

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНЫХ ПРОБЛЕМ ФИЗИКИ

На правах рукописи

БАДАЛЯН ДАВИД АЙРАПЕТОВИЧ

ТЕОРИЯ ЯВЛЕНИЙ УПОРЯДОЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ  
С ПОЗИЦИОННЫМ И ОРИЕНТАЦИОННЫМ БЕСПОРЯДКОМ

01.04.07 - физика твердого тела

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Ереван - 1993

Работа выполнена в Ереванском государственном университете

Официальные оппоненты :

доктор физико-математических наук, профессор Р.Н. Кузьм и  
доктор физико-математических наук, профессор А.А. Шагинян  
доктор физико-математических наук, профессор А.А. Киракосян

Ведущая организация :

Российский научный центр "Курчатовский институт"

Защита состоится " \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 199 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании специализированного совета Д 005.20.01 при Институте прикладных проблем физики НАН Республики Армения.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института прикладных проблем физики НАН Республики Армения.

Адрес : 375014, ул. Гр. Нерсисяна, 25

Автореферат разослан " \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 199 г.

Ученый секретарь

специализированного совета

Д 005.20.01, научный

физико-математических наук

М.А. Саркисян

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Фазовые превращения типа порядок-беспорядок, связанные с тепловым вращательным и трансляционным (диффузионным) движением атомов, ионов, молекул представляют собой широко распространенное явление, наблюдаемое в самых разнообразных материалах. Это могут быть как твердые растворы металлов, так и органические кристаллы. Родственные им явления происходят и в термотропных жидких кристаллах. Порядок в расположении частиц оказывает большое влияние на физические свойства конденсированных тел. При упорядочении сильно изменяются механические, магнитные, оптические и многие другие свойства. Упорядочение влияет также на ряд физико-химических процессов в кристаллах. Кроме того, переходы в упорядоченную фазу являются частью общей проблемы фазовых переходов второго рода и критических точек жидкостей - наиболее интересной из до сих пор не решенных полностью задач физики конденсированного состояния. Поэтому фазовые переходы этого типа являются объектом пристального внимания большого круга специалистов.

В результате фазового перехода неупорядоченный кристалл теряет свою однородность, которая может заключаться в перераспределении атомов в металлических сплавах или возникновении предпочтительных ориентаций, конформаций, позиций центров тяжести молекул в молекулярных и жидких кристаллах. Однако, даже в полностью неупорядоченном состоянии, когда концентрация раствора или вероятность данного состояния молекулы постоянна во всем объеме, кристалл не является вполне однородным. В нем, как правило, имеются довольно значительные парные корреляции - ближний порядок, который характеризует преимущественное распределение атомов одного из компонент вблизи атомов другого компонента или взаимную ориентацию соседних молекул. Проблема ближнего порядка уже много лет занимает важное место в исследовании неупорядоченных систем. Без учета этого эффекта в ряде случаев невозможно интерпретировать наблюдаемые изменения физических характеристик или понять их поведение в критической области. Присутствие ближнего порядка является прямым следствием межчастичных взаимодействий. Поэтому это исследование может быть исполь-

зовано и для выяснения природн межатомных(межмолекулярных) сил, которые, в свою очередь, определяют большую часть физических свойств конденсированных сред.

Современные подходы к решению этой проблемы в сплавах, основанные на электронной теории, по-существу, только начинают развиваться. Расчеты эффектов ближнего ориентационного(конформационного) порядка на основе "первых принципов" и не предпринимались. В связи с этим в теоретическом изучении корреляций основную роль играют статистико-термодинамические методы расчета. Хотя и строгое решение задачи фазового перехода типа порядок-беспорядок пока не удалось получить, в настоящее время имеются несколько общепринятых приближенных теорий(методы Бете - Пайерлса, Кирквуда, квазихимического равновесия, вариации кластеров и др.), которые позволяют описывать корреляцию частиц в рамках модели Изинга. Вместе с тем, эти теории обладают рядом трудно устранимых недостатков : дают неверные результаты вблизи точек фазовых переходов и при низких температурах, используют приближение взаимодействия ближайших соседей, делают априорные предположения о структуре упорядоченной фазы, пригодны для описания фазовых переходов порядок-беспорядок в ограниченных типах кристаллических решеток. Кроме того, обычно из рассмотрения выпадают многокомпонентные(небинарные) растворы. Из мезоморфных систем эффекты ближнего порядка подробно изучены в нематических жидких кристаллах(НЖК). Соответствующие теории построены на основе указанных выше статистических методов расчета. В деформированных НЖК, в холестериках и смектиках, где корреляция молекул носит более сложный характер, эффекты ближнего порядка изучены несравненно хуже. Что же касается однокомпонентных молекулярных кристаллов и, особенно, органических смешанных кристаллов, то теория ближнего порядка в этих системах находится в своей начальной стадии, хотя интерес к органическим твердым растворам, как к материалам с особыми свойствами, все время возрастает.

Учитывая все эти обстоятельства, представляется актуальным выполнение комплекса теоретических исследований по поиску, разработке, развитию и усовершенствованию моделей и методов статистико-термодинамического расчета дальнего и ближнего порядка в твердых растворах металлов и органических соединений, молекулярных и жидких кристаллов.

Цель работы. Разработка эффективных методов статистико-термодинамического расчета равновесных свойств неупорядоченных органических твердых растворов, упорядочивающихся сплавов, нематических, холестерических, смектических типа А жидких кристаллов, молекулярных кристаллов с учетом эффектов корреляции.

Научная новизна работы заключается :

- в предложении единой статистической модели для систем с позиционным(координационным), ориентационным, конформационным беспорядком и ее применении к смешанным кристаллам, однокомпонентным молекулярным и жидким кристаллам; в развитии термодинамической теории возмущений(ТТВ) для этой модели;
- в применении методов диаграммной техники для вычисления свободной энергии упорядочивающегося сплава; в выделении и суммировании класса кольцевых диаграмм, отвечающих за эффекты ближнего порядка вблизи температуры фазового перехода порядок-беспорядок; в построении статистической теории упорядочения с учетом корреляции атомов в сплавах с произвольным составом, структурой, числом компонентов и при взаимодействии в любом числе координационных сфер;
- в построении самосогласованной теории последовательных фазовых превращений типа порядок-беспорядок в органических пластических кристаллах с дискретными ориентациями молекул;
- в объяснении рентгеноструктурных данных по фазовому переходу в пластическом кристалле адамантана, в предложении изинговской модели для описания фазового перехода в этом кристалле;
- в построении статистической теории ориентационно-позиционного ближнего порядка в неупорядоченных органических твердых растворах, особенностью которых является то, что примесные молекулы в матричном кристалле могут быть распределены как по различным позициям, так и ориентациям;
- в развитии ТТВ для учета корреляции молекул в нематических, холестерических, смектических А жидких кристаллах; в суммировании кольцевых диаграмм, возникающих в разложении свободной энергии для этих систем;
- в построении микроскопической теории модулей Франка упругодеформированного НЖК и шага холестерической спирали с учетом корреляции и при произвольной форме потенциала межмолекулярного взаимодействия;

- в получении разложения потенциала межмолекулярного взаимодействия в приближении атом-атом потенциалов по вращательным инвариантам при произвольном расстоянии между центрами тяжести молекул; в применении атом-атомной схемы расчета к описанию фазового перехода ИЖК - изотропная жидкость (ИЖ).

Научная и практическая ценность работы заключается в сформулировании единой модели для описания фазовых переходов в материалах с весьма широким спектром практического применения и ее использовании для получения новой информации о связи физических свойств с электронной, кристаллографической, дефектной и др. структурой. Разработанный систематический подход к проблеме ближнего порядка позволяет находить закономерности, единые для определенного класса физических объектов и исследовать далее особенности поведения, специфические для того или иного конкретного вещества в определенном состоянии. Развитие в рамках этого подхода методы расчета позволяют радикально сократить объем вычислений и в технически простой форме получить результаты, связанные с затратой значительного труда в обычной методике расчета. Применение разложения межмолекулярного потенциала в приближении атом-атом потенциалов позволяет исследовать макроскопические свойства жидких и органических кристаллов на уровне рассмотрения реального строения молекул и проводить расчеты в рамках выбранной модели. Ожидается, что применение биполярного разложения по сферическим функциям может значительно сократить время расчетов на ЭВМ по схеме атом-атом потенциалов при поиске взаимной оптимальной ориентации близко расположенных мезогенных молекул и вычисления энергий решеток органических кристаллов в ротационно-кристаллическом (пластическом) состоянии.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Новые методы статистико-термодинамического описания фазовых превращений и эффектов дальнего и ближнего порядка в кристаллических и жидкокристаллических системах с позиционной, ориентационной, конформационной разупорядоченностью.

2. Результаты статистико-термодинамического расчета свободной энергии, параметров дальнего и ближнего порядка, температур-фазовых переходов, других термодинамических характеристик, температурной зависимости модулей Франка и шага спирали холестерика, теоретико-группового анализа отдельных упорядочивающихся

структур, исследование влияния всестороннего давления и концентрации частиц на фазовые переходы порядок-беспорядок, построение фазовых диаграмм в конкретных системах упорядочивающихся сплавов, неупорядоченных органических твердых растворов с примесями, в пластических кристаллах с тетраэдрическими молекулами, в нематических, холестерических, смектических А жидких кристаллах.

3. Новый способ разложения потенциала межмолекулярного взаимодействия по вращательным инвариантам в приближении атом-атомных потенциальных функций; результаты вычислений на ЭВМ парной потенциальной энергии молекул по предложенной методике расчета.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на II - III Всесоюзных симпозиумах по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Волгоград, 1974г.; Пушкино, 1976, 1986 гг.; Баку, 1978г.; Алма-Ата, 1980г.; Вильнюс, 1982г.; Новосибирск, 1990г.); на IV - VI Всесоюзных конференциях по жидким кристаллам и их практическому использованию (Иваново, 1977, 1985гг.; Чернигов, 1988г.); на II (Солнечный берег, Болгария, 1977г.), IV (Тбилиси, 1981г.), V (Одесса, 1983г.) Международных конференциях соцстран по жидким кристаллам; на I (Свердловск, 1981г.) и IV (Пушино, 1984г.) рабочих совещаниях "Жидкокристаллическое состояние в биологических системах и их моделях", на III Республиканском совещании по упорядочению атомов и его влиянию на свойства сплавов (Киев, 1969г.); на I конференции молодых ученых ЕГУ (Ереван, 1970г.); на Всесоюзном научно-техническом совещании по взаимодействию лазерного излучения с жидкими кристаллами (Дилижан, 1978г.); на VI Всесоюзном рабочем семинаре по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Пушино, 1981г.); на Всесоюзном совещании-семинаре "Неклассические кристаллы" (Севан, 1982г.); на IV Всесоюзном совещании по органической кристаллохимии (Звенигород, 1984г.); на Совещании "Спиральные структуры в жидких кристаллах" (Чернигов, 1984г.); на научных сессиях профессорско-преподавательского состава физического факультета ЕГУ (1971 - 1986гг.); на научных семинарах ИИЭОС РАН, ИК РАН, в других организациях.

Публикации. Основные материалы диссертации опубликованы в 24 печатных работах и в тезисах указанных выше конференций,

представленных в автореферате.

Объем и структура работы.

Диссертация изложена на 245 нумерованных страницах, содержит 18 рисунков и 9 таблиц.

Состоит из введения, пяти глав, заключения, приложения и списка литературы, включающего 282 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы, сформулирована цель исследования, дано распределение материала по главам, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации рассматриваются явления, которые представляют собой фазовые переходы типа порядок-беспорядок. В § 1 описаны особенности структур с позиционным, ориентационным, конформационным беспорядком. В § 2 дается краткий обзор результатов, полученных в статистико-термодинамической теории однородно неупорядоченных систем. Показано, что явления упорядочения в столь различных системах, какими являются металлические твердые растворы или жидкие кристаллы, могут быть описаны простой статистической моделью, являющейся обобщением обычной модели Изинга ("спин" в такой модели на каждом узле решетки может находиться в нескольких дискретных или непрерывных состояниях.). В § 3 предложен диаграммный метод описания термодинамических свойств обобщенной модели Изинга. Метод расчета основан на разложении свободной энергии в семиинвариантный ряд ( $\mathcal{L}$ -разложение) по степеням многочастичного гамильтониана и изображении в виде диаграмм возникающих при этом слагаемых. Получены первые четыре поправки к свободной энергии обобщенной модели Изинга в приближении самосогласованного поля. Подчеркнуто, что вблизи точки фазового перехода второго рода или первого рода, близкого к переходу второго рода, когда корреляционные длины становятся неограниченно большими, учет конечного числа корреляционных поправок является недостаточным. В этой ситуации  $\mathcal{L}$ -разложение может служить исходным пунктом для проведения перегруппировок диаграмм в соответствии с решаемой задачей. Показано, что за эффекты ближнего порядка, в непосредственной близости от критической области, в первом приближении отвечают так называемые кольцевые диаграммы

(простые полигоны). Получен общий член, отвечающий кольцевой диаграмме  $n$ -го порядка.

Во второй главе предложена статистическая теория упорядочения в твердых растворах металлов с учетом корреляции атомов. Метод расчета свободной энергии основан, с одной стороны, на применении ТТВ, развитой в первой главе, с другой - на использовании представления одночастичной вероятности заполнения узлов кристаллической решетки атомами разного сорта в виде суперпозиции статических волн концентрации (А.Г. Хачатурян, 1974).

В § 1 развит диаграммный метод расчета свободной энергии упорядочивающегося бинарного сплава замещения или внедрения, справедливый для систем с произвольным радиусом межатомного взаимодействия и с произвольным расположением узлов кристаллической решетки. Сформулированы правила диаграммной техники для вычисления вклада различных слагаемых, входящих в свободную энергию. Особенностью развитой здесь диаграммной техники, по сравнению с аналогичными подходами для изинговских ферромагнетиков является то, что из-за процедуры усреднения при фиксированном числе частиц в  $\mathcal{L}$ -разложении возникают несвязные слагаемые. Перегруппировка несвязных слагаемых приводит к диаграммам нового типа в модели Изинга (так называемые "пунктирные" диаграммы), которые дают вклад при расчете термодинамических свойств бинарных сплавов.

В § 2 главы 2 предлагается теория упорядочения в бинарном твердом растворе, представляющая собой обобщение известного метода Кирквуда. Эта теория, в отличие от теории Кирквуда, пригодна для описания сплавов со взаимодействием в любом числе координатных сфер и не требует изменения при переходе к исследованию сплава с другой кристаллографической симметрией упорядоченной и неупорядоченной фаз. При этом уравнения для температурной зависимости параметра дальнего порядка имеют тот же вид, что и соответствующие уравнения в теории Кирквуда. Разница заключается в том, что численные коэффициенты в теории Кирквуда оказываются замененными фурье-компонентами энергии смешения и интегралами от них по первой зоне Бриллюэна неупорядоченной фазы. Переход к предельному случаю приближения ближайших соседей (к теории Кирквуда) показывает, что численные коэффициенты в последней, определяемые весьма трудоемким подсчетом траекторий в решетке, представляют

собой интегралы по первой зоне Бриллюэна.

Рассмотрены конкретные случаи слоистых упорядоченных фаз с чередованием слоев, заполненных атомами сорта А и В (напр.,  $CuAu_1$ ,  $CuPt$  в ЦК сплаве и  $\beta$ -латунь в ОК сплаве). Все эти случаи, несмотря на различную кристаллографию, описываются одним уравнением для температурной зависимости параметров дальнего порядка. Кроме того, рассмотрены случаи упорядочения по типу  $Fe_3Al$  с двумя параметрами дальнего порядка, растворы внедрения - на примере железо-углеродистого мартенсита, сплавы АВ в гексагональной компактной (ГК) решетке. В последнем случае методом псевдопотенциала проведен конкретный расчет для системы  $Cd-Zn$ . Найдено, что энергетические параметры в корреляционно-поправочных членах, в отличие от обычных статистических теорий упорядочения, зависят от концентрации сплава.

В § 3 главы 2 построена теория эффектов ближнего порядка для бинарного сплава в окрестности точки фазового перехода порядок-беспорядок. Рассмотрены твердые растворы, неупорядоченная фаза которых описывается одной из решеток Бравэ. Вычислена полная сумма кольцевых диаграмм бинарного сплава и получена в общем виде корреляционная поправка к свободной энергии в приближении самосогласованного поля. В качестве примеров рассмотрены следующие системы: а) слоистые сверхструктуры АВ. Получено выражение для фурье-образа параметра корреляции, которое носит характер интерполяционной формулы, т.е. применимо как при высоких, так и низких температурах. б) Сверхструктуры типа  $Cu_3Au$ . На основе найденных формул выполнен численный расчет параметров корреляции  $\epsilon(R_\rho)$  для сплава  $Cu_3Au$  стехиометрического состава при нескольких значениях температуры и радиуса межатомного взаимодействия ( $R_\rho$  - радиус,  $\rho$  - номер координационной сферы). Для определения энергетических параметров, входящих в формулу для  $\epsilon(R_\rho)$ , использованы результаты расчета энергий смещения для нескольких сфер, полученных ранее методом псевдопотенциала. Расчеты на ЭВМ параметров корреляции для 4-х координационных сфер при  $T/T_C^* = 0.9$  ( $T$  - абсолютная температура,  $T_C^*$  - точка потери устойчивости неупорядоченной фазы  $Cu_3Au$ ) приводят к следующим значениям:  $\epsilon(R_1) = 0.0067$ ,  $\epsilon(R_2) = -0.0068$ ,  $\epsilon(R_3) = -0.0009$ ,  $\epsilon(R_4) = -0.0007$ ; при относительной температуре  $T/T_C^* = 1.173$  (выше температуры фазового перехода порядок-

беспорядок) -  $\epsilon(R_1) = 0.0724$ ,  $\epsilon(R_2) = -0.0490$ ,  $\epsilon(R_3) = -0.0037$ ,  $\epsilon(R_4) = -0.0194$ . Теоретические значения  $\epsilon(R_\rho)$  по знаку совпадают с экспериментальными. Однако, имеется значительное расхождение между значениями расчетных и опытных величин для первой координационной сферы выше температуры фазового перехода. Это расхождение связывается с приближенным характером имеющих данных по межатомным взаимодействиям в  $Cu_3Au$ .

В § 4 главы 2 построена теория ближнего порядка для бинарных сплавов со сложной решеткой в неупорядоченном состоянии. В приближении кольцевых диаграмм получена матрица фурье-компонентов параметра корреляции. Для иллюстрации применения полученных формул рассмотрен сплав АВ с ГК решеткой.

В § 5 главы 2 построена теория эффектов ближнего порядка в многокомпонентных сплавах. Подчеркивается, что развитая теория может охватить, в частности, бинарные сплавы вычитания. Твердый раствор последнего типа может рассматриваться как "трехкомпонентный", состоящий из атомов А, В и вакансий, а потому может быть описан обобщенной моделью Изинга.

Получены формулы, которые пригодны для описания процессов упорядочения в сплавах с произвольным числом компонентов и при взаимодействиях в любом числе координационных сфер. Вычислена полная сумма кольцевых диаграмм для многокомпонентного сплава. Показано, что в частном случае неупорядоченных трехкомпонентных сплавов приближение кольцевых диаграмм приводит к результатам "линейного" приближения в методе запаздывающих функций Грина (R.A. Tahir-Kheli, 1968). Для конкретности рассмотрен упорядочивающийся сплав Гейслера  $Cu_2MnAl$ .

В § 6 главы 2 развита микроскопическая теория флуктуационных волн концентрации в неупорядоченных многокомпонентных твердых растворах. Получено выражение для интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей от многокомпонентных сплавов, обобщающее формулу Кривоглаза для бинарных сплавов (М.А. Кривоглаз, 1967). Рассмотрено приложение теории к неупорядоченным соединениям  $Ag_2HgI_4$  с вакантными узлами. Указаны пути экспериментального определения потенциалов межатомного взаимодействия между атомами Ag, атомами Hg и атомами Ag и Hg.

В главе 3 диссертации построена статистическая теория дальнего и ближнего порядка в частично-упорядоченных молекулярных

кристаллах, Экспериментальные исследования показывают, что в ротационно-кристаллической фазе молекулярных кристаллов "вращение" молекул в подавляющем числе случаев носит заторможенный характер и, как показывают рентгенографические исследования отдельных структур, представляет собой, по-видимому, дискретные повороты между энергетически эквивалентными ориентациями. Таким образом, требуется построение теории, учитывающей то обстоятельство, что молекулы на каждом узле решетки могут иметь несколько вполне определенных ориентаций (конформаций).

В § 1 главы 3 построена статистическая теория ориентационных фазовых переходов порядок-беспорядок в однокомпонентных молекулярных кристаллах в приближении самосогласованного поля. Показано, что структура низкотемпературных (упорядоченных) фаз определяется вероятностями распределения ориентаций молекул по узлам кристалла, которые представляют собой решение нелинейного конечно-разностного уравнения. Появление новых решений в точках ветвления нелинейного уравнения отвечает фазовому переходу типа порядок-беспорядок, симметрия этих решений относительно координат узлов решетки и ориентационных состояний определяет симметрию пространственной группы низкотемпературной фазы. Параметрами, определяющими вид решений нелинейного уравнения и зависимость свободной энергии от параметров дальнего порядка, являются собственные значения матрицы, образованной из фурье-компонентов потенциалов парного взаимодействия молекул в различных ориентациях. Используя общие результаты полученные в § 1, можно предсказать структуру низкотемпературных фаз, которые могут существовать в однородном состоянии. Это иллюстрируется материалами § 2 и § 3.

В § 2 рассмотрен органический кристалл адамантан ( $C_{10}H_{16}$ ). Фазовый переход первого рода в этом кристалле объяснен ориентационной неупорядоченностью молекул адамантана по двум различным ориентациям. Такая концепция позволяет сделать однозначный выбор между пространственными группами  $R\bar{4}3m$  и  $Rm\bar{3}m$  (в пользу последней), предположительно описывающими неупорядоченную фазу адамантана. Сделать такой выбор из структурных данных является, по-видимому, затруднительным. Решение нелинейного уравнения для адамантана указывает на тетрагональность низкотемпературной фазы, что подтверждается экспериментом. С помощью

универсальных атом-атом потенциалов (А.И. Китайгородский, 1971) оценена температура фазового перехода, которая находится в удовлетворительном согласии с экспериментом.

В § 3 главы 3 построена теория явлений порядок-беспорядок в пластических кристаллах. Эти кристаллы обычно образуются молекулами "сферической" формы и имеют один или больше чисто энергетических переходов в твердом состоянии. Рассмотрено ориентационное упорядочение в таких кристаллах с тетраэдрическими молекулами в ГЦК решетке. Опираясь на экспериментальные данные энтропии неупорядоченного состояния, предложен механизм фазовых превращений со смещением центров тяжести молекул. Конкретным решением нелинейного уравнения найдено, что переход из полностью неупорядоченного состояния в полностью упорядоченное состояние должен происходить через одну или несколько частично-упорядоченных фаз в зависимости от величин барьеров реориентации молекул. Таким образом, очевидно, находят свое объяснение интересные факты нескольких  $\lambda$ -аномалий на кривых теплоемкостей у ряда органических кристаллов. Эти переходы можно связать с различием взаимных ориентаций молекул в различных кристаллических фазах.

В § 4 третьей главы построена статистическая теория ближнего порядка в смешанных органических кристаллах. Характерной особенностью этих систем является образование твердых растворов лишь по типу замещения. Причем, в отличие от твердых растворов металлов, для которых характерна только позиционная упорядоченность (или неупорядоченность) атомов, в органических твердых растворах наблюдается кроме позиционной еще и ориентационная разупорядоченность примесных молекул. Этот тип беспорядка в твердом растворе связан с тем, что собственная симметрия молекул матрицы и примеси даже при близких геометрических параметрах (форма, размеры) может быть разной. В результате возможны различные неэквивалентные ориентации примеси на месте матричной молекулы. Рассмотрен неупорядоченный бинарный органический кристалл, в котором ориентации примесной молекулы распределены между  $\nu$  возможными состояниями. Каждый узел решетки может быть занят либо молекулой матрицы, либо примесной молекулой с одной из  $\nu$  ориентаций. Такая модель полностью идентична модели  $(\nu + 1)$ -компонентного атомного сплава замещения. Поэтому все результаты, полученные для многокомпонентного атомного сплава, могут быть перенесены на би-

нарный органический раствор с несколькими ориентациями примесных молекул.

Рассмотрена конкретная система : твердый раствор 1,2,4,5-тетраметилбензол (дурол) - 6 мол % парадибромбензол. По данным рентгенографических исследований (Э.С. Абовян, Р.М. Мясникова, А.И. Китайгородский, 1978) в этой системе имеется хаотическое распределение центров тяжести примесных молекул по двум кристаллографически неэквивалентным ориентациям. Таким образом, узел решетки дуrolовой фазы может быть занят либо молекулой матрицы, либо примеси в двух различных ориентациях : каждый узел может находиться в трех различных состояниях. Для определения вероятности реализации данной ориентации молекул парадибромбензола, были вычислены энергии взаимодействия для пар матричных и примесных молекул ( в разных ориентациях). Расчеты энергий взаимодействия проводились на ЭВМ БЭСМ-6 методом атом-атомных потенциалов для 20 координационных сфер. Результаты вычислений показывают, что замещение примесными молекулами ориентации 5-5' происходит с вероятностью примерно вдвое большей, чем ориентации 4-4' (экспериментальное значение -  $\approx 1.4$ ). Рассчитаны также параметры корреляции ориентационно-позиционного ближнего порядка для первых 4-х корреляционных сфер. Используя численные значения параметров корреляции построена схематическая картина наиболее вероятного распределения различных пар матричных и примесных молекул. Из полученных данных, в частности, можно заключить, что матричной молекуле дуrolа энергетически наиболее выгодна ситуация оказаться в окружении преимущественно матричных молекул. Исходя из этого сделано заключение о том, что ближний порядок в системе дуrol - 6 мол % парадибромбензол носит сегрегационный характер.

Глава 4 диссертации посвящена учету корреляции молекул в микроскопической теории жидкокристаллических фаз. В § I сформулирована теория возмущений для жидких кристаллов. Ориентационная упорядоченность в пространственном расположении молекул, которая сочетается с трансляционной периодичностью в одном или двух измерениях, без ограничения общности описана моделью, обобщающей обычную модель решеточного газа. Принимается, что центры тяжести стержневидных молекул расположены по узлам некоторой пространственной решетки со сколь угодно малым размером периода.

Часть узлов этой решетки, соответствующая заданной плотности частиц, остается вакантной. Молекулы на узлах решетки могут принимать ориентации, которые характеризуются единичными векторами  $\vec{a}$ . Молекулы могут ориентироваться в произвольных направлениях. Описанная модель тождественна обобщенной модели Изинга с непрерывным набором состояний узлов решетки. Последнее обстоятельство позволяет распространить общие результаты, полученные в главе I, на жидкие кристаллы. Необходимо только в соответствующих формулах суммирование по дискретным состояниям заменить интегрированием по всем ориентациям молекул. При этом, потенциал парного взаимодействия, в случае осесимметричных молекул, представлен в виде разложения по вращательным инвариантам - неприводимым тензорным произведениям трех сферических функций от углов, определяющих направление между центрами тяжести и ориентации двух молекул (A.J. Stone, 1978). Теория позволяет, в принципе, определить параметры полиморфных превращений между различными жидкокристаллическими фазами. Также оказывается возможным найти ближний порядок в расположении различно ориентированных молекул.

В § 2 главы 4 построена теория фазового перехода из изотропной жидкой фазы в нематическую с учетом корреляции между ориентациями молекул. Первое приближение развитой теории отвечает приближению среднего молекулярного поля. Высшие приближения описывают корреляционные эффекты. В первом приближении для унарной функции распределения ориентаций молекул получено нелинейное интегральное уравнение. Это уравнение всегда имеет "изотропное" решение, отвечающее изотропной жидкости. Для получения низкотемпературных решений интегрального уравнения рассмотрен случай, когда взаимодействие молекул описывается потенциалом Майера-Заупе. При этом из нелинейного интегрального уравнения получено конечно-разностное уравнение для первого параметра ориентационного дальнего порядка (среднее от второго полинома Лежандра). Исследованы решения этого уравнения без накладывания предварительного условия о независимости параметра порядка от номера узла пространственной решетки. Не зависящее от пространственных координат решение этого уравнения приводит к уравнению Майера-Заупе для НКЖ. Зависящее от координат решение указывает на возможность образования "ориентационных" плоских волн в жидкокристаллическом

состоянии.

Вычислена температура потери устойчивости изотропной жидкости во втором порядке ТТВ. Учет эффектов корреляции, например, приводит к отличной от нуля теплоемкости в изотропной фазе. Показано, что при достаточно высоких температурах теплоемкость обратно пропорциональна квадратной степени абсолютной температуры.

В § 3 главы 4 построена статистическая теория эффектов ближнего порядка в НЖК в приближении кольцевых диаграмм. Теория справедлива для произвольной формы потенциала межмолекулярного взаимодействия, полученные формулы, без дополнительных оговорок, могут быть применены и к системам, описываемым классической моделью Гейзенберга.

Выполнен численный расчет некоторых термодинамических величин вблизи температуры фазового перехода ИЖ - НЖК и произведено сравнение с экспериментальными данными для НЖК МББА. Для конкретных вычислений используется потенциал взаимодействия молекул, состоящий из двух слагаемых: изотропного члена и анизотропного - с симметрией дисперсионного диполь-дипольного взаимодействия. Центральные части этих величин выбраны в виде экспоненциальных функций со слабыми силами притяжения, имеющими большой радиус действия (M. Cas, G. E. Uhlenbeck, P. C. Hemmer, 1963). Вычислена величина  $(T_c - T_c^*)/T_c$  ( $T_c$  - точка просветления,  $T_c^*$  - точка потери устойчивости ИЖ), представляющая большой теоретический интерес. Экспериментальное значение ее весьма мало (для МББА равняется 0.003). Из общепринятых в настоящее время теорий НЖК наиболее близкое к эксперименту значение (0.008) получено в приближении хаотических фаз (G. Vertogen, B. W. van der Meer, 1979). Показано, что с учетом изотропного члена, при подходящем выборе констант взаимодействия, можно получить экспериментально найденную величину. Вычислена также изобарная теплоемкость, обусловленная эффектами ближнего порядка. Отмечается, что результаты точного расчета термодинамических величин весьма чувствительны к изменению концентрации "дырок" в НЖК.

В § 4 главы 4 построена теория фазового перехода нематик - смектик А с учетом эффектов ближнего ориентационного и позиционного порядка. Получена система уравнений для параметров дальнего ориентационного и позиционного порядка, зависящих от температуры,

решения которой описывают изотропную, нематическую и смектическую А фазы. Найдены условия, при которых образование смектической А фазы из нематической невозможно. Показано, что с увеличением концентраций молекул (плотности) тип фазового перехода НЖК - смектик А может изменяться от первого ко второму роду.

В приближении среднего поля и с учетом первой корреляционной поправки вычислены температура перехода НЖК - смектик А и параметры ориентационного дальнего порядка в этой точке. Как показывает сравнение полученных результатов, учет эффектов ближнего порядка приводит к понижению температуры фазового перехода и соответственно более высоким значениям параметров ориентационного дальнего порядка. Расчеты параметров корреляции для пар молекул в непосредственной близости от точки фазового перехода НЖК - смектик А приводят к выводу, что при определенных значениях констант межмолекулярного взаимодействия в НЖК вероятно существование малых областей со смектической А структурой. Эти области отождествлены с так называемыми пикотактическими кластерами, обнаруженными в некоторых нематиках.

В § 5 главы 4 предложена микроскопическая теория упругих постоянных (модулей Франка) и шага спирали холестерика с учетом корреляции молекул. Рассматривается ориентационно-неоднородный жидкий кристалл, где в силу различных причин возникло изменение однородной ориентации директора. Принято во внимание, что если пространственные изменения директора на расстояниях порядка размера молекулы малы, то можно считать, что унарная функция распределения ориентаций молекул обладает аксиальной симметрией относительно локального директора, характеризующего преимущественную ориентацию в данной малой области. Последнее обстоятельство позволяет перенести все формулы, полученные для ориентационно-однородного кристалла, на неоднородный кристалл. Далее, при предположении о том, что неоднородности меняются медленно, а линейные их размеры много больше, чем радиус действия потенциала межмолекулярного взаимодействия, в соответствующих формулах совершен переход к континуальному приближению. В континуальном пределе, с учетом I-ой корреляционной поправки к приближению среднего поля, получены явные выражения для трех модулей Франка и шага холестерической спирали, справедливые при произвольной форме парного потенциала молекул. Для конкретного применения

полученных формул необходимо знание только коэффициентов разложения по вращательным инвариантам и температурной зависимости параметров ориентационного дальнего порядка. Используя экспериментальные данные, оценены численные значения нескольких первых коэффициентов разложения межмолекулярного потенциала для НЖК ПАА. На примере этой системы показано, что учет корреляции молекул, по сравнению с приближением среднего поля, может привести к существенной разнице при теоретическом определении упругих постоянных. Доказано, что вопреки установленному мнению, не существует однозначной связи между знаком производной шага спирали по температуре и отношением упругих постоянных  $K_1/K_3$  (это отношение может быть меньше единицы как при падающей, так и возрастающей функции  $dh/dT$ ,  $h$  - шаг спирали). В работе отмечается, что учет высших членов разложения хиральной энергии взаимодействия может, в принципе, привести к инверсии спирали жидкого кристалла. Это возможно при близости констант взаимодействия членов с диполь-квадрупольной и квадруполь-октупольной симметрией.

В § 6 главы 4 исследовано влияние всестороннего давления на фазовые переходы ИЖ - НЖК и НЖК - смектик А. Этот вопрос ранее почти не рассматривался (за исключением некоторых работ термодинамического характера). При рассмотрении этого эффекта на микроскопическом уровне принято, что расстояние между центрами молекул, а следовательно и коэффициенты разложения межмолекулярного потенциала, являются функциями от давления. Численными методами определяется характер зависимости параметров ориентационного и позиционного дальнего порядка от температуры, давления, длины алкильных цепей. Построена зависимость температуры потери устойчивости изотропной жидкости от гидростатического давления. Полученные результаты сравниваются с экспериментальными данными для ПАА. Показано, что при определенных соотношениях сил притяжения и отталкивания увеличение давления приводит как к возрастанию, так и убыванию параметров дальнего порядка. Приложение всестороннего давления приводит к повышению температуры фазового перехода НЖК - смектик А и уменьшению отношения  $T_{HA}/T_{H*}$  ( $T_{HA}$ ,  $T_{H*}$  - температуры фазовых переходов НЖК - смектик А и ИЖ - НЖК). Кроме того, показано, что с увеличением давления тип фазового перехода НЖК - смектик А может измениться от I ко II роду.

Согласно данной модели, при некоторых значениях констант взаимодействия может иметь место немонотонная зависимость параметров дальнего порядка от давления. Это приводит к интересному явлению "возвратного" полиморфизма в жидких кристаллах, экспериментально обнаруженному сравнительно недавно. Из численного анализа полученных формул следует, что обратное превращение смектической А фазы в нематическую с повышением давления может иметь место при промежуточных значениях длины алкильной цепи молекул. Одновременно необходим существенный вклад нелинейных по давлению слагаемых.

Глава 5 диссертации посвящена применению атом-атом потенциалов в статистической теории жидких кристаллов. Развита в предыдущей главе теория является феноменологической в том смысле, что фигурирующие в ней парные энергии взаимодействия молекул полагаются заданными. Прямое определение потенциалов взаимодействия органических молекул представляет исключительно сложную задачу. Экспериментальные данные по этому вопросу практически отсутствуют, а строгие квантовомеханические расчеты для многоатомных молекул в настоящее время вряд ли осуществимы из-за огромных затрат машинного времени. В подобной ситуации единственно приемлемым оказывается эмпирический подход: анизотропный потенциал между молекулами аппроксимируется различными аналитическими формами, а константы входящие в эти формы, подбираются подгонкой определенных расчетных свойств вещества к соответствующим данным. В эмпирической схеме атом-атом потенциалов межмолекулярная энергия представляется в виде суммы парных потенциалов атомов, составляющих молекулы. Однако при описании ориентационных фазовых переходов в жидких кристаллах применение обычной схемы расчета является неприемлемым. Определение параметров ориентационного дальнего порядка и других величин требует использования потенциала молекул, явным образом зависящего от углов, характеризующих ориентации молекул в пространстве.

В соответствии с этим требованием в § 2 главы 5 получено разложение функций типа  $1/r_{ij}^s$  ( $s \geq 1$ ,  $r_{ij}$  - расстояние между атомами  $i$  и  $j$ , принадлежащим разным молекулам), входящих в атом-атом потенциалы Леннард-Джонса, по шаровым функциям относительно двух параллельных систем координат с началами в центрах молекул ( биполярное разложение). Разложения такого типа были

известны и раньше, однако область их применения ограничена условием  $R > \max(r_i + r_j)$ , где  $r_i, r_j$  - расстояния атомов  $i$  и  $j$  от центров тяжести двух молекул,  $R$  - расстояние между центрами тяжести. Полученное в § 2 выражение справедливо при произвольных расстояниях между центрами тяжести молекул. Последнее обстоятельство является весьма существенным при рассмотрении жидких кристаллов, где типичными расстояниями являются расстояния порядка молекулярных размеров либо много меньше.

В § 3 получен парный межмолекулярный потенциал, зависящий от угловых координат ориентаций молекул. Соответствующие расчеты связаны с переходом в формуле для  $U_{ij}^s$  от биполярных координат к системе, жестко связанной с кристаллом (лабораторная система координат). С учетом одноосности жидкого кристалла получено инвариантное разложение следующего вида:

$$V_{12} = \sum_{l_1, l_2=0}^{\infty} \sum_{j=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} U_{l_1 l_2 j}(R) S_{l_1 l_2 j}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_{12}),$$

где  $V_{12}$  - парная энергия молекул,  $U_{l_1 l_2 j}$  - коэффициенты, зависящие от координат атомов, констант атом-атом потенциалов и расстояния между центрами молекул,  $S_{l_1 l_2 j}$  - вращательные инварианты ( $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_{12}$  - сферические углы ориентаций  $\hat{n}_1, \hat{n}_2$  и вектора  $\hat{R}_{12}$ ,  $R = |\hat{R}_{12}|$ ).

В § 4 главы 5 рассмотрено приложение полученных в предыдущем параграфе формул к ПАА. В разложении для  $V_{12}$  сохранены только члены с  $l_1, l_2 = 0, 2$ ;  $j = 0$ . Это приближение приводит к функции, идентичной потенциалу Майера-Заупе:

$$V_{12} = U_0(R) + U_2(R) P_2(\cos \gamma),$$

где  $U_0 = U_{0000}$ ,  $\sqrt{5} U_2 = U_{2200}$ ,  $P_2(\cos \gamma) = \sqrt{5} S_{220}$ ,  $P_2(\dots)$  - второй полином Лежандра,  $\gamma$  - угол между длинными осями молекул.

В данном приближении термодинамика НЭК определяется энергетическими параметрами  $U_0$  и  $U_2$ . Для вычисления этих величин использованы рентгеноструктурные данные о координатах атомов в ПАА и констант атом-атом потенциалов между атомами Н, С, О и N. Расчеты на ЭВМ с использованием условия минимума  $\partial V_{12} / \partial R = 0$

при параллельной ориентации молекул ( $\gamma = 0$ ) приводит к равновесному значению  $R_0 = 7.382 \text{ \AA}$ . Найденное число можно сопоставить со средними расстояниями между молекулами, полученными из рентгеновских исследований плотной упаковки молекул ПАА в жидкокристаллическом состоянии. Численные значения функций  $U_0$  и  $U_2$  при  $R = R_0$  получаются равными  $U_0(R_0) = -7.82$  ккал/моль,  $U_2(R_0) = -0.80$  ккал/моль. Эти цифры показывают, что на равновесном расстоянии  $R_0$  как изотропное, так и анизотропное составляющие парной энергии молекул ПАА носят характер притяжения. Кроме того, вклад анизотропного взаимодействия составляет лишь 10% от изотропного взаимодействия молекул. Вычислена также температура потери устойчивости ИЖ ПАА. В приближении среднего поля и взаимодействия ближайших соседей  $T_C^*$  определяется формулой  $T_C^* = CZ|U_2(R_0)|/5\alpha$ , где  $Z$  - число ближайших соседей,  $C$  - концентрация молекул,  $\alpha$  - постоянная Больцмана. Если принимать, что центры тяжести молекул занимают узлы простой кубической решетки ( $Z = 6$ ), то при  $C \approx 0.95$  получается  $T_C^* = 460 \text{ K}$  (точка просветления ПАА - 408 K).

В § 5 главы 5 исследуется возможность применения атом-атом потенциалов к холестерическим жидким кристаллам. Показано, что аксиально-симметричный потенциал молекул, полученный в приближении атом-атом потенциалов, в принципе, не содержит хиральной компоненты взаимодействия. Последнее обстоятельство связано со спецификой метода атом-атом потенциалов: при получении парной энергии  $V_{12}$  считается, что атомы в молекуле соединены абсолютно жесткими связями, а влияние распределения электронной плотности полностью исключается. Поэтому при свободном вращении вокруг своих длинных осей (аксиально-симметричная молекула!) хиральные молекулы как бы "превращаются" в ахиральные с характерной для этих частиц энергией взаимодействия. Доказано, что в этой ситуации холестерическая закрученность может возникнуть как эффект корреляции между ориентациями хиральных молекул. Эти выводы подкреплены расчетами "хиральной" части свободной энергии и шага спирали простой модельной системы.

В приложении получен явный вид коэффициентов разложения потенциала межмолекулярного взаимодействия  $V_{12}$  по вращательным инвариантам.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана единая статистическая модель для описания фазовых превращений в твердых и жидких кристаллах с позиционным, ориентационным и конформационным беспорядком. Построена термодинамическая теория возмущений для указанной модели. Развита диаграммная техника для определения членов разложения ряда теории возмущений. На основе развитого метода сформулирована теория возмущений для реальных систем: многокомпонентных сплавов, молекулярных и жидких кристаллов.

2. Построена статистико-термодинамическая теория упорядочения с учетом корреляции в твердом растворе с произвольным составом, структурой, числом компонентов и при взаимодействии в любом числе координационных сфер. Использовано представление одночастичных вероятностей атомов в виде статических концентрационных волн. Сформулированы правила диаграммной техники для определения произвольного члена разложения свободной энергии бинарного упорядочиваемого сплава. Рассчитана полная сумма кольцевых диаграмм, отвечающих расходящимся в точке фазового перехода II рода флуктуациям концентрации или параметров дальнего порядка. Рассмотрены конкретные случаи упорядоченных фаз с чередованием слоев, заполненных атомами сорта А и В, бинарные системы типа  $Cu_3Au(LI_2)$  и  $Fe_3Al(DO_3)$ , растворы внедрения - на примере железо-углеродистого мартенсита, трехкомпонентные сплавы замещения типа сплавов Гейслера  $Cu_2MnAl$ .

3. Методом флуктуационных волн построена микроскопическая теория диффузного рассеяния рентгеновских лучей в неупорядоченных многокомпонентных твердых растворах. Получено выражение для интенсивности диффузного рассеяния, обобщающее формулу Кривоглаза для бинарных сплавов. Установлена непосредственная связь между абсолютной интенсивностью излучения и фурье-компонентами потенциалов межатомного взаимодействия. Рассмотрено приложение теории к соединениям типа  $Ag_2HgI_4$  с вакантными узлами решетки.

4. Построена теория ориентационных фазовых переходов в молекулярных кристаллах, где молекулы на узлах кристаллической решетки могут принимать несколько вполне определенных ориентаций. В приближении самосогласованного поля, для вероятности распределения ориентаций, получено нелинейное уравнение интегрального

типа, симметрия решений которого определяет симметрию пространственной группы упорядоченной фазы, а появление новых решений в точках бифуркации отвечает фазовому переходу типа порядок-беспорядок. Проанализированы последовательные фазовые превращения тип порядок-беспорядок в органических пластических кристаллах с ГЦК решеткой и тетраэдрическими молекулами, симметрия которых описывается точечной группой  $C_{3v}$ .

5. Предложена и обоснована модель Изинга для описания фазового перехода в твердом алмаданте. Концепция беспорядка молекул по двум эквивалентным ориентациям позволяет правильно интерпретировать природу фазового перехода в этом кристалле и сделать однозначный выбор между данными рентгеноструктурного анализа о пространственной группе высокотемпературной фазы.

6. Построена теория эффектов ориентационно-позиционного ближнего порядка в органической бинарной системе дурол-парадибромбензол с двумя кристаллографически неэквивалентными ориентациями примесных молекул парадибромбензола в матрице дурола. Дано объяснение ранее наблюдавшемуся неравномерному распределению одной из ориентаций примесной молекулы. В атом-атомном приближении рассчитано наиболее вероятное окружение молекул дурола в твердом растворе. Сделан вывод о том, что в исследованной системе ближний порядок носит сегрегационный характер.

7. Построена микроскопическая теория фазовых переходов между изотропной, нематической (холестерической), смектической А жидкокристаллическими фазами с учетом эффектов ближнего ориентационного и позиционного порядка. Проведен сравнительный анализ влияния различных приближений статистической теории на значения параметров дальнего порядка, температур фазовых переходов и т.п. В частности показано, что учет эффектов ближнего порядка приводит к понижению температур фазовых переходов жидкость - нематик и нематик - смектик А и соответственно высоким значениям параметров ориентационного дальнего порядка по сравнению с теорией, которая эти эффекты не учитывает. Показано также, что учет корреляции приводит к отличной от нуля теплоемкости в изотропной фазе, которая при достаточно высоких температурах пропорциональна  $T^2$ . При исследовании влияния эффектов ближнего порядка найдено, что при определенных условиях в нематическом жидком кристалле вероятно существование малых областей со смектической А

структурой. Эти области отождествлены с так называемыми цибоситическими кластерами, обнаруженными ранее в некоторых нематиках.

8. В приближении кольцевых диаграмм построена термодинамика нематических жидких кристаллов в окрестности перехода изотропная жидкость - нематический кристалл. Показано, что в этом приближении ориентационно-зависящая часть свободной энергии, в отличие от соответствующего выражения в приближении самосогласованного поля, зависит явным образом от потенциала центральных сил. Используя потенциал с центральной частью и анизотропным взаимодействием, пропорциональным второму полиному Лежандра, вычислены смещение температуры перехода жидкость - нематик от точки потери устойчивости изотропной жидкости и скачок теплоемкости в точке фазового перехода. Показано, что при подходящем выборе констант взаимодействия получается превосходное согласие между расчетными и опытными данными для жидкого кристалла МББА. Обнаружена роль вакансий при адекватном описании хода некоторых термодинамических величин вблизи температуры фазового перехода.

10. Исследовано влияние всестороннего давления на фазовые переходы жидкость - нематик и нематик - смектик А. Установлено, что в зависимости от величины констант взаимодействия межмолекулярного потенциала, увеличение гидростатического давления может привести как к возникновению, так и к разрушению упорядоченной фазы. При этом тип фазового перехода от нематика к смектику А может изменяться от первого ко второму роду. Показано, что при специальном выборе констант взаимодействия, отвечающих промежуточным значениям длины алкильной цепи молекулы, возникает немонотонная зависимость параметров ориентационного и позиционного порядка от давления, что приводит к явлению "возвратных" фазовых переходов в жидком кристалле.

11. Разработана методика применения атом-атом потенциалов в статистической теории жидких кристаллов. Получено разложение потенциала межмолекулярного взаимодействия (в приближении атом-атом потенциалов) по вращательным инвариантам, справедливое при произвольных расстояниях между центрами тяжести молекул. Коэффициенты разложения зависят только от расстояния между центрами тяжести молекул, атомных координат и констант взаимодействия атом-атом потенциалов Леннарда-Джонса. Апробация развитого под-

хода проведена на жидком кристалле ПАА. Расчетами на ЭВМ найдено равновесное расстояние между центрами тяжести двух молекул ПАА. Показано, что вклад центрального взаимодействия почти на порядок превышает вклад анизотропного взаимодействия, пропорционального второму полиному Лежандра.

12. Изучена возможность применения метода атом-атом потенциалов к теоретическому определению шага холестерической спирали. Показано, что аксиально-симметричный потенциал молекул, полученный в приближении атом-атом потенциалов, в принципе, не зависит от "хиральной" компоненты взаимодействия. Доказано, что в этом приближении возникновение холестерической закрученности в одноосном кристалле может возникнуть только как эффект корреляции между ориентациями хиральных молекул.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах :

1. Бадалян Д.А. Теория фазовых переходов порядок-беспорядок в некоторых молекулярных кристаллах. I // Кристаллография.- 1969.- Т. 14, вып. 1.- С. 48-52.
2. Бадалян Д.А., Хачатурян А.Г., Китайгородский А.И. Теория фазовых переходов порядок-беспорядок в молекулярных кристаллах. II // Кристаллография.- 1969.- Т.14, вып. 3.- С. 404-411.
3. Бадалян Д.А., Хачатурян А.Г. Учет корреляции в упорядочивающемся бинарном твердом растворе // ФТТ.- Т. 12.- С. 439-447.
4. Бадалян Д.А., Хачатурян А.Г. К теории упорядочения в многокомпонентных твердых растворах // ФТТ.- 1972.- Т. 14.- С. 2625-2630.
5. Хачатурян А.Г., Бадалян Д.А. Теория фазового перехода из изотропной жидкой фазы в нематическую с учетом корреляции между ориентациями молекул // Кристаллография.- 1977.- Т.22, вып. 4.- С. 677-685.
6. Badalyan D.H., Khachatryan A.G. Correlation in statistical theory of liquid crystals // J. Phys. Chem. Solids.- 1978.- V. 39.- P. 711-717.
7. Бадалян Д.А. Микроскопическая теория флуктуационных волн концентрации в неупорядоченных многокомпонентных твердых

растворах // ФТТ.- 1979.- Т. 21.- С. 2017-2021.

8. Бадалян Д.А. О новом способе нахождения парной корреляционной функции модели Изинга в приближении самосогласованного поля // Физические методы исследования твердого тела. Вып. 3.- Свердловск : Изд-во УПИ, 1979.- С. 52-57.

9. Бадалян Д.А. Теория фазового перехода нематический кристалл - изотропная жидкость на основе рассмотрения реального строения молекул // Тез. докл. IV Междунар. конф. соц. стран по жидким кристаллам. Т. I.- Тбилиси, 1981.- С. 158-159.

10. Бадалян Д.А. Микроскопическая теория фазового перехода нематик - смектик А с учетом эффектов ближнего порядка // Кристаллография.- 1982.- Т. 27, вып. I.- С. 20-26.

11. Бадалян Д.А. Двухцентровое разложение для потенциалов межмолекулярного взаимодействия // Изв. АН Армянской ССР. Физика.- 1982.- Т. 17.- С. 322-328.

12. Абрамян Р.М., Бадалян Д.А. Учет влияния всестороннего давления на фазовый переход нематический жидкий кристалл - изотропная жидкость // Изв. вузов. Физика.- 1982, № 10.- С. III-III.

13. Бадалян Д.А., Абовян Э.С. К статистической теории ближнего порядка в смешанных органических кристаллах // Кристаллография.- 1983.- Т. 28, вып. 4.- С. 629-634.

14. Бадалян Д.А. О теории холестерических жидких кристаллов в приближении атом-атом потенциалов // ФНТ.- 1983.- Т. 9, № 7.- С. 778.

15. Абрамян Р.М., Бадалян Д.А. Статистическая теория фазового перехода смектик А - нематик при повышенных давлениях // Пятая конференция социалистических стран по жидким кристаллам. Тезисы докл.- Одесса, 1983.- Т. 2.- С. 40-42.

16. Бадалян Д.А. Молекулярная теория холестерических жидких кристаллов с учетом эффектов ближнего порядка // Физика. Межвузовский сборник научных трудов. Вып. 5.- Ереван : Изд-во ЕГУ, 1985.- С. 43-48.

17. Бадалян Д.А., Мурадян А.А., Мелик-Вартанян Д.К. О диаграммном методе расчета эффектов ближнего порядка в упорядочиваемом бинарном сплаве // Изв. вузов. Физика.- 1988.- Т. 31, № 8.- С. 62-67.

18. Бадалян Д.А., Мурадян А.А. Учет корреляции атомов в статистической теории ближнего порядка в упорядочиваемых бинарных

сплавах Уч. Записки ЕГУ. Ест. науки.- 1988.- № 2.- С. 56-62.

19. Бадалян Д.А., Мурадян А.А. Учет корреляции атомов в бинарных сплавах со сложными решетками и в сверхструктурах с несколькими параметрами дальнего порядка // Уч. Записки ЕГУ. Ест. науки.- 1989.- № 2.- С. 42-48.

20. Бадалян Д.А., Мурадян А.А. Диаграммный метод расчета эффектов ближнего порядка в упорядочиваемых многокомпонентных сплавах // Томск, 1989.- 10 с.- Рукопись деп. в ВИНИТИ, № 6295-В89. Аннотация : Изв. вузов. Физика.- 1990.- Т. 33, № 1.- С. 125.

21. Бадалян Д.А., Мурадян А.А. Статистическая теория нематических жидких кристаллов в приближении кольцевых диаграмм // Арм. НИИТИ. Препринт, 1989, 46-Ар.89, 13 с.

22. Бадалян Д.А., Карамян Л.Г. Статистическая теория упругих постоянных и шага холестерической спирали с учетом корреляции молекул. I. Основные формулы // Изв. АН Армянской ССР. Физика.- 1989.- Т. 24, вып. 2.- С. 93-98.

23. Бадалян Д.А., Мурадян А.А. О молекулярно-статистической теории эффектов ближнего порядка в нематических жидких кристаллах // УФЖ.- 1990.- Т. 35, № 5.- С. 696-702.

24. Бадалян Д.А., Карамян Л.Г. О молекулярно-статистической теории упругих постоянных и шага холестерической спирали // УФЖ.- 1993.- Т. 38, № 5.- С. 726-733.

Сдано в производство 12.08.1993 г.

Бум. 60x84 печ. I листа

Заказ 49

Тираж 100

Цех "Ротапринт" Ереванского государственного университета.

Ереван, ул. Мравяна № 1.