Изучение поляризации в смектических жидких кристаллах методами статистической физики

Е.С. Филимонова^{1,*a*}, А.В. Емельяненко^{1,*b*}, Дж.-Х. Лю²

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики полимеров и кристаллов. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2. ² Национальный университет имени Чена-Куна, факультет химической инженерии. Тайвань, 70101, Тайнань.

> *E-mail:* ^{*a*} *filimonova*@*polly.phys.msu.ru*, ^{*b*} *emel*@*polly.phys.msu.ru* Статья поступила 13.09.2016, подписана в печать 20.10.2016.

В рамках молекулярно-статистической теории рассматриваются причины возникновения спонтанной поляризации в синклинном и антиклинном смектических жидких кристаллах. Изучено влияние взаимодействия молекул, внешнего электрического поля и изогнутости молекул на величину поляризации.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, смектики, сегнетоэлектричество. УДК: 532.783. PACS: 61.30.Сz.

Введение

Жидкие кристаллы (ЖК) являются уникальными материалами, которые могут находиться в состояниях, промежуточных между жидкостью и твердым телом. Эти состояния возникают благодаря анизотропной форме молекул (например, молекулы вытянуты, как палочки) [1, 2]. Наиболее известными являются нематическое и смектическое ЖК-состояния (фазы). В нематичесой фазе центры масс молекул распределены случайным образом, как в жидкости, но при этом молекулы имеют преимущественную ориентацию. Направление преимущественной ориентации длинных осей молекул называется директором. В смектических фазах молекулы группируются в слои, или, как принято говорить, существует дальний трансляционный порядок в определенном направлении. В наклонных смектических фазах (когда направления директора и нормали к плоскости смектических слоев не совпадают) может существовать полярное упорядочение коротких молекулярных осей (перпендикулярных направлению вытянутости молекулы). Как следствие, возникает спонтанная поляризация [3-5]. Во всех ЖК-фазах молекулы очень чувствительны к различным внешним воздействиям, таким как наличие посторонних примесей, электрического и магнитного полей. Этот факт позволяет использовать жидкие кристаллы в качестве сенсоров различного рода, например сенсоров посторонних примесей или внешних полей [6–9]. Структура ЖК-фаз (распределение директора и/или поляризации в пространстве, а также ориентационного упорядочения длинных и/или коротких молекулярных осей) изменяется в присутствии внешних воздействий, что позволяет визуализировать внешние воздействия. В работе будет исследован один из параметров порядка — степень полярного упорядочения молекул (поляризация) в синклинной и антиклинной смектических фазах,

молекулярные аспекты его возникновения, а также влияние внешнего электрического поля на структуру этих фаз.

Р.Б. Мейер [10, 11], обнаруживший и исследовавший сегнетоэлектричество в жидких кристаллах, объяснил возникновение спонтанной поляризации в хиральных смектиках наличием полярной оси в направлении, перпендикулярном плоскости наклона молекул в смектических слоях. Если хиральные молекулы обладают диполями, то эти диполи ориентируются преимущественно в направлении полярной оси.

Обычно в теоретических работах величина спонтанной поляризации рассматривается в рамках феноменологической теории, а молекулярные аспекты возникновения спонтанной поляризации не учитываются. В работах [12-17] возникновение спонтанной поляризации было описано на молекулярном уровне, но распределение молекулярных диполей в итоге получалось разложением в ряд Тейлора по поляризации и тем самым роль молекулярной теории сводилась к определению коэффициентов в феноменологической теории. В то же время для простейших наклонных смектических фаз, синклинной и антиклинной, можно обойтись без этого разложения и найти распределение молекулярных диполей методом, аналогичным теории Майера-Заупе [18, 19] для нахождения распределения длинных молекулярных осей в нематике.

Синклинным называют смектик [1, 2], в котором директор во всех слоях имеет одинаковую ориентацию (рис. 1, a). В антиклинном смектике направление наклона директора чередуется от слоя к слою, оставаясь в одной и той же плоскости (рис. 1, δ).

При рассмотрении жидкокристаллических структур на молекулярном уровне важно учесть специфические симметрийные особенности молекул, поэтому в качестве молекулярных моделей часто рассматриваются (в зависимости от поставленной цели)



Рис. 1. Синклинный (а) и антиклинный (б) смектические жидкие кристаллы; молекула вещества МНРВС (в)

простые геометрические объекты, имеющие форму жестких стержней, «груш», «бананов», «клюшек» и т.п. с простыми распределениями электрического заряда, например дипольным моментом. Часто молекулы не имеют плоскостей симметрии (например, изогнутая молекула с диполем, перпендикулярным направлению изгиба). Это свойство называется хиральностью [1]. Примером такой молекулы может быть молекула вещества МНРВС, в которой дипольный момент связан с группой СН—СН₃, а символом «*» обозначен центр хиральности (рис. 1, *в*).

В работе изучено влияние различных типов взаимодействия молекул на поляризацию в синклинном и антиклинном смектических жидких кристаллах методами статистической физики.

1. Молекулярно-статистическая теория

Рассмотрим смектический жидкий кристалл, удовлетворяющий следующим условиям: центры масс молекул лежат в плоскостях смектических слоев, направления длинных осей молекул совпадают с направлением директора **n** в каждом смектическом слое и каждая молекула обладает поперечным (т. е. перпендикулярным к ее длинной оси) электрическим диполем μ . Как было показано Мейером, поляризация **P** должна быть перпендикулярна к векторам **n** и **k**, где **k** — нормаль к поверхности слоя (рис. 2). Пусть ψ — угол между направлением поперечного дипольного момента произвольной молекулы и направлением вектора поляризации.

Выражение для поляризации в смектическом слое *i* имеет вид [20]

$$\mathbf{P}_{i} = \rho \int_{0}^{2\pi} \boldsymbol{\mu}_{i} f_{i}(\psi) \, d\psi, \qquad (1)$$



Рис. 2. Двуосные молекулы в пределах одного слоя

где ρ — плотность молекул в слое, $f_i(\psi)$ — функция распределения ориентаций ψ диполей μ в слое i относительно направления \mathbf{P}_i .

Для того чтобы найти функцию распределения диполей, необходимо проминимизировать выражение для свободной энергии единицы объема, которая в случае двуосных молекул с фиксированным направлением длинных осей выглядит следующим образом:

$$F = \rho k_B T \sum_{i=1}^{N} f_i(\psi_1) \ln f_i(\psi_1) d\psi + \frac{1}{2} \rho^2 \sum_{i,j=1}^{N} \int f_i(\psi_1) f_j(\psi_2) g_{ij}(\mathbf{r}_{\perp}) \times U_{ii}(\mathbf{r}_{\perp}, \psi_1, \psi_2) d^2 \mathbf{r}_{\perp} d\psi_1 d\psi_2, \quad (2)$$

где T — температура, k_B — постоянная Больцмана, N — число смектических слоев, U_{ij} — полный потенциал взаимодействия молекулы в слое i с молекулой, расположенной в слое j, $g_{ij}(\mathbf{r}_{\perp})$ описывает корреляцию положений этих молекул, а \mathbf{r}_{\perp} — проекция межмолекулярного вектора на плоскость слоя. Первый член выражения (2) описывает ориентационную энтропию, а второй — внутреннюю энергию системы.

Минимизация свободной энергии (2) приводит к следующему выражению для функции распределения коротких молекулярных осей:

$$f_i(\psi) = \frac{1}{I} \exp\left\{-\frac{\rho}{k_B T} U_{MF}^{(i)}(\psi)\right\},\tag{3}$$

$$I = \int_{0}^{2\pi} \exp\left\{-\frac{\rho}{k_{B}T}U_{MF}^{(i)}(\psi)\right\} d\psi,$$
 (4)

где U_{MF} — среднее поле, действующее на молекулу, расположенную в слое *i*:

$$U_{MF}^{(i)}(\psi) = \sum_{j=1}^{N} \int f_{j}(\psi_{2}) g_{ij}(\mathbf{r}_{\perp}) U_{ij}(\mathbf{r}_{\perp},\psi_{1},\psi_{2}) d^{2}\mathbf{r}_{\perp} d\psi_{2}.$$
(5)

Дальнейшее рассмотрение проведем для случая сильной корреляции молекул внутри каждого слоя $g_{ii}(\mathbf{r}_{\perp})$ и в соседних слоях $g_{i,\pm 1}(\mathbf{r}_{\perp})$, когда интеграл по вектору \mathbf{r}_{\perp} может быть взят методом перевала. В этом случае интеграл по вектору \mathbf{r}_{\perp} в формуле (5) для случая j = i может быть заменен на произведение $\langle g_{ii} \rangle \oint U_{i,i}(\varphi, \psi_1, \psi_2) d\varphi$, где единственный угол φ описывает взаимное расположение соприкасающихся бок о бок вытянутых молекул, а для случая $j = i \pm 1$ — на $\langle g_{i,i\pm 1} \rangle U_{i,i\pm 1}(\psi_1,\psi_2)$. Кроме того, будем считать, что взаимодействуют только соседние молекулы, тогда $\rho \langle g_{ii} \rangle = \rho \langle g_{i,i\pm 1} \rangle = 1$ и взаимодействиями молекул в более удаленных слоях (|i-i| > 1) также можно пренебречь.

2. Механизм возникновения пьезоэлектрической спонтанной поляризации в наклонном смектике

В качестве простейшей модели изогнутой молекулы рассмотрим модель «клюшки», которая не симметрична относительно длинной молекулярной оси **a** (рис. 3, a), а также относительно короткой молекулярной оси **b** (рис. $3, \delta$). Сама по себе изогнутая форма не означает хиральность, поскольку плоскость осей а и b может быть плоскостью симметрии. Однако если у молекулы есть дипольный момент, не совпадающий по направлению ни с осью а, ни с осью b, то такая молекула будет хиральной. Поскольку известно, что в реальных смектических жидких кристаллах направления длинных осей а и – а встречаются с равной вероятностью, то для качественного описания достаточно рассмотреть поперечный дипольный момент (перпендикулярный длинной оси а). Далее, поскольку составляющая поперечного дипольного момента вдоль оси **b** сама по себе не создает хиральности, то для качественного описания достаточно рассмотреть дипольный момент (или его проекцию) в направлении, перпендикулярном одновременно и к длинной оси а, и к короткой оси **b**. Назовем единичный вектор вдоль этого направления осью $\mathbf{c} = [\mathbf{a} \times \mathbf{b}]$. Покажем в рамках молекулярной теории, каким образом изогнутость формы молекулы (несимметричность ее относительно осей **a** и **b**) может вызывать выстраивание осей с молекул в направлении, перпендикулярном плоскости наклона молекул в смектическом слое и, в частности, возникновение поляризации в наклонном смектическом слое, а также влиять на величину поляризации. Указанная особенность геометрии молекулы проявляется в том, что эффективный потенциал взаимодействия произвольных молекул 1 и 2, расположенных в одном и том же смектическом слое, должен содержать в себе слагаемое, полярное одновременно в направлениях



Рис. 3. Несимметричность изогнутой молекулы относительно замены направлений **a** на – **a** (*a*) и относительно замены направлений **b** на – **b** (б)

а и **b** каждой молекулы. Простейший пример такого слагаемого может быть записан следующим образом:

$$U_{12} = c_p(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{u}_{12})(\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{u}_{12}) + c_p(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{u}_{12})(\mathbf{b}_2 \cdot \mathbf{u}_{12}), \quad (6)$$

где $_p$ — пьезоэлектрическая константа, зависящая от степени изогнутости молекулы, $\mathbf{u}_{12} = \mathbf{r}_{12}/|r_{12}|$ единичный вектор, соединяющий молекулы 1 и 2 в пределах одного слоя, \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 — векторы, определяющие направления длинных осей молекул 1 и 2, а \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 — векторы, определяющие направления коротких осей молекул 1 и 2. Вектор **b** можно представить в виде $\mathbf{b} = -[\mathbf{a} \times \mathbf{c}]$. Тогда

$$(\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{u}_{12}) = -([\mathbf{a}_1 \times \mathbf{c}_1] \cdot \mathbf{u}_{12}) = ([\mathbf{a}_1 \times \mathbf{u}_{12}] \cdot \mathbf{c}_1), (\mathbf{b}_2 \cdot \mathbf{u}_{12}) = -([\mathbf{a}_2 \times \mathbf{c}_2] \cdot \mathbf{u}_{12}) = ([\mathbf{a}_2 \times \mathbf{u}_{12}] \cdot \mathbf{c}_2),$$
(7)

где \mathbf{c}_1 — вектор, ортогональный векторам \mathbf{a}_1 и \mathbf{b}_1 , \mathbf{c}_2 — вектор, ортогональный векторам \mathbf{a}_2 и \mathbf{b}_2 . Таким образом,

$$U_{12} = c_p(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{u}_{12})([\mathbf{a}_1 \times \mathbf{u}_{12}] \cdot \mathbf{c}_1) + c_p(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{u}_{12})([\mathbf{a}_2 \times \mathbf{u}_{12}] \cdot \mathbf{c}_2).$$
(8)

Усредним теперь потенциал U_{12} по ориентации межмолекулярного вектора \mathbf{u}_{12} в плоскости смектического слоя и учтем, что $\mathbf{a}_1 \parallel \mathbf{a}_2 \parallel \mathbf{n}$:

$$\langle U_{12} \rangle \sim -c_p (\mathbf{n} \cdot \mathbf{k}) [\mathbf{n} \times \mathbf{k}] (\mathbf{c}_1 + \mathbf{c}_2).$$
 (9)

В силу определения поляризации (1), а также формулы (3) для функции распределения коротких молекулярных осей получаем

$$\mathbf{P} = \frac{\rho}{I} \int_{0}^{2\pi} \boldsymbol{\mu} \exp\left\{\frac{c_{\rho}}{\mu k_{B}T} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{k}) ([\mathbf{n} \times \mathbf{k}] \cdot \boldsymbol{\mu})\right\} d\psi, \quad (10)$$

где

$$I = \int_{0}^{2\pi} \exp\left\{\frac{c_p}{\mu k_B T} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{k}) ([\mathbf{n} \times \mathbf{k}] \cdot \boldsymbol{\mu})\right\} d\psi$$

Мейером было показано, что в силу симметрии спонтанная поляризация может возникать только в направлении [**n** × **k**], т.е. в направлении нормали к плоскости наклона (рис. 2). Тогда для величины поляризации будем иметь

$$P = \frac{\rho\mu}{I} \int_{0}^{2\pi} \cos\psi \exp\left[\frac{c_p}{2k_B T}\sin(2\theta)\cos\psi\right] d\psi,$$

где

$$I = \int_{0}^{2\pi} \exp\left[\frac{c_p}{2k_B T}\sin(2\theta)\cos\psi\right] d\psi, \qquad (11)$$

где θ — угол наклона молекул в смектическом слое (угол между направлениями **n** и **k**). Из формулы (11) следует, что приведенная поляризация $P/(\rho\mu)$ играет роль параметра порядка, величина которого определяется углом наклона θ и пьезоэлектрической константой c_p .

3. Влияние диполь-дипольного взаимодействия на состояние поляризации в синклинной и антиклинной смектических фазах

В соответствии с модельной задачей, поставленной в разд. 1, нам нужно учесть диполь-дипольное взаимодействие молекул, находящихся в пределах одного и того же слоя, а также диполь-дипольное взаимодействие молекул, находящихся в соседних слоях. Для молекул, находящихся в пределах одного и того же слоя, запишем потенциал взаимодействия диполей и усредним его по радиусу-вектору \mathbf{r}_{12} , соединяющему молекулу 1 с ее ближайшими соседями, что соответствует сильной корреляции $\mathbf{g}_{ii}(\mathbf{r}_{\perp})$ между ближайшими молекулами. Вообще говоря, в случае наклонного смектика радиус-вектор будет описывать эллипс. Однако для небольших углов наклона эллиптичность невелика и можно показать, что вклад от нее в усредненный потенциал пропорционален второй степени угла θ . Ограничимся слагаемыми не выше первой степени угла θ . Это эквивалентно рассмотрению диполь-дипольного взаимодействия в ненаклонном смектике, в котором все ближайшие соседи молекулы расположены на круге. В этом случае получаем для усредненного диполь-дипольного взаимодействия

$$\oint_{0}^{2\pi} \Delta U_{ii}^{\mu\mu}(\varphi, \psi_{1}, \psi_{2}) d\varphi =$$

$$= \oint_{0}^{2\pi} \left[\frac{(\boldsymbol{\mu}_{1} \cdot \boldsymbol{\mu}_{2})}{r_{12}^{3}} - 3 \frac{(\boldsymbol{\mu}_{1} \cdot \mathbf{r}_{12})(\boldsymbol{\mu}_{2} \cdot \mathbf{r}_{12})}{r_{12}^{5}} \right] d\varphi \approx$$

$$\approx -\frac{3}{d^{3}}(\boldsymbol{\mu}_{1} \cdot \boldsymbol{\mu}_{2}), \quad (12)$$

где d — ширина молекулы и где в духе рассуждения о ближайших соседей в разд. 1 мы посчитали уместным заменить 2π на 6.

Рассмотрим теперь диполь-дипольное взаимодействие молекул в соседних смектических слоях. Случай сильной корреляции между молекулами в соседних смектических слоях соответствует их расположению строго одна над другой, когда вектор \mathbf{r}_{12} параллелен нормали к плоскости смектических слоев \mathbf{k} . В этом случае потенциал диполь-дипольного взаимодействия записывается следующим образом:

$$\Delta U_{i,i\pm 1}^{\mu\mu}(\mathbf{0},\psi_1,\psi_2) = \frac{1}{h^3}(\boldsymbol{\mu}_1\cdot\boldsymbol{\mu}_2), \qquad (13)$$

где *h* — среднее расстояние между диполями молекул, находящихся в соседних слоях.

Запишем теперь обобщение рекуррентного соотношения для поляризации (11) с учетом диполь-дипольного взаимодействия внутри каждого смектического слоя (12) и в соседних смектических слоях (13). Поскольку поперечный диполь, связанный с хиральным центром, расположен только в одном из двух концов вытянутой молекулы (см. рис. 2), то только для половины соседей сбоку у каждой молекулы в слое i диполь будет расположен близко и поэтому слагаемое (12) войдет в среднее поле с множителем 1/2. То же самое справедливо для соседей сверху или снизу для молекулы в слое *i*, у которой поперечный диполь расположен близко либо к верхнему слою, либо к нижнему, поэтому слагаемое (13) также войдет в среднее поле с множителем 1/2. Очевидно, что диполь-дипольное взаимодействие в соседних слоях по-разному будет влиять на состояние поляризации в синклинной и антиклинной смектических фазах. Для синклинного смектика, в котором поляризация во всех слоях одинакова, будем иметь

$$p = \frac{1}{I} \int_{0}^{2\pi} \cos \psi \times \\ \times \exp\left\{ \left[\widetilde{c}_{p} \sin \theta + \frac{1}{2} \mu_{\text{eff}}^{2} \left(3 - \frac{d^{3}}{h^{3}} \right) p \right] \cos \psi \right\} d\psi, \quad (14)$$

где

9-

$$I = \int_{0}^{2\pi} \exp\left\{\left[\widetilde{c}_{p}\sin\theta + \frac{1}{2}\mu_{\text{eff}}^{2}\left(3 - \frac{d^{3}}{h^{3}}\right)p\right]\cos\psi\right\}d\psi$$

и где $\tilde{c}_p = c_p/k_BT$, $\mu_{\rm eff} = \mu/\sqrt{k_BTd^3}$, а величина $p = P/(\rho\mu)$ играет роль полярного параметра порядка (имеет значение от нуля до единицы), поскольку равна поляризации в расчете на одну молекулу, отнесенной к ее дипольному моменту.

В антиклинном смектике, в котором поляризация меняет знак от слоя к слою, будем считать параметр порядка p_1 в половине слоев положительным (от нуля до единицы), а параметр порядка p_2 в другой половине слоев — отрицательным (от минус единицы до нуля). При отсутствии внешнего электрического поля абсолютные величины поляризаций одинаковы во всех слоях, и тогда, по аналогии с рекуррентным соотношением (14), получим для величны $p = p_1 = -p_2$:

$$p = \frac{1}{I} \int_{0}^{2\pi} \cos \psi \times$$
$$\times \exp\left\{ \left[\widetilde{c}_{p} \sin \theta + \frac{1}{2} \mu_{\text{eff}}^{2} \left(3 + \frac{d^{3}}{h^{3}} \right) p \right] \cos \psi \right\} d\psi, \quad (15)$$

где

$$I = \int_{0}^{2\pi} \exp\left\{\left[\widetilde{c}_{p}\sin\theta + \frac{1}{2}\mu_{\text{eff}}^{2}\left(3 + \frac{d^{3}}{h^{3}}\right)p\right]\cos\psi\right\}d\psi.$$

Зависимость полярного параметра порядка от величины эффективного дипольного момента, рассчитанная численно из рекуррентных соотношений (14) и (15), представлена на кривой *1* на рис. 4 для случая синклинного смектика и на кривой *2* для случая антиклинного смектика соответственно. Прежде всего важно отметить, что полярный параметр порядка отличен от нуля (короткие оси молекул имеют полярный порядок) даже при отсутствии



Рис. 4. Зависимость полярного параметра порядка $p = P/(\rho\mu)$ от квадрата эффективного дипольного момента $\mu_{\rm ef} = \mu/\sqrt{k_BTd^3}$ при E = 0, $\tilde{c}_p = c_p/(k_BT) = 4.74 \cdot 10^{-2}$ в синклинном (1) и антиклинном (2) смектике

попреречного диполя у молекул (при $\mu_{\rm eff} = 0$), поскольку в наклонном смектике (при $\theta \neq 0$) всегда присутствует полярная ось в направлении, перпендикулярном плоскости наклона молекул в смектических слоях. Мы рассмотрели модельный случай, когда расстояние между поперечными диполями соседних молекул, связанными с их хиральными центрами и расположенными вблизи их гибких хвостов, одинаково для молекул в пределах одного слоя и в соседних слоях (h = d). В этом случае вклад в среднее молекулярное поле от диполь-дипольного взаимодействия в пределах каждого смектического слоя превышает по абсолютному значению вклад от диполь-дипольного взаимодействия в соседних слоях, и тогда присутствие молекулярного диполя увеличивает полярный параметр порядка как в синклинной, так и в антиклинной смектической фазах (величина *p* растет с увеличением величины μ_{eff}). Однако поскольку в соседних смектических слоях в синклинной фазе диполи взаимодействуют в среднем невыгодно (поляризации сонаправлены), а в антиклинной фазе, наоборот, выгодно (поляризации противонаправлены), то в антиклинной фазе параметр полярного порядка каждого отдельного слоя растет с увеличением дипольного момента быстрее. Но при этом средняя по всем слоям поляризация в антиклинном смектике оказывается равной нулю, поскольку она меняет знак от слоя к слою и одинакова по абсолютному значению в каждом слое.

4. Влияние электрического поля на величину поляризации в синклинной и антиклинной смектических фазах

Пусть теперь на смектический жидкий кристалл действует электрическое поле **E**. Исследуем его влияние на поляризацию смектика. Для нахождения поляризации воспользуемся уравнениями (1), (3), (5). Значение потенциала электрического поля будет определяться как

$$\Delta U_E(\psi) = -(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}) = -\mu E \cos \psi. \tag{16}$$

Объединяя формулы (1), (3), (5), (14), (15) и (16), получим рекуррентные соотношения, определяющие поляризацию в синклинном и антиклинном смектике в присутствии электрического поля с учетом диполь-дипольного взаимодействия молекул. Для синклинного смектика получаем

$$p = \frac{1}{I} \int_{0}^{2\pi} \cos \psi \times \\ \times \exp\left\{ \left[w_E + \tilde{c}_p \sin \theta + \frac{1}{2} \mu_{\text{eff}}^2 \left(3 - \frac{d^3}{h^3} \right) p \right] \cos \psi \right\} d\psi,$$
(17)

где

I =

$$= \int_{0}^{2\pi} \exp\left\{ \left[w_E + \widetilde{c}_p \sin \theta + \frac{1}{2} \mu_{\text{eff}}^2 \left(3 - \frac{d^3}{h^3} \right) p \right] \cos \psi \right\} d\psi,$$

где $w_E = E \mu / (k_B T)$ — эффективная приведенная энергия электрического поля. Как было описано в разд. З, при отсутствии электрического поля в антиклинном смектике поляризация меняет знак от слоя к слою и в каждом слое она одинакова по абсолютной величине. Как было показано в работах [12-17], антиклинный смектик, так же как и синклинный, ориентируется в электрическом поле таким образом, что плоскости наклона во всех смектических слоях перпендикулярны направлению электрического поля. При этом в антиклинном смектике в половине слоев спонтанная поляризация оказывается сонаправленной с электрическим полем (для этих слоев введем параметр полярного порядка p_1), а в другой половине слоев — противонаправленной (для этих слоев введем параметр полярного порядка p₂). В присутствии электрического поля параметры порядка p_1 и p_2 перестают быть равными лаже по абсолютной величине:

$$p_{1} = \frac{1}{I_{1}} \int_{0}^{2\pi} \cos \psi \times \\ \times \exp\left\{ \left[w_{E} + \widetilde{c}_{\rho} \sin \theta + \frac{1}{2} \mu_{\text{eff}}^{2} \left(3p_{1} - \frac{d^{3}}{h^{3}} p_{2} \right) \right] \cos \psi \right\} d\psi,$$
(18)

где 1. —

$$= \int_{0}^{2\pi} \exp\left\{\left[w_E + \widetilde{c}_p \sin \theta + \frac{1}{2}\mu_{\text{eff}}^2 \left(3p_1 - \frac{d^3}{h^3}p_2\right)\right] \cos \psi\right\} d\psi,$$

соответственно

$$p_2 = \frac{1}{I_2} \int_{0}^{2\pi} \cos\psi \times$$

$$\times \exp\left\{\left[\omega_E - \widetilde{c}_p \sin\theta + \frac{1}{2}\mu_{\rm eff}^2 \left(3p_2 - \frac{d^3}{h^3}p_1\right)\right]\cos\psi\right\}d\psi,\tag{19}$$

где

$$I_2 = \int_{0}^{2\pi} \exp\left\{\left[w_E - \widetilde{c}_p \sin\theta + \frac{1}{2}\mu_{\text{eff}}^2 \left(3p_2 - \frac{d^3}{h^3}p_1\right)\right] \cos\psi\right\} d\psi.$$

Зависимость полярного параметра порядка от эффективной энергии взаимодействия диполя с электрическим полем w_E представлена на кривой 1на рис. 5 для случая синклинного смектика и кривыми 2-4 для случая антиклинного смектика.



Рис. 5. Зависимость полярного параметра порядка $p = P/(\rho\mu)$ от приведенной энергии электрического поля $w_E = E\mu/(k_BT)$ при $\theta = 15^\circ$, $\tilde{c}_p = 4.74 \cdot 10^{-2}$, $\mu_{\rm eff}^2 = 0.77$, d = h для синклинного смектического ЖК (1), слоев антиклинного смектического ЖК, где поляризация и внешнее электрическое поле имеют одинаковые (2) и противоположные (3) направления, образца антиклинного смектического ЖК в среднем (4)

Рассмотрим антиклинную фазу более подробно. Учитывая, что направление директора, оставаясь в одной и той же плоскости, чередуется от слоя к слою, заметим, что и направление спонтанной поляризации меняется на противоположное от слоя к слою. Значит, в половине слоев направление спонтанной поляризации совпадает с полем и поляризация при любом значении электрического поля имеет один и тот же знак. На кривой 2 на рис. 5 представлен параметр порядка p₁ в тех слоях, в которых поляризация сонаправлена с электрическим полем, на кривой 3 на рис. 5 — параметр порядка p₂ в тех слоях, в которых поляризация противонаправлена электрическому полю, а на кривой 4 на рис. 5 средний параметр порядка, который равен средней поляризации по всему объему в расчете на одну молекулу и отнесенный к ее дипольному моменту. На кривых 2-3 на рис. 5 видно, что параметры порядка p_1 и p_2 при отсутствии электрического поля (при $w_E = 0$) имеют разные знаки и равны друг другу по модулю ($\langle p \rangle = 0$). При увеличении значения

электрического поля поляризация в антиклинном смектике в среднем растет, но не так сильно, как в синклинном смектике.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе в рамках молекулярно-статистического подхода были получены выражения для поляризации синклинного и антиклинного смектиков, обусловленной пьезоэлектрическим эффектом. Эти выражения также учитывают диполь-дипольное взаимодействие молекул в пределах одного и того же смектического слоя и в соседних слоях и влияние электрического поля.

Поскольку пьезоэлектрическая константа и эффективный дипольный момент, определяющие величину поляризации, являются молекулярными параметрами (т.е. могут быть оценены для реальных молекул методами квантовой химии), то можно говорить о том, что в настоящей работе описана связь между макроскопическим состоянием смектика и параметрами, определяющими особенности структуры его молекул.

Таким образом, выявлены симметрийные особенности отдельных молекул, отвечающие за формирование синклинной и антиклинной смектических структур с определенными значениями полярного параметра порядка (поляризации), что очень важно для создания различных устройств на основе сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических ЖК, например высокоточных сенсоров.

Исследование выполнено за счет совместного гранта Российского научного фонда (проект № 16-43-03010) и Министерства науки и технологий Тайваня (проект № 105WFA0951535).

Список литературы

- 1. *Де Жен П*. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977.
- 2. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980.
- Pikin S.A., Indenbom V.L. // Ferroelectrics. 1978. 20. P. 151.
- Инденбом В.Л., Пикин С.А. // УФН. 1978. № 6. С. 251.
- Под ред. Goodby G. Ferroelectric Liquid Crystals. New York: Gordon and Breach. 1992.
- Lin I.-H., Miller D.S., Bertics P.J. et al. // Science. 2011. 332. P. 1297.
- Chen Y., Lei L., Zhang K. et al. // Biomicrofluidics. 2010. 4. P. 043002.
- Fracois A., Himmelhaus M. // Appl. Phys. Lett. 2008. 92. P. 141107.
- Soria S., Berneschi S., Bronci M. et al. // Sensors. 2011. 11. P. 785.
- 10. Meyer R.B. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1977. 40. P. 33.
- 11. Meyer R.B. // Phys. Rev. Lett. 1969. 22. P. 918.
- Emelyanenko A.V., Fukuda A., Vij J.K. // Phys. Rev. E. 2006. 74. P. 011705.
- Emelyanenko A.V. // Phys. Rev. E. 2010. 82. P. 031710.

- Emelyanenko A.V., Osipov M.A. // Phys. Rev. E. 2003.
 68. P. 051703.
- 15. Emelyanenko A.V. // Eur. Phys. J. E. 2009. 28. P. 441.
- Emelyanenko A.V., Ishikawa K. // Soft Matter. 2013.
 P. 3497.
- 17. Emelyanenko A.V. // Ferroelectrics. 2016. 495. P. 129.
- Maier W., Saupe A. // I., Z. Naturforsch. 1959. 14, № 10. P. 882.
- Maier W., Saupe A. // II., Z. Naturforsch. 1960. 15, № 4. P. 287.
- Osipov M.A., Fukuda A. // Phys. Rev. E. 2000. 62, № 3. P. 3724.

A study of polarization in smectic liquid crystals via statistical-physics methods

E.S. Filimonova^{1,a}, A.V. Emelyanenko^{1,b}, J.-H. Liu²

¹Department of Physics of Polymers and Crystals, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.

² Department of Chemical Engineering, Chen-Kun National University. Tainan 70101, Taiwan.

E-mail: ^{*a}</sup> <i>filimonova*@polly.phys.msu.ru, ^{*b*} *emel*@polly.phys.msu.ru.</sup>

The spontaneous polarization processes in synclinic and anticlinic smectic liquid crystals are discussed in the context of molecular statistical theory. The effects of interaction between molecules, external electric fields, and bending of molecules via polarization are elucidated as well.

Keywords: liquid crystals, smectics, ferroelectricity.
PACS: 61.30.Cz.
Received 13 September 2016.
English version: Moscow University Physics Bulletin. 2017. 72, No. 4. Pp. 369–375.

Сведения об авторах

- 1. Филимонова Евгения Сергеевна студент; e-mail: filimonova@polly.phys.msu.ru.
- 2. Емельяненко Александр Вячеславович доктор физ.-мат. наук, профессор РАН, вед. науч. сотрудник; e-mail: emel@polly.phys.msu.ru.
- 3. Лю Дж.-Х. профессор, PhD.