

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. А. А. Меркурьева, Г. А. Медведев, Т. М. Бирштейн,
Ю. Я. Готлиб

ТЕОРИЯ ПЕРЕХОДА ДВУМЕРНЫХ СИСТЕМ В ОРИЕНТАЦИОННО УПОРЯДОЧЕННОЕ СОСТОЯНИЕ

На основе применения теории самосогласованного среднего поля (теория Майера – Зауне) показано, что в двумерных системах с непрерывным распределением ориентации элементов переход из изотропного состояния в упорядоченное происходит как фазовый переход второго рода (в отличие от трехмерных систем, где соответствующий переход есть фазовый переход первого рода). При этом из-за флуктуационной неустойчивости дальнего порядка в континуальной двумерной системе результаты среднеполевой теории можно относить лишь к участкам конечного размера. В двумерных системах с дискретными ориентациями элементов (решеточные модели) переходы в упорядоченное состояние могут быть как первого, так и второго рода в зависимости от симметрии решетки.

К настоящему времени для трехмерных $3d$ -систем разработан ряд среднеполевых теорий фазовых переходов из изотропного состояния в ориентационно упорядоченное, т. е. в нематический жидкий кристалл. Исследованы самые разнообразные модельные системы: растворы жестких палочкообразных частиц в отсутствие [1–3] или при наличии [4] изотропного притяжения, системы анизотропно взаимодействующих частиц, не обладающих [5] или обладающих [6] геометрической анизотропией и т. п. Согласно результатам всех теорий, в трехмерных системах переход из изотропного состояния в нематическое реализуется как фазовый переход первого рода со скачком параметра порядка в точке перехода от нуля в изотропном состоянии до некоторого конечного значения, характеризующего начальную степень дальнего ориентационного порядка на границе анизотропной фазы.

Настоящая работа посвящена разработке среднеполевой теории перехода из изотропного в нематическое жидкокристаллическое состояние в двумерных $2d$ -системах и сопоставлению основных закономерностей в $2d$ - и $3d$ -системах. Этот вопрос представляется важным для понимания зависимости характера фазовых переходов от физической природы системы, особенно в связи с растущим интересом к исследованию и использованию полимерных тонких пленок, мембранных, тонких поверхностных слоев.

Отметим, что целесообразность среднеполевого приближения для исследования ориентационного упорядочения в $2d$ -системе требует специального рассмотрения. Действительно, для различных $2d$ -систем, в отличие от $3d$, неоднозначен ответ на вопрос, является ли ориентационно упорядоченное состояние принципиально возможным. С одной стороны, для решеточной двухпозиционной $2d$ -модели Изинга известно строгое решение (теория Онзагера [7]), согласно которому в такой решеточной $2d$ -модели (как и в $3d$ -системах) возможно ориентационно упорядоченное состояние с дальним порядком. Как будет показано ниже, некоторая модификация модели позволяет трактовать это состояние как двумерный нематик. С другой стороны, анализ тепловых флуктуаций показывает [8], что в $2d$ -системе с непрерывным распределением ориентаций элементов флуктуация директора неограниченно возрастает с ростом размеров системы, т. е. дальний ориентационный порядок в континуальной $2d$ -системе не может существовать. Это не исключает, однако, возможности ориентацион-

ного упорядочения в участках конечного размера, причем вследствие слабой логарифмической расходимости флюктуаций размер не слишком мал [8].

Приближение среднего поля, предполагающее малость флюктуаций, не обнаруживает неустойчивости упорядоченного состояния в континуальной $2d$ -системе, предсказывая фазовый переход порядок — беспорядок в различных рассмотренных в этой работе $2d$ -системах. Можно предположить, что для континуальной $2d$ -модели результаты среднеполевого приближения характеризуют поведение системы в пределах конечных участков. Сопоставление результатов приближенной теории с результатами точной теории Онзагера для $2d$ -модели Изинга, проведенное в работе, иллюстрирует их качественное согласие при описании фазового перехода второго рода.

В работе использована схема теории Майера — Заупе [5] применительно к $2d$ -и, для сравнения, к $3d$ -системам.

Свободная энергия. В теории Майера — Заупе [5] рассматривается расплав частиц с ориентационным взаимодействием. Такое взаимодействие, обычно трактуемое как «притяжение» [9] между соседними частицами, анизотропно, зависит от угла между осями частиц (взаимодействие усреднено по расстоянию между частицами). Геометрическая структура частиц не рассматривается. Переход из изотропного состояния в нематическое происходит при изменении температуры системы. Проведем сопоставление теории для $2d$ - и $3d$ -систем, используя для $3d$ -систем хорошо известные результаты [5].

Найдем зависимость свободной энергии частицы от величины параметра порядка. Если энергия притяжения для одной частицы $G_1(p, T, S)$, где p — давление, T — температура, а S — параметр порядка, то свободная энергия на одну частицу при заданной функции распределения $f(\theta)$ частиц по ориентациям относительно оси

$$G(p, T) = G_{is}(p, T) + G_o(f(\theta)) + G_1(p, T, S), \quad (1)$$

где $G_{is}(p, T)$ — изотропная составляющая, а $G_o(f(\theta))$ — определяет уменьшение энтропии вследствие анизотропии углового распределения. В зависимости от размерности пространства

$$G_o(f(\theta)) = \begin{cases} kT \int_0^\pi f(\theta) \ln [\pi f(\theta)] d\theta, & d=2 \\ kT \cdot 2\pi \int_0^\pi f(\theta) \ln [4\pi f(\theta)] \sin \theta d\theta, & d=3 \end{cases} \quad (2)$$

Параметр порядка S можно определить следующим образом:

$$S = \frac{d \langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{d-1} = \langle \mathcal{P}_d(\theta) \rangle - \frac{1}{d-1}, \quad (3)$$

где

$$\mathcal{P}_d(\theta) = \frac{d \cos^2 \theta}{d-1} \quad (4)$$

Для изотропного состояния $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/d$ и $S=0$. Для системы, полностью ориентированной в одном из взаимно перпендикулярных направлений, $\theta=0$ или $\pi/2$, $\langle \cos^2 \theta \rangle = +1$ или 0 , а $S=+1, -1$ ($d=2$) или $+1, -1/2$ ($d=3$). $G_1(p, T, S)$ в уравнении (1) описывает межмолекулярное взаимодействие. В среднеполевом приближении Майера и Заупе G_1 квадратично по S , т. е.

$$G_1 = -1/2 US^2 \quad (5)$$

Будем для простоты считать ориентационное взаимодействие чисто энергетическим, так что U не зависит от T .

Применение вариационного метода для минимизации по S уравнения (1) с учетом выражений (2)–(5) и условия нормировки дает функцию распределения по ориентациям

$$f(\theta) = \frac{e^{VS\mathcal{P}_d(\theta)}}{a_0 Z} \quad (6)$$

Здесь $a_0 = \begin{cases} 1, & d=2 \\ 4\pi, & d=3 \end{cases}$, $V=U/kT$

$$Z = \int_0^\pi e^{VS\mathcal{P}_d(\theta)} \sin^{d-2}\theta d\theta = \begin{cases} e^{VS} \pi I_0(-iVS), & d=2 \\ \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{d-1} VS \right)^{-\frac{1}{d-1}} \Gamma \left(-\frac{1}{2}, \frac{d}{d-1} VS \right), & d=3, \end{cases} \quad (7)$$

где $I_0(-iVS)$ – функция Бесселя нулевого порядка, а $\Gamma \left(-\frac{1}{2}, \frac{d}{d-1} VS \right)$ – неполная гамма-функция.

Из уравнений (2) и (6) получаем

$$G_0(p, T) = kT \left[\left(VS^2 + \frac{VS}{d-1} \right) - \ln \frac{Z}{a_1} \right], \quad (8)$$

где $a_1 = \begin{cases} \pi, & d=2 \\ 1, & d=3 \end{cases}$. Отметим, что выражение (8), полученное путем

минимизации уравнения (1) по S , дает не искомую зависимость G_0 от S , а определяет лишь численные значения G_0 при данных T и V , поскольку формулы (3) и (6) устанавливают однозначную связь S и V

$$S = -\frac{1}{d-1} + \frac{1}{Z} \int_0^\pi \mathcal{P}_d(\theta) e^{VS\mathcal{P}_d(\theta)} \sin^{d-2}\theta d\theta \quad (9)$$

Для построения зависимости $G_0(S)$ в рамках изложенной схемы следует ввести пробную функцию ориентаций

$$\tilde{f}(\theta) = \frac{1}{a_0 Z_\xi} e^{\xi \mathcal{P}_d(\theta)}, \quad (10)$$

сохраняющую структуру функции (6), но содержащую варьируемый параметр ξ , имеющий смысл молекулярного поля. В уравнении (10)

$$Z_\xi = \int_0^\pi e^{\xi \mathcal{P}_d(\theta)} \sin^{d-2}\theta d\theta \quad (11)$$

Результат интегрирования представлен уравнением (7) при замене VS на ξ . Параметр порядка определяется условием

$$S = -\frac{1}{d-1} + \frac{d \ln Z_\xi}{d\xi}, \quad (12)$$

которое определяет также значение ξ при заданном S , т. е. $\xi = \xi(S)$.

Подставляя функцию (10) в уравнение (2), пользуясь выражениями (11), (12) для определения $\xi(S)$, находим свободную энергию системы при заданных p, T, V как функцию от S : $G=G(S)$.

Другая формально отличающаяся, но фактически эквивалентная схема построения $G=G(S)$ состоит [10] в трактовке состояния с произвольным S как равновесного состояния системы в поле внешней силы ξ , со-

пряженной

$$P_d(\theta) = \mathcal{P}_d(\theta) - \frac{1}{d-1} \quad (13)$$

Отметим, что при $d=3$ $P_d(\theta)$ есть второй полином Лежандра. Уравнения (10) и (11) остаются в силе с учетом замены $\mathcal{P}_d(\theta)$ на $P_d(\theta)$, т. е.

$$\tilde{f}'(\theta) = \frac{1}{a_0 Z_{\xi}'} e^{\xi P_d(\theta)} \quad (14)$$

$$Z_{\xi}' = \int_0^{\pi} e^{\xi P_d(\theta)} \sin^{d-2}\theta d\theta \quad (15)$$

Параметр порядка S определяется как

$$S = \frac{d \ln Z_{\xi}'}{d\xi} \quad (16)$$

Потери энтропии при ориентации в системе определяются соотношением

$$G_0 = kT(\xi S - \ln Z_{\xi}'), \quad (17)$$

получаемым путем преобразования Лежандра от статсуммы ансамбля с фиксированной силой к статсумме ансамбля с фиксированным параметром порядка S . Легко убедиться в полной эквивалентности уравнений (2) и (17) при учете уравнений (10)–(12) и (14)–(16) соответственно.

Порядок фазового перехода. Покажем теперь, что полученные выше соотношения для континуальной $2d$ -системы дают фазовый переход второго рода от изотропного к упорядоченному состоянию. Для этого, согласно Ландау [11], рассмотрим разложение $G(p, T, S)$ в окрестности точки $S=0$ по степеням S . Условиями фазового перехода второго рода являются: 1) начало разложения с квадратичного члена, положительного для изотропной фазы, отрицательного для упорядоченной и обращающегося в нуль в точке перехода, 2) отсутствие кубического члена и 3) положительный коэффициент при S^4 . Покажем, что эти условия выполняются при $d=2$ и не выполняются при $d=3$.

В окрестности точки $S=0$ можно использовать представление функции Бесселя ($d=2$) и неполной γ -функции ($d=3$) через ряд; тогда из уравнения (7) имеем

$$Z_{\xi} = \begin{cases} e^{\xi \pi} \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{\xi}{2}\right)^{2k} \left(\frac{1}{k!}\right)^2, & d=2 \\ \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{1}{2k+1}\right) \left(\frac{\xi d}{d-1}\right)^k \frac{1}{k!}, & d=3 \end{cases} \quad (18)$$

Определяя S по выражению (12), раскладывая ξ и Z_{ξ} в ряд по S , ограничиваясь членами разложения порядка S^4 и учитывая уравнения (1), (5), получаем свободную энергию системы

$$\frac{G(p, T)}{kT} = \frac{G_{is}(p, T)}{kT} + \begin{cases} \left(1 - \frac{1}{2} V\right) S^2 + \frac{1}{4} S^4, & d=2 \\ \frac{5}{2} \left(1 - \frac{1}{5} V\right) S^2 - \frac{25}{21} S^3 + \frac{425}{196} S^4, & d=3 \end{cases} \quad (19)$$

Видно, что разложение (19) для $2d$ -системы полностью отвечает условиям фазового перехода второго рода в точке обращения в нуль коэффициента при S^2 . Напротив, для $3d$ -системы разложение содержит кубиче-

ский член, что обеспечивает реализацию перехода из изотропного в упорядоченное состояние по механизму фазового перехода первого рода. Точка перехода первого рода определяется из условия $G(S=0)=G(S_t)$, где S_t — скачок параметра порядка в точке перехода. (Обращение в нуль коэффициента при S^2 в уравнении (19) дает в этом случае точку абсолютной неустойчивости изотропного состояния.) Из уравнения (19) для $d=2$ и по результатам работы [5] для $d=3$ имеем температуры фазовых переходов второго и первого родов соответственно

$$\frac{U}{kT_c} = \begin{cases} 2, & d=2 \\ 4,55, & d=3 \end{cases} \quad (20)$$

На рис. 1 сопоставлены температурные зависимости параметра порядка S для $3d$ - и $2d$ -систем, полученные из уравнения (9). При $T>T_c$ системы изотропны, $S=0$. В точке $T=T_c$ в $3d$ -системе происходит фазовый переход первого рода, параметр порядка меняется скачкообразно, приобретая значение $S_c=0,44$ [5]. В отличие от этого, в $2d$ -системе изменение S непрерывно, в критической точке T_c $S_c=0$, а при $T<T_c$ и $T_c-T/T_c \ll 1$ находим

$$S^2 = 2(T_c/T)(1-T/T_c) \quad (21)$$

Для анализа низкотемпературного ($T/T_c \ll 1$) поведения систем рассмотрим асимптотики функции Бесселя и неполной γ -функции, т. е. интеграла Z_ξ (уравнения (7), (12)) при $\xi \rightarrow \infty$. Ограничиваюсь первыми членами асимптотик, находим, что в линейном приближении зависимость S от температуры имеет вид

$$S = 1 - a_2 \left(\frac{kT}{T_c} \right) \quad (22)$$

Предельное значение $S=1$ достигается для $3d$ - и $2d$ -систем асимптотически при $T=0$.

Симметрия системы. Подчеркнем, что сделанный выше вывод о разных порядках фазового перехода при ориентационном упорядочении $3d$ - и $2d$ -систем связан, вообще говоря, не с размерностью пространства, а с различиями в изменении симметрий системы при переходе. Согласно общей теореме Е. М. Либшица [8], фазовые переходы второго рода могут существовать при всяком изменении структуры системы, связанном с уменьшением вдвое числа преобразований симметрии. Именно такое изменение структуры происходит при переходе рассматриваемой двумерной системы с непрерывной функцией распределения по ориентациям $f(\theta)$ из изотропного в ориентационно упорядоченное состояние. Для трехмерной системы это не имеет места. Можно наглядно интерпретировать данный вывод, опираясь на связь между структурой разложения свободной энергии по степеням параметра порядка S (уравнение (19)) и порядком перехода.

Для $3d$ -системы упорядоченные состояния с $S>0$ и $S<0$ принципиально различаются, поскольку они отвечают преимущественной ориентации относительно выделенной оси, $S>0$, или в плоскости, перпендикулярной оси, $S<0$. (Одним из проявлений этого является различие предельных значений S по модулю, $S_{\max}=1$, $S_{\min}=-1/2$.) Поэтому свободная энергия должна зависеть от знака S , а следовательно, в разложении должен содержаться член с S^3 . Как указывалось, это приводит при выполнении других условий к фазовому переходу первого рода.

Для $2d$ -системы с непрерывным распределением по ориентациям состояния с $S>0$ и $S<0$ полностью эквивалентны, в обоих случаях это преимущественная ориентация относительно оси, в связи с чем разложение (уравнение (19)) не может содержать члена S^3 , что и приводит к фазовому переходу второго рода.

Решеточные модели. Для подтверждения вывода о связи порядка ориентационного перехода не с размерностью пространства, а с симметрией системы, покажем, что можно предложить модель $2d$ -системы с ориентационным фазовым переходом первого рода. Действительно, рассмотрим решеточные модели с дискретными ориентациями элементов и фиксиро-

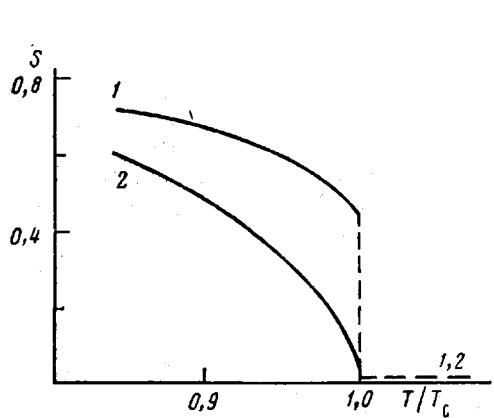


Рис. 1

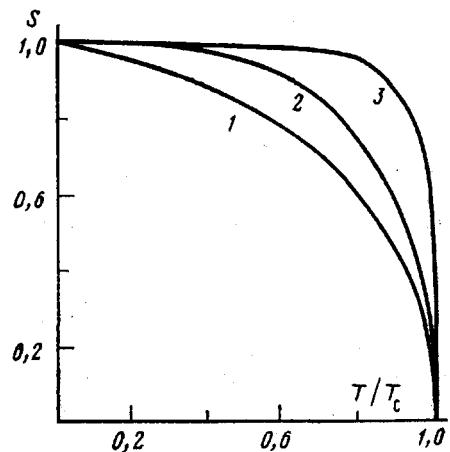


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость параметра порядка S от относительной температуры T/T_c для континуальных трехмерных (1) и двумерных (2) систем (приближение Майера – Заупе).

Рис. 2. Зависимость параметра порядка S от относительной температуры T/T_c для двумерных систем: 1 – континуальная модель, 2 – квадратная решетка (приближение Майера – Заупе), 3 – модель Изинга (решение Онзагера)

ваний ориентацией решетки в пространстве. При этом сохраняется весь формализм рассмотрения, но во всех случаях интегрирование по углам заменяется суммированием. Результат оказывается функцией типа решетки. В случае квадратной решетки ($\theta=0, \pi/2, \pi$) интеграл (11) есть четная функция ξ , в разложении $G(p, T, S)$ отсутствует член S^3 , что приводит к фазовому переходу второго рода.

Иначе обстоит дело в случае гексагональной решетки ($\theta=0, \pi/3, 2\pi/3, \pi$), когда интеграл (11) не есть четная функция от ξ . Это обуславливает появление члена S^3 в разложении $G(p, T, S)$, т. е. фазовый переход первого рода. Нетрудно видеть, что в данном случае, как и в 3d-системе, характер ориентационного упорядочения принципиально различен при $S>0$ и $S<0$. При $S>0$ – ориентационное упорядочение относительно оси, при $S<0$ – по осям $\pi/3, 2\pi/3$. Как и в 3d-случае, это различие проявляется и в предельных значениях $S_{\max}=1, S_{\min}=-1/2$. Положение точек перехода для решеточных систем определяется соотношениями $U/kT_c=1$ и $1,85$ для квадратной и гексагональной решеток соответственно.

Отметим, что система с дискретными ориентациями элементов по осям квадратной решетки представляет собой по существу вариант двумерной однокомпонентной (двухпозиционной) модели Изинга, строгая теория которой была построена Онзагером [7]. В обычной трактовке двумерной модели Изинга спины имеют два состояния ориентации в направлении, перпендикулярном плоской решетке, причем параллельная ориентация соседних спинов энергетически выгоднее, чем антипараллельная. При определенном отличии этих энергий в двумерной системе появляется нескомпенсированный дипольный момент, возникает спонтанное упорядочение дипольного типа, которое представляет собой фазовый переход второго рода.

Жидкокристаллическая система с ориентацией элементов по осям двумерной решетки представляет собой квадрупольно упорядоченную систему. Как было отмечено, в случае квадратной решетки система, как и в модели Изинга, является двухпозиционной и может формально рассматриваться как однокомпонентная; ориентационное взаимодействие проявляется в том, что параллельное (или антипараллельное) расположение соседних элементов энергетически выгоднее их перпендикулярного расположения.

Таким образом, появляется возможность сопоставить результаты строительной теории Онзагера для дипольного упорядочения в двумерной модели Изинга с результатами, полученными нами выше методом самосогласованного поля для квадрупольного упорядочения на квадратной решетке. Представленные на рис. 2 зависимости параметров порядков S от температуры показывают хорошее согласие результатов.

Заметим, что в случае гексагональной решетки (в отличие от квадратной) рассматриваемая система трехпозиционная. В терминах модели Изинга она является не одно-, а двухкомпонентной, т. е. теория Онзагера к ней неприменима. Как было показано выше, упорядочение для такой решетки реализуется по механизму фазового перехода первого рода.

Вернемся к сопоставлению положения фазового перехода в $3d$ - и $2d$ -системах. Как было показано выше в системах с непрерывным распределением ориентаций $T_c/U(2d) > T_c/U(3d)$ (уравнение (20)). Учтем зависимость U (трактуемого как энергия притяжения) от размерности системы. Энергия анизотропной части дисперсионного взаимодействия двух молекул i и j определяется соотношением

$$\varepsilon_{ij} = -\frac{C}{r_{ij}^6} \text{Spur}(\hat{\alpha}_i, \hat{\alpha}_j) = -\frac{C}{r_{ij}^6} \Delta\alpha_i \Delta\alpha_j S_{ij}, \quad (23)$$

где $\hat{\alpha}_i$ и $\Delta\alpha_i$ — анизотропная часть тензора поляризуемости и анизотропия поляризуемости i -й молекулы,

$$S_{ij} = \frac{d \cos^2 \theta_{ij} - 1}{d - 1}, \quad (24)$$

а r_{ij} и θ_{ij} — расстояние между молекулами и угол между их осями.

В приближении молекулярного поля Майера — Заупе уравнения (23), (24) приводят к соотношению (5) для анизотропного вклада в свободную энергию системы, где

$$U = k \frac{C}{\langle r^6 \rangle} (\Delta\alpha)^2, \quad (25)$$

а величины $k=2/3$ для $3d$ -системы [6] и $k=1/2$ для $2d$ -системы. Отсюда следует, что при одинаковой плотности и одинаковом взаимодействии в системах

$$\frac{T_c(2d)}{T_c(3d)} = \frac{4,55}{2} \frac{1/2}{2/3} \simeq 1,7, \quad (26)$$

т. е. область существования анизотропной фазы для $2d$ -системы шире, а изотропной уже, чем для соответствующих $3d$ -систем. Это коррелирует с уменьшением числа степеней свободы в изотропной $2d$ -системе сравнительно с $3d$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Onsager L. // Ann. N. Y. Acad. Sci. 1949. V. 51. № 4. P. 627.
2. Flory P. J. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1956. V. 234. № 1. P. 73.
3. DiMarzio E. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. № 2. P. 658.
4. Warner M., Flory P. J. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 12. P. 6327.
5. Maier W., Saupe A. // Z. Naturforsch. 1959. B. 14. № 10. S. 882.
6. Flory P. J., Ronca G. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1979. V. 54. № 3. P. 311.
7. Onsager L. // Phys. Rev. 1944. V. 65. № 1. P. 117.
8. Landau L. D., Lifshitz E. M. // Статистическая физика. М., 1964. 567 с.
9. Де Женн П. // Физика жидкокристаллов. М., 1977. 400 с.
10. Русаков В. В., Шлиомис М. И. Термотропный ЖК-переход в линейных полимерах. Роль длины и жесткости макромолекул. Препринт: Свердловск, 1983.
11. Landau L. D. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1937. Т. 7. № 2. С. 627.

A. A. Merkur'eva, G. A. Medvedev, T. M. Birshtein, Yu. Ya. Gotlib

**THEORY OF THE TRANSITION OF TWO-DIMENSIONAL SYSTEMS
INTO THE ORIENTATIONAL-ORDERED STATE**

S u m m a r y

It has been shown with the aid of the self-consisting average field theory (Mayer-Zaupe theory) that the transition of two-dimensional systems having the continuous distribution of elements orientations from the isotropic state into the ordered one proceeds as the second-kind phase transition (unlike three-dimensional systems characterized by the first-kind phase transition). Because of the fluctuational instability of the far order in the continual two-dimensional systems the results of the average-field theory are valid only for fragments of the finite size. In two-dimensional systems with discontinuous elements orientations (lattice models) the transitions into the ordered state can be both of the first and second kind depending on the lattice symmetry.