

РЕШЕТОЧНАЯ УПРУГОСТЬ ГОЛУБЫХ ФАЗ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

В. А. Чижиков^{a,b}, А. В. Мамонова^{a,c}, В. Е. Дмитриенко^{a,c**}*

*^a Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
НИЦ «Курчатовский институт»
119333, Москва, Россия*

*^b МИРЭА — Российский технологический университет
(Институт радиоэлектроники и информатики)
119454, Москва, Россия*

*^c Институт физики твердого тела имени Ю. А. Осипьяна
Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 12 сентября 2024 г.,
после переработки 25 сентября 2024 г.
Принята к публикации 26 сентября 2024 г.

Развиты новые теоретические подходы для изучения и количественного описания упругих свойств кубических голубых фаз холестерических жидких кристаллов. В рамках теории Ландау–де Жена на примере простейшей голубой фазы O^5 с пространственной группой симметрии $I432$ проведены вычисления модуля всестороннего сжатия и двух модулей сдвига в зависимости от силы хиральности и температуры ниже точки кристаллизации из изотропной жидкости. Показано, что используемые приближения жестких тензоров и свободных геликоидов дают качественно похожие результаты, но заметно отличаются количественно, поэтому необходимы дальнейшие экспериментальные исследования и численное моделирование упругости голубых фаз.

DOI: 10.31857/S0044451024120137

1. ВВЕДЕНИЕ

Жидкие кристаллы (ЖК) являются удобным объектом для изучения влияния различных типов упорядочения на упругие свойства. Это могут быть чисто ориентационные упорядочения как в нематических кристаллах, а также различные комбинации ориентационных и одно-, двух- и трехмерных трансляционных упорядочений. Голубые фазы оказываются уникальными в этом ряду, так как, оставаясь жидкими на молекулярном уровне (центры тяжести молекул никак не фиксированы в пространстве), они образуют кристаллы исключительно за счет создания трехмерно периодической структуры в ориентациях молекул, и такие кристаллы об-

ладают сдвиговыми модулями упругости [1–3], хотя и очень малой величины. Экспериментально модули упругости голубых фаз изучались в ряде работ начиная с 1984 г. [4–7], однако эти работы использовали поликристаллические образцы, не позволяющие получить полную количественную информацию.

Разработка возможных практических применений голубых фаз ведется уже давно и по различным направлениям [8–10]. В частности, продемонстрировано, что дисплеи на голубых фазах имеют существенно более высокое быстродействие, чем уже используемые, но их применение пока ограничивается необходимостью высокого управляющего напряжения, которое в свою очередь зависит от упругости голубых фаз.

Следует отметить, что проблема упругости структур с макроскопическими периодами выходит далеко за рамки голубых фаз. Похожие проблемы возникают для трехмерных, двумерных и одномер-

* E-mail: chizhikov@crys.ras.ru

** E-mail: dmitrien@crys.ras.ru

ных структур, образующихся в жидких кристаллах по весьма разным физическим причинам [11–13]. Более того, имеется, по-видимому, близкая аналогия между поведением холестериков при переходе из изотропной жидкости в голубые фазы [14, 15] и фазовыми переходами в спиральных магнетиках [16]. Сходство этих физических явлений подробно обсуждается в недавнем обзоре [17].

Все это заставляет нас вернуться к исследованию физических свойств голубых фаз жидких кристаллов на новом уровне понимания стоящих проблем и возможностей для их решения, чтобы в дальнейшем использовать полученные результаты для других структур с макроскопическими периодами, таких как скирмионные магнитные решетки, периодически упорядоченные конфокальные домены и т. п.

В настоящей работе проведено рассмотрение упругих свойств на примере самой простой фазы с кубической пространственной группой O^5 ($I432$), образованной шестью эквивалентными геликоидами, направленными вдоль осей второго порядка $\langle 110 \rangle$. С одной стороны, эта фаза надежно предсказывается в рамках теории Ландау – де Жена для жидких кристаллов с большой хиральностью [1, 2], но она пока не наблюдалась экспериментально либо из-за того, что хиральность реальных кристаллов недостаточно высока, либо потому, что в высокохиральных кристаллах периоды, а следовательно, и брэгговские рефлексии лежат в далекой ультрафиолетовой области очень трудной для наблюдения. А с другой стороны, она интересна еще и тем, что для нее можно дальше продвинуться в аналитических расчетах физических свойств, не прибегая к громоздкому компьютерному моделированию, практически неизбежному для реально наблюдаемых фаз O^2 и O^8 , которые мы планируем рассмотреть в дальнейшем.

2. ПАРАМЕТР ПОРЯДКА И СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ХИРАЛЬНЫХ ЖК

Обычно в качестве параметра порядка нематических и холестерических ЖК, которые можно считать локально одноосными, используют скалярный параметр ориентационного упорядочения, характеризующий усредненный угол локальной разориентации молекул: $S = (3 \langle \cos^2 \vartheta \rangle - 1)/2$, а локальное направление средней ориентации молекул описывается единичным вектором \mathbf{n} , называемым *директором*. В отличие от одноосных нематиков и холесте-

риков, голубые фазы существенно локально двуосны по крайней мере в части объема, и в качестве параметра порядка для феноменологического описания фазового перехода из изотропной жидкости в кристаллические голубые фазы используется бесследовый симметричный тензор \hat{Q} , имеющий пять независимых компонент, которые описывают и локальное двуосное упорядочение и его ориентацию в пространстве [1, 2]. Например, параметром порядка может быть анизотропная часть тензора локальной диэлектрической проницаемости. Следуя обозначениям классической обзорной статьи Райта и Мермина [2], которая опирается на работы Гребеля, Хорнрайха и Штрикмана [18], плотность свободной энергии Ландау – де Жена можно разделить на градиентную и объемную части:

$$f = f_{\text{grad}} + f_{\text{bulk}},$$

$$f_{\text{grad}} = \frac{1}{4} K_1 \left[(\nabla \times \hat{Q})_{\alpha\beta} + 2q_0 Q_{\alpha\beta} \right]^2 + \frac{1}{4} K_0 \left[(\nabla \cdot \hat{Q})_{\alpha} \right]^2, \quad (1)$$

$$f_{\text{bulk}} = c \text{Sp}(\hat{Q}^2) - \sqrt{6} b \text{Sp}(\hat{Q}^3) + a \left[\text{Sp}(\hat{Q}^2) \right]^2.$$

Здесь

$$(\nabla \times \hat{Q})_{\alpha\beta} = \epsilon_{\alpha\mu\nu} \nabla_{\mu} Q_{\nu\beta},$$

$$(\nabla \cdot \hat{Q})_{\alpha} = \nabla_{\mu} Q_{\mu\alpha},$$

K_0 и K_1 — модули упругости ЖК, волновое число q_0 характеризует хиральность жидкого кристалла (шаг спирали холестерика; для нематика $q_0 = 0$), а коэффициент c при квадратичном члене объемной части зависит от температуры и меняет знак вблизи точки перехода из изотропной фазы в холестерическую. При $q_0 \neq 0$ удобно обезразмерить выражение для свободной энергии, введя обозначения

$$\varphi = (a^3/b^4)f, \quad \tau = (a/b^2)c,$$

$$\hat{\chi} = (a/b)\hat{Q}, \quad r_{\text{new}} = 2|q_0|r_{\text{old}},$$

и плотность свободной энергии преобразуется к виду

$$\varphi = \varphi_{\text{grad}} + \varphi_{\text{bulk}},$$

$$\varphi_{\text{grad}} = \kappa^2 \left\{ \left[(\nabla \times \hat{\chi})_{\alpha\beta} \pm \chi_{\alpha\beta} \right]^2 + \eta \left[(\nabla \cdot \hat{\chi})_{\alpha} \right]^2 \right\}, \quad (2)$$

$$\varphi_{\text{bulk}} = \tau \text{Sp}(\hat{\chi}^2) - \sqrt{6} b \text{Sp}(\hat{\chi}^3) + \left[\text{Sp}(\hat{\chi}^2) \right]^2.$$

Здесь $\kappa = |q_0/b|\sqrt{aK_1}$ — безразмерный параметр, определяющий весовое соотношение между градиентной и объемной частями свободной энергии, а $\eta = K_0/K_1$. Параметр κ часто называют «хиральностью» [18], поскольку только градиентная энергия не инвариантна относительно инверсии пространственных координат. Знак хиральности определяется выбором между плюсом и минусом в первых квадратных скобках в φ_{grad} . В дальнейшем мы будем всюду выбирать знак плюс, соответствующий правозакрученному геликоиду.

Заметим, что градиентная часть свободной энергии в (1) содержит только два объемных модуля упругости: K_0 и K_1 , а не три, как в энергии Франка, описывающей упругие свойства нематиков и холестериков, используя понятие директора \mathbf{n} :

$$f_F = \frac{1}{2}K_1^F(\text{div } \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_2^F(\mathbf{n} \cdot \text{rot } \mathbf{n} + q)^2 + \frac{1}{2}K_3^F[\mathbf{n} \times \text{rot } \mathbf{n}]^2. \quad (3)$$

При температуре ниже точки перехода из изотропной жидкости в упорядоченную нематическую или холестерическую фазу можно перейти от тензорного формализма к описанию на языке директора \mathbf{n} с помощью замены бесследового симметричного тензора $\|Q_{\alpha\beta}\|$ на одноосный бесследовый тензор $S\|n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\|$. Такое описание хорошо работает во всем объеме ЖК, за исключением небольших областей вокруг дефектов. Полагая $S = \text{const}$, легко получить из f_{grad} энергию Франка (3) со следующей связью между модулями упругости:

$$K_1^F = K_3^F = \frac{1}{2}S^2(K_0 + K_1), \quad K_2^F = S^2K_1.$$

Таким образом, в теории, основанной на выражении (1) для свободной энергии, два модуля Франка совпадают. Наблюдаемая в эксперименте разница между ними может быть результатом, например, градиентных членов более высоких порядков по тензору \hat{Q} , но эти эффекты здесь не учитываются. Заметим, что при $K_0 = K_1$ все объемные модули Франка равны между собой; такое приближение называют однопараметрическим.

Конкуренция градиентного и объемного вкладов в свободную энергию приводит к нетривиальной фазовой диаграмме холестерических ЖК. Так, минимуму градиентной энергии отвечают двусосные геликоиды, образованные гармониками вида

$$\hat{\chi} \sim (\mathbf{m}_1 - i\mathbf{m}_2) \otimes (\mathbf{m}_1 - i\mathbf{m}_2) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (4)$$

где волновой вектор \mathbf{k} имеет единичную длину ($k = 1$), а векторы \mathbf{m}_1 и \mathbf{m}_2 образуют ортонормированный базис в перпендикулярной \mathbf{k} плоскости

($[\mathbf{m}_1 \times \mathbf{m}_2] = \mathbf{k}$ для правого геликоида). С другой стороны, объемная энергия минимизируется одноосным тензором $\hat{\chi}$, и при температурах существенно ниже точки перехода из изотропной жидкости в холестерическую фазу энергетически выгодной становится одноосная геликоидальная структура, удобно описываемая директором. Вблизи же точки перехода в результате борьбы градиентной и объемной энергий возникают пространственные решетки, образованные суперпозицией нескольких двусосных геликоидов вида (4) со скрещенными волновыми векторами. Такие решетчатые фазы могут существовать в очень узком диапазоне температур, и благодаря их свойству рассеивать свет определенных длин волн их называют голубыми.

Экспериментально наблюдались несколько различных голубых фаз. В типичном холестерике при переходе от изотропной жидкости к одноосному геликоиду в узком температурном интервале последовательно возникают, сменяя друг друга, три фазы: ВР III (также называемая *фоговой*), ВР II и ВР I. Фогова фаза аморфна, две другие обладают кубической симметрией. В электрических полях наблюдали гексагональную фазу, во многом сходную со скирмионной фазой А в кубических гелимагнетиках [19]. Помимо этого, обсуждалась возможность существования других фаз разной симметрии, например икосаэдрической. Как было сказано выше, все голубые фазы образуются суперпозицией скрещенных (правых) геликоидов вида (4) с волновыми векторами \mathbf{k} одинаковой или по крайней мере близкой длины, чтобы максимально возможно понизить градиентную энергию. При этом способ скрещивания — углы между волновыми векторами, фазы геликоидов — должен в идеале свести к минимуму объемную энергию. Конкуренция градиентной и объемной энергий может привести к некоторому искажению структуры (тензоры $\hat{\chi}_{\mathbf{k}}$ общего вида, волновые векторы с $k \neq 1$), но вклад в энергию от таких искажений остается незначительным.

Для описания голубых фаз образованных скрещенными геликоидами, особенно в случае периодических структур, удобно перейти к фурье-представлению для параметра порядка:

$$\hat{\chi}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \hat{\chi}_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (5)$$

где, в силу действительности поля, $\hat{\chi}(\mathbf{r})$, $\hat{\chi}_{-\mathbf{k}} = \hat{\chi}_{\mathbf{k}}^*$. Тогда усредненные по объему плотности градиент-

ной и объемной энергий (2) будут иметь вид

$$\langle \varphi_{\text{grad}} \rangle = \kappa^2 \sum_{\mathbf{k}} \left\{ (k^2 + 1) \text{Sp}(\hat{\chi}_{\mathbf{k}} \cdot \hat{\chi}_{\mathbf{k}}^*) + (\eta - 1) \mathbf{k} \cdot \hat{\chi}_{\mathbf{k}} \cdot \hat{\chi}_{\mathbf{k}}^* \cdot \mathbf{k} + 2i \epsilon_{\alpha\beta\gamma} k_{\alpha} (\hat{\chi}_{\mathbf{k}} \cdot \hat{\chi}_{\mathbf{k}}^*)_{\beta\gamma} \right\}, \quad (6)$$

$$\langle \varphi_{\text{bulk}} \rangle = \tau \sum_{\mathbf{k}} \text{Sp}(\hat{\chi}_{\mathbf{k}} \cdot \hat{\chi}_{\mathbf{k}}^*) - \sqrt{6} \sum_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 = 0} \text{Sp}(\hat{\chi}_{\mathbf{k}_1} \cdot \hat{\chi}_{\mathbf{k}_2} \cdot \hat{\chi}_{\mathbf{k}_3}) + 2 \sum_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4 = 0} \text{Sp}(\hat{\chi}_{\mathbf{k}_1} \cdot \hat{\chi}_{\mathbf{k}_2} \cdot \hat{\chi}_{\mathbf{k}_3} \cdot \hat{\chi}_{\mathbf{k}_4}) \quad (7)$$

соответственно. Следует отметить, что такое рассмотрение фазового перехода из изотропной жидкости в кристаллические голубые фазы во многом аналогично теории слабой кристаллизации [20], которая иногда применима и к обычным кристаллам, например когда этот переход является слабым переходом первого рода.

В следующем разделе мы покажем, как минимизировать свободную энергию голубой фазы, описываемую выражениями (6), (7), на примере гипотетической кубической фазы O^5 .

3. ГОЛУБАЯ ФАЗА O^5

Рассмотрим гипотетическую голубую фазу с кубической пространственной группой O^5 ($I432$), образованную двенадцатью гармониками вида (4) с волновыми векторами направленными вдоль кристаллографических направлений $\langle 110 \rangle$. Выбирая в плоскости, перпендикулярной вектору $\mathbf{k} = (kk0)/\sqrt{2}$, ортонормированный базис $\mathbf{m}_1 = (001)$, $\mathbf{m}_2 = (1\bar{1}0)/\sqrt{2}$, находим из (4):

$$\hat{\chi}_{(kk0)/\sqrt{2}} = \begin{pmatrix} -e & e & -i\sqrt{2}e \\ e & -e & i\sqrt{2}e \\ -i\sqrt{2}e & i\sqrt{2}e & 2e \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Остальные тензоры $\hat{\chi}_{\mathbf{k}}$ получаются из $\hat{\chi}_{(kk0)/\sqrt{2}}$ преобразованиями симметрии кубического класса O . Заметим, что, поскольку тензоры $\hat{\chi}_{\mathbf{k}}$ и $\hat{\chi}_{-\mathbf{k}} = \hat{\chi}_{\mathbf{k}}^*$ связаны между собой поворотной осью 4, коэффициент e — действительное число, то есть фазы геликоидов определяются пространственной группой O^5 .

Средняя плотность градиентной энергии (6)

$$\langle \varphi_{\text{grad}} \rangle = 192\kappa^2 e^2 (k - 1)^2 \quad (9)$$

становится равной нулю при $k = 1$, и выражение (7) дает нам значение полной плотности энергии

$$\langle \varphi \rangle = \langle \varphi_{\text{bulk}} \rangle = 192\tau e^2 - 1104\sqrt{6}e^3 + 47904e^4 \quad (10)$$

как функцию «температуры» τ и единственного параметра порядка e .

Ниже точки фазового перехода первого рода

$$\tau_c = \frac{1587}{7984} \approx 0.19877 \quad (11)$$

энергия (10) минимизируется значением параметра порядка

$$e = \frac{69\sqrt{6} + \sqrt{28566 - 127744\tau}}{7984}, \quad (12)$$

которое в момент перехода испытывает скачок от нуля к

$$e_c = \frac{23\sqrt{6}}{1996} \approx 0.028226. \quad (13)$$

Было показано, что голубая фаза O^5 может существовать в холестерических ЖК с достаточно высокой хиральностью ($\kappa > \frac{3}{2}$), в которых градиентная энергия превалирует над объемной, делая возможным возникновение структур с двойной закруткой и, как следствие, с повышенной двухосностью. Расчеты для этого случая дают, что фаза O^5 имеет более низкую энергию, чем другие фазы-кандидаты, вблизи $\tau = 0$. Однако в холестериках с низкой хиральностью ($\kappa < \frac{3}{2}$), которые, как правило, и наблюдаются в экспериментах, фаза O^5 проигрывает кубическим фазам с пространственными группами O^2 ($P4_232$) и O^8 ($I4_132$). Экспериментально установлено, что именно этими группами симметрии обладают фазы ВР I (O^8) и ВР II (O^2). Оказывается также, что при достаточно низкой хиральности ($\kappa < 0.46945$) фаза O^5 проигрывает также и геликоидальной фазе при любой температуре ниже τ_c .

4. УПРУГАЯ ЭНЕРГИЯ ДЕФОРМИРОВАННОЙ ГОЛУБОЙ ФАЗЫ

При приложении механического напряжения в кристалле возникают упругие деформации, описываемые симметричным тензором $\hat{\epsilon}$. Плотность энергии упругой деформации выражается через тензор $\hat{\epsilon}$ следующим образом:

$$\varphi_{\text{e.d.}} = \frac{1}{2} \lambda_{\alpha\beta\gamma\delta} \epsilon_{\alpha\beta} \epsilon_{\gamma\delta}, \quad (14)$$

где $\hat{\lambda}$ — тензор упругости, в случае кубического кристалла имеющий три независимые компоненты:

λ_{xxxx} , λ_{xyxy} и λ_{xyyx} . Для их вычисления необходимо установить, какие реальные искажения структуры происходят в голубой фазе при деформации, описываемой тензором $\hat{\varepsilon}$. Так, очевидно, что волновые векторы геликоидов \mathbf{k} , составляющие обратную решетку кристалла, преобразуются строго детерминированным образом. В то же время тензоры $\hat{\chi}_{\mathbf{k}}$ релаксируют в новое состояние, минимизирующее энергию (2) для искаженной обратной решетки. Это означает, что плотность упругой энергии можно выразить через изменения волновых векторов \mathbf{k} и тензоров $\hat{\chi}_{\mathbf{k}}$:

$$\varphi_{e.d.} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 \langle \varphi \rangle}{\partial k_{i,\alpha} \partial k_{j,\beta}} \Delta k_{i,\alpha} \Delta k_{j,\beta} - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 \langle \varphi \rangle}{\partial \chi_{i,\alpha\beta} \partial \chi_{j,\gamma\delta}} \Delta \chi_{i,\alpha\beta} \Delta \chi_{j,\gamma\delta}. \quad (15)$$

Из сравнения равенств (14) и (15) видно, что достаточно учитывать лишь вклады первого порядка по тензору деформации в $\Delta \mathbf{k}$ и $\Delta \hat{\chi}_{\mathbf{k}}$.

Для начала покажем, как деформируются волновые векторы геликоидов, составляющих голубую фазу холестерического ЖК. Рассмотрим однородную деформацию, при которой точка кристалла с координатой \mathbf{r} сдвигается на расстояние $\mathbf{u} = \hat{u} \cdot \mathbf{r}$, переходя в новое положение

$$\mathbf{r}' = (1 + \hat{u}) \cdot \mathbf{r}. \quad (16)$$

Тензор \hat{u} связан с тензором деформации нелинейным образом:

$$\hat{\varepsilon} = \frac{1}{2} (\hat{u} + \hat{u}^T + \hat{u} \cdot \hat{u}^T). \quad (17)$$

Заметим, однако, что антисимметричная часть \hat{u} соответствует пространственному повороту кристалла, а не его деформации. Исключив этот поворот, можно считать $\hat{u}^T = \hat{u}$, не нарушая при этом общности рассмотрения. Тогда

$$\hat{\varepsilon} = \hat{u} + \frac{1}{2} \hat{u}^2 \approx \hat{u} \quad (18)$$

и

$$\mathbf{r}' = (1 + \hat{\varepsilon}) \cdot \mathbf{r}. \quad (19)$$

Для того чтобы фаза геликоида $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ оставалась неизменной в каждой точке, новый волновой вектор в первом приближении будет равен

$$\mathbf{k}' = (1 - \hat{\varepsilon}) \cdot \mathbf{k}, \quad (20)$$

откуда

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = -\hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{k}. \quad (21)$$

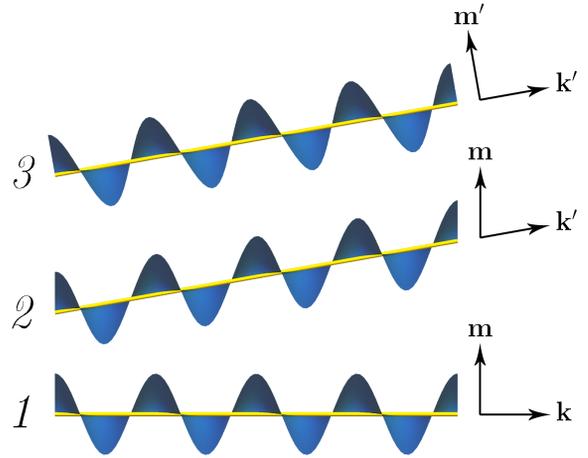


Рис. 1. Волновые векторы и плоскости вращения геликоидов: 1 — геликоид в недеформированном кристалле, 2 — приближение жестких тензоров $\hat{\chi}$, 3 — приближение свободных геликоидов

Изменение тензоров $\hat{\chi}_{\mathbf{k}}$ можно найти, минимизируя плотность энергии (2) при заданных волновых векторах \mathbf{k}' . Однако некоторые приближенные результаты можно получить в рамках простых моделей, рассмотренных в следующих подразделах.

4.1. Приближение жестких тензоров $\hat{\chi}$

Предположим, что в процессе деформации сильный объемный вклад в свободную энергию жестко фиксирует параметр порядка холестерического ЖК в его начальном состоянии, то есть

$$\hat{\chi}'(\mathbf{r}') = \hat{\chi}(\mathbf{r}). \quad (22)$$

Это означает, что фурье-компоненты тензора $\hat{\chi}(\mathbf{r})$, задаваемые выражением (8), не меняются. Соответственно сохраняется объемная составляющая плотности энергии: $\Delta \langle \varphi_{\text{bulk}} \rangle = 0$, и энергия упругой деформации полностью определяется изменением волновых векторов \mathbf{k} в градиентной энергии (6): $\varphi_{e.d.} = \Delta \langle \varphi_{\text{grad}} \rangle$. Заметим, что волновой вектор \mathbf{k}' деформированной структуры уже не перпендикулярен плоскости вращения тензора $\hat{\chi}_{\mathbf{k}}$, определяемой векторами \mathbf{m}_1 и \mathbf{m}_2 (см. рис. 1). Это означает, что образующие голубую фазу геликоидальные спирали приобретают небольшую циклоидальную составляющую. Подстановка в (6) волновых векторов \mathbf{k}' для деформации общего вида позволяет найти компоненты тензора упругости в приближении жестких тензоров $\hat{\chi}$:

$$\begin{pmatrix} \lambda_{1,xxxx} \\ \lambda_{1,xyxy} \\ \lambda_{1,xyxy} \end{pmatrix} = 16\kappa^2 e^2 \begin{pmatrix} 6 + 2\eta \\ 1 - \eta \\ 3 + \eta \end{pmatrix}. \quad (23)$$

Интересно отметить, что компонента λ_{xyxy} принимает отрицательные значения при $\eta > 1$, что, однако, не должно привести к отрицательности энергии упругой деформации (последнее означало бы, что кристалл не устойчив по отношению к появлению спонтанной деформации). Действительно, положительная определенность квадратичной формы (14) для несдвиговых деформаций определяется условиями

$$\begin{aligned} \lambda_{xxxx} &> |\lambda_{xyxy}|, \\ \lambda_{xxxx} + 2\lambda_{xyxy} &> 0, \end{aligned} \quad (24)$$

которые выполняются при положительных значениях η . Последнее из условий (24) есть не что иное как требование положительности объемного модуля упругости голубой фазы

$$K = \frac{1}{3}(\lambda_{xxxx} + 2\lambda_{xyxy}). \quad (25)$$

4.2. Приближение свободных геликоидов

В противоположность приближению жестких тензоров можно предложить альтернативную модель, в которой поле $\hat{\chi}(\mathbf{r})$ задается суперпозицией идеальных невзаимодействующих друг с другом геликоидов. Данный подход, предложенный в [21], строго говоря применим к холестерическим ЖК с высокой хиральностью ($\kappa \gg 1$), в которых можно пренебречь изменением объемной части свободной энергии. В таком случае энергия упругой деформации определяется изменением периодов составляющих голубую фазу геликоидов.

Волновое число каждого геликоида обратно пропорционально его периоду, и следующим образом изменяется при малой деформации

$$k' - k = -\frac{\mathbf{k} \cdot \hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{k}}{k}. \quad (26)$$

В неискаженной фазе O^5 $k = 1$ соответствует нулевой градиентной энергии, а после деформации плотность градиентной энергии одной гармоники равна

$$\varphi_{1h} = 16\kappa^2 e^2 (k' - 1)^2 \quad (27)$$

(ср. с выражением (9) для фазы O^5 , составленной из 12 гармоник). Суммируя (27) по всем гармоникам, вычисляем плотность энергии упругой деформации

$$\varphi_{e.d.} = 16\kappa^2 e^2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{(\mathbf{k} \cdot \hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{k})^2}{k^2}. \quad (28)$$

Сравнивая (28) и (14), находим тензор упругости

$$\lambda_{\alpha\beta\gamma\delta} = 32\kappa^2 e^2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{k_\alpha k_\beta k_\gamma k_\delta}{k^2}, \quad (29)$$

симметричный по перестановкам всех индексов.

Для фазы O^5 , просуммировав по всем векторам типа (110)/ $\sqrt{2}$, получаем

$$\begin{pmatrix} \lambda_{2,xxxx} \\ \lambda_{2,xyxy} \\ \lambda_{2,xyxy} \end{pmatrix} = 16\kappa^2 e^2 \begin{pmatrix} 4 \\ 2 \\ 2 \end{pmatrix}. \quad (30)$$

Можно провести сравнение с результатом (23), полученным в приближении жестких тензоров. Во-первых, заметим, что оба приближения дают одно значение объемного модуля упругости:

$$K = \frac{128}{3}\kappa^2 e^2,$$

поскольку всестороннее растяжение/сжатие всегда влияет только на шаг геликоидов, оставляя неизменными фурье-компоненты $\hat{\chi}_{\mathbf{k}}$. Для деформации любого другого типа модель свободных геликоидов всегда дает более низкую энергию упругой деформации, чем приближение жестких тензоров. В принципе, это должно было бы указать на то, что деформация по типу свободных геликоидов энергетически более выгодна. Однако такое сравнение не вполне законно, поскольку не учитывает изменения объемной энергии голубой фазы.

4.3. Учет объемной энергии в приближении свободных геликоидов

Для того чтобы оценить, насколько велика должна быть хиральность κ для применимости приближения свободных геликоидов, необходимо учесть вклад объемной энергии в энергию упругой деформации. Заметим, что в данной модели пока никак не учитывались фазы геликоидов, которые не влияют на градиентный, но важны для вычисления объемного вклада в энергию. Зафиксируем фазу, полагая, например, что вектор поворота перпендикулярен оси геликоида. Это означает, что матрица поворота для геликоида с волновым вектором \mathbf{k} имеет вид:

$$R(\mathbf{k}, \hat{\varepsilon}) = 1 + \frac{\mathbf{k} \otimes (\hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{k}) - (\hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{k}) \otimes \mathbf{k}}{k^2}. \quad (31)$$

При этом связанная с данным геликоидом фурье-компонента параметра порядка изменяется как

$$\hat{\chi}'_{\mathbf{k}'} = R(\mathbf{k}, \hat{\varepsilon}) \cdot \hat{\chi}_{\mathbf{k}} \cdot R^{-1}(\mathbf{k}, \hat{\varepsilon}). \quad (32)$$

Подставив (32) в выражение (7) для плотности объемной энергии, найдем вклад в тензор упругости от взаимодействующих геликоидов:

$$\begin{pmatrix} \Delta\lambda_{xxxx} \\ \Delta\lambda_{xxyy} \\ \Delta\lambda_{xyxy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 48\sqrt{6}e^3 + 26496e^4 \\ -24\sqrt{6}e^3 - 13248e^4 \\ 528\sqrt{6}e^3 - 2176e^4 \end{pmatrix}. \quad (33)$$

Прежде всего отметим равенство

$$\frac{1}{3}(\Delta\lambda_{xxxx} + 2\Delta\lambda_{xxyy}) = 0,$$

подтверждающее сделанное выше замечание, что объемная энергия не меняется при всестороннем растяжении/сжатии. При этом отрицательность $\Delta\lambda_{xxyy}$ не приводит к неустойчивости, поскольку неравенства (24) по-прежнему выполняются. Напротив, отрицательность $\Delta\lambda_{xyxy}$ при $e > 0.59436$ указывает на неустойчивость фазы O^5 относительно сдвиговых деформаций при низких температурах.

Сравнивая (30) с (33) в критической точке τ_c ($e_c = 0.028226$), определим условие применимости приближения свободных геликоидов. Так, например, неравенство $\lambda_{xyxy} \gg \Delta\lambda_{xyxy}$ приводит к следующему условию для хиральности: $\kappa^2 \gg 1.0866$. Таким образом, как и предполагалось, модель свободных геликоидов хорошо работает для высокой хиральности. Можно также предположить, что при низкой хиральности ($\kappa < \frac{3}{2}$) изменения тензоров $\chi_{\mathbf{k}}$ будут представлять собой нечто промежуточное между тем, что дают приближение жестких тензоров и приближение свободных геликоидов, и такая интерполяционная модель рассмотрена в следующем разделе.

4.4. Интерполяционная модель

Для количественного описания промежуточного случая между приближением жестких тензоров и приближением свободных геликоидов можно модифицировать выражение (31) следующим образом:

$$R(\mathbf{k}, \hat{\varepsilon}) = 1 + \alpha(\mathbf{k}, \hat{\varepsilon}) \frac{\mathbf{k} \otimes (\hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{k}) - (\hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{k}) \otimes \mathbf{k}}{k^2}, \quad (34)$$

введя в него коэффициент $0 \leq \alpha(\mathbf{k}, \hat{\varepsilon}) \leq 1$, изменяющий угол поворота плоскости вращения геликоида. Тогда, если для всех геликоидов α равны нулю, то модель совпадает с приближением жестких тензоров, а в случае, когда все α равны единице, — с приближением свободных геликоидов. Коэффициенты $\alpha(\mathbf{k}, \hat{\varepsilon})$ не произвольны, а находятся из условия минимума энергии упругой деформации и, таким образом, зависят как от хиральности, так и от температуры.

В случае деформации общего вида число подлежащих определению переменных α совпадает с числом геликоидов, — для фазы O^5 оно равно шести. Однако можно существенно упростить задачу, используя частного вида деформации, сохраняющие некоторые элементы точечной симметрии голубой фазы. Возьмем, например, тензор деформации

$$\hat{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}, \quad (35)$$

соответствующий растяжению/сжатию вдоль оси z кристалла. Плотность энергии упругой деформации в этом случае равна

$$\varphi_{\text{e.d.}} = \frac{1}{2} \lambda_{xxxx} \varepsilon_{zz}^2, \quad (36)$$

что позволяет непосредственно вычислить компоненту λ_{xxxx} тензора упругости. Точечная симметрия фазы понижается с 432 до 422, а шестерка изначально эквивалентных геликоидов распадается на две группы. Два геликоида первой группы, с осями вдоль кристаллографических направлений $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$, лежат перпендикулярно оси z , и повороты плоскостей вращения для них автоматически равны нулю. Другие четыре геликоида: $[011]$, $[0\bar{1}1]$, $[101]$, $[\bar{1}01]$ — связаны между собой поворотной осью 4, и в силу симметрии коэффициент α для них одинаков. Таким образом, задача минимизации плотности энергии (36) сводится к решению квадратного уравнения для числа α .

Еще одну компоненту тензора упругости, λ_{xxyy} , можно вычислить, используя выражение для объемного модуля упругости (25):

$$\lambda_{xxyy} = \frac{3}{2}K - \frac{1}{2}\lambda_{xxxx} = 64\kappa^2 e^2 - \frac{1}{2}\lambda_{xxxx}. \quad (37)$$

Для вычисления последней компоненты тензора упругости λ_{xyxy} используем деформацию

$$\hat{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{xy} & 0 & \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xy} & 0 \end{pmatrix}, \quad (38)$$

соответствующую растяжению/сжатию вдоль оси $[111]$ кристалла. Плотность энергии упругой деформации в этом случае равна

$$\varphi_{\text{e.d.}} = 6\lambda_{xyxy} \varepsilon_{xy}^2. \quad (39)$$

Точечная симметрия понижается до 32, а шесть геликоидов распределяются по двум группам. Три геликоида перпендикулярные оси $[111]$ — $[\bar{1}\bar{1}0]$, $[01\bar{1}]$,

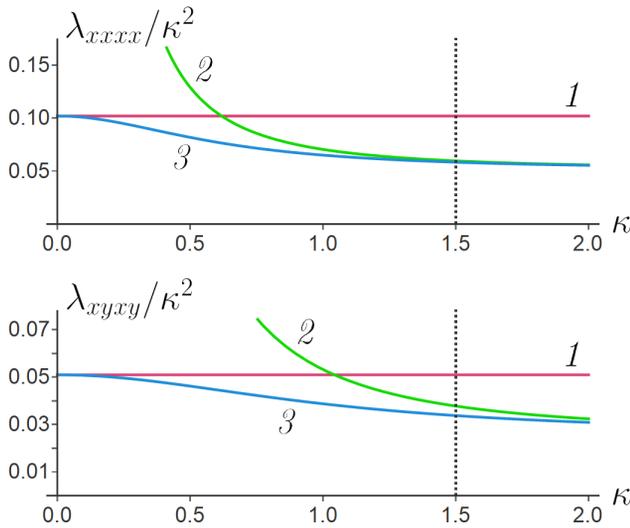


Рис. 2. Зависимость компонент λ_{xxxx} и λ_{xuyu} тензора упругости голубой фазы O^5 от хиральности κ в однопараметрическом приближении ($\eta = 1$) при $\tau = \tau_c$: 1 — приближение жестких тензоров $\hat{\chi}$, 2 — приближение свободных геликоидов, 3 — интерполяционная модель. Для удобства просмотра все графики поделены на κ^2 . Параметр $\kappa = \frac{3}{2}$ отвечает границе между высокой и низкой хиральностью

$[\bar{1}01]$ — не меняют свои плоскости вращения. Другие три геликоида, с осями вдоль направлений $[110]$, $[011]$, $[101]$, связаны между собой поворотной осью 3, и, следовательно, имеют одинаковые коэффициенты α . Таким образом, задача минимизации энергии упругой деформации снова сводится к определению одного единственного параметра.

Рутинные вычисления приводят к следующему выражению для компонент тензора упругости $\hat{\lambda}$:

$$\lambda_{\varpi} = \lambda_{1,\varpi} - \frac{(\lambda_{1,\varpi} - \lambda_{2,\varpi})^2}{\lambda_{1,\varpi} - \lambda_{2,\varpi} + \Delta\lambda_{\varpi}}, \quad (40)$$

где индекс ϖ принимает значения $xxxx$, $xxyy$, $xuyu$. Для ЖК с низкой хиральностью ($\kappa \rightarrow 0$) это выражение дает $\hat{\lambda} \approx \hat{\lambda}_1$, соответствующее приближению жестких тензоров. В случае высокой хиральности ($\kappa \rightarrow \infty$) получаем выражение

$$\hat{\lambda} \approx \hat{\lambda}_2 + \Delta\hat{\lambda}$$

для свободных геликоидов. Таким образом, данная модель связывает два рассмотренных ранее приближения, и при этом она применима при любых значениях параметра κ . На рис. 2 приведены характерные зависимости компонент тензора упругости, вычисленные для однопараметрического приближения ($\eta = 1$) вблизи точки перехода τ_c . Пример тем-

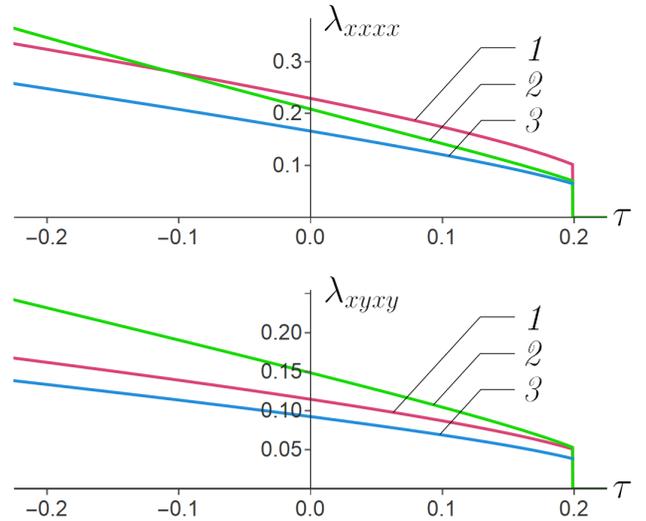


Рис. 3. Температурная зависимость компонент λ_{xxxx} и λ_{xuyu} тензора упругости голубой фазы O^5 в однопараметрическом приближении ($\eta = 1$) при $\kappa = 1$: 1 — приближение жестких тензоров $\hat{\chi}$, 2 — приближение свободных геликоидов, 3 — интерполяционная модель

пературной зависимости компонент тензора упругости приведен на рис. 3. Необходимо отметить, что равенство (40) не имеет тензорного вида, поскольку связывает соответствующие компоненты тензоров нелинейным образом. Последний факт может указывать на некую скрытую симметрию, не учтенную в нашей простой модели.

5. ВЫВОДЫ

Проведенное детальное рассмотрение кристаллических упругих свойств простейшей кубической голубой фазы O^5 в различных моделях позволило получить подробную картину изменения всех трех упругих констант при произвольной температуре и силе хиральности. Выявлены интересные частные случаи: в случае равенства упругих констант в микроскопической свободной энергии Ландау-де Жена ($\eta = 1$) голубая фаза в приближении жестких тензоров оказывается упруго изотропной, а в приближении свободных геликоидов для сдвиговых компонент тензора упругости выполняются условия Коши $\lambda_{xxyy} = \lambda_{xuyu}$. В дальнейшем планируется применить разработанные в этой статье подходы к вычислению тензоров упругих констант реально наблюдаемых голубых фаз O^2 и O^8 и гексагональных скирмионных структур в хиральных магнетиках. Было бы также очень интересно учесть негармонические (нелинейные) вклады в

упругую энергию, которые могут оказаться существенными из-за того, что модули упругости гармонической теории упругости аномально малы. Свойственные для слабой кристаллизации заметные флуктуационные явления, которые, по-видимому, приводят к наблюдаемой в эксперименте фоговой фазе ВР III, тоже не получили пока количественного теоретического описания.

Благодарности. Авторы признательны М. В. Горкунову, П. В. Долганову, В. К. Долганову и Е. И. Кацу за критические замечания и полезные обсуждения.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант №23-12-00200. Численная оценка модулей упругости проведена В. А. Чижиковым в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Беляков, В. Е. Дмитриенко, *Голубая фаза жидких кристаллов*, УФН **146**, 369 (1985) [V. A. Belyakov and V. E. Dmitrienko, *the Blue Phase of Liquid Crystals*, Sov. Phys. Usp. **28**, 535 (1985)].
2. D. C. Wright and N. D. Mermin, *Crystalline Liquids: The Blue Phases*, Rev. Mod. Phys. **61**, 385 (1989).
3. P. J. Collings, *The Structures of the Blue Phases*, Chapter 18 in *Handbook of Liquid Crystals*, ed. by J. W. Goodby et al., Wiley-VCH (2014).
4. N. A. Clark, S. T. Vohra, and M. A. Handschy, *Elastic Resonance of a Liquid-Crystal Blue Phase*, Phys. Rev. Lett. **52**, 57 (1984).
5. P. E. Cladis, P. Pieranski, and M. Joanicot, *Elasticity of Blue Phase I of Cholesteric Liquid Crystals*, Phys. Rev. Lett. **52**, 542 (1984).
6. R. N. Kleiman, D. J. Bishop, R. Pindak, and P. Taborek, *Shear Modulus and Specific Heat of the Liquid-Crystal Blue Phases* Phys. Rev. Lett. **53**, 2137 (1984).
7. H. F. Gleeson, R. J. Miller, L. Tian, V. Gortz, and J. W. Goodby, *Liquid Crystal Blue Phases: Stability, Field Effects and Alignment*, Liquid Crystals **42**, 760 (2015).
8. M. D. A. Rahman, S. M. Said, and S. Balamurugan, *Blue Phase Liquid Crystal: Strategies for Phase Stabilization and Device Development*, Sci. Technol. Adv. Mater. **16**, 033501 (2015).
9. S. Khosla, S. Lal, and A. Devi, *Review of Blue Phase Liquid Crystal Devices*, AIP Conf. Proc. **2352**, 020037 (2020).
10. K. Bagchi, T. Emeršič, J. A. Martínez-González, J. J. de Pablo, and P. F. Nealey, *Functional Soft Materials From Blue Phase Liquid Crystals*, Science Advances **9**, eadh9393 (2020).
11. P. V. Dolganov, K. D. Baklanova, and V. K. Dolganov, *Peculiarities of Focal Conic Structure Formed Near the Cholesteric-Isotropic Phase Transition*, Phys. Rev. E **196**, 014703 (2022).
12. К. Д. Бакланова, В. К. Долганов, Е. И. Кац, П. В. Долганов, *Последовательность трехмерных (3D), двумерных (2D) и одномерных (1D) структур, образующихся из холестерического жидкого кристалла при изменении хиральности*, Письма в ЖЭТФ **117**, 537 (2023) [K. D. Baklanova, V. K. Dolganov, E. I. Kats, and P. V. Dolganov, *Sequence of Three-, Two-, and One-Dimensional Structures Formed From a Cholesteric Liquid Crystal at Change in the Chirality*, JETP Lett. **117**, 535 (2023)].
13. C. Blanc, G. Durey, R. D. Kamien, T. Lopez-Leon, M. O. Lavrentovich, and L. Tran, *Helfrich-Hurault Elastic Instabilities Driven by Geometrical Frustration*, Rev. Mod. Phys. **95**, 015004 (2023).
14. С. А. Бразовский, С. Г. Дмитриев, *Фазовые переходы в холестерических жидких кристаллах*, ЖЭТФ **69**, 979 (1975) [S. A. Brazovskii and S. G. Dmitriev, *Phase Transitions in Cholesteric Liquid Crystals*, Sov. Phys. JETP **42**, 497 (1975)].
15. С. А. Бразовский, В. М. Филев, *Критические явления в холестерических жидких кристаллах*, ЖЭТФ **75**, 1140 (1978) [S. A. Brazovsky and V. M. Filyev, *Critical Phenomena in Cholesteric Liquid-Crystals*, Sov. Phys. JETP **48**, 573 (1978)].
16. С. М. Стишов, А. Е. Петрова, *Термодинамические, упругие и электронные свойства веществ с киральной кристаллической структурой: MnSi, FeSi и CoSi*, УФН **193**, 614 (2023) [S. M. Stishov and A. E. Petrova, *Thermodynamic, Elastic, and Electronic Properties of Substances With a Chiral Crystal Structure: MnSi, FeSi, and CoS*, Phys. Usp. **66**, 576 (2023)].

17. С. В. Демишев, *Спин-флуктуационные переходы*, УФН **194**, 23 (2024) [S. V. Demishev, *Spin-Fluctuation Transitions*, Phys. Usp. **67**, 22 (2024)].
18. H. Grebel, R. M. Hornreich, and S. Shtrikman, *Landau Theory of Cholesteric Blue Phases*, Phys. Rev. A **28**, 1114 (1983).
19. В. А. Чижиков, *Анизотропия магнитных фаз кубических геллимагнетиков*, ЖЭТФ **159**, 656 (2021) [V. A. Chizhikov, *Anisotropy of the Magnetic Phases of Cubic Helimagnets*, JETP **132**, 559 (2021)].
20. E. I. Kats, V. V. Lebedev, and A. R. Muratov, *Weak Crystallization Theory*, Phys. Rep. **228**, 1 (1993).
21. В. Е. Дмитриенко, *Голубая фаза жидких кристаллов: рассеяние света и модули упругости*, Письма в ЖЭТФ **43**, 324 (1986) [V. E. Dmitrienko, *Blue Phase of Liquid Crystals: Light Scattering and Elastic Moduli*, JETP Lett. **43**, 419 (1986)].