

СТЕРИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛ И ФЛЕКСОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СМЕКТИЧЕСКИХ-С ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

М.А.Осипов

Показано, что стерическое взаимодействие асимметричных молекул, определяющее, как принято считать, флексоэлектрический эффект в нематиках, несущественно при описании флексоэлектрического эффекта в смектической C^* -фазе, приводящего к появлению спонтанной поляризации в системе.

В настоящее время микроскопическая природа флексоэлектрического эффекта ($\Phi\mathcal{E}$) в нематических жидких кристаллах обычно связывается со стерическим взаимодействием асимметричных молекул [1 — 4]. В работе [5] была предложена другая микроскопическая интерпретация $\Phi\mathcal{E}$, основанная на прямой связи между поляризацией жидкого кристалла и градиентом средней плотности квадрупольного момента молекул. Однако микроскопический механизм, рассмотренный в [5], по-видимому, не является определяющим в нематической фазе, так как он фактически приводит к одинаковым значениям для двух главных флексоэлектрических коэффициентов, что противоречит большинству экспериментальных данных [6]. $\Phi\mathcal{E}$ существует также и в смектических фазах, причем он особенно важен при описании киральной смектической-С фазы (C^* -фаза). В C^* -фазе происходит спонтанное геликоидальное закручивание длинных осей молекул вокруг нормали к смектическому слою, что приводит, благодаря $\Phi\mathcal{E}$, к дополнительной спонтанной поляризации в плоскости слоя [7]. В последнее время роль $\Phi\mathcal{E}$ в C^* -фазе активно обсуждается в литературе [8, 9].

Спонтанная поляризация, возникающая за счет $\Phi\mathcal{E}$ в C^* -фазе, описывается следующим выражением [7]:

$$P = g \frac{\partial}{\partial z} (n_z n_{\perp}) = g n_z \frac{\partial n}{\partial z}, \quad \text{если } \partial n_z / \partial z = 0. \quad (1)$$

Отметим, что в нулевом приближении по углу наклона θ директора n относительно нормали e к смектическому слою $g = \text{const} \neq 0$ в (1). В настоящей работе мы покажем, что стерическое взаимодействие молекул не дает вклада во $\Phi\mathcal{E}$ вида (1) в нулевом приближении по θ , и поэтому оно несущественно при описании сегнетоэлектрического состояния в C^* -фазе в широкой области вокруг точки $A - C^*$ перехода, где θ мало.

Поляризация жидкого кристалла, возникающая за счет $\Phi\mathcal{E}$, в случае идеального ориентационного порядка может быть записана в виде [4]:

$$P = -N d_{\perp} \int b_i \delta((b_i n_i)) \int (u_{ij} \vec{\nabla}_j) U_s(n_i, n_j, r_{ij}, b_i, b_j) \delta((b_j n_j)) \times \\ \times d r_{ij} d b_i d b_j. \quad (2)$$

Здесь $U (...)$ — энергия взаимодействия молекул i и j , \mathbf{b}_i — короткая ось молекулы i , $(\mathbf{b}_i \mathbf{n}_i) = 0$, $\mathbf{r}_{ij} = r_{ij} \mathbf{u}_{ij}$ — вектор, связывающий центры тяжести молекул i и j . В (2) учтена только поперечная составляющая d_{\perp} дипольного момента молекулы, так как продольная составляющая не дает вклада в поляризацию вида (1), перпендикулярную директору \mathbf{n} . Индекс s у энергии взаимодействия U_s означает, что усреднение по направлению единичного вектора \mathbf{u}_{ij} проводится в смектической фазе. В соответствии с [10] в случае идеального смектического порядка:

$$\int (\mathbf{u}_{ij} \vec{\nabla}_j) U_s (...) d\mathbf{r}_{ij} = a \int (\mathbf{u}_{ij} \vec{\nabla}_j) U (...) \delta((\mathbf{u}_{ij} \mathbf{e})) d\mathbf{r}_{ij} + (1-a) \int U (...) \left. \begin{array}{l} d\mathbf{r}_{ij}, \\ \mathbf{u}_{ij} = \mathbf{e} \end{array} \right. \quad (3)$$

где a — доля ближайших соседей, расположенных в одном смектическом слое с данной молекулой. Очевидно, что первое слагаемое в (3) не дает вклада в поляризацию вида (1).

Произвольная функция $V(\mathbf{n}_i, \mathbf{n}_j, \mathbf{e}, \mathbf{b}_i) = \iint U(\mathbf{n}_i, \mathbf{n}_j, \mathbf{e}, \mathbf{r}_{ij}, \mathbf{b}_i, \mathbf{b}_j) \times d\mathbf{r}_{ij} d\mathbf{b}_j$ может быть разложена по сферическим инвариантам [11], которые представляют собой сочетания скалярных комбинаций векторов $\mathbf{n}_i, \mathbf{n}_j, \mathbf{e}, \mathbf{b}_i$. Мы будем рассматривать некиральные молекулы, так как ФЭ вообще говоря, не связан с киральностью. Тогда разложение функции $V(...)$ не будет содержать псевдоскаляров, т.е. смешанных произведений, и сведется к разложению по степеням скалярных произведений указанных векторов. Рассмотрим интересующий нас вклад в поляризацию (2), содержащий производную вдоль оси z (см. (1)):

$$\mathbf{P}_1 = -Nd_{\perp} (1-a) \int \mathbf{b}_i \delta((\mathbf{b}_i \mathbf{n}_i)) \frac{\partial}{\partial z_j} V(\mathbf{n}_i, \mathbf{n}_j, \mathbf{e}, \mathbf{b}_i) d\mathbf{b}_i. \quad (4)$$

Продифференцируем теперь по z_j каждый член разложения функции V и, удерживая члены первого порядка по производной, соответствующие ФЭ, представим подинтегральное выражение в (4) без ограничения общности в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z_j} V(\mathbf{n}_i, \mathbf{n}_j, \mathbf{e}, \mathbf{b}_i) &= (\mathbf{b}_i \mathbf{e}) \left(\mathbf{e} \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial z} \right) V_1 \{ (\mathbf{b}_i \mathbf{e})^2, (\mathbf{n} \mathbf{e}) \} + \\ &+ (\mathbf{b}_i \mathbf{e}) \left(\mathbf{b}_i \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial z} \right) V_2 \{ (\mathbf{b}_i \mathbf{e}), (\mathbf{n} \mathbf{e}) \} + \left(\mathbf{e} \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial z} \right) V_3 \{ (\mathbf{n} \mathbf{e}) \} + \\ &+ \left(\mathbf{b}_i \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial z} \right) (\mathbf{n} \mathbf{e}) V_4 \{ (\mathbf{n} \mathbf{e})^2 \}. \end{aligned} \quad (5)$$

В (5) все члены разложения, содержащие скалярное произведение $(\mathbf{b}_i \mathbf{e})$ отнесены в первые два слагаемых. Величина $(\mathbf{b}_i \mathbf{e}) \sim \sin \theta$, поэтому первые два слагаемых в (5) не дают вклада в поляризацию \mathbf{P}_1 вида (1) в нулевом приближении по θ . Третье слагаемое не зависит от \mathbf{b}_i и по-

тому совсем не дает вклада в поляризацию P_1 . Рассмотрим последнее слагаемое в (5). До сих пор мы не конкретизировали вида взаимодействия между молекулами. Пусть теперь $U(\dots)$ есть стерическое взаимодействие двух молекул, т.е. $U(\dots) = 1$ или 0 в зависимости от того, пересекаются или нет объемы молекул при данном их положении и ориентации. Тогда, при условии $\mathbf{n}_i \parallel \mathbf{n}_j \parallel \mathbf{e}$ функция $V(\mathbf{n}_i, \mathbf{n}_j, \mathbf{e}, \mathbf{b}_i)$ представляет собой просто расстояние между центрами тяжести молекул i и j , $-r_{ij}$, которое не зависит от направления вектора \mathbf{b}_i (см. рисунок).

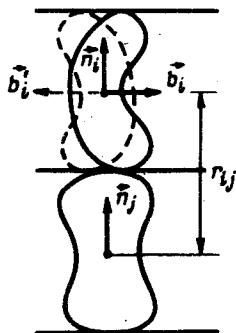


Схема стерического взаимодействия молекул i и j , находящихся в соседних смектических слоях, при различных направлениях короткой оси \mathbf{b}_i . На рисунке показано, что молекула j при взаимодействии имеет эффективно-цилиндрическую форму благодаря усреднению по направлению \mathbf{b}_j в формуле (2)

Условие $\mathbf{n}_i \parallel \mathbf{n}_j \parallel \mathbf{e}$ соответствует условию $\theta = 0$. Следовательно необходимо, чтобы при $\theta = 0$ выражение (5) не зависело от \mathbf{b}_i . Так как $(\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{e}) = 0$ при $\theta = 0$, то последнее слагаемое в (5) также должно обращаться в нуль при $\theta = 0$. С учетом $(n_e) = \cos \theta$ получаем:

$$\left(\mathbf{b}_i \frac{\partial n}{\partial z} \right) \cos \theta V_4(\cos^2 \theta) = 0 \quad \text{при } \theta = 0. \quad (6)$$

Из (6) очевидно, что $V_4(\cos^2 \theta) = 0$ при $\theta = 0$ и, следовательно, $V_4(\cos^2 \theta) \sim \theta^2$. Таким образом, в случае стерического взаимодействия молекул последнее слагаемое в (5) также не дает вклада во ФЭ вида (1) в S -фазе в нулевом приближении по θ .

В результате мы приходим к выводу, что стерическое взаимодействие молекул, которое считается основной микроскопической причиной возникновения ФЭ в нематической фазе, не может привести к значительному ФЭ вида (1) в S -смектической фазе. Стерическое взаимодействие дает только поправки порядка малости θ^2 и выше в окрестности точки $A-C$ перехода¹⁾. В связи с этим ФЭ вида (1), существенный при описании сегнетоэлектрического состояния в S^* -фазе, должен объясняться распределением квадрупольных моментов молекул в соответствии с [5] или электростатическим взаимодействием. Например, в отличие от стерического взаимодействия, мультипольное взаимодействие молекул, изображенных на рисунке, при $\mathbf{n}_i \parallel \mathbf{n}_j \parallel \mathbf{e}$ может зависеть от направления короткой оси \mathbf{b}_i , и тогда последнее слагаемое в (5) не будет обращаться в нуль при $\theta = 0$. Подробному рассмотрению этого вопроса будет посвящена отдельная работа.

¹⁾ Строго говоря, в нулевом приближении по θ стерическое взаимодействие может давать малый флуктуационный вклад во ФЭ вида (1) пропорционально отклонению от идеального смектического порядка.

В заключение автор выражает благодарность С.А.Пикину за многочисленные полезные обсуждения.

Московский
государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию
11 октября 1980г.

Литература

- [1] R.V.Meyer. Phys. Rev.Lett., 22, 918, 1969.
 - [2] A.Derzhanski, A.G.Petrov. Phys. Lett., 36A, 483, 1971.
 - [3] W.Helfrich, Z.Naturforsch., 26a, 833, 1971.
 - [4] J.P.Straley. Phys. Rev., A, 14, 1835, 1976.
 - [5] J.Prost, J.P.Marcerou. J. de Phys., 38, 315, 1977.
 - [6] A.Derzhanski, A.G.Petrov. Acta Phys. Pol., A, 55, 747, 1979.
 - [7] С.А.Пикин, В.Л.Инденбом. УФН, 20, 189, 1978.
 - [8] Б.И.Островский, С.А.Пикин, В.Г.Чигринов. ЖЭТФ, 77, 1615, 1979.
 - [9] Ph.Martinot-Lagarde, G.Durand, J. de Phys. Lett., 41, L-43, 1980.
 - [10] B.W.Wan Der Meer, G.Vertogen. J. de Phys., Coll., 40, C-3, 222, 1979.
 - [11] L.Blume, A.J.Torruella. J.Chem. Phys., 51, 303, 1972.
-