КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК 532.783

ВАРИАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ НЕМАТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА

И. П. Базаров, Э. В. Геворкян, В. М. Поляков

(*кафедра квантовой статистики и теории поля*)

На основе вариационного принципа Боголюбова в псевдогармоническом приближении исследована модель нематического жидкого кристалла (НЖК), учитывающая ориентационные флуктуации и короткодействующие корреляции молекул. Получены температурные зависимости среднего квадрата ориентационного смещения молекул и параметра порядка.

Рассмотрим систему N линейных молекул в объеме V, расположенных в узлах $\mathbf{R}_i$ простой кубической решетки и совершающих ориентационные колебания (либрации) около положения равновесия. Единичный вектор преимущественной ориентации длинных осей молекул (директор) обозначим через $\mathbf{n}$. Гамильтониан системы примем в виде

$$H = K + U_2 = \frac{I}{2}\sum_{i=1}^{N}\dot{\mathbf{s}}_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\Phi_2(\mathbf{R}_{ij},\ \mathbf{s}_{ij}), \tag{1}$$

где I — момент инерции молекулы относительно «короткой» оси (проходящей через центр масс); $\mathbf{s}_i \equiv \mathbf{e}_i - \mathbf{n}$ — отклонение единичного вектора $\mathbf{e}_i$ длинной оси молекулы от положения равновесия (ориентационное смещение); $\mathbf{R}_i$ — узлы решетки, $\mathbf{R}_{ij} \equiv \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$, $\mathbf{s}_{ij} \equiv \mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j$.

Потенциал парного взаимодействия в (1) выберем в традиционной мультипликативной форме [1]:

$$\Phi_2(\mathbf{R}_{ij},\ \mathbf{s}_{ij}) = v(\mathbf{R}_{ij})\cdot\varphi(\mathbf{s}_{ij}),$$

где v, φ — пространственно- и ориентационно-зависимые части парного межмолекулярного потенциала взаимодействия соответственно. Далее, $\varphi(\mathbf{s}_{ij})$ берем в виде потенциала Майера—Заупе [2]:

$$\varphi(\mathbf{s}_{ij}) = P_2(\cos\theta_{ij}) = (3/2)\left(1 - \frac{1}{2}\mathbf{s}_{ij}^2\right)^2 - 1/2,$$

где $P_2(x)$ — полином Лежандра 2-го порядка, а θ_{ij} — угол между длинными осями молекул, т. е. $\cos\theta_{ij} = (\mathbf{e}_i\mathbf{e}_j)$. В качестве аппроксимирующего гамильтониана выбираем гамильтониан гармонического типа

$$H_0 = K + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{1}{2}(s_i^\alpha - s_j^\alpha)\,\Lambda_{ij}^{\alpha\beta}\,(s_i^\beta - s_j^\beta), \tag{2}$$

где матрица силовых констант $\Lambda_{ij}^{\alpha\beta}$ $(\alpha,\ \beta = 1,\ 2)$ определяется с помощью вариационной процедуры, а по повторяющимся индексам подразумевается суммирование. Используя вариационный принцип Боголюбова, для свободной энергии Гельмгольца $F[H]$ получим верхнюю оценку

$$F[H] \leqslant F_M \equiv F[H_0] + \langle H - H_0\rangle,$$

где $\langle\ldots\rangle$ обозначает усреднение с гамильтонианом (2).

Вариационные параметры $\Lambda_{ij}^{\alpha\beta}$ определяем из условия стационарности свободной энергии $F_M[\Lambda_{ij}^{\alpha\beta}, P_{mn}^{\gamma\delta}[\Lambda_{ij}^{\alpha\beta}]]$ [1]:

$$\frac{dF_M}{d\Lambda_{ij}^{\alpha\beta}} = 0.$$

В результате получим самосогласованную систему уравнений псевдогармонического приближения:

$$\omega_{\mathbf{k}\lambda}^2 \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^{\alpha} = \frac{1}{I} \sum_{j} (1 - \cos \mathbf{kR}_{ij})\, v(\mathbf{R}_{ij})\, \langle \nabla^{\alpha}\nabla^{\beta}\varphi(\mathbf{s}_{ij})\rangle\, \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^{\beta},$$

$$P_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{\hbar}{NI} \sum_{\mathbf{k}\lambda} (1 - \cos \mathbf{kR}_{ij})\, (\omega_{\mathbf{k}\lambda})^{-1} \operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}\lambda}}{2kT}\right) \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^{\alpha}\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^{\beta}, \tag{3}$$

$$\langle \nabla^{\alpha}\nabla^{\beta}\varphi(\mathbf{s}_{ij})\rangle = 3\langle s_{ij}^{\alpha} s_{ij}^{\beta}\rangle + 3\left(\frac{1}{2}\langle \mathbf{s}_{ij}^2\rangle - 1\right),$$

где

$$P_{ij}^{\alpha\beta} \equiv \langle s_{ij}^{\alpha} s_{ij}^{\beta}\rangle, \quad \nabla^{\alpha}\nabla^{\beta}\varphi \equiv \frac{\partial^2\varphi}{\partial s_{ij}^{\alpha}\, \partial s_{ij}^{\beta}},$$

T — абсолютная температура.

Параметр порядка в НЖК определяется формулой

$$Q = \langle P_2(\cos\theta_i)\rangle = 1 - (3/2)\langle \mathbf{s}_i^2\rangle + (3/4)\langle \mathbf{s}_i^2\rangle^2,$$

где $\langle s_i^2\rangle$ легко найти суммированием по частотам либрационного спектра $\omega_{\mathbf{k}\lambda}$

$$\langle \mathbf{s}_i^2\rangle = \frac{\hbar}{2IN} \sum_{\mathbf{k}\lambda} (\omega_{\mathbf{k}\lambda})^{-1} \cdot \operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}\lambda}}{2kT}\right).$$

Решение системы уравнений (3) методом итераций определяет температурную зависимость среднего квадрата ориентационного смещения $\langle s_i^2\rangle$ и параметра порядка Q (табл. 1). Температура $\mathbf{T}^*$, при которой решение системы уравнений (3) теряет устойчивость, характеризует фазовый переход из нематической в изотропную фазу.

Представляет интерес сравнить полученные результаты с данными численного моделирования методом Монте-Карло (МК) [3—6] для аналогичной упрощенной модели Лебвола—Лэшера [3, 4] (нематик на решётке, взаимодействие ближайших соседей с потенциалом Майера—Заупе: непрерывный МК1 и дискретный с 6 ориентациями МК-Д варианты), а также с результатами теорий самосогласованного поля МП-Д [3] (дискретная модель) и Майера—Заупе [2] (МЗ) и известной теории Онсагера [7] (табл. 2). В этой таблице приведены также результаты, полученные нами в псевдогармоническом приближении для взаимодействия ближайших соседей (ПГБС), с учетом взаимодействия в пределах 13 координационных сфер (ПГКС), в приближении самогласованного поля с тем же взаимодействием (СПКС) и для специального случая взаимодействия полярных молекул (ПМ).

Предложенная модель нематического жидкого кристалла учитывает ангармонизм ориентационных смещений молекул, но в то же время не включает коротковолновые

Таблица 1

Численное решение системы уравнений (3), проведенное с помощью ЭВМ в предположении $v(R_{ij}) = -\varepsilon\left(\frac{a}{|R_{ij}|}\right)^6$, a — постоянная решетки, для типичного значения параметра $\frac{\hbar^2}{2kI} = 0{,}1$ К; $\tau \equiv \frac{kT}{\varepsilon}$

τ	$\langle s_i^2\rangle$	Q
0,60	0,067	0,899
0,65	0,074	0,888
0,70	0,082	0,876
0,75	0,090	0,864
0,80	0,099	0,850
0,85	0,109	0,835
0,90	0,120	0,818
0,95	0,134	0,798
1,00	0,152	0,771
1,04*	0,178	0,732

Таблица 2

Значения приведенной температуры $\tau^* = \frac{kT^*}{\varepsilon}$ и параметра порядка Q_{NI} в точке фазового перехода нематик — изотропная жидкость для различных моделей НЖК

	МК1 [4]	МК — Д [3]	МП — Д	МЗ	Онсагер [7]	ПГБС	ПГКС	СПКС	ПМ
τ^*	1,11—1,13	1,33	—	1,30	—	2,25	1,04	1,56	3,52
Q_{NI}	0,27—0,38	0,82	0,80	0,43	0,85	0,24	0,73	0,70	0,50

корреляции, обусловленные взаимодействием жестких ядер молекул. В рамках рассмотренного псевдогармонического приближения НЖК введение коротковолновых корреляционных функций позволяет учесть жесткую анизотропную часть межмолекулярного потенциала взаимодействия. В этом случае третье уравнение системы (3) имеет другой вид:

$$\langle \nabla^\alpha \nabla^\beta \varphi (s_{ij}) \rangle = \int ds \cdot \nabla^\alpha \nabla^\beta \varphi (s) \cdot f_{ij}(s) \cdot g_{ij}^h (s), \quad s = \{s_\alpha, \ \alpha = 1, \ 2\},$$

где

$$g_{ij}^h (s) = [(2\pi)^2 \cdot \det P_{ij}^{\alpha\beta}]^{-1/2} \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{2} s_\alpha \, (P_{ij}^{-1})^{\alpha\beta} s_\beta \right\},$$

а коротковолновая корреляционная функция $f_{ij}(s)$ выбирается в виде

$$f_{ij}(s) = \exp \left\{ -\frac{1}{|R_{ij} + s|^6} \right\} (a_{ij} + b_{ij}|s| + c_{ij}|s|^2). \qquad (4)$$

Параметры a_{ij}, b_{ij} и c_{ij} в (4) определяются из условий

$$\int ds \, f_{ij}(s) \, g_{ij}^h (s) = 1, \quad \int ds \, s_1 f_{ij}(s) \, g_{ij}^h (s) = 0,$$

$$\int ds \, s_1^2 f_{ij}(s) \, g_{ij}^h (s) = P_{ij}^{11}.$$

Полученная система уравнений представляет собой псевдогармоническое приближение для нематического жидкого кристалла с учетом коротковолновых ориентационных корреляций, обусловленных взаимодействием жестких ядер молекул.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Базаров И. П., Геворкян Э. В. Статистическая теория твердых и жидких кристаллов. М., 1983. [2] Maier W.//Z. Naturforsch. 1947. 2a. P. 458. [3] Lasher G.//Phys. Rev. 1971. 45, N 3. P. 1350. [4] Lebwohl P. A., Lasher G.//Phys. Rev. 1972. A6, N 1. P. 426. [5] Lebwohl P. A., Lasher G.//Ibid. 1973. 7. P. 2222. [6] Luckhurst G. R., Simpson P.//Mol. Phys. 1982. 47, N 2. P. 251. [7] Onsager L.//Ann. N. Y. Acad. Sci. 1949. 51. P. 627.

Поступила в редакцию 24.05.90