Письма в ЖЭТФ, том 31, вып.10, стр. 573 – 576 *20 мая 1980 г.*

ЭФФЕКТИВНАЯ МАССА ИОНА В ЖИДКОМ КРИСТАЛЛЕ

Е.Д.Белоцкий, Б.И.Лев, П.М.Томчук

В работе теоретически найдена эффективная масса иона в нематическом жидком кристалле, обусловленная ориентационной "шубой" директора, созданной полем иона и движущаяся вместе с ним. Учет утяжеления иона может устранить расхождение между теоретическими оценками и экспериментальными данными по подвижности.

Оценки подвижности иона в нематической фазе жидкого кристалла, полученные для стоксовой сферы молекулярного размера, дают существенно завышенные значения, по сравнению с экспериментально наблюдаемыми. Одной из возможных причин такого расхождения может быть "утяжение" иона за счет образования поляризационной шубы, движущейся вместе с ионом [1].

Согласно существующим в настоящее время представлениям [2, 3] молекула движется в жидкости под действием случайных толчков в ограниченном объеме размеров $r_T \backsim r_0 \sqrt{kT/ms^2}$ (r_0 – радиус молекулы, m – ее масса, s – скорость звука, T – температура), совершая в этой области быстрые хаотические перемещения. Медленный дрейф иона вместе с "шубой" (созданной сильным электрическим полем последнего) как единого образования происходит на фоне быстрых осцилляций иона внутри упомянутого объема. Этот объем занимает малую часть всего объема деформационной шубы. Учитывая сказанное можно рассматривать перемещения иона (медленный дрейф) со скоростью v , как движение частицы в быстроосциллирующем поле частоты Ω [4] , удовлетворяющей условию $\Omega >> 1/\tau_d$ (где τ_d – время диффузии на расстояние деформационной шубы). Усредненное по осцилляциям движение частицы происходит в поле, "эффективная потенциальная энергия" которого определяется посредством:

$$U_{\text{эфф}} = U + \frac{\overline{f^2}}{2m\Omega}, \tag{1}$$

где U – постоянное, а $\overline{f}$ – осциллирующее с частотой Ω поле действующее на частицу, m – масса частицы.

Сила f, действующая на ион со стороны жидкого кристалла, определяется из свободной энергии Франка. Изменение упругой энергии среды за счет переориентации директора осциллирующем полем иона приводит к появлению члена пропорционального v^2 в (1), который и учитывает дополнительное изменение массы движущегося иона. Нахождению перенормированной массы иона и посвящена данная работа. При определении эффективной массы не учитывается эффект сольватации, поскольку будем интересоваться сугубо жидкокристаллическими свойствами этой перенормировки.

Свободную энергию Франка, связанную с изменением распределения директора $n(r, t)$ при наличии электрического поля, можно записать так [1]:

$$\mathcal{F} = \frac{1}{2} \int \{ K_{11} (\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + K_{22} (\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n})^2 + K_{33} [\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n}]^2 - \frac{\rho_a}{4\pi} (\mathbf{n}\mathbf{D})^2 \} d\mathbf{r}, \quad (2)$$

где K_{ii} – упругие контакты Франка, $\rho_a = \dfrac{1}{\epsilon_{\parallel}} - \dfrac{1}{\epsilon_{\perp}}$; $\epsilon_{\parallel}$, $\epsilon_{\perp}$ – продольная и поперечная составляющая тензора диэлектрической проницаемости, D – вектор электрической индукции.

Динамическое уравнение Эйлера для распределения директора имеет вид [5]

$$J \frac{d}{dt} \left[\mathbf{n} \times \frac{d\mathbf{n}}{dt} \right] = [\mathbf{n} \times \mathbf{h}] - \vec{\Gamma}, \quad (3)$$

где J – момент инерции единицы объема, $\mathbf{h}$ – молекулярное поле, которое определяется из условия $\mathbf{h} = -\delta\mathcal{F}/\delta\mathbf{n}$, $\vec{\Gamma}$ – момент сил трения. В одноконтактном приближении $K_{ii} = K$ и пренебрежении ориентирующим действием градиента скорости (отсутствие эффекта сольватации), в системе координат движущегося иона можно записать:

$$J\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}\nabla\right)\mathbf{n} - K\nabla^2\mathbf{n} + \gamma\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}\nabla\right)\mathbf{n} - \frac{\rho_a}{4\pi}(\mathbf{n}\mathbf{D})\mathbf{D} = 0. \quad (4)$$

Директор представим в виде $\mathbf{n} = \mathbf{n}_0 + \delta\mathbf{n}$, где $\mathbf{n}_0$ – распределение директора вокруг неподвижного иона, а $\delta\mathbf{n}$ – отвечает его изменению за счет вынуждающей силы поля колеблющегося иона и медленно дрейфующего с некоторой скоростью $\mathbf{v}$.

Распределение директора вокруг неподвижного иона можно найти из следующих соображений.

Вблизи иона, сильное поле последнего выстраивает директор "ежиком". Если бы не существовало разупорядывающего действия внешнего поля, границ, тепловых флуктуаций и т.д., то " ежик" существовал бы на большом расстоянии. Расстояние, на котором существенно ориентирующее действие поля иона равно

$$R = min(R_1 R_2); \quad R_1 \approx \frac{(Ze)^2}{\epsilon_\perp kT}; \quad R_2 \approx \left(\frac{4\pi K r_0^4}{\rho_a Z^2 e^2}\right)^{1/2}. \qquad (5)$$

Величина R_1 определяется [1] из условия равенства энергии поля иона $(Ze)^2/\epsilon_\perp^- R_1$ и тепловой kT. Появление второго корреляционного радиуса R_2 обусловлено тем, что существование "ежика" на большом от иона расстоянии невыгодно из-за резкого роста упругой энергии. Выражение для R_2 нетрудно получить из минимума свободной энергии, подставив туда пробное распределение директора в виде[1)]

$$\mathbf{n}_0 = \frac{\mathbf{D}_{эфф} + \mathbf{D}_0}{|\mathbf{D}_{эфф} + \mathbf{D}_0|}, \quad \mathbf{D}_{эфф} = \frac{\mathbf{r}}{r}\,\frac{Ze}{r_0^2}\exp(-r/R_2),$$

которое правильно передает координатную зависимость директора как вблизи, так и вдали от иона.

В (5′) поле $\mathbf{D}_0$ определяет ориентацию директора на далеких от иона расстояниях. Его следует либо устремить к нулю в конечных результатах, как это принято при вычислениях квазисредних, либо отождествить с внешним полем (если таковое приложено). В последнем случае, если внешнее поле достаточно сильно, то $R_2 \sim (Ze/D_0)^{1/2}$. Для типичных значений параметров R_1 и R_2 в (5) одного порядка.

Выполнение условия $\mathbf{n}^2 = 1$ дает возможность в первом приближении рассматривать $\delta\mathbf{n} \perp \mathbf{n}_0$ и таким образом для δn справедливо следующее уравнение:

$$J\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}\nabla\right)\delta n - K\nabla^2\delta n + \gamma\left(\frac{\partial}{\partial t} + v\nabla\right)\delta n - \frac{\rho_a}{4\pi}\,\delta D\,(n_0 D) = 0, \qquad (7)$$

где δD – изменение поля иона за счет колебаний в области радиуса r_T. Без учета запаздывания электромагнитной волны среднее (по сфере) изменение поля равно

$$\delta\mathbf{D} = -\frac{Zer_T}{2r^3}\exp(i\Omega t) \qquad (8)$$

причем $\delta\mathbf{D} \perp \mathbf{D}$.

---

1) Следует обратить внимание на особенность в распределении директора вблизи $\mathbf{D}_{эфф} \approx -\mathbf{D}_0$, обусловливающую логарифмическую расходимость упругой энергии. Мы не будем оценивать дополнительный вклад в эффективную массу, связанный с этой расходимостью. Заметим лишь, что такой учет может лишь увеличить значение эффективной массы иона.

Уравнение (7), после подстановки в него (8), можно решить в аналитическом виде. Зная δn, не составляет труда найти свободную энергию Франка. Она связана с δn следующим простым соотношением:

$$\mathcal{F} = 4\pi K \int_{r_o}^{R} \left\{ 4 + \left[\frac{\partial}{\partial r} (r\,\delta n) \right]^2 \right\} dr \,. \tag{9}$$

(Для упрощения мы полагаем $n_o^r = 1$, $n_o^\theta = 0$ при $r_o \leqslant r \leqslant R$). Определив из (9) свободную энергию можем затем найти силу $\bar{f}$, входящую в (1). Коэффициент при v^2 в (1) определит дополнительное слагаемое к массе иона, движущегося в жидком кристалле. В результате для эффективной массы получаем

$$m_{\text{эфф}} \approx m_4 \left\{ 1 + 2\pi \left(\frac{\rho_a}{\rho_\perp} \right)^2 \left(K^2 s^2 / \gamma^2 r_o^2 v_T^4 \right) \right\}. \tag{10}$$

При получении окончательного выражения (10) мы воспользовались условием большой диссипации ($J\,\Omega << \gamma$) и для упрощения вместо точного момента вынуждающей силы (действующей со стороны иона) брали его усредненное значение $\bar{a} = \dfrac{1}{R - r_o} \displaystyle\int_{r_o}^{R} \left(\frac{\rho_a}{4\pi} \delta\, DD \right) dr$. Кроме того, частота Ω была выражена через тепловую скорость иона v_T ($\Omega \sim v_T / r_T$), а в качестве R было взято R_1. При $R = R_2$ выражение для $m_{\text{эфф}}$ получается несколько более сложным.

Для типичных значений параметров среды $K \sim 10^{-6}$, $\rho_a \sim 10^{-2}$ см, $r_o \sim 10^{-7}$ см, $m_4 \sim 10^{-22}$ г, $\gamma \sim 10^{-2}$ пз дополнительное слагаемое сравнимо с массой иона, а в некоторых случаях может быть существенно больше его.

Таким образом, рассмотренный выше механизм "утяжеления" ионов действительно может быть одной из причин, обусловливающих аномально малые подвижности ионов в жидких кристаллах.

В заключение авторы выражают благодарность В.Л.Покровскому, критические замечания которого оказались весьма полезными.

Институт физики
Академии наук Украинской ССР

Поступила в редакцию
14 марта 1980 г.

Литература

[1] П. де Жен. Физика жидких кристаллов. М., изд. Мир, 1977.

[2] И.З.Фишер. УФЖ, 12, 1669, 1967.

[3] К.Крокстон. Физика жидкого состояния. М., изд. Мир, 333, 1978.

[4] Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Механика. М., изд. Наука, 1973.

[5] С.И.Пикин. ЖЭТФ, 60, 1185, 1971.