

Корреляции флуктуаций ориентации директора в нематическом жидком кристалле при наличии микроскопических примесей

А. Н. Васильев¹⁾, И. П. Пинкевич, Т. Дж. Слуцкий*

Киевский университет имени Тараса Шевченко, физический факультет, кафедра теоретической физики, 03022 Киев, Украина

* Математический факультет Саутгемптонского университета, Саутгемптон, SO17 1BJ, Великобритания

Поступила в редакцию 28 июня 2004 г.

После переработки 20 июля 2004 г.

Рассматривается модель для пространственно ограниченной жидкокристаллической системы с микроскопическими равномерно распределенными по системе примесями. В этой системе исследуются термодинамические корреляции флуктуаций ориентации директора, а также корреляции скалярного параметра порядка, характеризующего примеси в системе. Показано, что корреляции примесей в такой системе, по сравнению с чистой изотропной жидкостью, слабее. Корреляция отклонения директора существенно зависит от волнового вектора и может быть значительно ослаблена из-за наличия примесей.

PACS: 31.15.Kb, 61.30.-v, 61.30.Cr

Несмотря на ощутимые успехи, достигнутые в последнее время в изучении жидких кристаллов, некоторые вопросы все же представляются актуальными и еще до конца не решенными [1–3]. К ним, пожалуй, можно отнести и задачу расчета корреляции флуктуаций ориентационного порядка в нематических кристаллах в том случае, если в системе присутствуют примеси. Сама по себе эта задача достаточно многогранна, и ее решение существенно определяется типом примесных частиц, их природой и рядом других факторов [4]. В данной статье предлагается модель для исследования особенностей корреляционного поведения флуктуаций директора в жидкокристаллической пространственно ограниченной системе с геометрией плоского параллельного слоя при наличии в ней термодинамически равновесных примесей, равномерно распределенных по системе. Следует отметить, что подобного рода системы без примесей достаточно успешно исследовались в ряде работ (см., например, [5]). Исследоваться будут микроскопические примеси, которые предлагается интерпретировать как изотропную жидкую подсистему в нематической матрице.

Для определенности будем рассматривать нематический жидкий кристаллический слой толщиной L , заключенный между двумя идентичными поверхностями. Ось z направим перпендикулярно плоскости слоя, а ограничивающие поверхности определяются значениями $z = 0$ и $z = L$. Энергию деформации жидкого кристалла возьмем в виде

$$F_{lq} = \frac{1}{2} \int (K_1(\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + K_2(\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n})^2 + K_3(\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n})^2) dV, \quad (1)$$

где K_i являются модулями Франка ($i = 1..3$), а \mathbf{n} – единичный вектор директора, который в общем случае зависит от пространственной координаты. Интегрирование выполняется по объему образца. Будем также полагать, что сцепление на поверхности стенок жесткое, поэтому директор на поверхности направлен перпендикулярно стенкам.

Кроме этой энергии, обусловленной, как уже отмечалось, искажением ориентации директора, следует учесть энергию изотропных примесей и их взаимодействие непосредственно с жидким кристаллом. В частности, будем характеризовать изотропную жидкую подсистему гамильтонианом вида

$$F_u = \frac{1}{2} \int (a\phi^2 + b(\nabla\phi)^2) dV, \quad (2)$$

где $\phi(\mathbf{r})$ есть скалярный параметр порядка (например, отклонение плотности от среднего значения), а параметры a и b являются стандартными параметрами теории Ландау.

Естественным образом возникает вопрос о том, как характеризовать взаимодействие нематической матрицы и изотропных примесей. В рамках рассматриваемой модели такое взаимодействие рассматриваем как процесс ориентирования директора в поле градиента параметра порядка. Причем соответствующее слагаемое должно быть инвариантно к инверсии директора. Таких слагаемых может быть несколько. Однако несложно показать, что все они приводят к

¹⁾e-mail: vasiliev@univ.kiev.ua

существенно схожим эффектам. Поэтому для получения качественного результата рассмотрим только одно слагаемое в полной энергии, описывающее взаимодействие нематика и примесей:

$$F_{ll} = -W \int (\nabla \cdot \mathbf{n})(\mathbf{n} \nabla \phi) dV. \quad (3)$$

В данном случае параметр W характеризует взаимодействие между нематиком и примесями, и может быть, строго говоря, как положительным, так и отрицательным.

Таким образом, будем в дальнейшем рассматривать такую полную энергию системы:

$$F = F_{lq} + F_{il} + F_{ll}. \quad (4)$$

Достаточно очевидно, что для данной системы статистически равновесным является равномерное распределение директора вдоль направления, перпендикулярного слою нематика.

Интерес в свете проводимого исследования представляют термодинамические флуктуации директора в такой системе. В этом случае рассматриваем, как обычно, отклонение директора от равновесного значения. В качестве характеристики отклонения директора выберем вектор $\delta \mathbf{n}(\mathbf{r}) = (\delta n_x(\mathbf{r}), \delta n_y(\mathbf{r}), 0)$ (ось z выбрана перпендикулярно плоскости нематического слоя). Далее рассматриваем добавку к энергии (во втором приближении по отклонению директора), вызванную этой флуктуацией директора. В частности, принимая во внимание условия на границе слоя для директора и условие, вытекающее из процедуры минимизации суммарного гамильтониана по скалярному параметру порядка (производная по координате z на границе равна нулю), представляем отклонение директора и параметр порядка в виде рядов:

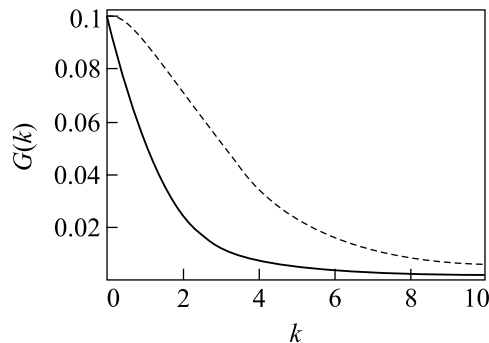
$$\delta n_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{m=1}^{\infty} \delta n_{\alpha,(m)}(x, y) \sin(\pi m z / L), \quad (5)$$

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{m=1}^{\infty} \phi_m(x, y) \cos(\pi m z / L), \quad (6)$$

где $\alpha = \{x, y\}$. Кроме этого, в плоскости слоя выполним преобразование Фурье согласно соотношению

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{S} \sum_{\mathbf{q}} f(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}), \quad (7)$$

причем вектор \mathbf{r} лежит в плоскости слоя, а S определяет площадь этого слоя. В результате в одноконстантном приближении ($K_1 = K_2 = K_3 \equiv K$) получаем



Зависимость статистического коррелятора $G(\mathbf{k}) \sim \langle |\phi(\mathbf{k})|^2 \rangle$ для чистой жидкости (сплошная линия) и при наличии жидкого кристалла (кресты)

$$\begin{aligned} \delta F = \frac{L}{4S} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{\mathbf{q}} & \left(K(q^2 + \pi^2 m^2 / L^2) |\delta \mathbf{n}_{(m)}(\mathbf{q})|^2 + \right. \\ & + b(q^2 + \pi^2 m^2 / L^2 + a/b) |\phi_m(\mathbf{q})|^2 + \\ & \left. + \frac{2iW\pi m}{L} \mathbf{q} \delta \mathbf{n}_{(m)}(\mathbf{q}) \phi_m^*(\mathbf{q}) \right). \end{aligned} \quad (8)$$

Далее удобно ввести в рассмотрение параметр

$$\boldsymbol{\eta}_{(m)}(\mathbf{q}) = \delta \mathbf{n}_{(m)} + \frac{iW\pi m \mathbf{q} \phi_m^*(\mathbf{q})}{KL(q^2 + \pi^2 m^2 / L^2)}. \quad (9)$$

В этом случае свободная энергия, соответствующая отдельной гармонике, может быть представлена в виде

$$\begin{aligned} \delta F_{\mathbf{q},(m)} = \frac{L}{4S} & \left(K(q^2 + \frac{\pi^2 m^2}{L^2}) |\boldsymbol{\eta}_{(m)}(\mathbf{q})|^2 + \right. \\ & + b(q^2 + \frac{\pi^2 m^2}{L^2} + a/b) + \\ & \left. + \frac{W^2 \pi^2 m^2 q^2}{KL^2(q^2 + \pi^2 m^2 / L^2)} |\phi_m(\mathbf{q})|^2 \right). \end{aligned} \quad (10)$$

Из этого выражения, в частности, а также из теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы получаем среднестатистическое значение для флуктуаций параметра порядка:

$$\begin{aligned} \langle |\phi_m(\mathbf{q})|^2 \rangle & = \\ & = \frac{2k_B T S / L}{b(q^2 + \pi^2 m^2 / L^2 + a/b) + \frac{W^2 \pi^2 m^2 q^2}{KL^2(q^2 + \pi^2 m^2 / L^2)}}. \end{aligned} \quad (11)$$

Как несложно заметить, по сравнению с чистой жидкостью имеют место некоторые особенности.

Для изучения вопроса о корреляциях директора, разумно представлять директор через проекции в плоскости слоя так, чтобы, скажем, ось x совпадала с направлением вектора \mathbf{q} (разумеется, для каждого волнового вектора это представление свое). Тогда

вместо параметра η предпочтительнее ввести в рассмотрение другой параметр (скалярный), а именно,

$$\nu_m(\mathbf{q}) = \phi_m(q) - \frac{iW\pi m q n_x^*(q)}{bL(q^2 + \pi^2 m^2/L^2 + a/b)}. \quad (12)$$

Как несложно заметить, корреляторы для разных проекций вектора отклонения директора разные. А именно, для энергии имеем

$$\begin{aligned} \delta F_{\mathbf{q},(m)} = & \frac{L}{4S} \left(\sum_{\alpha=x,y} (K(q^2 + \frac{\pi^2 m^2}{L^2}) |\delta n_{\alpha,(m)}(q)|^2 + \right. \\ & \left. + \frac{W^2 \pi^2 m^2 q^2 |\delta n_{\alpha,(m)}(q)|^2 \delta_{\alpha,x}}{bL^2(q^2 + \pi^2 m^2/L^2 + a/b)} \right) + \\ & + b(q^2 + \frac{\pi^2 m^2}{L^2} + a/b) |\nu_m(q)|^2. \end{aligned} \quad (13)$$

Выше обозначен через $\delta_{\alpha,\beta}$ символ Кронекера. Отсюда очевидно, что в статистических корреляциях в направлении, перпендикулярном волновому вектору \mathbf{q} , по сравнению с чистым нематиком, изменений нет. В частности, в этом случае имеем

$$\langle |n_{y,(m)}(q)|^2 \rangle = \frac{2k_B T S}{KL(q^2 + \pi^2 m^2/L^2)}. \quad (14)$$

В направлении вдоль волнового вектора корреляции существенно ослабляются. Для соответствующей компоненты вектора имеем

$$\begin{aligned} \langle |n_{x,(m)}(q)|^2 \rangle = \\ = \frac{2k_B T S/L}{K(q^2 + \pi^2 m^2/L^2) + \frac{W^2 \pi^2 m^2 q^2}{bL^2(q^2 + \pi^2 m^2/L^2 + a/b)}}. \end{aligned} \quad (15)$$

Очевидно, что качественно зависимость в последнем случае такая же, как и для корреляций параметра порядка изотропных примесей.

Таким образом, если сравнивать флуктуации скалярного параметра порядка в рассматриваемой системе и чистой однокомпонентной жидкости, можно прийти к выводу, что наличие нематика оказывает стабилизирующее воздействие на корреляции флуктуаций. В то же время, такое же воздействие на корреляции ориентации директора имеет и наличие примесей. Однако в последнем случае этот эффект проявляется только в направлении волнового вектора флуктуаций. Учитывая, что фурье-образы корреляционных функций определяют интенсивность рассеяния света и интенсивность такого рассеяния на флуктуациях директора на порядок выше, чем для рассеяния света на флуктуациях плотности, данный результат может быть интересен с точки зрения проведения экспериментов по рассеянию света в таких системах.

Кроме этого, из формулы (15) можно видеть, что в критической точке для изотропного компонента системы (то есть примесной жидкости), когда $a/b + \pi^2/L^2 = 0$ (это критическая точка ограниченной системы, для неограниченной условие имеет вид $a = 0$), последнее слагаемое в знаменателе превращается в константу, в силу чего можно говорить об изменении радиуса корреляции флуктуаций в направлении, определяемом волновым вектором \mathbf{q} .

С практической точки зрения первоочередной интерес представляют значения статистических корреляторов в "лабораторной" системе. Эти корреляторы, очевидно, выражаются через линейную комбинацию статистических корреляторов, полученных выше. В связи с этим можно ожидать, что при проведении эксперимента (в частности, по рассеянию света рассматриваемой системой) может возникнуть ряд трудностей принципиального характера, поскольку в этом случае понадобилось бы выделить добавку, малую по сравнению со вкладом, вносимым в интенсивность рассеяния непосредственно жидкокристаллической подсистемой. Возможно, поэтому вопрос о таких измерениях остается открытым. Основываясь на данных работы, можно ожидать, что в этом случае будет иметь место существенное уширение пика интенсивности рассеяния по сравнению с чистым веществом.

Вместе с тем, относительная простота предложенной модели позволяет в некоторой степени расширить ее физическую интерпретацию. Так, очевидно, ее можно применить по крайней мере для частичного описания двухфазной области системы нематик – изотропная жидкость. Здесь прослеживается на качественном уровне корреляция результатов модели с данными (теоретическими и экспериментальными) для таких (и смежных с ними) систем [4, 6]. Кроме этого, интерес представляет изотропная система, содержащая относительно небольшую концентрацию сильно анизотропных молекул – в этом случае речь может идти о бинарном растворе или жидкости с примесями. При этом основным изучаемым эффектом обычно является смещение критических параметров (температуры) в зависимости от концентрации (или других характеристик взаимодействия подсистем) и линейных размеров (в случае наличия пространственного ограничения) [7]. С поправкой на значения критических индексов, результаты хорошо согласуются как с данными для жидкокристаллических [5, 7], так и жидких систем (однокомпонентных и бинарных) [7–9]. Наконец, характер корреляционного поведения системы находится в качественном согласии с результатами моделирования мето-

дом Монте-Карло для жидкокристаллической системы с примесями (в плане сдвига критической точки) [10]. Хотя примеси там рассматривались как замороженные, качественное совпадение должно иметь место, поскольку, учитывая нулевое среднестатистическое значение параметра порядка изотропной подсистемы и случайный характер его флуктуаций, последний можно, с некоторыми оговорками, интерпретировать как внешнее случайное поле. В то же время, модели с такими полями часто служат основой для исследования поведения жидких систем в пористых средах (см., например, [11] и ссылки там). В этом смысле предложенная модель не противоречит существующим данным.

Несмотря на все вышесказанное, вопрос об особенностях корреляционного поведения флуктуаций ориентации директора в нематическом жидком кристалле с примесями требует дальнейшего изучения. Наиболее перспективным в этом смысле представляется усложнение модели путем учета зависимости модулей Франка от состава смеси, а также рассмотрение в модели различных типов взаимодействия подсистем. Хотя, по-видимому, наиболее сложной все же является задача проведения адекватного эксперимента, поскольку большинство перечисленных выше экспери-

ментальных работ дает возможность проверять реалистичность модели в основном косвенным путем.

Автор А.В. выражает признательность за гостеприимство университету города Саутгемптон (University of Southampton), а также Королевскому Научному Обществу Великобритании (Royal Society, UK) за финансовую поддержку.

-
1. P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1993.
 2. А. Ю. Вальков, В. П. Романов, А. Н. Шалагинов, УФН **164**, 149 (1994).
 3. S. Singh, *Phys. Rep.* **324**, 107 (2000).
 4. P. K. Mukherjee, *Liquid Crystals* **22**, 239 (1997).
 5. А. Ю. Вальков, В. П. Романов, М. В. Романов, ЖЭТФ **120**, 389 (2001).
 6. P. K. Mukherjee, *Jour. Chem. Phys.* **116**, 9531 (2002).
 7. М. А. Анисимов, *Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах*, М.: Наука, 1987.
 8. N. B. Wilding, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 585 (1997).
 9. H. J. Singh, *Chem. Eng. Data* **45**, 131 (2000).
 10. J. Plynyski and S. Sokolowski, *Phys. Rev.* **E59**, 4161 (1999).
 11. В. П. Воронов, В. М. Булейко, ЖЭТФ **113**, 1071 (1998).