



Елена Суровяткина

11 марта, 2015

# Явление запаздывания критических температур

## при медленных фазовых переходах в нематических жидких кристаллах

Arpala Majumdar , John Ockendon, Peter Howell

# Содержание

1. Введение
2. Основные понятия и сведения из теории Ландау-де Жена
3. Квазистационарная модель
4. Динамическая модель
5. Результаты
6. Возможные приложения
7. Заключение

# 1. Введение

Сколько  
агрегатных состояний вещества  
существует в природе?



**Friedrich Reinitzer**  
(1857 - 1927)

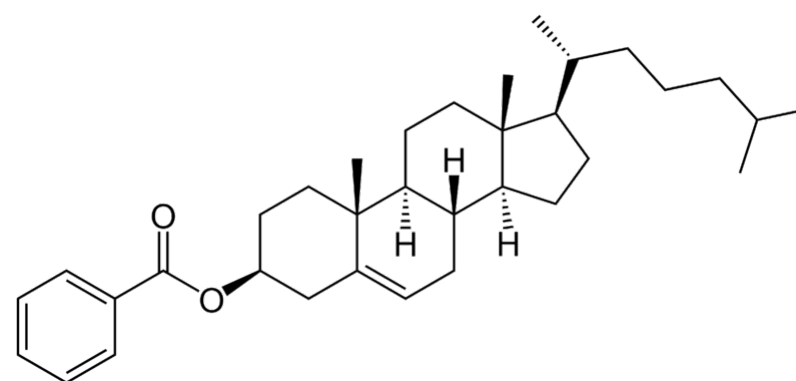
Жидкие кристаллы открыл в 1888 году австрийский ботаник Фридрих Рейнитцер. Он обратил внимание, что у некоторых производных кристаллов холестерина было **две точки плавления** и, соответственно, два разных жидких состояния - мутное и прозрачное.

При 145.5 °С кристаллы плавилась, превращаясь в мутную жидкость, и при 178.5 °С мутная жидкость становилось прозрачной.

Отто Леман, исследовав мутную жидкость под микроскопом, увидел кристаллиты.



**Otto Lehmann**  
(1855 – 1922)



В 1963 г. американец Дж. Фергюсон (англ. James Fergason) использовал важнейшее свойство жидких кристаллов - изменять цвет под воздействием температуры - для обнаружения невидимых простым глазом тепловых полей. После того, как ему выдали патент на изобретение (патент США 3114836), интерес к жидким кристаллам резко возрос.

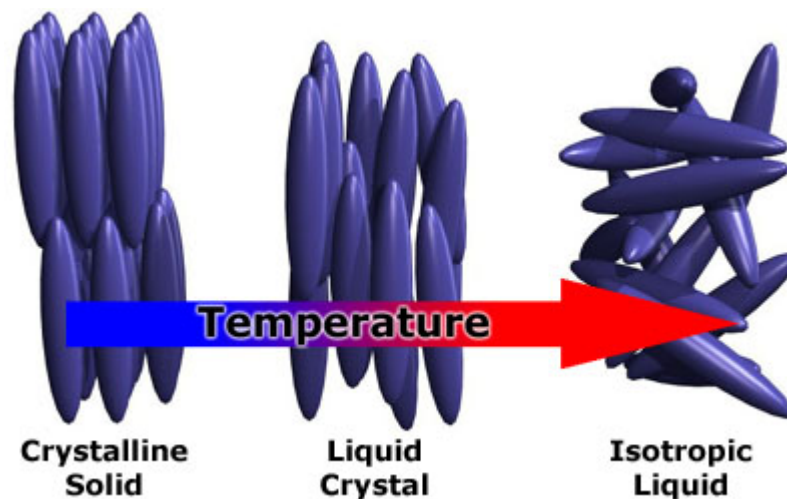
В 1965 г. в США собралась Первая международная конференция, посвящённая жидким кристаллам.

В 1968 г. американские учёные создали принципиально новые индикаторы для систем отображения информации. Принцип их действия основан на том, что молекулы жидких кристаллов, поворачиваясь в электрическом поле, по-разному отражают и пропускают свет. Под воздействием напряжения, которое подавали на проводники, впаянные в экран, на нём возникало изображение, состоящее из микроскопических точек.

И всё же только после 1973 г., когда группа английских химиков под руководством Джорджа Грея (англ. George William Gray) получила жидкие кристаллы из относительно дешёвого и доступного сырья, эти вещества получили широкое распространение в разнообразных устройствах.

## Жидкие кристаллы?

Crystalline solids have positional and orientational order.



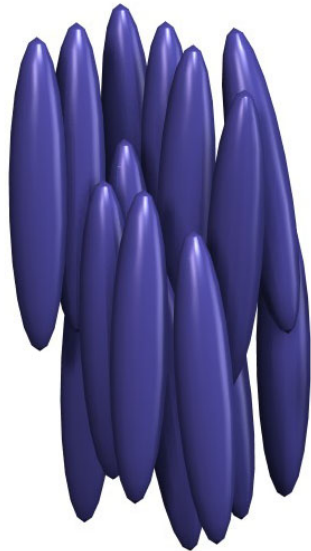
Conventional liquids have neither.

**Жидкие кристаллы (ЖК)** - это фазовое состояние, в котором вещества обладают одновременно свойствами как жидкостей (текучесть), так и твердых кристаллов (анизотропия).[1]

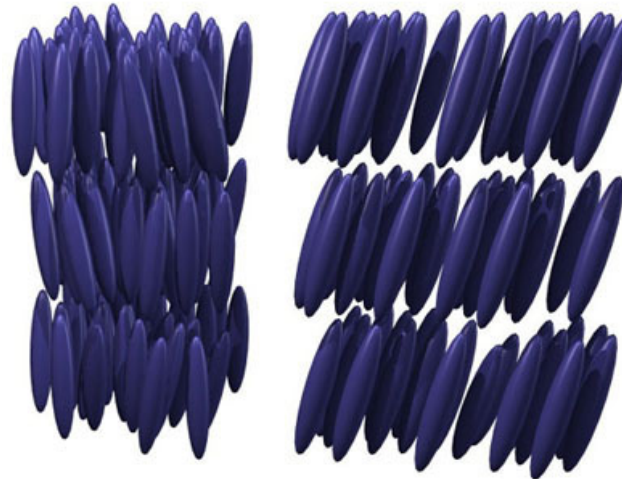
[1] Chandrasekhar, S. (1992). *Liquid Crystals* (2nd ed.). Cambridge: Cambridge University Press

# Термотропные жидкие кристаллы

Термотропные фазы возникают в определенном диапазоне температур.



Нематики  
сохраняют  
ориентационный  
порядок



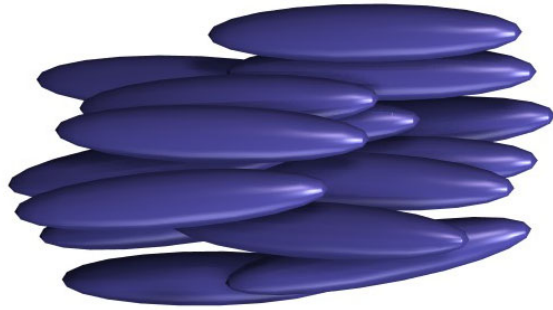
Смектики  
имеют слоистую структуру,  
обладают в некоторой  
степени ориентационным и  
позиционным порядком



Холестерики  
обладают  
свойством  
спиральности

Важно отметить, что это порядок в среднем, молекулы жидких кристаллов постоянно двигаются, меняя свою позицию и ориентацию.





# Нематические жидкие кристаллы

Нематики ("нема" - по-гречески нить) – сложные анизотропные жидкости обладающие дальним порядком в расположении молекул [2].

Нематики характеризуются *ориентацией продольных осей молекул вдоль некоторого направления*, что отличает их от обычных изотропных жидкостей.

Продольные оси молекул нематика ориентированы приблизительно параллельно друг другу, но *центры тяжести молекул расположены беспорядочно*, как в жидкости.

[2] П. де Жен. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977.

## 2. Основные понятия и сведения из теории Ландау-де Жена

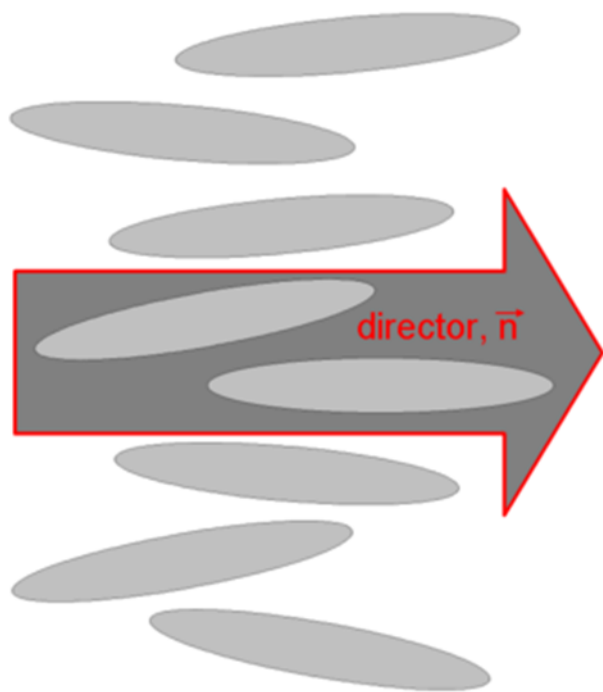
# Теория Ландау - де Жена фазового перехода термотропного нематика

Главными понятиями в этой теории являются

- **симметрия фаз,**
- **параметр порядка,** характеризующий эту симметрию,

которые позволяют различить  
неупорядоченную фазу изотопной жидкости и  
упорядоченную нематическую фазу

Макроскопическое состояние одноосного ЖК можно описать заданием двух макроскопических величин:



директор,  $\vec{n}$

единичный вектор,  
характеризующий направление  
преимущественной ориентации  
молекул

параметр порядка,  $S$

служит мерой упорядочения  
длинных осей молекул  
относительно выделенного  
направления директора

# Модель

В основе теории фазовых переходов в жидких кристаллах Ландау лежат два основных положения:

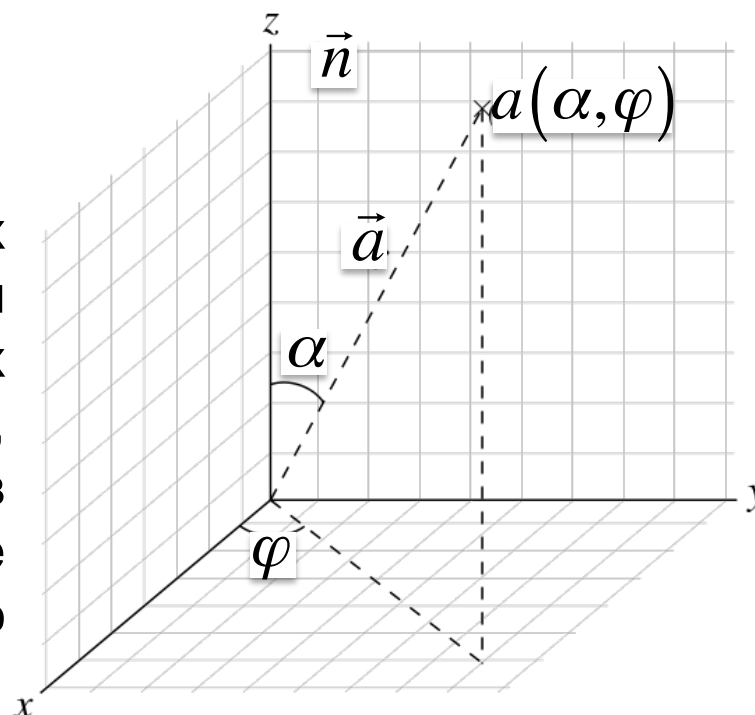
- а) введение параметра порядка для описания системы,
- б) функция описывающая свободную энергию в окрестности фазового перехода должна быть аналитической.

Первое условие заключается в том что, макроскопические свойства жидких кристаллов могут быть описаны с использованием параметра порядка, который в окрестности фазового перехода можно считать малым.

Второе условие предполагает, что для описания свойств фаз по обе стороны от точки фазового перехода используется одна функция термодинамического потенциала. Рассмотрим подробнее каждое из условий.

## 1.1 Параметр порядка

Рассмотрим систему вытянутых молекул, имеющих вид стержней («простые стержни»), для которых возможно нематическое поведение, т.е. упорядочение молекул в рассматриваемом нами объеме жидкого кристалла можно характеризовать директором  $\vec{n}$ .



Выберем направление оси нематика  $\vec{n}$  (т.е. среднее направление осей молекул) в качестве оси  $z$  прямоугольной  $(x, y, z)$  системы координат. Направим  $\vec{a}$  вдоль оси отдельного стержня. Предположим, что оси молекул обладают полной симметрией вращения относительно  $\vec{a}$ . Определим вектор  $\vec{a}$  его полярными углами  $\alpha$  и  $\varphi$ .

$$a_x = \sin \alpha \cos \varphi,$$

$$a_y = \sin \alpha \sin \varphi,$$

$$a_z = \cos \alpha,$$

Упорядочение длинные осей молекул можно выразить через корреляционную функцию  $f(\alpha, \varphi)$ , которая имеет следующий смысл: если задана ориентация молекул директором  $\vec{n}$ , то есть вероятность того, что директор находится внутри малого телесного угла  $d\Omega = \sin \alpha d\alpha d\varphi$  около направления  $\vec{n}$ .

В нематиках выполняются следующие условия:

1)  $f(\alpha, \varphi)$  независимо от  $\varphi$  (фаза обладает полной симметрией относительно  $\vec{n}$ );

2)  $f(\alpha) = f(\pi - \alpha)$  - направления  $\vec{n}$  и  $-\vec{n}$  эквивалентны.

$$\langle \cos \alpha \rangle = \langle \vec{a} \vec{n} \rangle = \int f(\alpha) \cos \alpha d\Omega = 0,$$

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \alpha - 1 \rangle = \int f(\alpha) \frac{1}{2} (3 \cos^2 \alpha - 1) d\Omega$$

$$\langle \cos^2 \alpha \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos^2 \alpha_i \quad - \text{среднее по всем молекулам значение}$$

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \alpha - 1 \rangle = \int f(\alpha) \frac{1}{2} (3 \cos^2 \alpha - 1) d\Omega$$

Например, если оси молекул расположены параллельно, функция  $f(\alpha)$  имеет резкие пики около  $\alpha = 0$  и  $\alpha = \pi$ , то  $\cos \alpha = \pm 1$  и  $S = 1$ .

Если молекул расположены беспорядочно, то  $f(\alpha)$  не зависит от  $\alpha$ , то  $\langle \cos^2 \alpha \rangle = \frac{1}{3}$  и  $S = 0$ .

Следовательно, величина  $S$  имеет значение между 0 и 1.

Таким образом,  $S$  служит мерой упорядочения длинных осей относительно выделенного направления – директора  $\vec{n}$ .



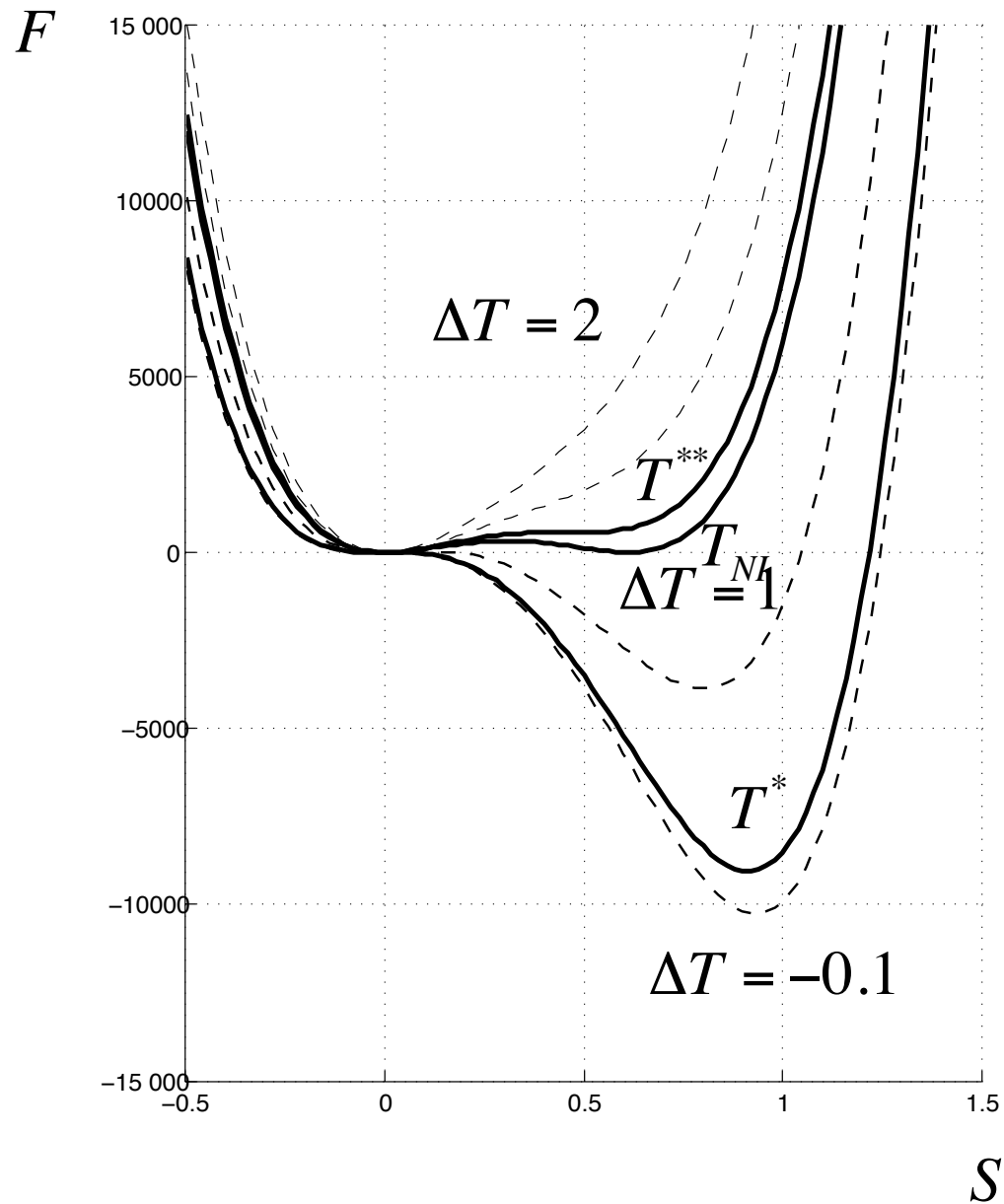
## 1.2 Плотность свободной энергии

Принимая, что значение величины  $S$  можно считать малым в окрестности фазового перехода, разложение Ландау - де Жена плотности свободной энергии в ряд по степеням скалярного параметра порядка  $S$  имеет вид:

$$F = F_0 + \frac{1}{3}AS^2 + \frac{2}{27}BS^3 + \frac{1}{9}CS^4 + \dots$$
$$A = \beta(T - T^*) = \beta \cdot \Delta T.$$

$F_0$  - плотность свободной энергии изотропной фазы,  $A$ ,  $B$ , и  $C$  и - коэффициенты разложения, являющиеся функциями температуры и давления:  
 $A$ - линейно зависит от температуры  $T$ , а  $T^*$  - температура абсолютной потери устойчивости изотропной фазы при охлаждении, а коэффициенты  $\beta$ ,  $B$  и  $C$  зависят от свойств жидкокристаллического вещества, не имеют особенностей вблизи  $T^*$  и мы будем рассматривать их как постоянные величины.

$$F = F_0 + \frac{1}{3}AS^2 + \frac{2}{27}BS^3 + \frac{1}{9}CS^4 + \dots$$



Ключевые работы математиков, посвященные исследованиям бифуркационных переходов с изменяющимся во времени бифуркационным параметром – динамическим бифуркациям:

1. N. R. Lebovitz and R. J. Schaar, *Stud. Appl. Math.* **54**, 229 (1975).
2. R. Haberman, [SIAM J. Appl. Math.](#) **37**, 69 (1979).
3. **A. I. Neishtadt**, *Diff. Eq.* **23**, 1385 (1987); **24**, 171 (1988).
4. C. Baesens, [Physica D \(Amsterdam, Neth.\)](#) **53**, 319 (1991).
5. I. R. Collinge and J. R. Ockendon, [SIAM J. Appl. Math.](#) **37**, 350 (1979).
6. T. Erneux and P. Mandel, [SIAM J. Appl. Math.](#) **46**, 1 (1986).

# Закономерности

В общем случае, явление динамических бифуркаций зависит от ряда факторов:

- природа (или тип) точки бифуркации,
- начальные условия бифуркационного параметра,
- наличие шума, и т.д.

В некоторых частных случаях, важным фактором является скорость с которой бифуркационный параметр преодолевает точку бифуркации, которая в нашем исследовании играет роль малого параметра.

# 3. Квазистационарная модель

## КВАЗИСТАЦИОНАРНЫЙ СЛУЧАЙ

Динамику параметра порядка при фазовом переходе нематик-изотропная жидкость, возникающим при квазистационарном изменении температуры, будем описывать уравнением Ландау–Халатникова [3]

$$\gamma \frac{dS}{dt} + \frac{dF}{dS} = 0$$

где параметр  $\gamma$  характеризует скорость релаксации системы к положению равновесия или эффективный коэффициент вязкости

$$\gamma \frac{dS}{dt} = -\frac{1}{3} S (2CS^2 - BS + 3A(T)),$$
$$S = \frac{B}{4C} \tilde{S}, \quad A = \frac{B^2}{24C} \tilde{A},$$

$$\gamma \frac{d\tilde{S}}{dt} = -\frac{B^2}{24C} \tilde{S} (\tilde{S}^2 - 2\tilde{S} + \tilde{A}(T)), \quad \tilde{A}(T) = \beta \frac{24C}{B^2} (T - T^*).$$

[3] Л.Д. Ландау, И.М. Халатников. Об аномальном поглощении звука вблизи точек фазового перехода второго рода ДАН СССР 96, 469 (1954).

## Бифуркационная диаграмма уравнения



$$\gamma \frac{d\tilde{S}}{dt} = -\frac{B^2}{24C} \tilde{S} (\tilde{S}^2 - 2\tilde{S} + \tilde{A}(T)) = 0$$

$$S \geq 0$$

$S = 0$  - соответствует изотропной фазе

$\tilde{S} = 1 + \sqrt{1 - \tilde{A}}$  - нематической фазе

$A^{**} = 1, S = 1$  - бифуркация седло-узел (SNB).

$A^* = 0, S = 0$  - транскритическая бифуркация (TB).

Transcritical conditions:

1.  $F(0, A) = 0$  for all  $A$
2.  $F_A(0, A_c) = 0$
3.  $F_{S,A}(0, A_c) \neq 0$
4.  $\frac{1}{2} F_{S,S}(0, A_c) \neq 0$

Saddle-Node conditions

1.  $F(\bar{S}, A_c) = 0 \rightarrow (\bar{S}, A_c)$  is a fixed point
2.  $F_S(\bar{S}, A_c) = 0 \rightarrow (\bar{S}, A_c)$
3.  $F_A(\bar{S}, A_c) \neq 0$
4.  $\frac{1}{2} F_{S,S}(\bar{S}, A_c) \neq 0$

# 4. Динамическая модель



# Динамическая модель

Рассмотрим фазовый переход с медленно меняющимся во времени параметром температуры.

Примем, что, 
$$\frac{d\tilde{A}}{dt} = \pm q, \quad \tilde{A}(0) = \tilde{A}_0 \quad t = \frac{B^2}{24Cq} \tau$$

$$\varepsilon \frac{d\tilde{S}}{d\tau} = \tilde{S}(\tilde{S}^2 - 2\tilde{S} + \tilde{A}(T(\tau))), \quad \tilde{S}(\tau_0) = \tilde{S}_0,$$

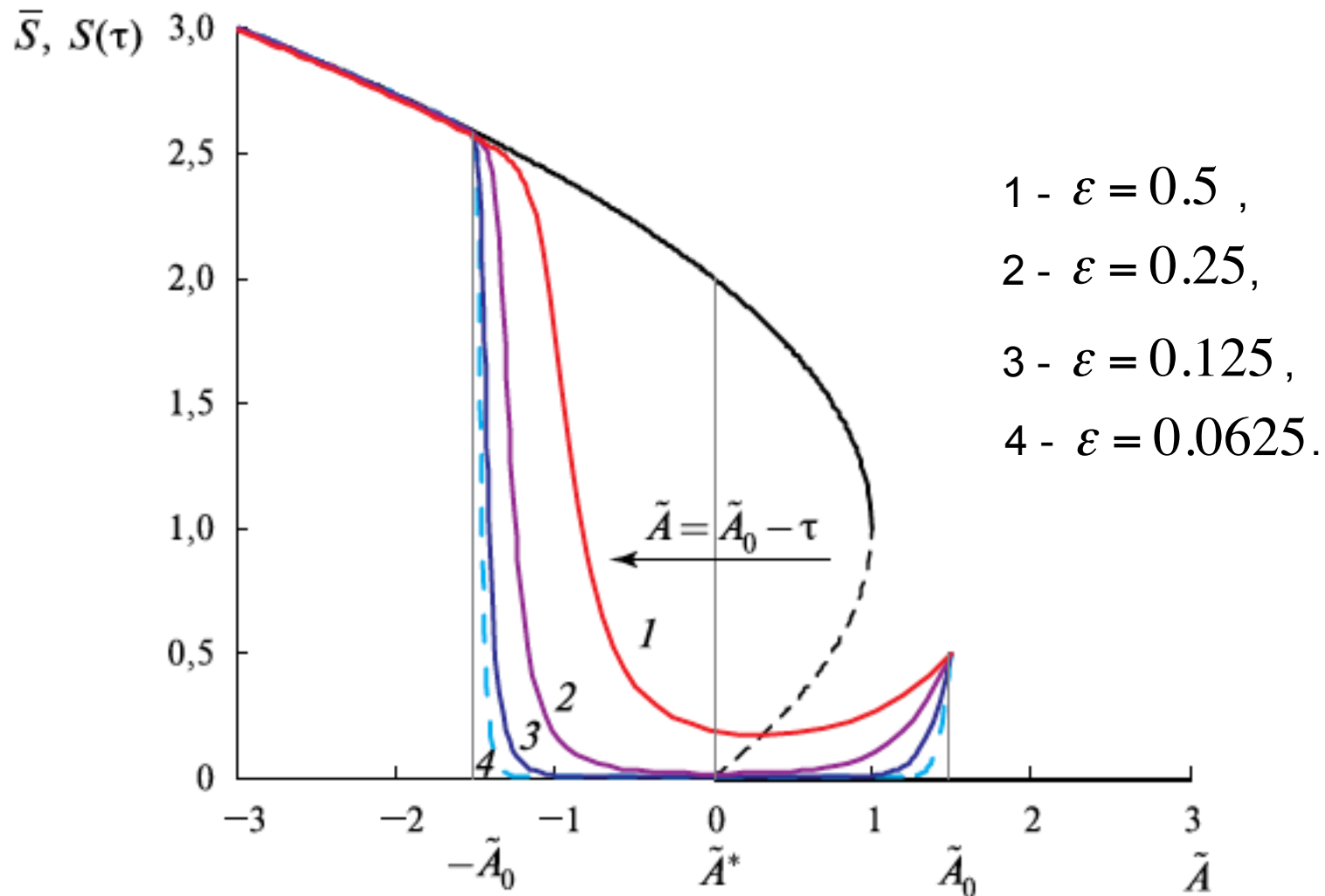
$$\frac{d\tilde{A}}{d\tau} = \pm 1, \quad \tilde{A}(0) = \tilde{A}_0$$

$$\varepsilon = \frac{576C^2}{B^4} q\gamma = \frac{\gamma}{A^{**}} \frac{q}{A^{**}} \ll 1$$

где  $\varepsilon \ll 1$  безразмерная константа которая представляет собой отношение времени релаксации вязкости  $\gamma / A^*$ , которое порядка  $O(10^{-7} \text{ с})$  ко времени изменения температуры  $A^{**} / q$ . Мы принимаем  $\varepsilon$  за малый параметр. Далее мы будем рассматривать поведение системы при различных значениях  $\varepsilon$ .

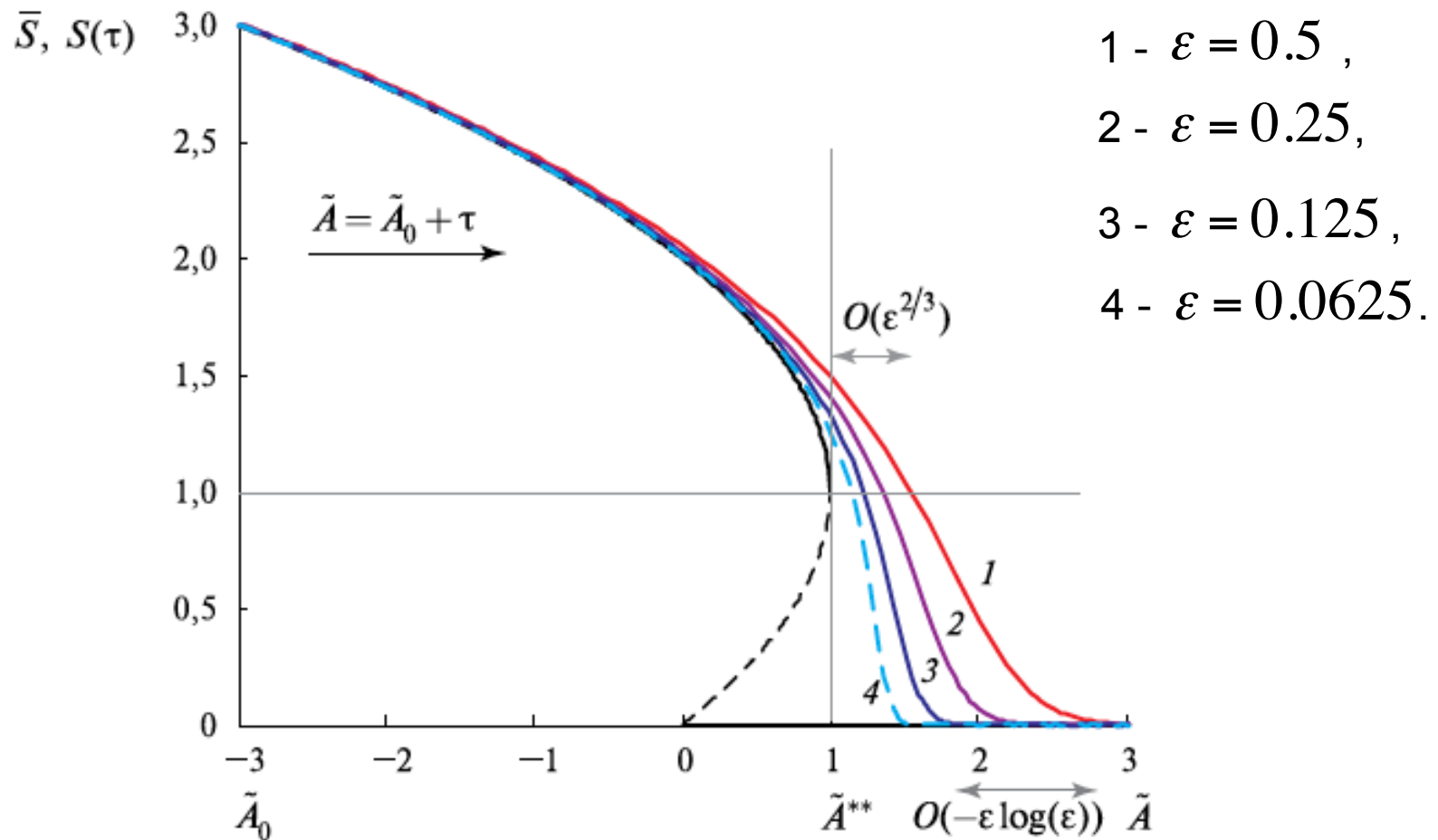
# 5. Результаты

# Фазовый переход «изотропная жидкость – нематик» при медленном охлаждении



Запаздывание фазового перехода не зависит от скорости  $\epsilon$ , а зависит от начального значения параметра температуры  $\tilde{A}_0$  .

# Фазовый переход «нематик - изотропная жидкость» при медленном нагревании



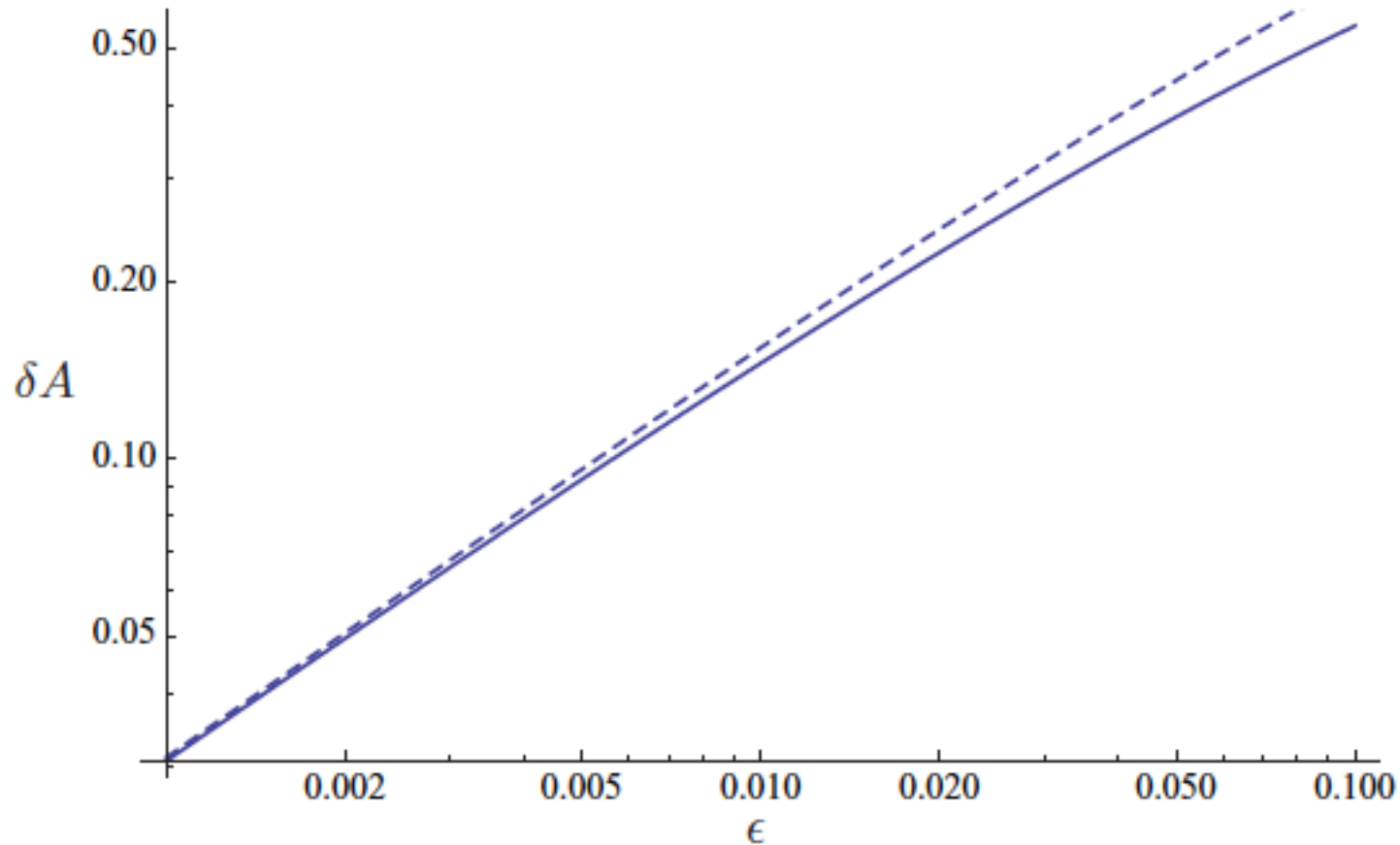
Переход из нематической в изотропную фазу происходит не при критическом значении  $\bar{A}^{**} = 1$  , а при значении превышающем  $\bar{A}^{**}$  , превышение критического значения зависит от скорости  $\epsilon$  . 28

# Основной результат:

- Критические температуры ЖК могут существенно зависеть от пространственных и временных вариаций температуры.
- Явление запаздывания критических температур может быть использовано при создании жидких кристаллов с заданными характеристиками, что влечет за собой новые экспериментальные исследования.

# 5. Возможные приложения

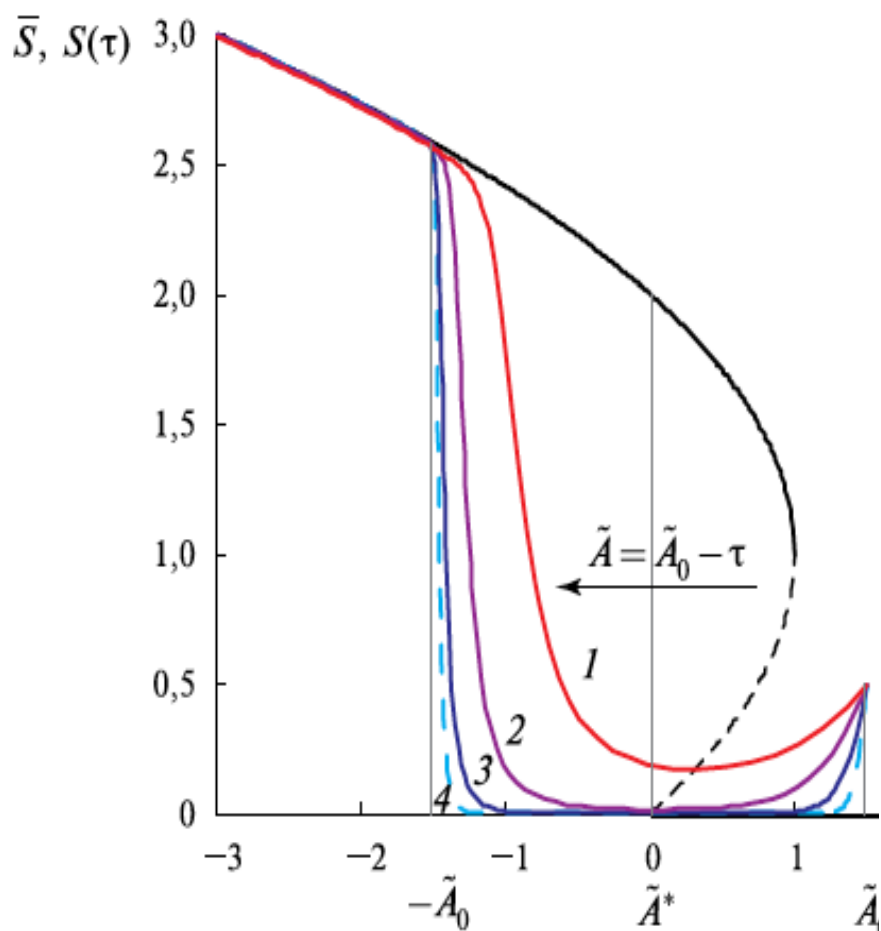
# Превышение критического значения при медленном нагревании



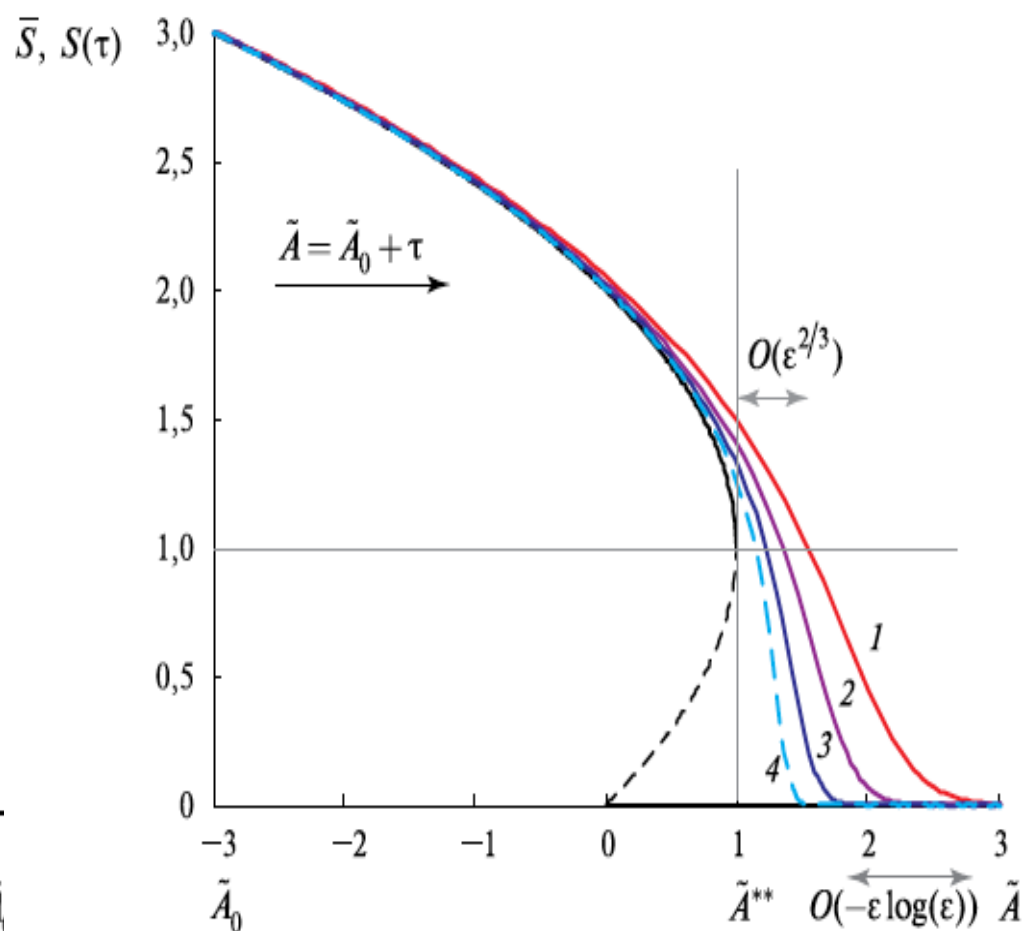
$$\delta A \approx C_1 \epsilon^{2/3} + \frac{4}{3} \epsilon \log\left(\frac{1}{\epsilon}\right) - (1 + C_2) \epsilon, \quad C_1 \approx 2.33 : \quad C_2 \approx 0.509$$

Apala Majumdar, John Ockendon, Peter Howell and Elena Surovyatkina.  
Transitions through Critical Temperatures in Nematic Liquid Crystals. Phys. Rev. E. 88, 022501 (2013)

## Измерение критических температур и определение материалo-зависимых констант



$$T_I + T_D = 2T^*.$$



$$T_D - T^* \sim \frac{B^2}{24\beta C} (1 + 2.338\epsilon^{2/3}).$$



# Литература

- Apala Majumdar, John Ockendon, Peter Howell and Elena Surovyatkina. Transitions through Critical Temperatures in Nematic Liquid Crystals. *Phys. Rev. E*. 88, 022501 (2013)
- E.D. Surovyatkina, Yu. A. Kravtsov and J. Kurths, *Phys. Rev. E*, 72, 046125 (2005)
- Yu.A. Kravtsov, E.D. Surovyatkina, *Phys. Lett. A* 319 (3–4), (2003) 348.
- E.D. Surovyatkina, *Phys. Lett. A* 329, (2004) 169.
- Е.Д. Суровяткина, Явление запаздывания критических температур при медленных фазовых переходах в нематических жидких кристаллах. Космическая баллистика — от истоков к будущему: юбилейное заседание семинара ИКИ РАН по механике, управлению и информатике, посвящённое 100-летию со дня рождения П.Е. Эльясберга. Таруса, Россия, 17–19 июня 2014: сб. тр. / под ред. Р.Р. Назирова. М.: ИКИ РАН, 2015.

# Заключение

В работе показано, что при медленно изменяющемся во времени параметре температуры происходит запаздывание обеих критических температур фазового перехода: температуры перегрева и температуры переохлаждения.

При переходе «изотропная жидкость – нематик» потеря устойчивости жидкой изотопной фазы наступает при более низкой температуре, чем критическая точка переохлаждения, и запаздывание температуры переохлаждения зависит от начального значения параметра и не зависит от скорости изменения температуры.

При переходе «нематик - изотропная жидкость» потеря устойчивости нематической фазы наступает при температуре превышающей температуру перегрева, и это превышение зависит от скорости изменения температуры.

Явление запаздывания критических температур может быть использовано при создании жидких кристаллов с заданными характеристиками для улучшения характеристик жидкокристаллического вещества.