

29 К ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ. II

ЖЭТФ, 7, 627, 1937;
Phys. Zs. Sowjet., 11, 545, 1937

Доказывается невозможность существования кристаллов с функцией плотности, зависящей только от одной или двух координат. Рассматривается вопрос о переходах между жидкостью и кристаллом и показывается, что между ними невозможны точки Кюри, лежащие на кривой на диаграмме p, T . Рассматривается вопрос о природе жидких кристаллов.

В предыдущей работе [1] был рассмотрен с общей точки зрения вопрос о переходах, связанных с изменением симметрии тела. В этой работе мы рассмотрим с этой точки зрения вопрос о соотношении между различными состояниями вещества.

§ 1. Невозможность существования кристаллов с плотностью ρ , зависящей от одной или двух координат

Функция плотности ρ кристалла [1] есть функция всех трех координат: x, y, z . Возникает вопрос, возможны ли случаи, в которых ρ есть функция всего двух или даже одной переменной. Кристалл с $\rho = \rho(x)$ можно было бы рассматривать как состоящий из атомов, расположенных в виде параллельных прямых нитей, причем эти нити, будучи все одинаково ориентированы по оси x , расположены совершенно беспорядочно друг относительно друга. Кристалл с $\rho = \rho(x, y)$ должен был бы состоять как бы из параллельных плоскостей, на каждой из которых атомы расположены в определенном порядке; однако положения самих этих плоскостей беспорядочны.

Покажем, что состояния вещества с плотностью ρ , зависящей только от одной или двух координат, невозможны. Воспользуемся методом, примененным Пайерлсом к двумерным телам [2]. Именно, определим флуктуации в таком теле.

Рассмотрим некоторую деформацию, характеризующуюся вектором смещения $\mathbf{u}(x, y, z)$ с компонентами $u_i(x, y, z)$ для каждой точки x, y, z тела. Энергия (вернее, свободная энергия) деформированного тела определяется, как известно, тензором деформации

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right).$$

Изменение ΔF свободной энергии единицы объема тела есть, как известно, квадратичная функция от, вообще говоря, всех компонент тензора u_{ik} . Изменение свободной энергии всего тела есть $\Delta F \cdot V$, где V — объем тела.

Вектор смещения и можно разложить по плоским волнам

$$u_i = \sum_{\mathbf{f}} u_i^{(\mathbf{f})}, \quad u_i^{(\mathbf{f})} = a_i^{(\mathbf{f})} e^{i\mathbf{f}\mathbf{r}}. \quad (1)$$

Очевидно, что флуктуация

$$\overline{u_i^2} = \sum_{\mathbf{f}} \overline{u_i^{(\mathbf{f})2}}. \quad (2)$$

Тензор u_{ik} , соответствующий определенной плоской волне $u_i^{(\mathbf{f})}$, пропорционален, очевидно, произведениям компонент $u_i^{(\mathbf{f})}$ на компоненты волнового вектора \mathbf{f} :

$$u_{ik}^{(\mathbf{f})} = \frac{i}{2} (f_i u_k + u_i f_k).$$

Квадратичная функция ΔF распадается на сумму членов, зависящих каждый только от $u_{ik}^{(\mathbf{f})}$ одного \mathbf{f} .

Рассмотрим тело с плотностью $\rho = \rho(x)$. Легко видеть, что свободная энергия деформации в таком теле не зависит от u_{xy} и u_{xz} . В самом деле, эти деформации представляют собой не что иное, как сдвиг по направлению y и z . Но в этих направлениях $\rho = \text{const}$, и потому такой сдвиг не связан с изменением ρ , а следовательно, и с изменением F . Определим среднее значение $\overline{u_x^{(\mathbf{f})2}}$. Для этого определим часть свободной энергии, зависящую от $u_x^{(\mathbf{f})}$. Так как $u_{xy}^{(\mathbf{f})}$ и $u_{xz}^{(\mathbf{f})}$ в ΔF не входят, то искомая часть ΔF зависит только от $u_{xx}^{(\mathbf{f})} = i f_x u_x^{(\mathbf{f})}$. Следовательно,

$$\Delta F = A u_x^{(\mathbf{f})2} f_x^2.$$

Так как вероятность флуктуации пропорциональна $e^{-V\Delta F/\lambda T}$, то легко видеть, что

$$\overline{u_x^{(\mathbf{f})2}} \sim \frac{kT}{AV f_x^2}. \quad (3)$$

Чтобы найти флуктуацию полного смещения $\overline{u_x^2}$, надо просуммировать (3) по всем собственным частотам. Это суммирование, как известно, может быть заменено интегрированием. Для этого надо умножить (3) на дебаевское распределение собственных колебаний, т. е. на $V df_x df_y df_z$, и проинтегрировать по области от нуля до значений \mathbf{f} , соответствующих дебаевской граничной частоте. Таким образом,

$$\overline{u_x^2} \sim \frac{kT}{A} \int \frac{df_x df_y df_z}{f_x^2}. \quad (4)$$

Но этот интеграл расходится, как $1/f_x$ при $f_x = 0$. Таким образом, флуктуация в этом случае бесконечна.

Но бесконечная флуктуация приводит к тому, что место, к которому относится данное значение функции $\rho(x)$, может смещаться на сколь угодно большое расстояние; другими словами, плотность $\rho(x)$ «размазывается» по всему телу. Иначе говоря, никакое $\rho(x)$, кроме $\rho = \text{const}$, невозможно.

Если в кристалле $\rho = \rho(x, y)$, то аналогично предыдущему можно показать, что

$$\overline{u_x^2} \sim kT \int \frac{df_x df_y df_z}{\varphi_{II}(f_x, f_y)}, \quad (5)$$

где φ_{II} есть квадратичная функция от f_x и f_y , и аналогично для $\overline{u_y^2}$.

Этот интеграл расходится логарифмически при $f_x = 0$, $f_y = 0$. Таким образом, и в этом случае флуктуация бесконечна, а потому не могут существовать и такие кристаллы.

В случае $\rho = \rho(x, y, z)$ легко убедиться, что

$$\overline{u_x^2} \sim kT \int \frac{df_x df_y df_z}{\varphi_{III}(f_x, f_y, f_z)} \quad (6)$$

и аналогично для $\overline{u_y^2}$, и $\overline{u_z^2}$. Этот интеграл, очевидно, конечен.

§ 2. Переход между жидкостью и кристаллами

Рассмотрим вопрос о возможности перехода жидкости, т.е. изотропного тела, в кристалл — перехода непрерывного в смысле, о котором шла речь в § 1 (без скрытой теплоты).

Пусть ρ_0 — функция плотности жидкости. Поскольку жидкость изотропна, то $\rho_0 = \text{const}$. В точке непрерывного перехода ρ_0 переходит в $\rho = \rho_0 + \delta\rho$, где $\delta\rho$ (и потому и ρ) имеет симметрию кристалла. Разложим $\delta\rho$ на плоские волны

$$\delta\rho = \sum_{\mathbf{f}} e_{\mathbf{f}} e^{i\mathbf{f}\mathbf{r}}. \quad (7)$$

Здесь \mathbf{f} — периоды обратной решетки кристалла. Поскольку $\delta\rho$ действительно, то должно быть

$$a_{\mathbf{f}} = a_{-\mathbf{f}}^*, \quad (8)$$

где значок * означает комплексно сопряженное.

Термодинамический потенциал Φ кристалла есть функционал от ρ , или, что все равно, функционал от $\delta\rho$ [1]. Если для $\delta\rho$ подставить выражение (7), то Φ будет функцией от коэффициентов $a_{\mathbf{f}}$. Вблизи точки перехода Φ можно разложить в ряд по степеням $a_{\mathbf{f}}$. Различные члены этого разложения имеют вид

$$a_{\mathbf{f}_1} a_{\mathbf{f}_2} a_{\mathbf{f}_3} \dots$$

Легко видеть, что в разложении Φ могут содержаться только те члены, у которых $\mathbf{f}_1 + \mathbf{f}_2 + \mathbf{f}_3 + \dots = 0$. Действительно, Φ не должно меняться при перенесении начала координат, т.е. при замене на $\mathbf{r} + \mathbf{R}$, где \mathbf{R} — произвольный постоянный вектор. Но при такой замене $a_{\mathbf{f}}$ умножается на $e^{i\mathbf{f}\mathbf{R}}$, а выражение $a_{\mathbf{f}_1} a_{\mathbf{f}_2} a_{\mathbf{f}_3} \dots$ — на $e^{i(\mathbf{f}_1 + \mathbf{f}_2 + \mathbf{f}_3 + \dots)\mathbf{R}}$. Этот множитель равен единице при всех значениях \mathbf{R} , только если $\mathbf{f}_1 + \mathbf{f}_2 + \mathbf{f}_3 + \dots = 0$.

Для членов первого порядка имеем отсюда $\mathbf{f} = 0$, т.е. членов первого порядка в разложении Φ вообще нет [1]. Члены второго порядка должны содержать только произведения $a_{\mathbf{f}} a_{-\mathbf{f}}$ или согласно (8) $|a_{\mathbf{f}}|^2$. Разложение Φ имеет, следовательно, вид

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{\mathbf{f}} A_{\mathbf{f}} |a_{\mathbf{f}}|^2$$

(Φ_0 — термодинамический потенциал жидкости, $A_{\mathbf{f}}$ — постоянные, зависящие, вообще говоря, кроме \mathbf{f} , от давления p и температуры T). В силу изотропии жидкости мы можем заключить, что величины $A_{\mathbf{f}}$ зависят только от величины, но не от направления вектора \mathbf{f} .

Выше точки перехода Φ имеет минимум при всех $a_{\mathbf{f}} = 0$, т.е. все $A_{\mathbf{f}}$ положительны. В самой точке перехода (непрерывного) член второго порядка должен обратиться в нуль при отличном от нуля $\delta\rho$ (см. [1]). Отсюда следует, что в точке перехода какое-то одно $A_{\mathbf{f}}$ должно обратиться в нуль, т.е. кривая ($A_{\mathbf{f}}$) в точке перехода касается оси абсцисс (рис. 1).

Касание сразу в двух точках совершенно невероятно, поэтому в точке перехода лишь один из коэффициентов $A_{\mathbf{f}}$ обращается в нуль. Отсюда следует, что в точке перехода возникает $\delta\rho$, соответствующее плоским волнам с одной определенной длиной волны, определяющейся теми значениями \mathbf{f} , которые соответствуют обращающемуся в нуль коэффициенту $A_{\mathbf{f}}$. Все $a_{\mathbf{f}}$, соответствующие другим \mathbf{f} , равны нулю. Обозначая указанный один коэффициент $A_{\mathbf{f}}$ просто через A , мы имеем

$$\Phi = \Phi_0 + A \sum |a_{\mathbf{f}}|^2, \quad (9)$$

где суммирование производится по \mathbf{f} , отличающимся только своим направлением.

Члены третьего порядка имеют вид

$$\sum_{\mathbf{f}_1 \mathbf{f}_2 \mathbf{f}_3} B_{\mathbf{f}_1 \mathbf{f}_2 \mathbf{f}_3} a_{\mathbf{f}_1} a_{\mathbf{f}_2} a_{\mathbf{f}_3},$$

причем в каждом члене $\mathbf{f}_1 + \mathbf{f}_2 + \mathbf{f}_3 = 0$. Но, как было только что показано, в точке перехода возникают лишь периоды \mathbf{f} , имеющие все одинаковую абсолютную величину. Поэтому и в членах третьего по-

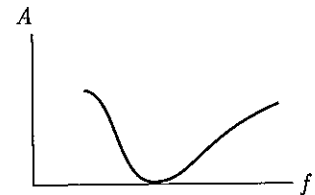


Рис. 1

рядка участвуют только f_1, f_2, f_3 , отличающиеся лишь направлениями. Условие $f_1 + f_2 + f_3 = 0$ означает поэтому, что векторы f_1, f_2, f_3 должны образовать равносторонний треугольник. Во всех членах третьего порядка эти треугольники имеют одинаковую величину (определяющуюся из члена второго порядка) и отличаются только своей ориентацией в пространстве. В силу изотропии жидкости коэффициенты $B_{f_1 f_2 f_3}$ могут зависеть лишь от величины, но не от ориентации этих треугольников. Поэтому все $B_{f_1 f_2 f_3}$ в членах третьего порядка одинаковы; их общую величину обозначим посредством B . Таким образом, член третьего порядка имеет вид

$$B \sum a_{f_1} a_{f_2} a_{f_3},$$

причем суммирование производится по f_1, f_2, f_3 , образующим одинаковые, но разное ориентированные равносторонние треугольники. Присоединяя это к (9), имеем

$$\Phi = \Phi_0 + A(p, T) \sum |a_f|^2 + B(p, T) \sum a_{f_1} a_{f_2} a_{f_3}. \quad (10)$$

Мы видим, что член третьего порядка содержит только один коэффициент $B(p, T)$. Другими словами, мы имеем дело со случаем, разобранным в I под названием случая II. Это значит, что между жидкостями и твердыми кристаллами не может быть точек Кюри, образующих на диаграмме p, T линию, но возможны непрерывные переходы в изолированных точках, лежащих на пересечениях линий обычных фазовых переходов, как изображено на рис. 2, или в более сложном случае на рис. 3. На этих рисунках точка O есть точка непрерывного перехода; ж — жидкая фаза, t, t', t_1, t'_1 — различные твердые фазы. При этом фазы t, t' (а на рис. 2 фазы t, t' с одной стороны и t_1, t'_1 с другой) вблизи точки O имеют одинаковую симметрию и отличаются только знаком $\delta\rho$, т. е. имеют ρ , равные $\rho = \rho \pm \delta\rho$ (см. I). Другими словами, их решетки таковы, что в тех местах, где у t вероятность нахождения атома имеет максимум, у решетки t' она имеет минимум, и наоборот. В настоящее время трудно сказать, осуществляются ли в природе такие непрерывные переходы.

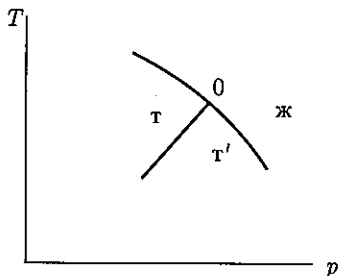


Рис. 2

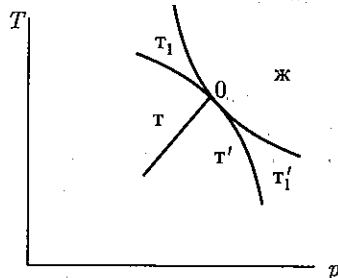


Рис. 3

§ 3. Жидкие кристаллы

Часто встречается мнение, что жидкие кристаллы представляют собой тела, в которых молекулы расположены «цепочками», ориентированными в одну сторону, т. е. тела, в которых ρ есть функция одной переменной. Однако, как было показано в § 1, такие тела существовать не могут.

Вместо этого мы можем представить себе жидкие кристаллы как тела, в которых молекулы — точнее, их центры инерции, расположены совершенно беспорядочно, как и в обычной жидкости. Анизотропность же жидкого кристалла обусловлена тем, что все молекулы его одинаково ориентированы; например, если молекулы имеют удлиненную форму, то все они могут быть расположены своей осью в одном направлении.

Эти представления о природе жидких кристаллов можно сформулировать более точно с помощью функции плотности.

Если тело изотропно, то $\rho = \text{const}$; однако из $\rho = \text{const}$ еще не следует, что тело непременно должно быть изотропным. Если $\rho = \text{const}$, то это значит, что все положения атомов — точнее, их центров инерции — в теле равновероятны. Тем не менее различные направления в теле могут при этом быть не эквивалентны, а именно: при данном положении какого-нибудь атома № 1 вероятность различных положений соседнего атома № 2 является функцией от расположения атома № 2 относительно № 1 (т. е. вектора r_{12} расстояния между атомами № 1 и 2). Эта вероятность ρ_{12} может зависеть от направления r_{12} . Тогда тело будет анизотропным, несмотря на то, что для каждого атома $\rho = \text{const}$. С другой стороны, тело будет при этом жидким, так как в нем не может быть деформации сдвига. Если $\rho = \text{const}$, то при деформации без изменения объема ρ не меняется, т. е. никакой деформации, собственно говоря, нет.

Такие тела ($\rho = \text{const}$, ρ_{12} зависит от направления) мы можем считать жидкими кристаллами. Поэтому можно говорить о симметрии жидких кристаллов как о симметрии функции ρ_{12} . Но ρ_{12} является функцией от вектора r_{12} ; при изменении длины r_{12} без изменения направления ρ_{12} не обнаруживает никакой периодичности (при $r_{12} \rightarrow \infty$ ρ_{12} стремится, очевидно, к ρ^2). Иначе говоря, ρ_{12} не имеет никакой трансляционной симметрии. Поэтому возможными группами симметрии ρ_{12} , т. е. жидких кристаллов, являются не 230 пространственных групп, а точечные группы. При этом, конечно, число этих групп не ограничивается 32, как у твердых кристаллов; симметрия жидких кристаллов должна классифицироваться так же, как симметрия молекул. В частности, возможны оси симметрии любого порядка (а не только 2, 3, 4, 6-го). В частности, возможны жидкие кристаллы с полной аксиальной симметрией. Экспериментально установлено, что известные жидкие кристаллы являются одноосными. Было бы весьма интересно выяснить, обладают ли они полной аксиальной симметрией или просто имеется ось выше второго порядка.

Принципиально возможны жидкие кристаллы с кубической симметрией. Такие кристаллы по оптическим свойствам нельзя отличить от обычных жидкостей. Возможно, что таким кристаллом является жидкий He II (He II не обнаруживает двойного лучепреломления [3]).

Если все рассматриваемые частицы одинаковы, то ρ_{12} имеет, очевидно, центр симметрии. Действительно, если слева от атома № 1 находится атом № 2, то, став в точку, где находится атом № 2, мы будем иметь атом № 1 справа; ввиду одинаковости этих атомов мы и заключаем, что $\rho_{12}(\mathbf{r}_{12}) = \rho_{12}(-\mathbf{r}_{12})$. Если же кристалл состоит из разных атомов, то ρ_{12} может не иметь центра симметрии.

Рассмотрим вопрос о возможности непрерывных переходов между жидкими кристаллами и жидкостями (непрерывных в смысле отсутствия скачка состояния).

При непрерывном переходе $\rho_{12}^{(0)}$ переходит в $\rho_{12}^{(0)} + \delta\rho_{12}$, аналогично тому, как раньше ρ_0 переходило в $\rho_0 + \delta\rho$. Плотность $\rho_{12}^{(0)}$ относится к жидкости и потому изотропна; $\delta\rho_{12}$ имеет симметрию жидкого кристалла.

Как было показано в I, в точке непрерывного перехода возникают функции $\delta\rho$, в данном случае $\delta\rho_{12}$, обладающие определенными свойствами симметрии, характеризующимися неприводимыми представлениями группы симметрии $\rho_{12}^{(0)}$, т. е. в данном случае группы симметрии вращений вокруг начала координат. Известно, что функции, характеризующие неприводимые представления группы вращений при инверсии (отражение в начале координат), либо не меняются, либо меняют свой знак. В первом случае образующийся кристалл имеет центр симметрии, во втором нет. Термодинамический потенциал Φ тела должен быть инвариантен по отношению ко всем вообще преобразованиям, в частности по отношению к инверсии. Поэтому если кристалл, т. е. $\delta\rho_{12}$, не имеет центра симметрии, то все члены нечетной степени в разложении Φ , в частности члены третьего порядка, равны тождественно нулю. Другими словами, мы имеем случай, разобранный в I в качестве случая I, а именно: возможны точки Кюри, лежащие на линии на диаграмме p, T .

Если же ρ_{12} имеет центр симметрии, то члены третьего порядка, вообще говоря, не равны тождественно нулю. В этом случае мы имеем случай II предыдущей работы, т. е. возможны лишь изолированные точки непрерывного перехода аналогично непрерывным переходам между жидкостью и твердыми кристаллами (§ 2).

Экспериментально известно, что He II переходит в обычный жидкий He в точках Кюри, т. е. имеется случай I. Это значит, согласно сказанному выше, что если He II есть жидкий кристалл, то он не должен иметь центра симметрии. Так как, с другой стороны, He состоит из одинаковых атомов, то надо предположить, что отсутствие центра инверсии обусловлено тем, что атомы в He сами по себе имеют асимметричную электронную оболочку. Ввиду некоторой странности

такого предположения самое предположение о том, что He II есть жидкий кристалл, делается сомнительным.

§ 4. Поверхностные фазы

Поверхность раздела двух изотропных, т. е. жидких, фаз может, вообще говоря, быть анизотропной. По-видимому, в некоторых случаях это и наблюдается.

Но, как было показано в § 1, кристаллы, в которых ρ было бы функцией только от двух координат, невозможны. В частности, невозможно существование и двумерных «твердых» кристаллов, т. е. кристаллов с анизотропным $\rho(x, y)$. Поэтому анизотропные поверхности должны являться двумерными «жидкими» кристаллами, т. е. на них молекулы — точнее, их центры инерции — расположены беспорядочно, но все они одинаково ориентированы ($\rho = \text{const}$, ρ_{12} — анизотропно).

*Институт физических проблем
Академии наук СССР*

Литература

1. Л. Ландау, ЖЭТФ, 7, 19, 1937 (Собр. трудов, № 28).
2. R. Peierls. Helv. Phys. Acta, VII, Suppl. II, стр. 81, 1936.
3. L. Schubnikow, A. Kikoin. Phys. Zs. Sowjet., 10, 119, 1936.