по первым производным псевдоскаляр: $(\mathbf{n} \text{ rot } \mathbf{n}) \text{ div } \mathbf{n}$ ²⁾.

К величинам того же порядка малости относятся скаляры, линейные по вторым производным; все такие величины, однако, путем интегрирования по частям сводятся к членам, квадратичным по первым производным.

¹⁾ В этом легко убедиться, раскрывая выражения в компонентах, выбрав при этом одну из координатных осей (ось z) вдоль направления \mathbf{n} в данной точке пространства (при этом $\partial n_z / \partial x_i = 0$).

²⁾ Произведение же $((\mathbf{n} \nabla) \mathbf{n}) \text{ rot } \mathbf{n} = 0$, поскольку из $\nabla n^2 = 0$ следует, что $(\mathbf{n} \nabla) \mathbf{n} = -[\mathbf{n} \text{ rot } \mathbf{n}]$.

Таким образом, мы приходим к следующему выражению для плотности свободной энергии жидкого кристалла:

$$F = F_0 + b \mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n} + \frac{a_1}{2} (\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + \frac{a_2}{2} (\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n})^2 + \frac{a_3}{2} ((\mathbf{n} \nabla) \mathbf{n})^2 + a_{12} (\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n}) \operatorname{div} \mathbf{n}, \quad (140,1)$$

где b, a_1, a_2, a_3, a_{12} — постоянные (функции температуры).

Как уже было указано в предыдущем параграфе, во всех известных жидких кристаллах рассматриваемых категорий направления \mathbf{n} и $-\mathbf{n}$ эквивалентны; для наблюдения этого требования надо положить $a_{12} = 0$. Далее, если среди элементов симметрии кристалла есть плоскости, то должно быть $b = 0$. Действительно, поскольку $\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n}$ — псевдоскаляр, а свободная энергия — истинный скаляр, то псевдоскаляром должен быть и коэффициент b . Но среда, имеющая плоскости симметрии, не может характеризоваться псевдоскалярными величинами, так как отражение в плоскости привело бы к равенству $b = -b$. Таким образом, свободная энергия нематического жидкого кристалла:

$$F = F_0 + \frac{a_1}{2} (\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + \frac{a_2}{2} (\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n})^2 + \frac{a_3}{2} ((\mathbf{n} \nabla) \mathbf{n})^2. \quad (140,2)$$

Все три коэффициента a_1, a_2, a_3 должны быть положительными. Тогда равновесному состоянию отвечает $\mathbf{n} = \operatorname{const}$.

Если же жидкий кристалл не имеет плоскостей симметрии, то $b \neq 0$ ¹⁾. Перепишем тогда (140,1) (с $a_{12} = 0$) в виде

$$F = F_0 + \frac{a_1}{2} (\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + \frac{a_2}{2} (\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n} + q_0)^2 + \frac{a_3}{2} ((\mathbf{n} \nabla) \mathbf{n})^2, \quad (140,3)$$

где $q_0 = b/a_2$ (а постоянная $-b^2/2a_2$ включена в F_0). Равновесному состоянию такого вещества отвечает распределение направлений директора, для которого

$$\operatorname{div} \mathbf{n} = 0, \quad (\mathbf{n} \nabla) \mathbf{n} = 0, \quad \mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n} = -q_0.$$

Эти уравнения имеют решение

$$n_x = 0, \quad n_y = \cos q_0 x, \quad n_z = \sin q_0 x. \quad (140,4)$$

Эту структуру (отвечающую холестерическим жидким кристаллам) можно представить себе как результат равномерного закручивания вокруг оси x нематической среды, первоначально ориентированной своими $\mathbf{n} = \operatorname{const}$ в одном направлении в плоскости y, z . Ориентационная симметрия холестерического кри-

¹⁾ Такой симметрией во всяком случае будет обладать жидкий кристалл, состоящий из одного стереоизомера вещества с зеркально асимметричными молекулами (именно таковы все известные холестерические жидкие кристаллы). Кристаллы, состоящие из двух различных стереоизомеров одного и того же вещества, отличаются знаком постоянной b .

сталла оказывается периодической вдоль одного направления (ось x) в пространстве (так что корреляционная функция $\rho_{12} = \rho_{12}(x, \mathbf{r}_{12})$). Вектор \mathbf{n} возвращается к прежнему значению через каждый интервал длины $2\pi/q_0$ вдоль оси x ; но поскольку направления \mathbf{n} и $-\mathbf{n}$ физически эквивалентны, истинный период повторяемости структуры равен π/q_0 . Об описанной таким образом структуре обычно говорят как о *геликоидальной*.

Разумеется, изложенная теория справедлива, лишь если период геликоидальной структуры велик по сравнению с молекулярными размерами. Это условие фактически выполняется в холестерических жидких кристаллах (период $\pi/q_0 \sim 10^{-5}$ см).

§ 141. Флуктуации в жидких кристаллах

Рассмотрим флуктуации, испытываемые направлением директора \mathbf{n} в нематическом жидком кристалле (*P. G. de Gennes, 1968*).

Представим \mathbf{n} в виде $\mathbf{n} = \mathbf{n}_0 + \mathbf{v}$, где $\mathbf{n}_0 \equiv \bar{\mathbf{n}}$ — постоянное вдоль всего объема равновесное направление, а $\mathbf{v} \equiv \Delta \mathbf{n}$ — флуктуационное отклонение от этого значения. Поскольку $\mathbf{n}^2 = \mathbf{n}_0^2 = 1$, то $\mathbf{n}_0 \mathbf{v} \approx 0$, т. е. вектор \mathbf{v} перпендикулярен к \mathbf{n}_0 . Соответственно этому корреляционная функция флуктуаций

$$\langle v_\alpha(\mathbf{r}_1) v_\beta(\mathbf{r}_2) \rangle \quad (141,1)$$

представляет собой двумерный тензор в плоскости, перпендикулярной к \mathbf{n}_0 (α, β — векторные индексы в этой плоскости). В однородной, но анизотропной жидкости эта функция зависит не только от величины, но и от направления вектора $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$.

Сильное влияние на флуктуации директора оказывает магнитное поле. Этот эффект связан с появлением в плотности свободной энергии жидкого кристалла дополнительного члена вида

$$F_{\text{магн}} = -\frac{\chi_a}{2} (\mathbf{nH})^2, \quad (141,2)$$

зависящего от самого вектора \mathbf{n} , а не от его производных, как в (140,2)¹⁾. Если $\chi_a > 0$, то равновесное направление \mathbf{n} совпадает с направлением поля, а если $\chi_a < 0$, то оно лежит в плоскости, перпендикулярной к полю. Будем считать для определенности, что $\chi_a > 0$, так что $\mathbf{n}_0 \parallel \mathbf{H}$. Тогда $(\mathbf{nH})^2 \approx H^2(1 - \mathbf{v}^2)$; опустив не зависящий от \mathbf{v} член, пишем:

$$F_{\text{магн}} = \frac{\chi_a}{2} H^2 \mathbf{v}^2. \quad (141,3)$$

¹⁾ В одноосной анизотропной среде магнитная восприимчивость представляет собой тензор вида $\chi_{ik} = \chi_0 \delta_{ik} + \chi_a n_i n_k$, а намагниченность вещества приводит в его свободную энергию вклад $-\chi_{ik} H_i H_k / 2$. Величина (141,2) есть зависящая от \mathbf{n} часть этого вклада.