

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Исследование полярного и неполярного упорядочения в слое смектического жидкого кристалла

М. С. Ромашин^a, А. В. Емельяненко

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики полимеров и кристаллов. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.
E-mail: ^aromashin@polly.phys.msu.ru*

Статья поступила 15.11.2012, подписана в печать 14.02.2013.

Развита молекулярно-статистическая теория, описывающая смектический слой, в котором короткие оси молекул обладают как полярным, так и неполярным порядком. Получены различные случаи зависимости каждого параметра порядка от температуры и внешнего поля, а также определены возможные фазовые состояния слоистой структуры.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, смектики, «бананообразные» молекулы, сегнетоэлектричество.

УДК: 532.783. PACS: 61.30.Cz.

Введение

В последние годы интенсивно исследуются сегнетоэлектрические смектические фазы, образованные молекулами изогнутой формы (так называемыми «бананообразными» молекулами, рис. 1) [1–6]. Спонтанная поляризация в таких системах может возникать благодаря сочетанию эффекта исключенного объема и притяжения между молекулами [7].

Недавно были синтезированы молекулы, форма которых изогнута не очень сильно [8], и было показано, что в соответствующих смектических материалах при разных температурах может наблюдаться либо полярная фаза, либо неполярная [9, 10], и между ними возможны фазовые переходы [11]. С практической точки зрения интересна индукция полярной фазы в электрическом поле в таких материалах [12–14], которая может быть использована для создания оптических переключателей в дисплеях с непрерывной градацией серого цвета.

В настоящей работе мы исследуем возможные сценарии эволюции поляризации, а также неполярного упорядочения коротких осей молекул (рис. 2) при изменении температуры и во внешнем электрическом поле в зависимости от степени изогнутости формы молекул.

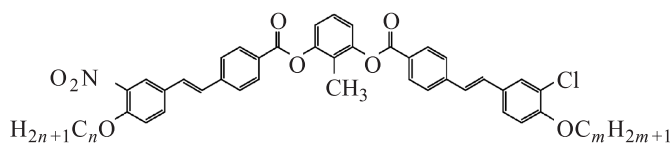


Рис. 1. Пример молекулы изогнутой формы

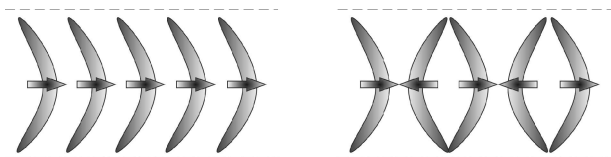


Рис. 2. Полярное и неполярное упорядочение коротких молекулярных осей в смектическом слое

1. Теория упорядочения «бананообразных» молекул в смектическом слое

Наблюдаемые в эксперименте оптические явления в смектиках, образованных «бананообразными» молекулами с небольшой степенью изогнутости формы, в основном объясняются перераспределением коротких молекулярных осей, тогда как ориентация длинных осей и слоевой порядок практически не меняются при изменении температуры или во внешнем электрическом поле. Поэтому для качественного описания явлений в таких веществах мы рассмотрим модель смектического слоя с идеальным упорядочением длинных осей и будем исследовать ориентационное распределение только коротких осей. Будем считать, что жидкий кристалл состоит из двусосных нехиральных молекул, центры масс которых расположены строго в плоскости слоя, их длинные оси идеально упорядочены вдоль директора $\mathbf{n}$, перпендикулярного к плоскости слоя, а угол ψ между короткой осью $\mathbf{b}$ произвольной молекулы и направлением преимущественной ориентации $\mathbf{m}$ коротких осей имеет некоторое распределение (рис. 3).

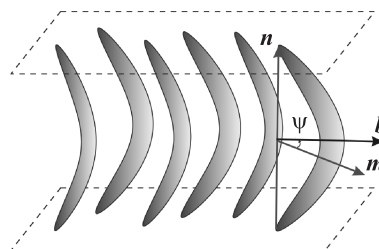


Рис. 3. Модель слоя молекул изогнутой формы, в котором длинные оси идеально упорядочены вдоль директора $\mathbf{n}$, а короткие оси $\mathbf{b}$ имеют нетривиальное распределение относительно направления их преимущественной ориентации $\mathbf{m}$

Свободная энергия единицы площади слоя смектика может быть записана в виде

$$F = \frac{1}{2} \rho^2 \int_{-\pi}^{\pi} d\psi_1 \int_{-\pi}^{\pi} d\psi_2 \int_{r_{12} > \xi_{12}} d^2 \mathbf{r}_{12} f(\psi_1) f(\psi_2) U_{12}(\psi_1, \psi_2, \mathbf{r}_{12}) + \\ + \rho k_B T \int_{-\pi}^{\pi} f(\psi) \ln f(\psi) d\psi - \rho \mu E \int_{-\pi}^{\pi} \cos(\psi) f(\psi) d\psi, \quad (1)$$

где ρ — количество молекул в единице площади слоя, $f(\psi)$ — ориентационная функция распределения, определяемая как плотность вероятности обнаружить короткую молекулярную ось в интервале $d\psi$ вокруг направления ψ , $\mathbf{r}_{12}$ — вектор, соединяющий центры молекул 1 и 2, $U_{12}(\psi_1, \psi_2, \mathbf{r}_{12})$ — потенциальная энергия их взаимодействия, k_B — постоянная Больцмана, T — термодинамическая температура, μ — проекция дипольного момента молекулы на ее короткую ось, E — внешнее электрическое поле, которое в устойчивом равновесии сонаправлено с директором короткой оси, а условие стерического отталкивания записано в виде $r_{12} > \xi_{12}(\psi_1, \psi_2)$. Первое слагаемое представляет собой внутреннюю энергию слоя, второе — ориентационную энтропию, третье — энергию взаимодействия системы с внешним полем.

Аппроксимируем интеграл $\int U_{12}(\psi_1, \psi_2, \mathbf{r}_{12}) d^2 \mathbf{r}_{12}$ тригонометрическим рядом Фурье по углу $\psi_{12} = \psi_2 - \psi_1$ между короткими осями молекул и ограничимся первыми тремя членами:

$$- \int_{r_{12} > \xi_{12}} U_{12}(\psi_1, \psi_2, \mathbf{r}_{12}) d^2 \mathbf{r}_{12} = J_0 + J_1 \cos(\psi_{12}) + J_2 \cos(2\psi_{12}). \quad (2)$$

В этой аппроксимации мы не пишем члены с синусами углов ψ_{12} и $2\psi_{12}$, поскольку они исчезают при усреднении в свободной энергии (1), так как директор короткой молекулярной оси должен быть осью симметрии второго порядка. В нашей модели короткие молекулярные оси сами являются осями симметрии второго порядка для отдельных молекул, и поэтому логично предположить, что наиболее вероятное направление коротких осей тоже является осью симметрии второго порядка для всей системы, поскольку симметрия фазы обычно не ниже симметрии отдельных молекул. В формуле (2) константа взаимодействия J_1 описывает полярную часть взаимодействия молекул, а J_2 — неполярную.

Для описания упорядочения коротких осей молекул смектического слоя введем полярный параметр порядка

$$P = \int_{-\pi}^{\pi} \cos(\psi) f(\psi) d\psi, \quad (3)$$

пропорциональный дипольному моменту единицы площади слоя, равному $\rho \mu P$, а также неполярный параметр порядка [15]

$$C = \int_{-\pi}^{\pi} \cos(2\psi) f(\psi) d\psi, \quad (4)$$

обращение которого в нуль автоматически подразумевает обращение в нуль также и полярного параметра порядка P и означает полное отсутствие упорядоченности коротких осей молекул. Напротив, обращение

в нуль параметра P не подразумевает автоматическое обращение в нуль параметра C , и помимо одноосной смектической фазы (когда оба параметра C и P равны нулю) можно ожидать существование двух различных двуосных фаз: неполярной (когда параметр C отличен от нуля, а параметр P равен нулю) и полярной (когда оба параметра C и P отличны от нуля).

Варьируя функционал свободной энергии (1) по ориентационной функции распределения $f(\psi)$ с учетом ее нормировки $\int_{-\pi}^{\pi} f(\psi) d\psi = 1$, определений параметров порядка (3) и (4), а также аппроксимации потенциала взаимодействия (2), где $\psi_{12} = \psi_2 - \psi_1$, получаем следующее выражение для равновесной функции распределения:

$$f(\psi) = \frac{1}{I} \exp \left[\frac{\rho}{k_B T} (J_1 P \cos \psi + J_2 C \cos 2\psi) + \frac{\mu E}{k_B T} \cos \psi \right], \quad (5)$$

где введено следующее обозначение для нормировочного интеграла:

$$I = \int_{-\pi}^{\pi} \exp \left[\frac{\rho}{k_B T} (J_1 P \cos \psi + J_2 C \cos 2\psi) + \frac{\mu E}{k_B T} \cos \psi \right] d\psi. \quad (6)$$

При выводе выражений (5) и (6) мы снова воспользовались тем, что средние от синусов углов ψ_1 и ψ_2 равны нулю.

Подставляя выражение (5) в формулы (3) и (4), получим уравнения для нахождения параметров порядка в зависимости от температуры и внешнего электрического поля:

$$\begin{cases} P = \frac{1}{I} \int_{-\pi}^{\pi} \cos \psi \times \\ \times \exp \left[\frac{\rho}{k_B T} (J_1 P \cos \psi + J_2 C \cos 2\psi) + \frac{\mu E}{k_B T} \cos \psi \right] d\psi, \\ C = \frac{1}{I} \int_{-\pi}^{\pi} \cos 2\psi \times \\ \times \exp \left[\frac{\rho}{k_B T} (J_1 P \cos \psi + J_2 C \cos 2\psi) + \frac{\mu E}{k_B T} \cos \psi \right] d\psi. \end{cases} \quad (7)$$

С учетом выражений (6) и (7) свободная энергия (1) может быть выражена через параметры порядка P и C следующим образом:

$$F = -\rho k_B T \ln I + \frac{1}{2} \rho^2 J_1 P^2 + \frac{1}{2} \rho^2 J_2 C^2. \quad (8)$$

Для нахождения температурной зависимости параметров порядка P и C система (7) решалась на компьютере численно методом простой итерации. Полученные зависимости имеют существенно разный вид в зависимости от наличия или отсутствия внешнего поля.

2. Зависимости параметров порядка P и C от температуры при отсутствии внешнего электрического поля

Вид решений $P(T)$ и $C(T)$ системы (7) при отсутствии электрического поля ($E = 0$) существенно зависит от значения параметра $\alpha = J_1/J_2$, определяющего

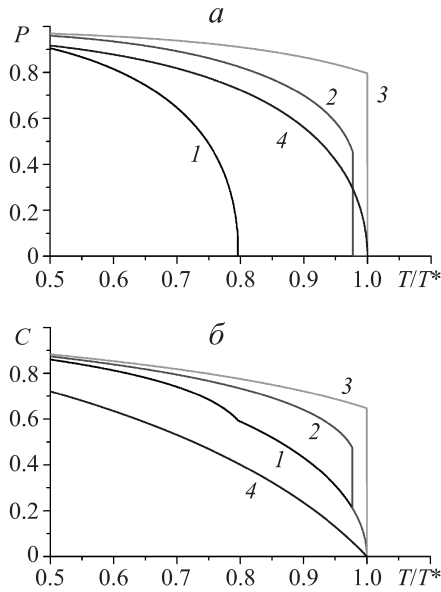


Рис. 4. Зависимость полярного (а) и неполярного (б) параметров порядка от температуры в отсутствие внешних полей при $\alpha = 0.5$ (кривая 1), 0.75 (2), 1 (3), 3 (4)

соотношение полярного и неполярного взаимодействия коротких молекулярных осей. На рис. 4 показаны все типы решений, которые получаются при различных значениях параметра α и отвечают глобальному минимуму свободной энергии (8), т. е. реальному состоянию системы в термодинамическом равновесии при заданном значении параметра α и приведенной температуры $T/T^*(\alpha)$, где $T^*(\alpha)$ есть температура перехода в одноосную фазу, в которой $C = P \equiv 0$.

Также был исследован вопрос о количестве и роде фазовых переходов в зависимости от параметра α . В случае слабой полярности формы молекул ($\alpha < 0.65$, кривые 1 на рис. 4, а, б) с ростом температуры наблюдается два фазовых перехода второго рода: сначала из полярной двусосной фазы ($P > 0, C > 0$) в неполярную двусосную ($P = 0, C > 0$), а затем — в одноосную фазу ($P = C = 0$). При большей полярности формы молекул ($0.65 < \alpha < 0.78$, кривые 2 на рис. 4, а, б) наблюдаются те же фазы, что и в предыдущем случае, но переход из полярной двусосной фазы в неполярную двусосную становится фазовым переходом первого рода. При $0.78 < \alpha < 2$ (кривые 3 на рис. 4, а, б) неполярная двусосная фаза исчезает, и наблюдается один фазовый переход первого рода из полярной двусосной фазы сразу в одноосную. Наконец, если форма молекул сильно изогнута ($\alpha > 2$, кривые 4 на рис. 4, а, б), этот единственный переход снова становится фазовым переходом второго рода.

3. Зависимости параметров порядка P и C от температуры в присутствии внешнего электрического поля

На рис. 5 представлены зависимости параметров P и C от температуры при различных значениях внешнего электрического поля E . Как и в предыдущем разделе, на графиках показаны лишь те решения, на которых достигается глобальный минимум свободной энергии. В отличие от случая $E = 0$ (кривые 1 на рис. 5), при

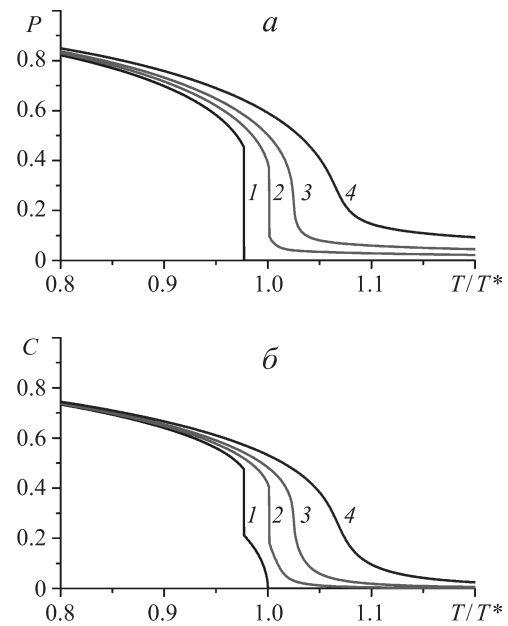


Рис. 5. Зависимость полярного (а) и неполярного (б) параметров порядка от температуры при воздействии внешнего электрического поля в случае $\alpha = 0.75$ и $\mu E / (\rho J_2) = 0$ (кривая 1), 0.01 (2), 0.02 (3), 0.04 (4)

$E \neq 0$ система не имеет тривиальных решений, и при всех температурах оба параметра P и C отличны от нуля. Однако при значениях параметра α от 0.65 до 2 (кривые 2 на рис. 5) существует некоторое критическое значение электрического поля $E_c(\alpha)$, в полях ниже которого при возрастании температуры наблюдается фазовый переход первого рода, при котором значения параметров порядка P и C резко уменьшаются. При значениях поля E , больших критического поля $E_c(\alpha)$ (кривые 3, 4 на рис. 5), система уравнений (7) имеет только одно решение, которое зависит от температуры непрерывно, и с изменением температуры в смектическом слое не будет происходить фазовых переходов.

Решая систему (7) численно при различных значениях внешнего электрического поля E , мы построили фазовую диаграмму (рис. 6), на которой линия разделяет сильнополярную (слева) и слабополярную (справа) двусосные фазы

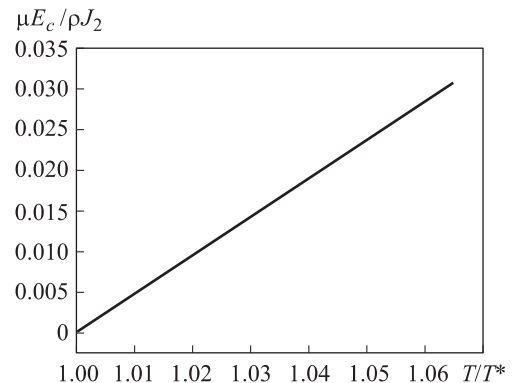


Рис. 6. Фазовая диаграмма для $\alpha = 1$. Линия разделяет сильнополярную (слева) и слабополярную (справа) двусосные фазы

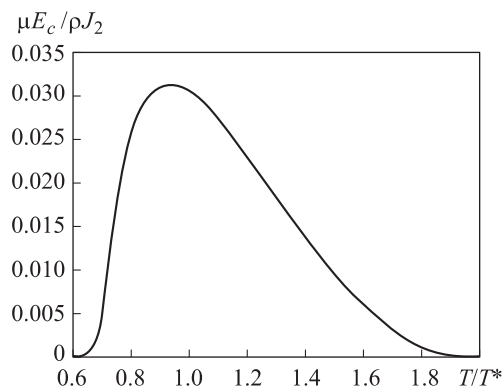


Рис. 7. Зависимость критического поля, выше которого исчезает различие между сильнополярной и слабополярной фазами, от соотношения полярного и неполярного взаимодействия коротких молекулярных осей

двуосные фазы, оканчиваясь в критической точке, выше которой различие между фазами исчезает (остается один минимум свободной энергии вместо двух). Зависимость критического поля E_c от соотношения полярного и неполярного взаимодействия коротких молекулярных осей α приведена на рис. 7.

Как и следовало ожидать, значение E_c отлично от нуля только в том диапазоне значений параметра α (см. предыдущий раздел), в котором в отсутствие электрического поля существует фазовый переход первого рода, при котором значение полярного параметра порядка P изменяется скачком с изменением температуры.

Заключение

Исследовано полярное и неполярное упорядочение коротких молекулярных осей в слое смектического жидкого кристалла, образованного молекулами изогнутой формы. Показано, что эволюция такого смектика при изменении температуры может быть различной в зависимости от соотношения α полярного и неполярного взаимодействия коротких молекулярных осей. Было выделено четыре диапазона значений α , в которых в отсутствие внешнего электрического поля типы поведения смектика при изменении температуры принципиально отличаются. При слабой полярности (изогнутости) формы молекул ($\alpha < 0.65$) в смектиках, образованных такими молекулами, возможно существование трех фаз: полярной двуосной, неполярной двуосной и одноосной. Переходы между указанными фазами при изменении температуры являются переходами второго рода. При большей полярности формы молекул ($0.65 < \alpha < 0.78$) переход из полярной двуосной фазы в неполярную двуосную становится фазовым переходом первого рода. При еще большей полярности формы

молекул ($0.78 < \alpha < 2$) неполярная двуосная фаза не наблюдается, а происходит фазовый переход первого из полярной двуосной фазы сразу в одноосную. Наконец, при очень большой полярности формы молекул ($\alpha > 2$) переход из полярной двуосной фазы в одноосную становится фазовым переходом второго рода. В присутствии электрического поля меньше критического значения $E_c(\alpha)$ во втором и третьем диапазонах ($0.65 < \alpha < 2$) сохраняется фазовый переход первого рода при увеличении температуры, при котором полярный параметр порядка резко убывает, но при любой температуре остается отличным от нуля. В электрическом поле, значение которого выше критического, различие между сильнополярной и слабополярной фазой исчезает, и фазовый переход при изменении температуры не наблюдается. Плавное изменение поляризации во внешнем электрическом поле может быть использовано для создания электроуправляемых оптических переключателей с непрерывной градацией серого цвета.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (ГК 8815) и РФФИ (гранты 10-03-13305, 11-03-92109, 12-03-90021).

Список литературы

1. Niori T., Sekine T., Watanabe J. et al. // J. Mater. Chem. 1996. **6**, N 7. P. 1231.
2. Link D.R., Natale G., Shao R et al. // Science. 1997. **278**, N 5345. P. 1924.
3. Pelzl G., Diele S., Weissflog W. // Advanced materials. 1999. **11**, N 9. P. 707.
4. Schröder M.W., Diele S., Pancencko N. et al. // J. Mater. Chem. 2002. **12**, N 5. P. 1331.
5. Lansac Y., Maiti P.K., Clark N.A., Glaser M.A. // Phys. Rev. E. 2003. **67**, N 1. P. 011703.
6. Takezoe H., Takanishi Y. // Japan. J. Appl. Phys. 2006. **45**, N 2A. P. 597.
7. Emelyanenko A.V., Osipov M.A. // Phys. Rev. E. 2004, **70**, N 2. P. 021704.
8. Gomola K., Guo L., Dhara S. et al. // J. Mater. Chem. 2009. **19**, N 24. P. 4240.
9. Gomola K., Guo L., Gorecka E. et al. // Chem. Commun. 2009. N 43. P. 6592.
10. Gomola K., Guo L., Pocięcha D. // J. Mater. Chem. 2010. **20**, N 6. P. 7944.
11. Guo L., Gomola K., Gorecka E. et al. // Soft Matter. 2011. **7**, N 6. P. 2895.
12. Guo L., Dhara S., Sadashiva B.K. et al. // Phys. Rev. E. 2010. **81**, N 1. P. 011703.
13. Shimbo Y., Gorecka E., Pocięcha D. et al. // Phys. Rev. Lett. 2006. **97**, N 11. P. 113901.
14. Guo L., Gorecka E., Pocięcha D. et al. // Phys. Rev. E. 2011. **84**, N 3. P. 031706.
15. Demus D., Goodby J., Gray G. et al. // Physical Properties of Liquid Crystals. Wiley-VCH, Weinheim, 1999. P. 91.

Investigation of polar and non-polar ordering in smectic liquid crystal layer**M. S. Romashin^a, A. V. Emelyanenko***Department of Polymer and Crystal Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.**E-mail: ^aromashin@polly.phys.msu.ru.*

A molecular-statistical theory describing the smectic layer, in which the short molecular axes possess both polar and non-polar order, is derived. Several kinds of dependences of each order parameter on temperature and external field are obtained, and all possible states of the layered structure are determined.

Keywords: liquid crystals, smectics, “banana-shaped” molecules, ferroelectricity.

PACS: 61.30.Cz.

Received 15 November 2012.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 3(2013).

Сведения об авторах

1. Ромашин Максим Сергеевич — аспирант; e-mail: romashin@polly.phys.msu.ru.

2. Емельяненко Александр Вячеславович — докт. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-10-13, e-mail: emel@polly.phys.msu.ru.