

НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ В НЕМАТО-ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ СМЕСЯХ**Б. И. Лев*, С. Б. Чернышук***Институт физики Академии наук Украины
252650, Киев, Украина*

Поступила в редакцию 28 сентября 1998 г.

На основании симметричных соображений построена феноменологическая плотность свободной энергии для смеси нематика с холестериком, учитывающая возможное пространственно-неоднородное распределение отдельных компонент среды. Исходя из микроскопического описания смеси двух холестериков и нематика с холестериком определена согласующаяся со всеми экспериментальными данными зависимость обратного шага холестерической спирали от концентрации холестерика. Показано, что при температурах существования мезофазы возможен спиноподальный распад, или расслоение, смеси и определены возможные надмолекулярные структуры, возникающие в результате этого. Выяснено, в частности, что спиноподальный распад в немато-холестерических смесях может быть причиной деформации идеальной спиральной структуры и появления второго периода в распределении директора.

PACS: 42.50, 61.30

1. ВВЕДЕНИЕ

Практическое использование жидких кристаллов базируется на изменении пространственно-временного распределения директора под действием внешних параметров — электрических и магнитных полей, света, механических напряжений и температуры. Наиболее широкое применение в оптике и термографии нашли холестерические жидкие кристаллы как средства отображения информации. Необходимых рабочих параметров можно достичь и изменением внутренних характеристик мезофазы — добавлением внешних примесей, действие которых на микроскопическом уровне обеспечивает необходимое макроскопическое поведение. Наиболее известными и изучаемыми из таких сред являются индуцированные холестерики. Введение киральных примесей в нематический жидкий кристалл приводит к спиральному закручиванию мезофазы с шагом спирали, обратно пропорциональным концентрации примесей. Когда концентрация киральных добавок достаточно высока, можно говорить о немато-холестерических смесях, которые нашли широкое применение в средствах отображения информации [1–8].

Феноменологическая теория холестериков уже давно хорошо разработана [3–5] и находится в хорошем согласии с экспериментальными данными. Хуже обстоит дело с микроскопическим описанием механизмов спирального закручивания в немато-холестерических смесях, где необходимо учитывать характер и величину взаимодействия между молекулами нематика и киральными примесями [9–22]. Создание надмолекулярной структуры индуцированного холестерика, исследованное Де Женом [2, 3], пред-

*E-mail: lev@iop.kiev.ua

полагает, что киральная примесь, внедренная в нематик, способна создать искажение дальнего порядка действия. А поскольку нематик передает статические моменты кручения, совокупное действие примесей приводит к индуцированию новой надмолекулярной спиральной структуры. Такой подход предполагает перекрытие областей искажения ориентационного упорядочения и больше подходит к описанию надмолекулярных структур, индуцированных макроскопическими примесями. Индуцирование гиротропии носило бы пороговый по концентрации примесей характер, поскольку определялось бы эффективностью взаимодействия между макропримесями через деформацию поля директора.

Последовательное рассмотрение поведения совокупности внедренных в нематический жидкий кристалл макроскопических примесей проведено в [23], где определена эффективная энергия взаимодействия между ними через упругое поле деформаций директора и описаны возможные надмолекулярные структуры, индуцированные макропримесями. Для описания поведения совокупности микропримесей, внедренных в мезофазу, а также смесей отдельных жидких кристаллов, когда размеры молекул отдельных подсистем не различаются значительно, необходимо иметь теорию, учитывающую характер и величину межмолекулярного взаимодействия. В этом и состоит отличие предлагаемого нами подхода от разработанного ранее [2].

Цель нашей работы состоит в построении последовательной феноменологической теории немато-холестерических смесей с учетом возможных индуцированных надмолекулярных структур, которые обусловлены характером межмолекулярного взаимодействия. Для этого можно воспользоваться хорошо разработанными методами статистического описания твердых растворов внедрения или замещения [24–26] с учетом ориентационного упорядочения и определить наиболее общую зависимость упругих констант смеси от концентрации компонент. Это позволяет описать с единых позиций все имеющиеся экспериментальные данные по концентрационной зависимости обратного шага холестерической спирали в смесях нематика с холестериком и холестерика с холестериком [8, 27–30]. Феноменологическое выражение свободной энергии смеси нематика и холестерика можно записать и исходя из общих симметричных представлений, учитывающих характер физических величин, описывающих среду [15]. Необходимо только учесть, что в смесях, наряду с директором, есть еще один вектор, характеризующий состояние среды — градиент концентрации отдельных компонент. Тогда, записав все возможные инварианты, мы получим феноменологическую плотность свободной энергии смеси. Из минимума полученной свободной энергии можно определить возможные надмолекулярные структуры, индуцированные в ней.

Внесение киральных примесей индуцирует спиральное закручивание нематика, которое имеет непороговый характер, шаг спирали имеет обратно пропорциональную зависимость от концентрации холестерика при малых ее значениях. Анализ свободной энергии немато-холестерических смесей показывает, что наряду с индуцированием гиротропии в среде могут реализовываться условия пространственно-неоднородного распределения концентрации отдельных компонент системы. На наличие диффузионной моды в немато-холестерических смесях указывал еще Кац в работе [31]. Наличие пространственно-неоднородного распределения примесей в индуцированном холестерике, в свою очередь, может приводить к искажению идеальной спиральной структуры и быть причиной возникновения второго несоизмеримо большего периода в распределении угла выхода директора, что экспериментально уже наблюдалось [32–34]. В работе определены условия реализации новых надмолекулярных структур в немато-холесте-

рических смесях и даны оценки температуры и концентрации отдельных подсистем, необходимых для их экспериментального наблюдения.

2. МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ ПОДХОД ДЛЯ ОПИСАНИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ

В этом разделе мы кратко рассмотрим, как, исходя из первых принципов, выводится уравнение для феноменологической плотности свободной энергии для смеси двух жидкокристаллических веществ. Это позволит нам установить общую зависимость упругих констант Франка от концентрации одной компоненты в смеси. Рассмотрим мезофазу с некоторой совокупностью примесей, которые отличаются по своим физическим свойствам от молекул жидкого кристалла. Для микроскопического описания такой среды воспользуемся хорошо развитым подходом [24–26] в теории многокомпонентного раствора замещения с учетом дополнительной степени свободы — ориентации молекул. Для этого будем полагать, что первоначально центры тяжести стержневидных молекул располагались на узлах некоторой решетки, вид которой при переходе к континуальному приближению принципиальной роли не играет. Такая модель полностью идентична модели многокомпонентного сплава с тем отличием, что в каждом узле находятся молекулы отдельного сорта, каждая из которых характеризуется непрерывным рядом ориентационных состояний. Конфигурационный гамильтониан такой системы с учетом ориентации молекул можно записать в виде

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha', \mathbf{R}, \mathbf{R}'} \int d\Omega_{m, m'} V_{\alpha, \alpha'}(\mathbf{m}, \mathbf{R}, \mathbf{m}', \mathbf{R}') c_{\alpha}(\mathbf{m}, \mathbf{R}) c_{\alpha'}(\mathbf{m}', \mathbf{R}'), \quad (1)$$

где индекс α определяет сорт молекулы, \mathbf{m}' — вектор, который характеризует ориентацию молекулы; \mathbf{R} — радиус-вектор положения молекулы; $\int d\Omega_{m, m'} = \int d\Omega_m \int d\Omega_{m'}$ — интеграл по возможным ориентациям молекул; $V_{\alpha, \alpha'}(\mathbf{m}, \mathbf{R}, \mathbf{m}', \mathbf{R}')$ — парная энергия взаимодействия между молекулами сорта α и α' с ориентациями \mathbf{m} и \mathbf{m}' , которые находятся в точках \mathbf{R} и \mathbf{R}' ; $c_{\alpha}(\mathbf{m}, \mathbf{R})$ — случайная функция, которая принимает значения 1 или 0 в зависимости от того, находится или нет частица сорта α с ориентацией \mathbf{m} в точке \mathbf{R} . Условие сохранения полного числа частиц принимает вид

$$N = \sum_{\alpha, \mathbf{R}} \int d\Omega_m c_{\alpha}(\mathbf{m}, \mathbf{R}), \quad (2)$$

где суммирование проводится по всем узлам первоначальной решетки. Статистическая сумма системы описывается гамильтонианом (1) при фиксированном количестве частиц:

$$Z = \delta(N - N(c_{\alpha})) \sum_{\{c_{\alpha}=0\}}^{\{1\}} \exp \left\{ -\frac{H}{\theta} \right\}.$$

Сумма вычисляется с учетом всех возможных конфигураций частиц. Суммированию по всем возможным распределениям частиц в системе отвечает континуальный интеграл по реализациям распределения $c_{\alpha}(\mathbf{m}, \mathbf{R})$. Следуя [25, 26], статсумму канонического ансамбля можно представить в виде

$$Z \doteq Z_0 \exp \left\{ -\frac{1}{2\theta} \sum_{\alpha, \alpha', \mathbf{R}, \mathbf{R}'} \int d\Omega_{m, m'} V_{\alpha, \alpha'}(\mathbf{m}, \mathbf{R}, \mathbf{m}', \mathbf{R}') \langle c_{\alpha}(\mathbf{m}, \mathbf{R}) \rangle \langle c_{\alpha'}(\mathbf{m}', \mathbf{R}') \rangle \right\} \times \\ \times \left\langle \exp \left\{ -\frac{1}{2\theta} \sum_{\alpha, \alpha', \mathbf{R}, \mathbf{R}'} \int d\Omega_{m, m'} V_{\alpha, \alpha'}(\mathbf{m}, \mathbf{R}, \mathbf{m}', \mathbf{R}') \Delta c_{\alpha}(\mathbf{m}, \mathbf{R}) \Delta c_{\alpha'}(\mathbf{m}', \mathbf{R}') \right\} \right\rangle, \quad (3)$$

где $\langle c_{\alpha}(\mathbf{m}, \mathbf{R}) \rangle$ — среднее число заполнения молекул сорта α с ориентацией \mathbf{m} в узле \mathbf{R} , $\Delta c_{\alpha}(\mathbf{m}, \mathbf{R}) = c_{\alpha}(\mathbf{m}, \mathbf{R})' - \langle c_{\alpha}(\mathbf{m}, \mathbf{R}) \rangle$. Знак $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по ансамблю не взаимодействующих частиц, а Z_0 — статсумма, определяющая энтропийный вклад в свободную энергию. Свободная энергия, соответствующая (3), записывается [25, 26]

$$F = \theta \sum_{\alpha, \mathbf{R}} \int d\Omega_m \langle c_{\alpha}(\mathbf{m}, \mathbf{R}) \rangle \ln \langle c_{\alpha}(\mathbf{m}, \mathbf{R}) \rangle + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha', \mathbf{R}, \mathbf{R}'} \int d\Omega_{m, m'} V_{\alpha, \alpha'}(\mathbf{m}, \mathbf{R}, \mathbf{m}', \mathbf{R}') \langle c_{\alpha}(\mathbf{m}, \mathbf{R}) \rangle \langle c_{\alpha'}(\mathbf{m}', \mathbf{R}') \rangle - \\ - \theta \ln \left\langle \exp \left\{ -\frac{1}{2\theta} \sum_{\alpha, \alpha', \mathbf{R}, \mathbf{R}'} \int d\Omega_{m, m'} V_{\alpha, \alpha'}(\mathbf{m}, \mathbf{R}, \mathbf{m}', \mathbf{R}') \Delta c_{\alpha}(\mathbf{m}, \mathbf{R}) \Delta c_{\alpha'}(\mathbf{m}', \mathbf{R}') \right\} \right\rangle. \quad (4)$$

В приближении среднего поля мы можем в явном виде выделить свободную энергию F_c и корреляционную энергию F_{cor} , если воспользуемся термодинамической теорией возмущений:

$$F = F_c - F_{cor},$$

где

$$F_c = \theta \sum_{\mathbf{R}} \{ \langle c_1(\mathbf{m}, \mathbf{R}) \rangle \ln \langle c_1(\mathbf{m}, \mathbf{R}) \rangle + \langle c_2(\mathbf{m}, \mathbf{R}) \rangle \ln \langle c_2(\mathbf{m}, \mathbf{R}) \rangle \} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \int d\Omega_{m, m'} V_{1,1}(\mathbf{m}, \mathbf{R}, \mathbf{m}', \mathbf{R}') \langle c_1(\mathbf{m}, \mathbf{R}) \rangle \langle c_1(\mathbf{m}', \mathbf{R}') \rangle + \\ + 2V_{1,2}(\mathbf{m}, \mathbf{R}, \mathbf{m}', \mathbf{R}') \langle c_1(\mathbf{m}, \mathbf{R}) \rangle \langle c_2(\mathbf{m}', \mathbf{R}') \rangle + \\ + V_{2,2}(\mathbf{m}, \mathbf{R}, \mathbf{m}', \mathbf{R}') \langle c_2(\mathbf{m}, \mathbf{R}) \rangle \langle c_2(\mathbf{m}', \mathbf{R}') \rangle, \quad (5)$$

$$F_{cor} = \theta \sum_{n=1}^{\infty} \frac{M_n(x)}{(-\theta)^n n!}, \quad (6)$$

$$x = \frac{1}{2} \int d\Omega_{m, m'} V_{\alpha, \alpha'}(\mathbf{m}, \mathbf{R}, \mathbf{m}', \mathbf{R}') \Delta c_{\alpha}(\mathbf{m}, \mathbf{R}) \Delta c_{\alpha'}(\mathbf{m}', \mathbf{R}'),$$

$$M_1(x) = \langle x \rangle, \quad M_2(x) = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2,$$

$M_n(x)$ — семиинварианты порядка n . В дальнейшем мы ограничимся приближением среднего поля и перейдем к континуальному описанию системы заменой суммирования интегрированием

$$\sum_R \rightarrow \rho \int dV, \quad \rho = \frac{N}{V}.$$

Кроме того, мы предполагаем независимость пространственного и ориентационного распределения частиц. Тогда можно представить полную функцию распределения в виде произведения пространственной концентрации и ориентационной функции распределения:

$$\langle c_1(\mathbf{m}, \mathbf{R}) \rangle = (1 - c(\mathbf{R}))f(\mathbf{m}, \mathbf{R}), \quad \langle c_2(\mathbf{m}, \mathbf{R}) \rangle = c(\mathbf{R})g(\mathbf{m}, \mathbf{R});$$

где $c(\mathbf{R})$ — концентрация одной компоненты, а $f(\mathbf{m}, \mathbf{R})$ и $g(\mathbf{m}, \mathbf{R})$ — ориентационные функции распределения молекул жидких кристаллов и примеси соответственно. Мы будем понимать под $c(\mathbf{R})$ концентрацию, или долю, холестерической компоненты в немато-холестерической смеси. Для наших дальнейших рассуждений мы предполагаем, что ориентационные функции распределения у нематика и примеси одинаковые, так что в каждой точке отличаются только функции пространственного распределения концентрации. Это значит, что молекулы нематика и примеси характеризуются одинаковым параметром порядка. Это предположение справедливо, если положить, что молекулы примеси и нематика мало различимы в смысле геометрических размеров и характеров межмолекулярного взаимодействия. Все это справедливо для типичных немато-холестерических смесей. При усреднении межмолекулярного потенциала взаимодействия на ориентационных функциях распределения появляется произведение квадрата параметра порядка и некоего эффективного взаимодействия, зависящего от вектора директора в разных точках среды [9–18]:

$$s^2 \tilde{V}_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{n}(\mathbf{R}), \mathbf{n}(\mathbf{R} + \mathbf{r})) = \int d\Omega_{m,m'} V_{ij}(\mathbf{m}, \mathbf{R}, \mathbf{m}', \mathbf{R}') f(\mathbf{m}, \mathbf{R}) f(\mathbf{m}', \mathbf{R}'). \quad (7)$$

Учитывая это и полагая $f(\mathbf{m}, \mathbf{R}) = g(\mathbf{m}, \mathbf{R})$, свободную энергию жидкого кристалла с примесью можно записать в виде

$$\begin{aligned} F_c = & \theta \rho \int dR c(\mathbf{R}) \ln c(\mathbf{R}) + (1 - c(\mathbf{R})) \ln(1 - c(\mathbf{R})) + \\ & + \frac{\rho^2 s^2}{2} \int dR \int d\mathbf{r} (1 - c(\mathbf{R}))(1 - c(\mathbf{R}')) \tilde{V}_{1,1}(\mathbf{r}, \mathbf{n}, \mathbf{n}') + \\ & + 2c(\mathbf{R}') (1 - c(\mathbf{R})) \tilde{V}_{1,2}(\mathbf{r}, \mathbf{n}, \mathbf{n}') c(\mathbf{R}) c(\mathbf{R}') \tilde{V}_{2,2}(\mathbf{r}, \mathbf{n}, \mathbf{n}'). \end{aligned} \quad (8)$$

Анализ этой формулы позволяет понять зависимость упругих постоянных жидкокристаллической смеси от концентрации одной компоненты. Сразу можно заключить, что эта зависимость имеет вид

$$K_{ij}(c) = (1 - c)^2 K_{ij}^\alpha + 2c(1 - c) K_{ij}^{\alpha\beta} + c^2 K_{ij}^\beta, \quad (9)$$

где K_{ij}^α и K_{ij}^β — упругие константы первой и второй компонент соответственно; они обусловлены межмолекулярным взаимодействием молекул одного сорта. Упругие константы $K_{ij}^{\alpha\beta}$ обусловлены взаимодействием между молекулами разного сорта. В наиболее общем случае усредненный потенциал межмолекулярного взаимодействия записывается в виде [11–18]

$$V(\mathbf{n}, \mathbf{n}', \mathbf{r}) = I(\mathbf{nn}', \mathbf{nr}, \mathbf{n}'\mathbf{r}, \mathbf{r}) + J(\mathbf{nn}', \mathbf{nr}, \mathbf{n}'\mathbf{r}, \mathbf{r}) \cdot [\mathbf{nn}'] \cdot \mathbf{r}.$$

Здесь первое слагаемое описывает ориентационное упорядочение молекул, а второе отвечает за появление инварианта Лифшица $[\mathbf{nrot n}]$ или за индуцирование холестерической спирали. В нематиках второе слагаемое отсутствует, и поэтому для немато-холестерических смесей можно сразу записать зависимость обратного шага спирали от концентрации холестерика:

$$q_{nem-cho} = \frac{K_2(c)}{2K_{22}(c)} = \frac{2c(1-c)K_2^{\alpha\beta} + c^2K_2^\beta}{(1-c)^2K_{22}^\alpha + 2c(1-c)K_{22}^{\alpha\beta} + c^2K_{22}^\beta}, \quad (10)$$

где K_2 — упругая константа при инварианте Лифшица. Эта формула описывает все разнообразие экспериментального материала при соответствующих параметрах [8, 27–30]. Для малых концентраций зависимость обратного шага спирали от концентрации холестерика линейная и определяется киральным взаимодействием между молекулами холестерических и нематических жидких кристаллов (ХЖК и НЖК). Если предположить, что константа в знаменателе изменяется слабо, $K_{22}(c) \approx \text{const}$, то простой анализ показывает, что в случае, когда константы $K_{22}^{\alpha\beta}$ и K_{22}^β имеют разный знак, т. е. киральные взаимодействия ХЖК-НЖК и ХЖК-ХЖК разного знака, зависимость $q(c)$ имеет максимум ($K_{22}^{\alpha\beta} > 0$) при концентрации

$$c_{max} = \frac{K_2^{\alpha\beta}}{2K_2^{\alpha\beta} - K_{22}}. \quad (11)$$

При удвоенной концентрации $c_0 = 2c_{max}$ наблюдается переход смеси в нематическую фазу, а при больших концентрациях кручение изменяет знак на противоположный. Такая ситуация имеет место для смесей правых холестериков с нематиками, например для смеси МББА с холестерилхлоридом [27]. Если же константы $K_{22}^{\alpha\beta}$ и K_{22}^β одного знака, но $|K_2^{\alpha\beta}| > |K_{22}|$, то зависимость $q(c)$ имеет максимум в точке c_{max} , нигде не обращаясь в нуль. Это соответствует смеси холестерилпропионата с бутоксибензилиден-*n*-бутиланилином [8]. В случае, когда $|K_2^{\alpha\beta}| < |K_{22}|$, обратный шаг монотонно возрастает с ростом концентрации холестерика и достигает своего максимума на обратном шаге чистого холестерика. Это наблюдается для смеси холестерилпропионата с бутоксибензилиденаминобензонитрилом [8].

Аналогично можно записать формулу для обратного шага спирали смеси двух холестериков:

$$q_{chol-cho} = \frac{K_2(c)}{2K_{22}(c)} = \frac{K_2^\alpha(1-c)^2 + K_2^{\alpha\beta}2c(1-c) + K_2^\beta c^2}{K_{22}^\alpha(1-c)^2 + K_{22}^{\alpha\beta}2c(1-c) + K_{22}^\beta c^2}. \quad (12)$$

Знаменатель в этой формуле всегда положителен и, по-видимому, слабо зависит от концентрации, поскольку он определяет ориентационное упорядочение молекул вдоль одного выделенного направления. Числитель определяется киральным взаимодействием между молекулами таким образом, что константы K_2^α , K_2^β , $K_2^{\alpha\beta}$ могут иметь разные знаки. В зависимости от величины этих констант могут проявляться различные экспериментальные ситуации, подробно описанные в [8]. Например, когда $K_2^\alpha - K_2^{\alpha\beta} > 0$, $K_2^\beta - K_2^{\alpha\beta} > 0$, зависимость обратного шага спирали от концентрации имеет минимум.

Если выполняются условия $K_2^\alpha, K_2^{\beta} > 0, K_2^{\alpha\beta} < 0$, то при достаточно большом значении величины $|K_2^{\alpha\beta}|$ зависимость обратного шага дважды обращается в нуль таким образом, что при малых и больших концентрациях смесь является левой, а между этими значениями — правой. Такая ситуация реализуется для смеси холестерил-2-(2-этоксипрокси)этилкарбоната с амил-*n*-(4-цианобензилиденамино)циннаматом [8].

3. НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ В НЕМАТО-ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ СМЕСЯХ

Перейдем к феноменологическому описанию смеси нематика с холестериком и нахождению возможных надмолекулярных структур в ней. Используя длинноволновые разложения директора и концентрации в виде

$$n_\alpha(\mathbf{R}') = n_\alpha(\mathbf{R} + \mathbf{r}) = n_\alpha(\mathbf{R}) + r_\beta \partial_\beta n_\alpha(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} r_\beta r_\gamma \partial_\beta \partial_\gamma n_\alpha(\mathbf{R}),$$

$$c(\mathbf{R}') = c(\mathbf{R} + \mathbf{r}) = c(\mathbf{R}) + r_\beta \partial_\beta c(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} r_\beta r_\gamma \partial_\beta \partial_\gamma c(\mathbf{R}),$$

из формулы (8) после несложных преобразований можно получить окончательное выражение для плотности свободной энергии нематика с холестериком с учетом возможных пространственно-неоднородных распределений концентрации и директора и всех симметричных инвариантов системы:

$$\begin{aligned} F_c = & M(\nabla\alpha)^2 - N\alpha^2 + D\alpha^4 + \\ & + (K_{11} + w_1\alpha)(\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + (K_{22} + w_2\alpha)(\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n})^2 + (K_{33} + w_3\alpha)[\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n}]^2 + \\ & + (K_2 + v\alpha)[\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n}] + A_1 \operatorname{div} \mathbf{n} (\mathbf{n} \nabla \alpha) + A_2 [\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n}] \nabla \alpha + A_3 (\mathbf{n} \nabla \alpha)^2. \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь α — это отклонение концентрации холестерика от однородного фона:

$$c(\mathbf{R}) = c_0 + \alpha(\mathbf{R}).$$

Пространственно-неоднородное распределение отдельных компонент предполагает расслоение среды на участки с разной концентрацией киральных (или нематических) молекул. Данное расслоение не содержит резких границ между областями с различными концентрациями. Это — плавное пространственное перераспределение концентрации отдельных компонент в образце. Обе рассматриваемые компоненты хорошо смешиваются, но при некотором характере и величине межмолекулярного взаимодействия им энергетически более выгодно создать неоднородное распределение отдельных составляющих среды. Этот процесс происходит чисто диффузионно, но спровоцирован внутренними межмолекулярными взаимодействиями. Аналогичное явление наблюдается в твердых растворах внедрения и замещения [24], с тем лишь отличием, что в них есть пространственное упорядочение, т. е. кристаллическая решетка, а в жидкокристаллических смесях пространственное упорядочение отсутствует, но есть ориентационное упорядочение длинных молекул вокруг выделенного направления — вектора директора.

Величины w_i, v являются производными от соответствующих констант Франка в точке равновесной концентрации:

$$w_i = \left(\frac{dK_i(c)}{dc} \right)_{c_0}, \quad v = \left(\frac{dK_2(c)}{dc} \right)_{c_0}.$$

Вся информация об индуцировании гиротропии заложена в константе $K_2(c)$, которая для смеси зависит от концентрации значительно сильнее, чем все остальные константы Франка. Поэтому можно утверждать, что $|w_i| \ll |v|$. В дальнейшем мы будем полагать, что $w_i = 0$.

Выражение (13) представляет собой свободную энергию Ландау немато-холестерической смеси для температур, меньших температуры спиноподального распада смеси. В ней два параметра порядка — директор и концентрационная неоднородность. Феноменологические константы M, A_i, K_{ii} определяются через микроскопические потенциалы взаимодействия и по порядку величины пропорциональны U_0/λ_0 , где U_0 — характерная энергия межмолекулярного взаимодействия, а λ_0 — среднее расстояние между молекулами. Например, для взаимодействия $V(r)(\text{mm}')^2$ в одноконстантном приближении получим

$$K = -\frac{4\pi}{3}\rho^2 s^2 \int_{\lambda_0}^{\infty} V(r)r^4 dr.$$

Аналогично, используя потенциал кирального взаимодействия $W(r)(\text{mm}') [\text{mm}']$ г, можно получить константу K_2 в виде

$$K_2 = -\frac{4\pi}{3}\rho^2 s^2 \int_{\lambda_0}^{\infty} W(r)r^4 dr.$$

Константа N из физических соображений должна иметь вид

$$N = a(T^* - T),$$

где T^* — температура спиноподального распада данной смеси в изотропной фазе. То есть температура T^* была бы температурой спиноподального распада, если бы она оказалась больше, чем температура перехода немато-холестерическая смесь — изотропная жидкость. Эта температура не зависит от ориентационного параметра порядка s и определяется исключительно той частью микроскопического потенциала взаимодействия между двумя молекулами, которая не зависит от ориентации молекул. Если взять вторую производную по концентрации от первого энтропийного слагаемого в формуле (8), то можно оценить эту температуру:

$$T^* \simeq \frac{U_0}{k_b} c(1 - c).$$

Характерная энергия молекулярного взаимодействия на расстоянии среднего радиуса действия молекулярных сил $U_0 \sim 0.01-0.1$ эВ, что приводит к оценке температуры $T^* \sim (10^2-10^3)c(1 - c)$ К. Следует заметить, что феноменологическое выражение для плотности свободной энергии (13) можно было бы написать сразу без привлечения микроскопической теории. В свободную энергию должны входить инварианты от производных директора и концентрации не выше второй степени. Здесь мы ограничились членами, не являющимися полными производными. Привлечение же микроскопической теории позволяет конкретизировать зависимость упругих постоянных и температуры спиноподального распада от концентрации холестерика. Теперь мы можем перейти непосредственно к рассмотрению возможных надмолекулярных структур в немато-холестерических смесях.

3.1. Надмолекулярные структуры вдоль оси спирали

Рассмотрим выражение (13) в одноконстантном приближении в случае, когда все переменные зависят только от координаты z вдоль оси спирали. Директор можно представить как

$$\mathbf{n} = (\cos \varphi \cos \theta, \sin \varphi \cos \theta, \sin \theta).$$

Тогда свободная энергия переписывается в виде

$$F_c = M\dot{\alpha}^2 - N\alpha^2 + D\alpha^4 + K(\dot{\theta}^2 + \cos^2 \theta \cdot \dot{\phi}^2) - (K_2 + v\alpha) \cos^2 \theta \cdot \dot{\phi} + \frac{\Delta A}{2} \sin(2\theta) \cdot \dot{\theta} \dot{\alpha} + A_3 \sin^2 \theta \cdot \dot{\alpha}^2, \quad (14)$$

$$\Delta A = A_1 - A_2.$$

Мы видим, что кручение ϕ входит само по себе как независимая переменная. Поэтому для этой переменной уравнение Эйлера—Лагранжа имеет вид

$$\frac{\partial F_c}{\partial \dot{\phi}} = 0.$$

Это приводит к следующей связи между локальным кручением в точке z и концентрацией в этой точке:

$$\dot{\phi} = \frac{K_2 + v\alpha}{2K}. \quad (15)$$

Эта связь показывает, что распределения концентрации и директора связаны друг с другом, и для того чтобы определить равновесное распределение концентрации, необходимо подставить данное выражение для кручения в исходный функционал (14). Тогда плотность свободной энергии будет зависеть уже от двух переменных θ и α . Появление концентрационной неоднородности α ниже температуры спиноподобного распада может привести к выходу директора из немато-холестерической плоскости. Мы предполагаем, что угол θ выхода директора из холестерической плоскости мал. Тогда, сделав разложение по θ до второй степени и подставив выражение (15) для кручения, плотность свободной энергии смеси можно переписать в виде

$$F_c - F_0 = M\dot{\alpha}^2 - \tilde{N}\alpha^2 + D\alpha^4 + K\dot{\theta}^2 + \frac{(K_2 + v\alpha)^2}{4K} \theta^2 + \Delta A \theta \dot{\theta} \dot{\alpha} + A_3 \theta^2 \dot{\alpha}^2. \quad (16)$$

Здесь $F_0 = -Kq^2$ — плотность свободной энергии идеальной спирали, и мы учли условие нормировки $\int \alpha(z) dz = 0$. Как видно из этого выражения, локальная связь между концентрацией и кручением (15) приводит к перенормировке коэффициента N и уменьшению температуры T^* спиноподобного распада изотропной жидкости:

$$\tilde{N} = N + q_c'^2 K = a(T_c - T),$$

$$T_c = T^* - \frac{q_c'^2 K}{a}.$$

Здесь T_c — температура спиnodального распада немато-холестерической смеси, которая уже зависит от ориентационного параметра порядка s через упругие константы. Поскольку параметр порядка сам зависит от температуры, для температуры спиnodального распада можно получить уравнение вида

$$T_c = \frac{c(1-c)}{k_b} (U_0 - s^2(T_c)V_0), \quad (17)$$

где U_0 и V_0 — величины одного порядка и определяют характерную энергию межмолекулярного взаимодействия, причем U_0 определяет не зависящую от ориентации часть взаимодействия, а V_0 описывает киральное взаимодействие между молекулами ХЖК и НЖК. Поскольку параметр порядка всегда меньше единицы, температура спиnodального распада T_c мало отличается от температуры T^* , стоящей при α^2 в разложении Ландау, и для нее тоже справедлива оценка

$$T_c \sim (10^2 - 10^3)c(1-c) \text{ K},$$

что находится в температурном интервале существования мезофазы. Она максимальна для концентрации $c = 1/2$, т. е. для равного числа молекул нематика и холестерика в немато-холестерической смеси.

Исходя из кинетических уравнений Онсагера можно показать [24], что при спиnodальном распаде быстрее всего растет волна с волновым числом

$$g = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\tilde{N}}{M}} \sim \frac{1}{\lambda_0} \sqrt{\frac{T_c - T}{T_c}},$$

где λ_0 — среднее расстояние между молекулами ($\lambda_0 = 50 \text{ \AA}$). Тогда длина концентрационной волны определяется соотношением

$$\lambda_c \sim \lambda_0 \sqrt{\frac{T_c}{T_c - T}}. \quad (18)$$

Будем считать, что спиnodальный распад происходит уже в сформировавшейся жидкокристаллической фазе, т. е. температура T_c меньше температуры перехода в изотропную фазу. Рассмотрим ситуацию, когда температура лишь незначительно меньше температуры T_c и можно полагать, что $T_c/(T_c - T) \sim 100$. Тогда для длины концентрационной волны получаем оценку $\lambda_c \sim 500 \text{ \AA}$. Можно оценить время установления такой концентрационной волны, предполагая что это чисто диффузионный процесс. Если принять, что размер неоднородности $\lambda \sim 500 \text{ \AA}$, а типичный коэффициент диффузии молекул жидкого кристалла [3, 5] $D \approx 4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, то время установления неоднородности $\tau \approx \lambda^2/D \approx 6 \cdot 10^{-6} \text{ с}$. Поэтому будем рассматривать концентрационную волну установившейся, а неоднородное кручение, соответствующее этой концентрационной волне, сформировавшимся в соответствии с формулой (15). Зададим концентрационную волну в виде

$$\alpha = \alpha_0 \cos(gz)$$

и рассмотрим условия, при которых данная концентрационная неоднородность приведет дополнительно к выходу директора из холестерической плоскости. В состоянии

идеальной спирали как α , так и θ равны нулю, и поэтому ниже температуры спинодального распада обе эти переменные имеют одинаковый порядок малости:

$$\theta \sim \varepsilon, \quad \alpha \sim \varepsilon.$$

Для последовательного рассмотрения мы ограничимся сначала членами, пропорциональными третьей степени ε включительно, т. е. отбросим в (16) слагаемые, пропорциональные α^4 и $\theta^2\alpha^2$:

$$\delta F_\theta = K\dot{\theta}^2 + (b_0 + b_1\alpha)\theta^2 + \Delta A\theta\dot{\theta}\dot{\alpha},$$

$$b_0 = Kq^2, \quad b_1 = qv.$$

Будем искать решение для угла $\theta(z)$ в виде

$$\theta(z) = \theta_0 \sin(\mu z - \chi(z)), \quad (19)$$

где функция $\chi(z)$ изменяется значительно медленнее, чем линейное слагаемое в фазе, $|\chi'(z)| \ll \mu$. Тогда подстановка заданного анзаца приводит к известному функционалу [35–39]:

$$\frac{\delta F_\theta}{\theta_0^2} = \frac{K}{8} \left\{ (g - \psi)^2 - 2\xi \cos \psi + 4q^2 \right\}, \quad (20)$$

описывающему несоизмеримую фазу в распределении угла $\theta(z)$. Здесь мы учли, что $g = 2\mu$, $\psi(z) = 2\chi(z)$ и постоянная ξ имеет вид

$$\xi = \frac{\alpha_0}{K} \left(Kq^2 + \frac{\Delta A g^2}{2} \right).$$

Для существования нетривиального решения необходимо потребовать выполнения условия $\delta F_\theta < 0$. Условие экстремума для функционала (20) имеет вид уравнения \sin -Гордона:

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} - \xi \sin \psi = 0$$

с решением

$$z - z_0 = \int_0^\psi \frac{dx}{\sqrt{C - 2\xi \cos x}}, \quad (21)$$

где $C > 2\xi$ — постоянная интегрирования. Для класса решений (21) свободная энергия является функцией параметра C , который определяется из минимума свободной энергии. Подставляя полученное решение в (20) и учитывая связь

$$\frac{d\psi}{dz} = (C - 2\xi \cos \psi)^{1/2},$$

можем получить окончательное выражение для свободной энергии как функции параметра C :

$$\frac{\delta F_\theta}{\theta_0^2} = \frac{K}{8} \left\{ C + 4q^2 + g^2 - \frac{4g\pi}{l} - \frac{4\xi}{l} \int_0^{2\pi} \frac{dx \cos x}{\sqrt{C - 2\xi \cos x}} \right\}, \quad (22)$$

где l — период изменения $\psi(z)$, который выражается через эллиптические функции:

$$l = \int_0^{2\pi} \sqrt{C - 2\xi \cos x} dx = \frac{2\gamma}{\sqrt{\xi}} K(\gamma), \quad \gamma^2 = \frac{4\xi}{C + 2\xi}.$$

Окончательно свободная энергия выражается через эллиптические функции следующим образом:

$$\frac{\delta F_\theta}{\theta_0^2} = \frac{K}{8} \left\{ C + 4q^2 + g^2 - \frac{2g\pi\sqrt{\xi}}{\gamma K(\gamma)} + 4\xi \left[1 - \frac{2}{\gamma^2} + \frac{2E(\gamma)}{\gamma^2 K(\gamma)} \right] \right\}. \quad (23)$$

Мы можем исследовать асимптотику этого выражения. Когда $C \rightarrow 2\xi$ ($\gamma \rightarrow 1$) имеем

$$E(\gamma) \rightarrow 1, \quad K(\gamma) \rightarrow \ln \left(\frac{4}{\sqrt{1-\gamma^2}} \right).$$

На основании этой асимптотики можно сделать вывод, что свободная энергия (22) имеет минимум относительно C , т. е. $\psi \neq 0$ и несоизмеримая фаза существует, если выполняется условие

$$\xi < \xi_c = \frac{\pi^2 g^2}{16}. \quad (24)$$

Если это условие не выполняется, то (22) имеет минимум при $C = 2\xi$, $\psi = 0$. В этом случае энергия принимает вид

$$\frac{\delta F_\theta}{\theta_0^2} = \frac{K}{8} \{ 4q^2 + g^2 - 2\xi \}. \quad (25)$$

Условие $\delta F_\theta < 0$ требует, чтобы угол θ был отличен от нуля, если выполняется соотношение

$$4q^2 + g^2 < 2\xi = 2 \frac{\alpha_0}{K} \left(Kq^2 + \frac{\Delta A g^2}{2} \right), \quad (26)$$

связывающее обратный шаг q холестерической спирали, волновое число концентрационной волны g и амплитуду концентрационной волны α_0 . Если это соотношение выполняется, то концентрационная неоднородность (концентрационная волна) приведет не только к неоднородному кручению, но и к периодическому выходу угла θ из холестерической плоскости с периодом вдвое большим, чем период концентрационной волны. Если, вдобавок к этому, $2\xi < \pi^2 g^2/8$, или, что то же самое,

$$g > \frac{2q}{\sqrt{\frac{\pi^2}{8} - 1}} \approx 4q,$$

то в распределении угла $\theta(z)$ будет возникать фаза $\psi(z) \neq 0$, несоизмеримая ни с периодом концентрационной волны, ни с шагом холестерической спирали. Данное соотношение между волновыми векторами концентрационной волны и холестерической спирали фактически всегда выполняется, поскольку оценки для периода концентрационной волны приводят к величине порядка 500 Å, что значительно меньше шага холестерической спирали $P \sim 5000$ Å. Таким образом, можно полагать, что $g \gg q$. Тогда можно переписать необходимое энергетическое условие (26), при котором угол θ будет отличен от нуля:

$$\Delta A > \frac{K}{\alpha_0}. \quad (27)$$

Если при определенной амплитуде концентрационной волны α_0 разность $\Delta A = A_1 - A_2$ окажется больше упругой константы Франка K в $1/\alpha_0$ раз, то это приведет к периодическому выходу директора из холестерической плоскости в направлении оси спирали. Зависимость угла выхода будет иметь вид

$$\theta = \theta_0 \sin \left(\frac{gz}{2} - \chi(z) \right).$$

На малых расстояниях это — периодическая функция с «быстрым» периодом $4\pi/g$, что в два раза превышает период концентрационной волны. На таких расстояниях функция $\chi(z)$ изменяется слабо. Однако на больших расстояниях функция $\chi(z)$ имеет вид «чертовой лестницы» и периодически с периодом $l \gg 4\pi/g$ изменяется на π . В этом и проявляется существование несоизмеримой фазы в распределении угла $\theta(z)$.

Если же соотношение между упругими константами и амплитудой концентрационной волны $\Delta A > K/\alpha_0$ не будет выполняться по мере роста амплитуды волны α_0 , то процесс спиноподобного распада смеси будет сопровождаться только самосогласованной подстройкой локального кручения под данную концентрационную неоднородность без выхода директора из холестерической плоскости (15). При больших амплитудах концентрационной волны уже нельзя пренебрегать членами, пропорциональными α^4 в разложении Ландау. Именно они приведут к ограничению амплитуды концентрационной волны и установлению равновесной конфигурации в распределении концентрации $\alpha(z)$.

Рассмотрим такую конфигурацию без выхода директора из холестерической плоскости. Запишем свободную энергию Ландау с точностью до членов α^4 :

$$F_c - F_0 = M\dot{\alpha}^2 - \tilde{N}\alpha^2 + D\alpha^4. \quad (28)$$

Здесь $F_0 = -Kq^2$ — плотность свободной энергии идеальной спирали, $\tilde{N} = a(T_c - T) > 0$. Свободная энергия — это функционал, аналогичный функции Лагранжа $L = T - U$, где роль времени играет переменная z . Потенциальной энергией является полином четвертого порядка $U = \tilde{N}\alpha^2 - D\alpha^4$. Он имеет максимум в точке $\alpha_{\max}^2 = \tilde{N}/2D$. Сохраняющейся величиной является энергия

$$H = T + U = M\dot{\alpha}^2 + \tilde{N}\alpha^2 - D\alpha^4.$$

Различным периодическим распределениям $\alpha(z)$ соответствуют различные колебания в потенциале U с полной энергией H . Максимальная энергия, при которой еще

будет периодическое решение $\alpha(z)$, соответствует полной энергии

$$H = U_{\max} = \frac{\tilde{N}^2}{4D}.$$

Распределение концентрации, которое соответствует этой энергии, можно найти из закона сохранения энергии

$$M\dot{\alpha}^2 + \tilde{N}\alpha^2 - D\alpha^4 = \frac{\tilde{N}^2}{4D},$$

что приводит к зависимости

$$\alpha = \alpha_{\max} \operatorname{cth} \sqrt{\frac{\tilde{N}}{2M}} z. \quad (29)$$

Эта формула описывает расслоение смеси при температуре $T < T_c$ на две области с разной долей холестерической компоненты. Соответственно и кручение (или шаг спирали) в каждой компоненте свое. Полное уменьшение свободной энергии немато-холестерической смеси по сравнению со свободной энергией идеальной спирали для заданной конфигурации имеет вид

$$\mathfrak{F}_c - \mathfrak{F}_0 = -V \frac{\tilde{N}^2}{4D} < 0, \quad (30)$$

где V — объем системы. Аналогичное расслоение на две фазы рассмотрено в работе Де Жена и Брошар [2] о суспензии макроскопических магнитных примесей в нематике в присутствии магнитного поля. В ней показано, что магнитное поле, прикладываемое параллельно директору к суспензии со скомпенсированным макроскопическим магнитным моментом, приводит к расслоению суспензии на две части с противоположно направленными магнитными моментами.

Таким образом, мы можем подвести некоторые итоги. Концентрационная неоднородность приводит к неоднородности кручения спирали вдоль оси z в соответствии с формулой (15), так что неоднородность кручения прямо пропорциональна неоднородности концентрации. Если температура спиноподобного распада T_c меньше температуры перехода в изотропную фазу, то при $T < T_c$ возможны два сценария. Во-первых, если выполняется соотношение (27), то концентрационная волна приведет к периодическому выходу вектора директора из холестерической плоскости. Распределение угла $\theta(z)$ выхода директора имеет большой период, несоизмеримый с периодом концентрационной волны. Во-вторых, если соотношение (27) не выполняется, то концентрационная неоднородность будет нарастать и установится равновесное расслоение всего образца на две фазы с разным содержанием холестерика в каждой их них. Причем в каждой фазе установится свой шаг холестерической спирали. Толщина переходной области порядка

$$\delta l \sim \lambda_0 \sqrt{\frac{T_c}{T_c - T}},$$

где λ_0 — расстояние между молекулами. Теперь отдельно рассмотрим случай, когда концентрационная волна возникает в направлении, перпендикулярном оси спирали.

3.2. Надмолекулярная структура в направлении, перпендикулярном оси спирали

Рассмотрим произвольное направление, перпендикулярное оси холестерической спирали, и обозначим его x . Мы возвратимся к наиболее общему функционалу (13), учитывающему пространственно-неоднородное распределение компонент в нематомо-хлестерических смесях. Как было показано выше, можно положить $w_i = 0$ и учитывать только связанный с неоднородностью концентрации сомножитель при инварианте Лифшица. Мы будем использовать одноконстантное приближение. Кроме того, мы положим $A_1 = A_2 = A$, так что $\Delta A = 0$. Тогда плотность свободной энергии смеси переписывается в виде

$$F_c = M(\nabla\alpha)^2 - N\alpha^2 + K(\operatorname{div}^2\mathbf{n} + \operatorname{rot}^2\mathbf{n}) + (K_2 + v\alpha)[\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n}] + A(\operatorname{div} \mathbf{n}(\mathbf{n}\nabla\alpha) + [\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n}] \nabla\alpha). \quad (31)$$

Запишем директор в виде $\mathbf{n} = (\cos\varphi \cos\theta, \sin\varphi \cos\theta, \sin\theta)$, где θ — угол между директором и холестерической плоскостью. Будем полагать $\alpha = \alpha(x)$, $\varphi_x = 0$, $\theta = \theta(x, z)$, $\varphi_z = q$. Фактически мы хотим для случая волны, распространяющейся в направлении, перпендикулярном оси спирали, найти хотя бы одно решение с энергией меньшей, чем энергия недеформированной спирали. Кручение вдоль оси спирали мы считаем постоянным и равным q . Будем учитывать только слагаемые второго порядка малости по углу θ и концентрационной неоднородности α . Тогда плотность свободной энергии переписывается в виде

$$F_c - F_0 = M\alpha_x^2 - N\alpha^2 + \delta F_\theta, \quad (32)$$

$$\delta F_\theta = K(\theta_x^2 + \theta_z^2 + \theta^2 q^2) + A\alpha_x \theta_z \cos(qz) + Aq\alpha_x \theta \sin(qz) - v\theta_x \alpha \sin(qz).$$

Здесь δF_θ — упругая часть свободной энергии, связанная с директором. В последних трех слагаемых встречаются комбинации $\theta_x \alpha \sin(qz)$, $\theta_z \alpha_x \cos(qz)$, $\theta \alpha_x \sin(qz)$. Все они имеют одинаковый вид, если положить анзац для концентрации и угла в виде

$$\alpha = \alpha_0 \cos(gx), \quad (33)$$

$$\theta = \theta_0 \sin(gx) \sin(qz).$$

Тогда упругая часть свободной энергии примет вид

$$\delta F_\theta = \frac{K\theta_0^2}{4}(g^2 + 2q^2) - \frac{g\theta_0\alpha_0}{4}(2qA + v).$$

Из условия минимальности свободной энергии $\partial\delta F_\theta/\partial\theta_0 = 0$ мы получаем связь между амплитудой концентрационной волны и амплитудой угла выхода директора из холестерической плоскости:

$$\theta_0 = \alpha_0 \frac{(v + 2qA)g}{2K(g^2 + 2q^2)}. \quad (34)$$

Тогда плотность свободной энергии для такой структуры будет определяться соотношением

$$\delta F_\theta = -\alpha_0^2 \frac{(v + 2qA)^2 g^2}{16K(g^2 + 2q^2)} < 0. \quad (35)$$

Таким образом, мы приходим к выводу, что концентрационная неоднородность в перпендикулярном к оси спирали направлении приводит к двухпериодической структуре в ориентации директора. Угол выхода директора из холестерической плоскости имеет период вдоль оси спирали, в точности равный шагу холестерической спирали, и еще один период в перпендикулярном направлении, равный периоду концентрационной неоднородности в этом направлении. Физически это означает, что там, где холестерика больше, и скорость закручивания больше. Это относится как к направлению вдоль спирали, так и к перпендикулярному направлению.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

В работе последовательно получена феноменологическая плотность свободной энергии для произвольной смеси двух жидкокристаллических веществ. При этом используется подход и методы, аналогичные микроскопической теории многокомпонентных твердых растворов замещения и внедрения [24], но с учетом ориентационного взаимодействия отдельных молекул [25, 26]. Таким образом, получена зависимость упругих констант Франка от концентрации отдельных компонент. Особое внимание уделено смеси нематика с холестериком. Получено общее выражение для зависимости обратного шага спирали от концентрации холестерика, согласующееся со всеми возможными экспериментальными ситуациями [8, 27–30]. Показано, что в смеси нематика с холестериком возможен спиноподобный распад, т. е. пространственное концентрационное расслоение смеси, при температурах существования мезофазы. Период пространственно-модулированного распределения отдельных компонент имеет критическое поведение при приближении к температуре спиноподобного распада. Записано наиболее общее выражение для плотности свободной энергии, учитывающее концентрационное расслоение смеси, и проанализированы возможные надмолекулярные структуры в распределении директора и концентрации. Последовательно рассмотрены два случая концентрационной волны — в направлении шага спирали и в перпендикулярном направлении. Для концентрационной волны вдоль спирали построено два возможных сценария спиноподобного распада. Во-первых, по мере нарастания амплитуды волны директор самосогласованно подстраивается, что обязательно приводит к неоднородному вдоль оси спирали кручению. Дополнительно к этому может иметь место периодический выход директора из холестерической плоскости. При этом распределение $\theta(z)$ имеет период, несоизмеримый с периодом концентрационной волны. Во-вторых, если условия (15) для выхода директора не выполняются, то спиноподобный распад в направлении спирали приводит к дальнейшему расслоению среды на две фазы с разной долей холестерика в каждой из них. Соответственно, в каждой фазе будет свой шаг холестерической спирали. Оба сценария приводят к существованию второго периода в распределении директора в направлении оси спирали для смеси нематика с холестериком. Экспериментально появление второго периода в распределении директора было обнаружено в работах [32–34].

Мы показали, что концентрационная волна в перпендикулярном к оси спирали направлении приводит к двупериодическому выходу директора из холестерической плоскости. При этом период изменения угла выхода вдоль оси спирали равен шагу спирали, а период изменения угла выхода в перпендикулярном направлении равен периоду концентрационной волны в этом направлении.

Авторы выражают искреннюю благодарность П. М. Томчуку за многочисленные дискуссии и В. М. Пергаменщику за подсказку о возможных инвариантах, связанных с градиентами концентрации. Один из авторов (Б. И. Л.) выражает свою признательность за финансовую поддержку фонду CRDF (грант № UEI-310).

Литература

1. S. Chandrasekhar, in *Cholesteric liquid crystals*, N. Y.-London (1984), p. 213.
2. F. Brochard and P. G. De Gennes, *J. de Phys.* **31**, 691 (1970).
3. П. Де Жен, *Физика жидких кристаллов*, Мир, Москва (1977).
4. Г. С. Чилая, Л. Н. Лисецкий, *УФН* **134**, 279 (1981).
5. Л. М. Блинов, *Электро- и магнитооптика жидких кристаллов*, Наука, Москва (1978).
6. С. А. Пикин, *Структурные превращения в жидких кристаллах*, Наука, Москва (1981).
7. С. Чандрасекар, *Жидкие кристаллы*, Мир, Москва (1980).
8. В. А. Беляков, А. С. Сонин, *Оптика холестерических жидких кристаллов*, Наука, Москва (1982), с. 165.
9. G. S. Chilaya and L. N. Lisetski, *Mol. Cryst. Liquid. Cryst.* **140**, 243 (1986).
10. D. N. Keating, *Mol. Cryst. Liquid. Cryst.* **8**, 315 (1969).
11. W. J. A. Goossens, *Mol. Cryst. Liquid. Cryst.* **12**, 327 (1971).
12. A. Wulf, *J. Chem. Phys.* **59**, 1487 (1973).
13. Y. R. Lin-Liu, Y. M. Shin, G. W. Woo, and H. T. Tan, *Phys. Rev. A* **14**, 445 (1976).
14. Y. R. Lin-Liu, Y. M. Shin, and G. W. Woo, *Phys. Rev. A* **15**, 2550 (1977).
15. H. Sandler and A. Wyler, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3073 (1994).
16. B. V. Vander-Meer, G. Vertogen, A. J. Dekker, and J. G. J. Ypta, *J. Chem. Phys.* **65**, 3935 (1976).
17. W. J. A. Goossens, *J. de Phys. Coll.* **40**, 158 (1979).
18. Б. И. Лев, П. М. Томчук, *ТМФ* **60**, 101 (1977).
19. Q. W. Hornreich and S. Shtrikman, *Phys. Rev. A* **29**, 3444 (1984).
20. H. Kazawaguchi and M. Wada, *Mol. Cryst. Liquid. Cryst.* **44**, 97 (1978).
21. K. C. Lim and J. T. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 944 (1978).
22. H. Schröder, *J. Chem. Phys.* **72**, 3271 (1980).
23. В. И. Лев and П. М. Томчук, *Phys. Rev. E* **59**, 591 (1999).
24. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов*, Наука, Москва (1974).
25. А. Г. Хачатурян, Д. А. Бадалян, *ФТТ* **14**, 2625 (1972).
26. Д. А. Бадалян, *Кристаллография* **27**, 20 (1982).
27. H. Kazawaguchi and M. Wada, *Japan J. Appl. Phys.* **14**, 657 (1975).
28. J. E. Adams and W. E. L. Haas, *Mol. Cryst. Liquid. Cryst.* **15**, 27 (1971).
29. J. E. Adams, W. E. L. Haas, and J. J. Wysocki, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 92 (1969).
30. T. Nakagiri, H. Kodama, and K. K. Kobayashi, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 540 (1969).
31. Е. И. Кац, *ЖЭТФ* **74**, 2320 (1978).
32. Е. Д. Белоцкий, И. П. Ильчишин, Б. И. Лев, А. В. Толмачев, П. М. Томчук, М. Т. Шпак, *Письма в ЖЭТФ* **51**, 216 (1990).
33. И. П. Ильчишин, М. Т. Шпак, Е. А. Тихонов, *УФЖ* **33**, 10 (1988).
34. Б. И. Лев, А. И. Овчаренко, А. В. Толмачев, П. М. Томчук, Е. Д. Чесноков, *УФЖ* **35**, 1197 (1990).
35. Л. Н. Булаевский, Д. И. Хомский, *ЖЭТФ* **74**, 1864 (1978).
36. В. А. Покровский, А. П. Таланов, *ЖЭТФ* **75**, 1151 (1978).
37. W. L. McMillan, *Phys. Rev. B* **12**, 2042 (1975).
38. W. L. McMillan, *Phys. Rev. B* **14**, 1496 (1976).
39. W. L. McMillan, *Phys. Rev. B* **16**, 643 (1977).