

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. М.В. ЛОМОНОСОВА  
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Емельяненко Александр Вячеславович

**МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ  
СМЕКТИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Москва – 2009

# Оглавление

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Введение</b>   | <b>8</b>  |
| <b>1 Сегнетоэлектричество в жидких кристаллах</b>   | <b>20</b> |
| 1.1 Основные положения . . . . .  | 20        |
| 1.2 История открытия сегнетоэлектрической,<br>антисегнетоэлектрической и промежуточных фаз в<br>наклонных смектиках . . . . . | 30        |
| <b>2 Статистическая теория наклонных смектических<br/>состояний</b>   | <b>48</b> |
| 2.1 Свободная энергия наклонных смектических состояний  | 48        |
| 2.1.1 Базовые положения статистической теории . . .   | 48        |
| 2.1.2 Молекулярная модель . . . . .   | 51        |
| 2.1.3 Линейные электростатические взаимодействия .  | 53        |
| 2.1.4 Дисперсионные взаимодействия . . . . .  | 58        |
| 2.1.5 Поляризационно зависящая свободная энергия .  | 61        |
| 2.1.6 Поляризационно независящая свободная энергия  | 67        |
| 2.1.7 Заметки о неполярном двуосном упорядочении .  | 69        |
| 2.2 Теория возмущения для наклонных смектических фаз с<br>геликоидальным вращением . . . . .                                  | 70        |
| 2.2.1 Формулировка задачи в случае отсутствия<br>неполярного двуосного упорядочения . . . . .                                 | 70        |
| 2.2.2 Два типа решений . . . . .  | 78        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 2.3      | “Тонкая настройка” свободной энергии вблизи фазового перехода между смектиками С и А: альфа-фаза и фаза де Ври . . . . .             | 82         |
| 2.4      | Фазовые диаграммы . . . . .  | 90         |
| 2.5      | Нахождение фазовых последовательностей для реальных ЖК веществ . . . . .   | 106        |
| 2.6      | Основные выводы статистической теории . . . . .  | 110        |
| <b>3</b> | <b>Влияние электрического поля на последовательность наклонных смектических состояний</b>  | <b>114</b> |
| 3.1      | Вводные замечания . . . . .  | 114        |
| 3.2      | Модификация свободной энергии наклонного смектического состояния в присутствии электрического поля . . . . .                         | 121        |
| 3.3      | Воздействие однородного электрического поля, параллельного смектическим слоям . . . . .  | 126        |
| 3.3.1    | Теория возмущения для описания геликоидального вращения в присутствии электрического поля . . . . .                                  | 126        |
| 3.3.2    | Фазы со слабым геликоидальным вращением: процесс раскрутки спирали . . . . .   | 129        |
| 3.3.3    | Спиральное состояние фаз со слабым геликоидальным вращением: знак двулучепреломления . . . . .                                       | 138        |
| 3.3.4    | Состояние с раскрученной спиралью фаз, изначально обладавших слабым геликоидальным вращением: ориентация плоскости наклона . . . . . | 142        |
| 3.3.5    | Одноосная фаза с сильным геликоидальным вращением . . . . .  | 148        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 3.4      | Основные выводы о влиянии электрического поля на последовательность наклонных смектических состояний                               | 150        |
| <b>4</b> | <b>Происхождение спонтанной поляризации и наклона в смектических жидких кристаллах, образованных молекулами с изогнутым ядром.</b> | <b>158</b> |
| 4.1      | Вводные замечания  | 158        |
| 4.2      | Молекулярная модель  | 159        |
| 4.3      | Структура идеального смектика, образованного молекулами с изогнутым ядром  | 166        |
| 4.3.1    | Общие замечания и выражения  | 166        |
| 4.3.2    | Минимальное расстояние между молекулами с изогнутым ядром  | 167        |
| 4.3.3    | Дисперсионное взаимодействие   | 170        |
| 4.3.4    | Диполь-дипольное взаимодействие  | 172        |
| 4.3.5    | Фазовая диаграмма  | 174        |
| 4.4      | Основные выводы главы  | 178        |
| <b>5</b> | <b>Теория упругости и вязкости для наклонных смектических состояний</b>  | <b>183</b> |
| 5.1      | Вводные замечания  | 183        |
| 5.2      | Метод аппроксимации внутренней энергии   | 185        |
| 5.2.1    | Аппроксимация внутренней энергии отдельного смектического слоя   | 185        |
| 5.2.2    | Аппроксимация взаимодействия соседних смектических слоёв   | 188        |
| 5.3      | Расчёт коэффициентов упругости   | 189        |
| 5.3.1    | Деформация поперечного изгиба $K_{11}$ и коэффициент $\nu_6$   | 189        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 5.3.2    | Деформации кручения и продольного изгиба ( $K_{22}$ и $K_{33}$ ) и спонтанное закручивание $k_2$ в фазе Sm-C* в отсутствие двуосного упорядочения. Взаимосвязь со среднеполевыми коэффициентами $v_1$ , $v_3$ и $v_5$ второй главы . . . . . | 193        |
| 5.3.3    | Влияние упорядочения коротких молекулярных осей на деформации кручения и продольного изгиба. Обобщение выражений для $K_{22}$ , $K_{33}$ и $k_2$ на случай антисегнетоэлектрической фазы и на случай промежуточных фаз . . . . .             | 196        |
| 5.4      | Динамика переключений и вязкость . . . . .   | 204        |
| 5.4.1    | Оценка времени переключения из антисегнетоэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую . . . . .  | 204        |
| 5.4.2    | Вращательная вязкость в случае произвольной наклонной смектической фазы . . . . .  | 206        |
| 5.5      | Основные выводы главы . . . . .  | 207        |
| <b>6</b> | <b>Теория перехода из нематического состояния в смектическое</b>   | <b>209</b> |
| 6.1      | Вводные замечания . . . . .  | 209        |
| 6.2      | Обобщение теории Майера-Заупе на случай перехода из нематической фазы в смектическую . . . . .   | 211        |
| 6.3      | Оценка коэффициентов аппроксимации эффективного потенциала сферическими инвариантами. . . . .  | 225        |
| 6.3.1    | Подход к описанию. . . . .   | 225        |
| 6.3.2    | Разложение по степеням угла $\beta$ интеграла от эффективного потенциала по межмолекулярному расстоянию. . . . .   | 228        |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 6.3.3 | Разложение по степеням угла $\beta$ второй производной по углу $\gamma$ интеграла от эффективного потенциала по межмолекулярному расстоянию. . . . . | 231 |
| 6.3.4 | Связь разложения по степеням $\beta$ со сферическими инвариантами. . . . .   | 233 |
| 6.4   | Переход Sm-A – Sm-C: происхождение наклона . . . . .   | 236 |
| 6.4.1 | Общие соображения . . . . .  | 236 |
| 6.4.2 | Обобщение теории на случай двуосных молекул .  | 237 |
| 6.4.3 | Кручение вектора $\mathbf{m}$ как причина возникновения наклона в смектиках . . . . .  | 242 |
| 6.5   | Основные выводы главы . . . . .  | 249 |

## **7 Экспериментальная проверка основных положений данной работы. Практическая значимость результатов 258**

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 7.1   | Подтверждение существования новых двуосных промежуточных фаз, предсказанных в данной работе .   | 258 |
| 7.1.1 | Постановка эксперимента . . . . .   | 258 |
| 7.1.2 | Характерные рисунки контуров двулучепреломления на фазовой диаграмме “электрическое поле – температура” . . . . .   | 266 |
| 7.1.3 | Доказательство существования новой двуосной промежуточной фазы, не являющейся Sm- $C_A^*(1/3)$ и Sm- $C_A^*(1/2)$ . . . . .                                   | 270 |
| 7.1.4 | Обсуждение результатов раздела . . . . .  | 279 |
| 7.2   | Электроуправляемое двулучепреломление. Перспективы применения сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических жидких кристаллов в дисплейной технике. . . . . | 283 |
| 7.2.1 | Вводные замечания . . . . .   | 283 |

|       |   |            |
|-------|---|------------|
| 7.2.2 | Наблюдение двух порогов по электрическому полю в наклонных смектических фазах методом измерения статической диэлектрической восприимчивости . . . . . | 285        |
| 7.2.3 | Наблюдение двух порогов по электрическому полю в наклонных смектических фазах методом измерения двулучепреломления . . . . .                          | 291        |
| 7.2.4 | Причина скачкообразного изменения двулучепреломления в наклонных смектиках . . . . .  | 294        |
| 7.2.5 | Создание нового смектического ЖК, способного создавать три цвета двулучепреломления, переключаемые электрическим полем . . . . .                      | 300        |
| 7.3   | Заключительные замечания . . . . .  | 303        |
|       | <b>Основные результаты и выводы диссертации</b>   | <b>304</b> |
|       | <b>Литература</b>   | <b>308</b> |

# Введение

Диссертация посвящена изучению смектических состояний жидких кристаллов, в частности, сегнетоэлектрической, антисегнетоэлектрической и всевозможных промежуточных фаз, а также исследованию особенностей переходов между различными смектическими фазами и перехода из нематической фазы в смектическую. Исследуются влияние внешнего электрического поля на фазовые последовательности, вязкие и упругие свойства смектиков, а также принципиально новые проявления известных оптических эффектов в смектиках. Используются методы равновесной статистической физики, теория упругости неоднородных сред, электростатика диэлектриков и простейшее атомистическое моделирование.

## **Актуальность проблемы**

В последние годы во всём мире активно изучаются сегнетоэлектрические жидкие кристаллы. Повышенный интерес к этой области объясняется уникальным свойством сегнетоэлектриков – существованием в них спонтанной поляризации, а также обнаружением антисегнетоэлектричества в наклонных смектиках и открытием множества промежуточных смектических



фаз со сложным чередованием спонтанной поляризации. Каждое смектическое состояние обладает уникальными оптическими свойствами, а также возможно переключение между различными состояниями при помощи небольшого электрического поля. Это создаёт предпосылки для использования смектиков в дисплейной технике, а также для создания светофильтров и всевозможных датчиков на их основе.

Принципиальная научная проблема состоит в том, что не существует единого подхода к описанию существования различных фазовых состояний в жидких кристаллах, который позволил бы на основе симметричных свойств отдельных молекул жидкого кристалла описать структуры, которые возможны в каждом конкретном веществе. Тем самым, отсутствует сама возможность предсказать какие-либо новые свойства жидких кристаллов или усилить проявление уже известных свойств. В данной работе делается первая попытка создать единую молекулярно-статистическую теорию жидких кристаллов, и в частности, смектиков, способных к проявлению сегнетоэлектричества и антисегнетоэлектричества.

### **Цель работы**

Создание молекулярно-статистической теории смектических фаз и фазовых переходов между ними.

В частности, необходимо исследовать причины существования широкого класса наклонных смектических фаз, выявить молекулярные параметры, отвечающие за формирование той или иной фазы, описать их структуру, исследовать переходы между

различными фазами, изучить влияние внешнего электрического поля на последовательность наклонных смектических фаз, описать их вязкие и упругие и оптические свойства, и, наконец, исследовать само возникновение смектического упорядочения и наклона.

Для достижения цели ставятся следующие **задачи**:

1. Построить молекулярно-статистическую теорию для описания наклонных смектических состояний.
2. В рамках молекулярной модели оценить дисперсионное и электростатическое взаимодействие между молекулами смектика внутри отдельного смектического слоя и в разных смектических слоях.
3. Классифицировать все взаимодействия по типам симметрии, аппроксимировав их сферическими инвариантами.
4. Найти распределение спонтанной поляризации от слоя к слою в произвольной наклонной смектической фазе.
5. Найти распределение директора нематического порядка от слоя к слою в произвольной наклонной смектической фазе.
6. Получить фазовые последовательности для различных модельных веществ с заданными свойствами отдельных молекул (например, для определённой величины дипольного или квадрупольного момента молекулы) и построить фазовые диаграммы.
7. Выявить роль хиральности в процессе образования сложных наклонных смектических фаз. Оценить макроскопический шаг спирали во всех полученных фазах.
8. Оценить влияние внешнего электрического поля на полученные

фазовые последовательности.

9. Исследовать процесс раскрутки макроскопической спирали во внешнем электрическом поле.

10. Исследовать ориентацию плоскости наклона в фазах с раскрученной спиралью в зависимости от величины электрического поля.

11. Исследовать двулучепреломление в спиральном и раскрученном состояниях произвольной наклонной смектической фазы, находящейся во внешнем электрическом поле.

12. Рассмотреть процесс возникновения спонтанной поляризации и наклона в нехиральных системах, образованных молекулами с изогнутым ядром.

13. Оценить константы упругости и вращательной вязкости для синклинной смектической фазы, исходя из свойств потенциала межмолекулярного взаимодействия.

14. Обобщить определения констант упругости и вращательной вязкости на случай произвольной смектической фазы с дискретным распределением плоскостей наклона и оценить эти константы.

15. Оценить структуру и многие макроскопические параметры различных смектических фаз, такие как распределение спонтанной поляризация, шаг спирали, константы упругости и вязкости для нескольких реальных веществ, исходя из простейших принципов атомистического моделирования.

16. Построить молекулярно-статистическую теорию перехода из нематического состояния в смектическое.

17. Объяснить возникновение наклона в смектической фазе в рамках молекулярно-статистической теории.

18. Проверить экспериментальными методами возможность существования большого набора наклонных смектических состояний, предсказанного в рамках излагаемой здесь теории.

19. Проверить экспериментальными методами зависимость шага спирали от температуры в различных смектических фазах.

20. Проверить экспериментальными методами предсказываемое здесь поведение различных наклонных смектических фаз во внешнем электрическом поле.

21. Предложить электроуправляемое двулучепреломление в наклонных смектических фазах в качестве нового перспективного направления развития технологии.

### **Научная новизна результатов**

В данной работе создана новая молекулярно-статистическая теория смектиков, учитывающая как поляризационные эффекты, так и эффекты, не связанные с наличием в системе поляризации. Все существующие до сих пор подходы к описанию смектиков сводились к феноменологии, в которой эмпирически вводились нужные слагаемые в свободной энергии. Следует заметить, что феноменологический подход не всегда позволяет обнаружить и правильно описать физические явления. Например, в данной работе установлено, что антисегнетоэлектрическая смектическая фаза и ещё ряд фаз ведут себя в присутствии внешнего электрического поля совершенно не так, как это предсказано в существующих

феноменологических работах.

Впервые предложен единый подход к описанию широкого класса жидкокристаллических фаз в рамках теории среднего поля. Среднее молекулярное поле получено самосогласованным образом – путём усреднения *модельного* межмолекулярного потенциала по ансамблю близлежащих молекул. В свою очередь, модельный межмолекулярный потенциал получен путём аппроксимации *реального* межмолекулярного потенциала сферическими инвариантами. Тем самым оказалось возможным не только качественно описать многие макроскопические явления на основе симметрии молекул, но и дать количественную оценку тому или иному эффекту для конкретных веществ, а также предсказать новые явления в других веществах.

В рамках такого подхода впервые получены структуры двуосных промежуточных смектических фаз, наблюдаемых между синклинной сегнетоэлектрической  $Sm-C^*$  и антиклинной антисегнетоэлектрической  $Sm-C_A^*$  фазами, а также одноосной промежуточной фазы  $Sm-C_\alpha^*$ , наблюдаемой между синклинной сегнетоэлектрической фазой  $Sm-C^*$  и ненаклонной фазой  $Sm-A^*$ . Впервые оказалось возможным описать геликоидальную структуру всех указанных фаз и оценить шаг спирали.

Впервые единым образом изучено влияние внешнего электрического поля на всю последовательность наклонных смектических фаз, оценены пороги по раскрутке спирали в электрическом поле, а также впервые правильно описана ориентация плоскостей наклона в

раскрученных смектических фазах во внешнем поле. Выявлен новый пороговый эффект, связанный с поворотом плоскости наклона во внешнем поле.

Впервые оценено двулучепреломление в различных наклонных смектических фазах в спиральном состоянии во внешнем электрическом поле. Показано, что в фазах с четным периодом знак двулучепреломления в геликоидальном состоянии должен быть противоположен знаку двулучепреломления в фазах с нечётным периодом.

В рамках молекулярной теории впервые обоснован тот факт, что вещества, состоящие из нехиральных молекул с изогнутым ядром, имеют тенденцию сразу образовывать наклонную смектическую фазу, минуя ненаклонную, и в этой фазе должна быть спонтанная поляризация.

Впервые предложены способы расчёта констант упругости и вращательной вязкости для конкретных жидких кристаллов, исходя из реальных межмолекулярных взаимодействий. Впервые понятия констант упругости и вращательной вязкости обобщены на случай фаз с дискретным изменением директора от слоя к слою: антисегнетоэлектрической фазы и промежуточных смектических фаз. Впервые оценены времена переключения между различными смектическими фазами.

Предложена новая молекулярно-статистическая теория, описывающая переход из нематической фазы в смектическую, а также образование наклонной смектической фазы из ненаклонной или

из нематической.

## **Научная и практическая значимость**

Научная значимость данной работы состоит в том, что для широкого класса веществ (фактически для любой жидкокристаллической фазы) предложен способ описать структуру и макроскопические свойства, исходя из свойств отдельных молекул. В качестве демонстрации универсальности разработанного подхода автором была разработана компьютерная программа, при помощи которой можно построить фазовые диаграммы (полностью рассчитать структуру фаз), а также оценить распределение поляризации, шаг спирали, константы упругости и вязкости в различных молекулярных системах.

Отдельную научную значимость имеют:

- предложенный способ аппроксимации модельного межмолекулярного потенциала сферическими инвариантами;
- обнаружение факта эффективного дальнего действия за счёт взаимодействия векторов поляризации в соседних смектических слоях;
- осознание роли дискретного флексоэлектрического эффекта в образовании сложных смектических фаз с большими периодами;
- объяснение происхождения пьезоэлектрического и флексоэлектрического эффектов в наклонных смектиках на молекулярном уровне;

- объяснение существования одноосной смектической фазы  $Sm-C_{\alpha}^*$  и фазы де Ври неполярным двуосным упорядочением молекул;
- получение (впервые) аналитического выражения для флексоэлектрической поляризации в наклонных смектиках;
- получение (впервые) аналитического выражения для поляризации, индуцированной электрическим полем, в наклонных смектиках;
- введение новой аппроксимационной формулы для зависимости угла наклона в смектиках от температуры, существенно улучшающей степень аппроксимации по сравнению с известным выражением;
- обнаружение нового порога в сегнетоэлектрике, связанного с переориентацией плоскости наклона в электрическом поле;
- введение понятия констант упругости и вращательной вязкости для смектических фаз с дискретно изменяющимся направлением директора;
- создание молекулярно-статистической теории перехода из нематической фазы в смектическую.

На основе результатов излагаемой здесь теории предложен оригинальный способ использовать сегнетоэлектрические и антисегнетоэлектрические жидкие кристаллы в технологии создания дисплеев без цветных фильтров, учитывая тот факт, что в этих веществах возможна серия пороговых явлений, при которых меняются цвета двулучепреломления. Таким образом, появляется возможность не только использовать жидкий кристалл для включения определённых пикселей, но и заставить его пропускать свет только на определённой длине волны в зависимости от величины приложенного



электрического поля. Это существенно упростит технологию изготовления дисплеев и в перспективе позволит создать компактный энергосберегающий быстродействующий дисплей нового поколения.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Единая молекулярно-статистическая теория наклонных смектических фаз в электрическом поле и без него.
2. Единая молекулярно-статистическая теория, описывающая переходы между любыми из ЖК фаз: изотропной, нематической и смектической, а также описывающая возникновение наклона в смектической фазе.
3. Универсальный подход к оценке среднего молекулярного поля в любой из жидкокристаллических фаз, основанный на аппроксимации межмолекулярного потенциала сферическими инвариантами.
4. Адекватность описания структуры и свойств любой жидкокристаллической фазы в рамках предлагаемого подхода и его прогностическая сила, например предсказание новых смектических фаз и экспериментальное подтверждение их существования.
5. Новый метод переключения цветов двулучепреломления за счёт серии пороговых эффектов, предсказанных в данной работе и проверенных экспериментально.

### **Апробация работы**

Результаты диссертационной работы представлялись, докладывались и обсуждались на 19-й (Эдинбург, Великобритания, 2002), 20-й (Любляна, Словения, 2004), 21-й (Кейстон, США, 2006) и 22-й (Чеджу, Южная Корея, 2008) Международных конференциях

по жидким кристаллам, на 9-й (Дублин, Ирландия, 2003), 10-й (Старе Яблонки, Польша, 2005) и 11-й (Саппоро, Япония, 2007) Международных конференциях по сегнетоэлектрическим жидким кристаллам, на 8-й (Сесто, Италия, 2005) и 9-й (Лиссабон, Португалия, 2007) Европейских конференциях по жидким кристаллам, на Европейском полимерном конгрессе (Москва, 2005), на Международной конференции “Евродисплей-2007” (Москва, 2007), а также на некоторых других конференциях и симпозиумах.

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 18 работ. Основные результаты исследований отражены в публикациях, ссылки на которые даны в разделе “Литература”.

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав и списка цитируемой литературы.

**Глава 1** посвящена обзору развития науки о сегнетоэлектричестве в смектиках, а также истории открытия различных наклонных смектических фаз.

В **главе 2** создана молекулярно-статистическая теория наклонных смектиков. Построены фазовые диаграммы, базирующиеся на многих эффектах, прежде всего на присутствии в молекулярной системе спонтанной поляризации и хиральности.

В **главе 3** изучено влияние внешнего электрического поля на последовательность наклонных смектических фаз.

В **главе 4** рассмотрен эффект возникновения поляризации и наклона в нехиральных смектиках, состоящих из молекул с изогнутым

ядром.

В **главе 5** создана теория упругости и вязкости для полного набора наклонных смектических фаз.

В **главе 6** создана молекулярно-статистическая теория, описывающая переход из нематической фазы в смектическую и возникновение наклона в смектиках.

Наконец, в **главе 7** приведены экспериментальные факты, подтверждающие положения нашей теории, в частности доказательства существования новых промежуточных фаз. Кроме того рассказано о перспективах использования полученных результатов в дисплейной технологии.

# Глава 1

## Сегнетоэлектричество в жидких кристаллах

### 1.1 Основные положения

Сначала коротко представим некоторые общие сведения по исследованию поляризации в нематических и смектических жидких кристаллах. Данная глава содержит как литературный обзор, так и некоторые фундаментальные положения, впервые полученные автором диссертационной работы. В последующих главах изложены только оригинальные исследования.

В 1975 году Роберт Мейер [1, 2] обнаружил сегнетоэлектричество в жидких кристаллах, а также впервые предложил новый механизм описания этого эффекта. Как известно, поляризация в среде может возникать либо за счёт воздействия внешнего электрического поля, либо за счёт деформации (причём как вызываемой внешней силой, так и спонтанной, т.е. обусловленной межмолекулярными силами). Характерным

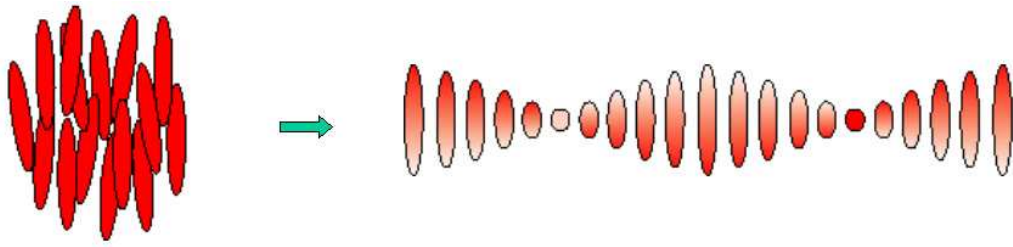


Рис. 1.1: Деформация кручения в хиральном нематике

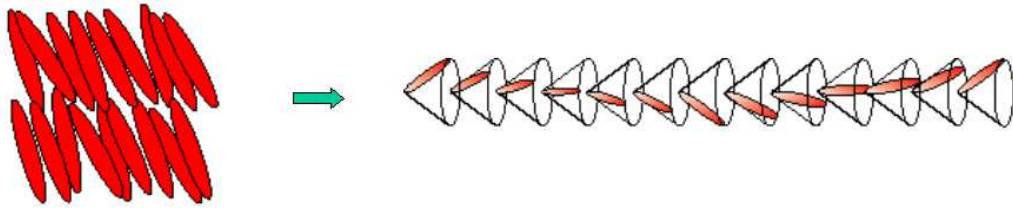


Рис. 1.2: Деформация кручения, продольного изгиба и сдвига в хиральном наклонном смектике

примером проявления сегнетоэлектричества в твёрдых кристаллах является сегнетова соль, в которой поляризация появляется за счёт внешнего механического воздействия (сжатия или растяжения). В жидких кристаллах, обладающих текучестью, таким внешним воздействием можно считать специфические граничные условия. Кроме того деформация в широком понимании может возникать в жидких кристаллах *спонтанным* образом за счёт межмолекулярных взаимодействий специфической симметрии. Так, в хиральных нематиках (холестериках) спонтанно возникает деформация кручения (Рис 1.1), а в хиральных наклонных смектиках – сразу несколько типов деформации: деформация кручения, деформация продольного изгиба и деформация сдвига (Рис. 1.2). Все эти типы деформации, за исключением деформации кручения, приводят к возникновению спонтанной поляризации в жидких кристаллах. В случае непрерывных сред, какими, например, являются нематическая

фаза и смектические фазы С и А, поляризация (спонтанная или наведённая) пропорциональна градиентным слагаемым в отношении директора нематического порядка. Известно, что в нематической фазе [3] можно записать два истинных (полярных) вектора, используя тензорный параметр порядка  $n_\alpha n_\beta - 1/3 \delta_{\alpha\beta}$ , где  $\mathbf{n}$  – директор нематического порядка. В результате поляризация в нематике (называемая флексоэлектрической) может быть представлена в виде двух независимых слагаемых [4]:

$$\mathbf{P}_f^{(N)} = e_s \mathbf{n} (\nabla \cdot \mathbf{n}) - e_b (\mathbf{n} \cdot \nabla) \mathbf{n} \quad , \quad (1.1)$$

где градиентный вектор  $\nabla \equiv \partial/\partial \mathbf{r}$ . Первое слагаемое в формуле (1.1) соответствует деформации поперечного изгиба, а второе – деформации продольного изгиба. Однако, как уже было замечено, ни один из этих типов деформации не может возникнуть в нематической фазе спонтанным образом, а может только вызываться внешними силами (например, граничными условиями). Из формулы (1.1) следует, что деформации продольного и поперечного изгиба в нематиках уменьшают точечную симметрию фазы, приводя к появлению поляризации. С молекулярной точки зрения это означает, что под воздействием деформации продольного (Рис. 1.3) или поперечного (Рис. 1.4) изгиба молекулы, благодаря своей полярной форме, выстраиваются так, что электрические диполи предпочтительно выстраиваются в одном направлении.

В отличие от нематиков и ненаклонных смектиков, в наклонных смектиках деформация продольного изгиба может существовать спонтанным образом (Рис. 1.2), и тем самым может возникать

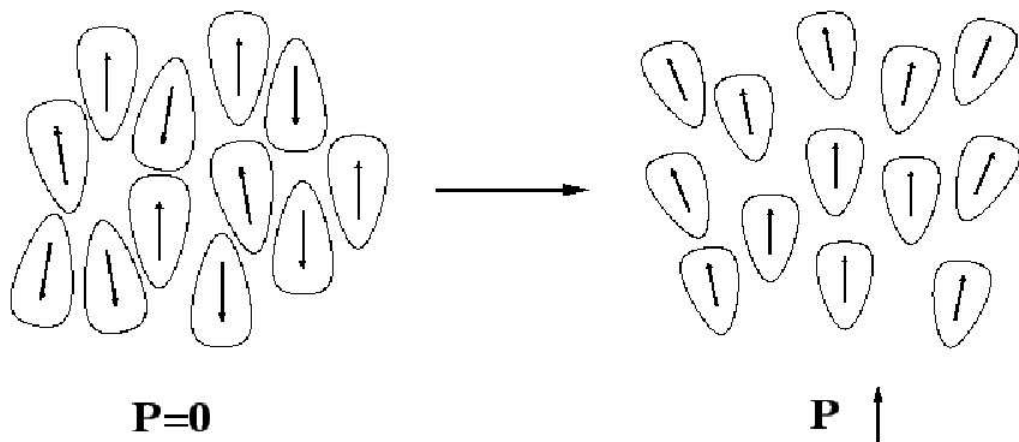


Рис. 1.3: Возникновение поляризации в системе молекул, имеющих форму клина, благодаря деформации поперечного изгиба

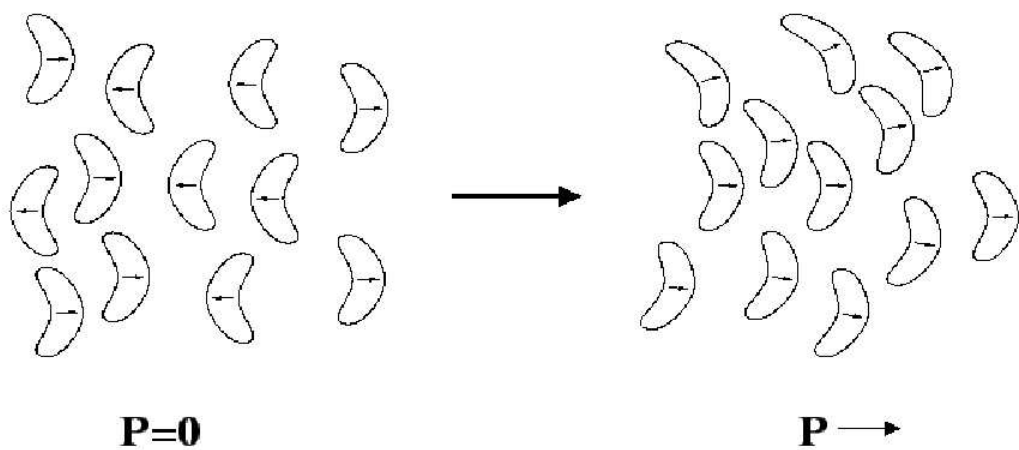


Рис. 1.4: Возникновение поляризации в системе молекул, имеющих изогнутую (бананообразную) форму, благодаря деформации продольного изгиба

*спонтанная* флексоэлектрическая поляризация. Возникновение такой поляризации описано в работах [5, 6, 7]. Заметим, что при специальных граничных условиях в системе может также возникать и наведённая деформация поперечного и продольного изгиба, так что в общем случае существует много вкладов во флексоэлектрическую поляризацию [8, 3]. Мы остановимся здесь на спонтанной поляризации, возникающей в наклонных смектиках. Для идеальной плоско-параллельной наклонной хиральной смектической структуры нетрудно выразить второе слагаемое в формуле (1.1) в следующем виде [9]:

$$\mathbf{P}_f^{(C)} = -e_b \mathbf{rot} \boldsymbol{\xi} = e_b \boldsymbol{\xi} \frac{\partial \varphi}{\partial z} \quad , \quad (1.2)$$

где ось  $z$  параллельна нормали к смектическому слою  $\mathbf{k}$ , угол  $\varphi(z)$  описывает азимутальное вращение директора [Рис. 1.5], а  $\boldsymbol{\xi}$  – псевдовекторный параметр порядка смектической фазы  $C$ , введённый в работах [6, 7]:

$$\boldsymbol{\xi}(z) \equiv (\mathbf{n} \cdot \mathbf{k}) [\mathbf{n} \times \mathbf{k}] \quad . \quad (1.3)$$

Направление флексоэлектрической спонтанной поляризации  $\mathbf{P}_f^{(C)}$  в наклонных смектиках определяется направлением псевдовектора  $\boldsymbol{\xi}(z)$ , который, в свою очередь, параллелен локальной оси симметрии второго порядка. Абсолютная величина флексоэлектрической поляризации пропорциональна градиенту азимутального угла  $\partial \varphi / \partial z$ .

Как уже было замечено, в наклонных смектиках присутствует также спонтанная деформация сдвига, благодаря наклону нематического директора относительно нормали к смектическому слою. Такая деформация также способна вызывать спонтанную поляризацию, которая по аналогии с твёрдыми кристаллами



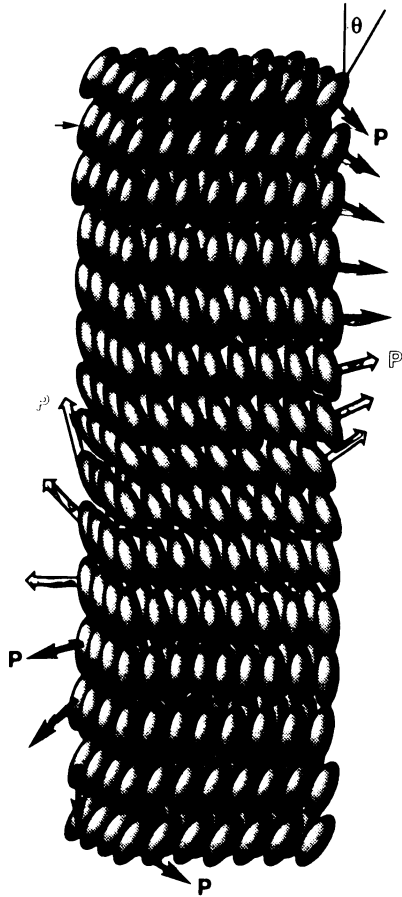


Рис. 1.5: Геликоидальная структура сегнетоэлектрической смектической фазы.

называется *пьезоэлектрической*. Известно [6, 7], что она также параллельна локальной оси симметрии и записывается в следующем виде:

$$\mathbf{P}_p = -\chi c_p \boldsymbol{\xi} \quad , \quad (1.4)$$

где  $\chi$  – локальная диэлектрическая восприимчивость, а  $c_p$  – псевдоскаляр, который зависит в числе прочего от хиральности молекул. Заметим, что для возникновения спонтанной пьезоэлектрической поляризации (1.4), в отличие от флексоэлектрической (1.3), достаточно наклона молекул в смектическом слое, а геликоидальное вращение не является

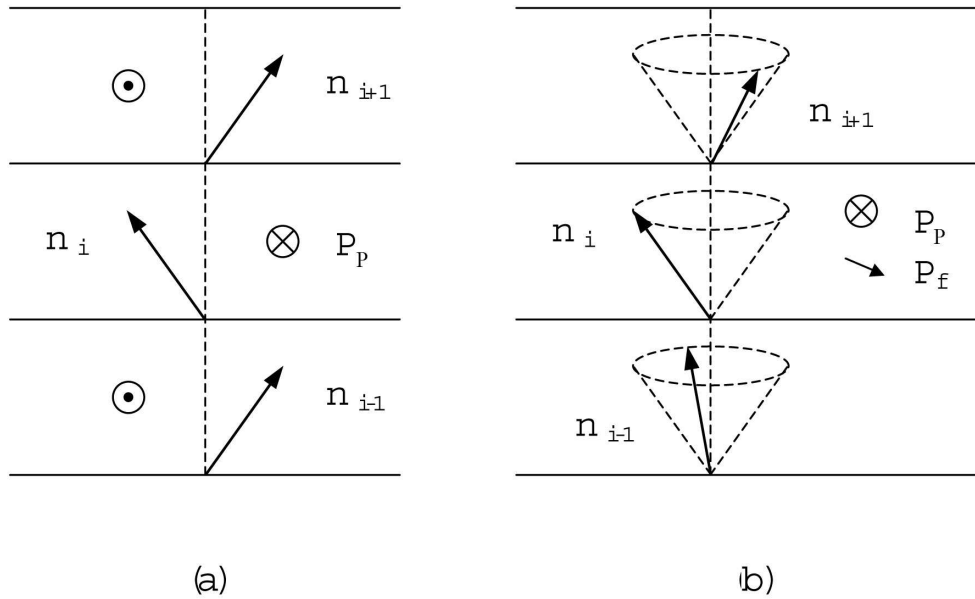


Рис. 1.6: Пьезоэлектрическая и флексоэлектрическая поляризации в наклонных смектических фазах с дискретно меняющимся направлением директора от слоя к слою

необходимым. При этом важно, чтобы сами молекулы были хиральны. В общем случае хирального наклонного смектика  $Sm-C^*$  существуют оба типа деформации (продольного изгиба и сдвига), а значит возникают обе спонтанные поляризации, пьезоэлектрическая и флексоэлектрическая.

Заметим, однако, что в фазе  $Sm-C^*$  обе поляризации, пьезоэлектрическая и флексоэлектрическая, параллельны (или антипараллельны) друг другу, причём флексоэлектрическая поляризация мала из-за слабости геликоидального вращения. Представим теперь себе неоднородную смектическую структуру, в которой направление нематического директора дискретным образом меняется от слоя к слою (Рис. 1.6). Тогда роль флексоэлектрической поляризации сильно возрастает. Известно, что обе поляризации,

пьезоэлектрическая и флексоэлектрическая, сами по себе не являются доминирующими факторами, определяющими синклинность или антиклинность смектической структуры. Однако, если в системе имеется дополнительная причина для фрустрации между синклинной и антиклинной структурами, то изощёренное взаимодействие пьезоэлектрической и флексоэлектрической поляризации в соседних смектических слоях способно сгенерировать целую последовательность фаз в окрестности точки перехода из синклинной фазы в антиклинную [10–12]. В таких фазах, называемых здесь двуосными промежуточными фазами, точечная симметрия слоя меняется драматически, и поляризация уже не обязана смотреть в каждом слое строго перпендикулярно плоскости наклона молекул. Из представления (1.2) можно ожидать, что в нехиральной антиклинной фазе, также как и в нехиральной синклинной, флексоэлектрическая поляризация отсутствует по причине отсутствия кручения директора в прилегающих слоях [Рис. 1.6 (а)]. В то же время, в промежуточных фазах [общий вид показан на Рис. 1.6 (b)] в смектическом слое может существовать флексоэлектрическая поляризация, сравнимая с пьезоэлектрической.

Формулу (1.2) для флексоэлектрической поляризации можно обобщить на случай дискретного изменения нематического директора от одного смектического слоя к другому. Будем для краткости называть возникновение такой поляризации в наклонных смектиках *дискретным флексоэффектом* и рассмотрим его сначала феноменологически, а в последующих главах разовьём молекулярно-

статистическую теорию. Будем исходить из того, что, как и в случае непрерывного изменения направления директора, в дискретном случае флексоэлектрическая поляризация в произвольном смектическом слое зависит от изменения направления директора в прилегающих слоях  $\Delta \mathbf{n}_{i\pm 1} = \mathbf{n}_{i+1} - \mathbf{n}_{i-1}$ . Будем считать, что флексоэлектрическая поляризация пропорциональна  $\Delta \mathbf{n}_{i\pm 1} = \mathbf{n}_{i+1} - \mathbf{n}_{i-1}$ . В противном случае мы получили бы в предельном переходе к непрерывному изменению директора более высокие степени градиентных слагаемых, что означало бы непостоянство деформации кручения и продольного изгиба. Поскольку изменение директора происходит вдоль нормали к смектическому слою, то второе слагаемое в формуле (1.1) является, например, предельным случаем следующего дискретного выражения:

$$\mathbf{P}_f = -e_b n_z \frac{\Delta \mathbf{n}_{i\pm 1}}{\Delta z} = -\frac{e_b}{2h} (\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{k}) \Delta \mathbf{n}_{i\pm 1} = -\frac{e_b}{2\ell} \Delta \mathbf{n}_{i\pm 1} \quad , \quad (1.5)$$

где  $h$  – толщина смектического слоя, а  $\ell$  – длина молекулы. Поскольку направление отсчёта смектических слоёв жёстко привязано к выбору одного из двух направлений директора, то вектор  $\Delta \mathbf{n}_{i\pm 1}$  в формуле (1.5) является истинным вектором, в отличие от  $\mathbf{n}_i$ , и поэтому может входить в выражение для поляризации в первой степени. Нетрудно убедиться, что в случае произвольного дискретного изменения  $\Delta \mathbf{n}_{i\pm 1}$  формула (1.5) может содержать в себе лишние слагаемые, сонаправленные с директором  $\mathbf{n}_i$ . Поскольку само  $\Delta \mathbf{n}_{i\pm 1}$  перпендикулярно нормали  $\mathbf{k}$ , то к выражению (1.5) можем добавить свёртку  $\frac{1}{2h} (\Delta \mathbf{n}_{i\pm 1} \cdot \mathbf{k}) \mathbf{n}_i$ , которая заведомо равна нулю. Тогда приходим к следующему выражению:

$$\mathbf{P}_f = -\frac{e_b}{2h} [\mathbf{k} \times [\Delta \mathbf{n}_{i\pm 1} \times \mathbf{n}_i]] \quad . \quad (1.6)$$

Наконец, поскольку обычно за счёт равновероятности ориентации длинных осей молекул “вверх” и “вниз” поляризация не имеет проекцию вдоль  $\mathbf{n}_i$ , то выражение (1.6) можно переписать в следующем окончательном виде:

$$\mathbf{P}_f = -\chi c_f [\mathbf{n}_i \times [\Delta \mathbf{n}_{i\pm 1} \times \mathbf{n}_i]] \quad , \quad (1.7)$$

где  $\chi c_f \equiv e_b/(2\ell)$ . Действительно, разница между выражениями (1.7) и (1.6) направлена вдоль  $\mathbf{n}_i$ , и поэтому должна быть равна нулю согласно сказанному выше. Итак, выражение (1.7), по всей видимости, является общим выражением для дискретной флексоэлектрической поляризации в плоско-параллельных смектиках вне зависимости от молекулярной модели. Проводя обратные рассуждения, нетрудно проверить, что в пределе бесконечно малого изменения нематического директора от слоя к слою выражение (1.7) переходит во второе слагаемое в формуле (1.1), а также в формулу (1.2). Флексоэлектрическая константа  $c_f$  в формуле (1.7) зависит от свойств конкретного вещества. В главе 2 будет рассмотрено происхождение пьезоэлектрической константы  $c_p$  в формуле (1.4) и флексоэлектрической константы  $c_f$  в формуле (1.7). Главное различие между дискретной флексоэлектрической поляризацией (1.7) и континуальной флексоэлектрической поляризацией (1.2) состоит в том, что в континуальном случае флексоэлектрическая поляризация всегда перпендикулярна плоскости наклона молекул в смектическом слое, тогда как при нерегулярном дискретном вращении плоскости наклона флексоэлектрическая поляризация не только не обязана быть перпендикулярной плоскости наклона, но и может вообще не лежать

в плоскости смектического слоя.

Если к молекулярной системе приложить внешнее электрическое поле, то в ней появляется ещё и наведённая поляризация. В случае наклонного смектика, к которому приложено однородное электрическое поле  $\mathbf{E}$ , полная поляризация смектического слоя складывается из пьезоэлектрической поляризации (1.4), флексоэлектрической поляризации (1.7) и наведённой поляризации, которую в линейном приближении по полю можно записать в следующем виде:

$$\mathbf{P}_{\mathbf{E}} = -\chi_{\mathbf{cE}} [\mathbf{n}_i \times [\mathbf{E} \times \mathbf{n}_i]] \quad , \quad (1.8)$$

где в отличие от формулы (1.7) вместо вектора  $\Delta \mathbf{n}_{i\pm 1}$  стоит вектор  $\mathbf{E}$ . Формула (1.8) отражает тот факт, что поляризация не может быть направлена вдоль нематического директора  $\mathbf{n}_i$ , а также то, что в простейшем приближении, не учитывающем хиральность молекулы, наведённая поляризация должна лежать в плоскости векторов  $\mathbf{n}_i$  и  $\mathbf{E}$ .

## **1.2 История открытия сегнетоэлектрической, антисегнетоэлектрической и промежуточных фаз в наклонных смектиках**

Молекулы жидких кристаллов зачастую обладают дипольными моментами, однако упорядочение этих дипольных моментов, которое могло бы привести к появлению спонтанной поляризации, не удавалось обнаружить в течение долгого времени. Согласно механизму, предложенному Мейером [1, 2], в наклонных смектиках,

состоящих из хиральных молекул, должна возникать спонтанная (пьезоэлектрическая) поляризация в направлении, перпендикулярном к локальной плоскости наклона молекул [Рис. 1.6 (а)]. При этом сама плоскость наклона может поворачиваться от слоя к слою [Рис. 1.5].

Последующие исследования сегнетоэлектрических жидких кристаллов привели в 1989 к обнаружению Ацуо Фукудой [13, 14] антисегнетоэлектричества в антиклинной структуре ЖК МНРОВС, в котором спонтанная поляризация меняла знак от слоя к слою. Существование антисегнетоэлектрической антиклинной структуры в этом веществе подтверждалось спецификой токов реполяризации в электрическом поле, а также исчезновением селективного отражения на длине волны, равной полному шагу спирали, при остающемся отражении на длине волны, равной половине шага спирали. Обнаружение антисегнетоэлектричества было неожиданным и фундаментальным открытием в области конденсированного состояния вещества в целом, и предопределило дальнейшие интенсивные исследования. В частности, когда была уже известна структура фундаментальных смектических фаз  $Sm-A^*$ ,  $Sm-C^*$  и  $Sm-C_A^*$  [Рис. 1.7, слева направо] исследовался вопрос о фрустрации между

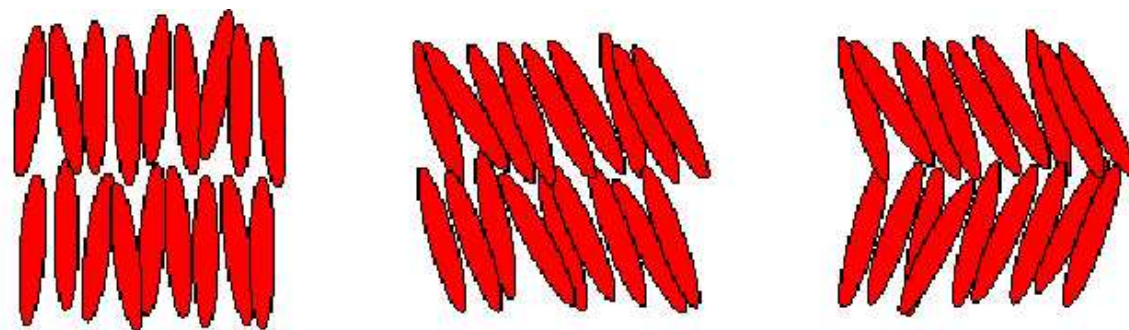


Рис. 1.7: Фундаментальные смектические фазы (слева направо):  $Sm-A$ ,  $Sm-C$ ,  $Sm-C_A$ .

антиклинной антисегнетоэлектрической фазой  $Sm-C_A^*$  и синклинной сегнетоэлектрической фазой  $Sm-C^*$ . На Рис. 1.8 приведены возможные варианты такой фрустрации, согласно нашим расчётам, о которых пойдёт речь в последующих главах. Фактически, эта фрустрация выражается в возможности существования большого набора двуосных промежуточных фаз между фундаментальными фазами  $Sm-C_A^*$  и  $Sm-C^*$ . Здесь в обозначениях всех фаз присутствует символ “\*”, который подразумевает хиральность каждой из фаз, т.е. каждый элемент структуры, представленный на Рис. 1.7, может испытывать геликоидальное вращение подобно тому, как это изображено на Рис. 1.2. Другая возможность фрустрации существует между синклинной смектической фазой  $Sm-C^*$  и ненаклонной смектической фазой  $Sm-A^*$ , но эта фрустрация связана с малостью угла наклона в этой области. На Рис. 1.9 приведены соответствующие структуры, которые оказываются одноосными. Оба типа промежуточных фаз, двуосные и одноосные, вызываются дополнительными причинами, которые будут детально изучены в данной работе. Однако сама возможность их существования продиктована безразличием основных факторов, определяющих антиклинное или синклинное упорядочение в точке перехода из фазы  $Sm-C_A^*$  в фазу  $Sm-C^*$ , а также вырождением азимутального направления наклона молекул вблизи перехода из фазы  $Sm-C^*$  в фазу  $Sm-A^*$ .

Возвращаясь к вопросам истории открытия различных смектических фаз, заметим, что изначально считалось, что в веществе МНРОВС существует три промежуточные фазы между ненаклонной



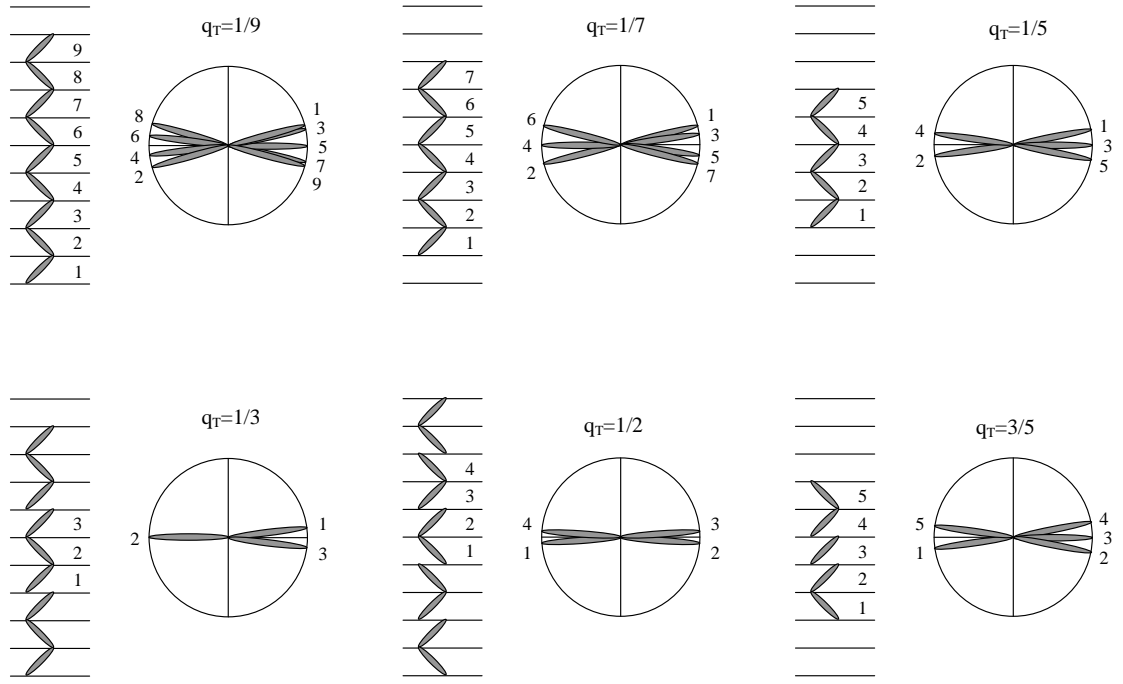


Рис. 1.8: Двуосные промежуточные фазы с различными долями синклинных и антиклинных упорядочений в элементарной ячейке:  $q_T = 1/9, 1/7, 1/5, 1/3, 1/2$  и  $3/5$ .

смектической  $Sm-A^*$  и антиклинной антисегнетоэлектрической  $Sm-C_A^*$ . Эти фазы были названы в порядке убывания температур  $Sm-C_\alpha^*$ ,  $Sm-C_\beta^*$  и  $Sm-C_\gamma^*$ . Впоследствии обнаружилось, что фаза  $Sm-C_\beta^*$  есть просто синклинная сегнетоэлектрическая фаза  $Sm-C^*$ , и, таким образом, между фундаментальными фазами  $Sm-A^*$ ,  $Sm-C^*$  и  $Sm-C_A^*$  получилось по одной промежуточной фазе: фаза  $Sm-C_\alpha^*$  между фазами  $Sm-A^*$  и  $Sm-C^*$ , и фаза  $Sm-C_\gamma^*$  между фазами  $Sm-C^*$  и  $Sm-C_A^*$ . Фаза  $Sm-C_\alpha^*$  оказалась оптически одноосной, тогда как фаза  $Sm-C_\gamma^*$  оказалась оптически двуосной [13, 14]. В работе [15] была получена серия коноскопических рисунков в фазе  $Sm-C_\gamma^*$ , из которых следовало, что ни одна из двух оптических осей в этой фазе не совпадает с нормалью к смектическому слою, в отличие

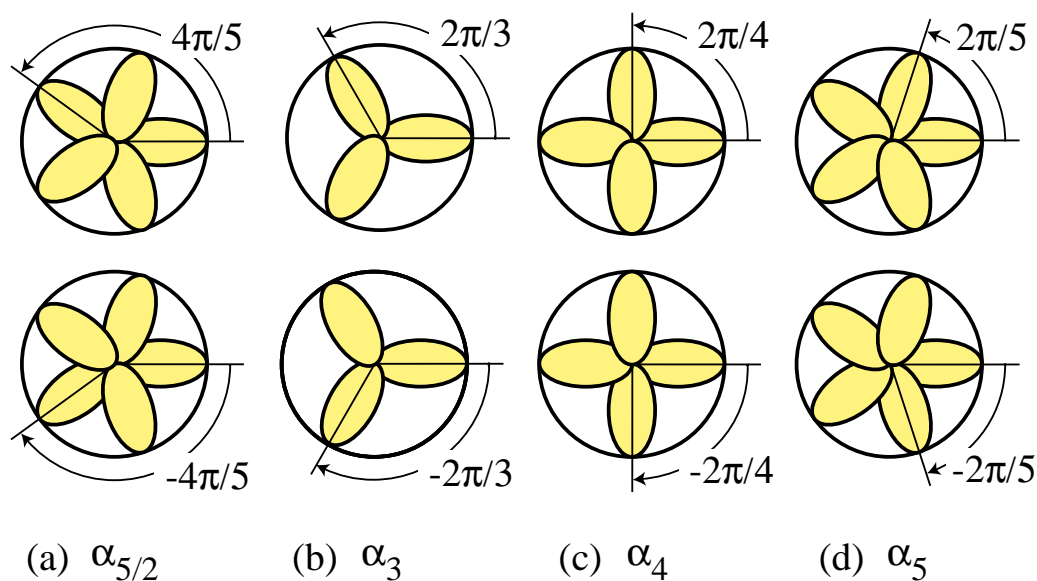


Рис. 1.9: Одноосные промежуточные фазы с различным шагом спирали:  $p_{sl} = 5/2, 3, 4$  и  $5$ .

от антисегнетоэлектрической фазы  $\text{Sm-C}_A^*$ , и, тем самым, в ней должно быть неравенство противоположных направлений наклона молекул. Последующий анализ показал, что в последовательности смектических слоёв в фазе  $\text{Sm-C}_\gamma^*$  может быть выделена так называемая элементарная ячейка, состоящая из трёх слоёв с одним синклинным упорядочением и двумя антиклинными [Рис. 1.8, первая структура слева в нижнем ряду].

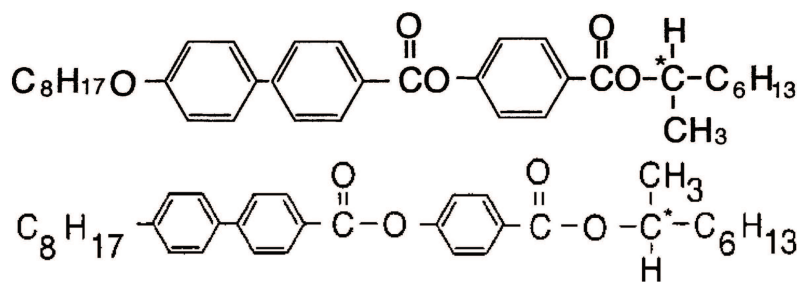


Рис. 1.10: Химическая структура ЖК МПРОВС (сверху) и ЖК МПРВС (снизу).

Тем временем, другая двуосная промежуточная фаза была обнаружена справа по температуре от  $\text{Sm-C}_\gamma^*$  в другом веществе

МНРВС, молекулярная структура которого очень похожа на структуру МНРОВС и отличается только отсутствием одного атома кислорода [Рис. 1.10]. Последующие исследования показали, что элементарная ячейка этой фазы состоит из четырёх смектических слоёв [Рис. 1.8, вторая структура в нижнем ряду], в которых противоположные направления наклона молекул присутствуют в равной степени. Эта промежуточная фаза была обозначена просто  $AF$  (от английского слова “antiferroelectric”, обозначающего “антисегнетоэлектрик”) из-за экспериментального сходства с фундаментальной антисегнетоэлектрической фазой  $Sm-C_A^*$ . Исследования коноскопических рисунков [16] показали, что шаг спирали в обеих двуосных промежуточных фазах гораздо больше, чем в фундаментальных фазах  $Sm-A^*$  и  $Sm-C^*$ . В работах [17, 18] были проведены дальнейшие систематические исследования, которые показали, что все перечисленные промежуточные фазы  $Sm-C_\gamma^*$ ,  $AF$  и  $Sm-C_\alpha^*$  могут наблюдаться и в других чистых веществах и смесях. Кроме того были обнаружены другие двуосные промежуточные фазы, одна – чуть ниже  $Sm-C_\gamma^*$ , а другая – чуть выше (их обозначили, соответственно  $FI_L$  и  $FI_H$ ). В результате в 1992 году возникла потребность классифицировать двуосные промежуточные фазы, и это было сделано при помощи параметра  $q_T$ , обозначающего долю синклинных упорядочений в элементарной ячейке фазы. Эта доля меняется от нуля в фазе  $Sm-C_A^*$  до единицы в фазе  $Sm-C^*$ . Поскольку все двуосные промежуточные фазы базируются на существовании антисегнетоэлектрической фазы  $Sm-C_A^*$ , было предложено обозначать

их  $\text{Sm}-C_A^*(q_T)$ . В частности, две основные промежуточные фазы  $\text{Sm}-C_\gamma^*$  и  $AF$ , можно обозначить  $\text{Sm}-C_A^*(1/3)$  и  $\text{Sm}-C_A^*(1/2)$ . Для двух других промежуточных фаз,  $FI_L$  и  $FI_H$ , параметр  $q_T$  до сих пор точно не установлен, но на основании общего правила возрастания параметра  $q_T$  с увеличением температуры можем заключить, что он в этих двух фазах должен быть в пределах  $0 < q_T < 1/3$  и  $1/3 < q_T < 1/2$ , соответственно. Мы будем здесь придерживаться этой терминологии, как это было сделано в работах [19–22].

В данной работе будет детально исследован вопрос о том, благодаря чему возможно существование двуосных промежуточных фаз  $\text{Sm}-C_A^*(q_T)$  и одноосной промежуточной фазы  $\text{Sm}-C_\alpha^*$ . В отличие от двуосных промежуточных фаз, скорее всего, существует всего одна одноосная промежуточная фаза, период которой  $p_{sl}$ , правда, может непрерывно меняться с изменением температуры [Рис. 1.9]. Фаза  $\text{Sm}-C_\alpha^*$  имеет ту же симметрию, что и фундаментальная сегнетоэлектрическая фаза  $\text{Sm}-C^*$ , но шаг спирали составляет всего несколько смектических слоёв, что на пару порядков меньше, чем в фазе  $\text{Sm}-C^*$ . Это было подтверждено недавно различными экспериментальными методами [23–34].

Для того чтобы установить структуру двуосных промежуточных фаз, также использовались различные экспериментальные методы, такие как резонансное рентгеновское рассеяние, эллипсометрия, измерение оптического вращения и т.п. [10, 12, 26–27, 35–46]. В частности, было показано, что структуры фаз  $\text{Sm}-C_A^*(1/3)$  и  $\text{Sm}-C_A^*(1/2)$  не являются идеально плоскими (т.е. плоскости наклона

молекул в них не точно совпадают во всех смектических слоях), но при этом отклонение от плоского изинговского прототипа в них невелико [Рис. 1.8]. В частности, это подтверждают данные эллипсометрии [10].

Для того чтобы могли существовать нерегулярные структуры, изображённые на Рис. 1.8, необходимо дальнедействующее взаимодействие. В противном случае структура должна быть регулярной, поскольку от одного смектического слоя к другому взаимодействия не меняются. Но какие межмолекулярные взаимодействия могут простираться на несколько смектических слоёв? Известно, что любое межмолекулярное взаимодействие сильно убывает с увеличением расстояния между конкретными атомными группами. В случае электронейтральных молекул наиболее дальнедействующим является диполь-дипольное электростатическое взаимодействие, но и оно убывает как  $1/r^3$  с увеличением расстояния  $r$  между диполями. Причём очевидно, что речь должна идти о диполях, расположенных в хвостовых частях жёсткого ядра молекулы, иначе их взаимодействие окажется несущественным уже в соседних смектических слоях. Действительно, все без исключения молекулы ЖК, способные образовывать антисегнетоэлектрическую фазу, обладают таким диполем (Рис. 1.10, где таким диполем является группа  $CH_3$ ). Типичным аксиальным соотношением для жёсткого ядра молекулы смектического ЖК является  $d/\ell \sim 1/4$ . Предположим, что ядро имеет диполь, расположенный не далее чем на расстоянии половины ширины молекулы  $d$  от края (хвоста) ядра. Тогда расстояние между диполями молекул, находящихся

в соседних смектических слоях, не превышает  $d$ . В таком случае расстояние между аналогичными диполями молекул, расположенных через слой, будет в четыре раза больше, а значит диполь-дипольное взаимодействие уменьшится в 64 раза. Таким образом, даже диполь-дипольное взаимодействие становится почти несущественным уже через один смектический слой, не говоря уже о других взаимодействиях (более высоких мультипольных и дисперсионных). Таким образом, любое непосредственное взаимодействие молекул жидкого кристалла, находящихся далее, чем в соседних смектических слоях, пренебрежимо мало. Этот факт вызывал много гипотез о том, что может заставлять плоскости наклона в различных слоях упаковываться в причудливые формы. Одна из гипотез заключалась в том, что более-менее дальнедействующими являются флуктуации поляризаций, и что поэтому они могут, в принципе, отвечать за формирование неоднородных смектических структур. В работе [47] было показано, что эффективное взаимодействие, производимое тепловыми флуктуациями поляризаций, убывает как  $1/(j - i)^2$ , где  $i$  и  $j$  – номера смектических слоёв. В то же время, сами флуктуации невелики, и вряд ли этот побочный эффект может пересилить основные эффекты межмолекулярных взаимодействий. Поэтому мы предложили другое объяснение дальнедействия в работе [19]. Согласно нашим выводам, эффективное дальнедействующее взаимодействие должно возникать просто в результате минимизации свободной энергии по векторам поляризации в различных смектических слоях. Этот эффект сравним с передачей эстафетной палочки от одного

участника соревнований к другому. При этом роль палочки играет взаимодействие поляризаций в соседних слоях, силу которого можно оценить параметром  $g$ , меняющимся от нуля, в случае полного отсутствия корреляций между поляризациями в соседних смектических слоях, до единицы, в случае, когда эти корреляции столь же сильны, как и внутри одного смектического слоя. При этом, поскольку взаимодействие продольных (параллельных к смектическим слоям) поляризаций в соседних смектических слоях способствует антисегнетоэлектрическому упорядочению, можно показать, аккуратно минимизируя свободную энергию с периодическими граничными условиями, что эффективное дальнедействующее взаимодействие будет убывать как  $(-g)^{|j-i|}$ . Например, в случае  $g = 0.4$  эффективная корреляция поляризаций в слоях 1 и 6 составляет 0.0256 от непосредственной корреляции поляризаций в слоях 1 и 2. Заметим, что это соотношение всё еще больше, чем  $1/64$  для прямого диполь-дипольного взаимодействия между молекулами, расположенными всего через один слой, по сравнению с таким же взаимодействием молекул в соседних смектических слоях. В качестве исторической справки следует заметить, что минимизация свободной энергии по векторам поляризации впервые была проведена в работе [48], и в результате теоретически была воспроизведена диаграмма, содержащая фазы  $\text{Sm-C}_A^*(0)$ ,  $\text{Sm-C}_A^*(1/3)$ ,  $\text{Sm-C}_A^*(1/2)$  и  $\text{Sm-C}_\alpha^*$  [49]. Однако структура промежуточных фаз не была получена в этих работах как результат самой минимизации, а была непосредственно взята из эксперимента. Таким образом, в

этих работах только лишь удалось проверить последовательность возникновения этих фаз, а также оценить углы азимутального отклонения плоскостей наклона в различных слоях от прототипной изинговской структуры (содержащей заведомо фиксированное число  $q_T$  для каждой конкретной фазы). Таким образом, в работах [48, 49] по-прежнему не было доказано, что должны возникать именно такие промежуточные фазы, а также не было проверено, могут ли другие промежуточные фазы в принципе возникать при других условиях. Также следует заметить, что принципиальная возможность проверить все эти факты была, фактически, утеряна авторами работ [48, 49] после критического обрезания эффективного дальнедействующего взаимодействия молекул, удалённых друг от друга более, чем на четыре смектических слоя. При этом следует ещё раз подчеркнуть, что впоследствии экспериментально были обнаружены [17, 18, 20] другие двуосные промежуточные фазы, не являющиеся фазами  $Sm-C_A^*(1/2)$  и  $Sm-C_A^*(1/3)$ . Таким образом, для нас ключевым вопросом являлось установление общих правил формирования всей последовательности наклонных смектических фаз целиком. Этому нам удалось добиться благодаря оценке всех возможных симметричных эффектов, связанных с межмолекулярным взаимодействием, а также аккуратной минимизацией свободной энергии по всем возможным параметрам, определяющим структуру различных фаз. В работе [50] мы также сравнили наше эффективное дальнедействующее взаимодействие с эффектом флуктуации поляризаций [47] и установили, что эффект флуктуаций поляризации всё же слабее, но, в принципе, способен



слегка подкорректировать фазовую диаграмму. Ключевым моментом для описания эффективного дальнедействующего взаимодействия, способного произвести неоднородные структуры промежуточных фаз, явилось рассмотрение *дискретного* флексоэлектрического эффекта, когда флексоэлектрическая спонтанная поляризация в произвольном смектическом слое возникает из-за непараллельности плоскостей наклона в соседних смектических слоях:  $\mathbf{P}_{f,i} \approx -\chi c_f \cos \theta (\mathbf{n}_{i+1} - \mathbf{n}_{i-1})$  [48, 51, 52]. В отличие от обычного флексоэлектрического эффекта [5–7], когда флексоэлектрическая поляризация возникает благодаря геликоидальному вращению, в случае дискретного флексоэлектрического эффекта поляризация, вообще говоря, не обязана быть перпендикулярной к локальной плоскости наклона молекул. Поскольку в хиральных смектических ЖК существует еще пьезоэлектрическая спонтанная поляризация  $\mathbf{P}_{p,i} = -\chi c_p \boldsymbol{\xi}_i$ , которая всегда перпендикулярна локальной плоскости наклона молекул, то флексоэлектрическая и пьезоэлектрическая поляризации могут быть не параллельны друг другу при дискретном неоднородном изменении плоскости наклона от слоя к слою. Тем самым, плоскости наклона в различных смектических слоях двуосной промежуточной фазы не обязаны быть строго параллельны друг другу. Можно показать, что абсолютному минимуму свободной энергии в такой ситуации соответствует почти плоская изинговская структура с набором синклинных и антиклинных упорядочений, но в которой всё же существует небольшое трёхмерное отклонение от изинговского прототипа (Рис. 1.8).

В работах [19, 21] было показано, что простая модель, основанная на дискретном флексоэлектрическом эффекте [48, 51, 52], а также базовая теория, описывающая существование фундаментальных фаз  $\text{Sm-C}_A^*$ ,  $\text{Sm-C}^*$  и  $\text{Sm-A}^*$  [53], могут описать существование полной последовательности двуосных промежуточных фаз. В рамках этой модели было продемонстрировано, что промежуточные фазы  $\text{Sm-C}_A^*(1/3)$  и  $\text{Sm-C}_A^*(1/2)$  действительно должны иметь неплоскую структуру, что и наблюдается в эксперименте. Поскольку в этих работах считалось, что структура наклонного смектика в точности повторяется с интервалом, равным одной элементарной ячейке, то не было возможности описать геликоидальное вращение от одной элементарной ячейки к соседней. В то же время, как было замечено ранее, макроскопическое геликоидальное вращение в наклонных смектических фазах очень информативно для экспериментального определения конкретных фаз. В данной работе мы покажем, что геликоидальное вращение в любой наклонной смектической фазе можно описать при помощи теории возмущения.

В фазе  $\text{Sm-C}^*$  элементарная ячейка составляет всего один смектический слой, а в одноосной промежуточной фазе  $\text{Sm-C}_\alpha^*$ , имеющей ту же симметрию, что и фаза  $\text{Sm-C}^*$ , но обладающей очень коротким (несколько смектических слоёв) шагом спирали, не имеет смысла вводить обычное понятие “элементарная ячейка”, а правильнее рассматривать сам короткий шаг спирали в качестве элементарной ячейки. Такой шаг спирали уже нельзя называть макроскопическим, но он по-прежнему является определяющим

параметром, характеризующим фазу.

В работах [19, 21] были изучены структуры различных промежуточных фаз (одноосных и двуосной), но макроскопический шаг спирали в двуосных фазах не принимался во внимание. Подразумевалось, что при конкретной температуре наблюдается та наклонная смектическая фаза, которая обладает минимальной свободной энергией. В этих работах было подтверждено, что все двуосные промежуточные фазы действительно могут возникать только между фазами  $Sm-C_A^*$  и  $Sm-C^*$ , причём именно в том порядке, в котором они наблюдаются в эксперименте. При этом одноосная промежуточная фаза  $Sm-C_\alpha^*$  может возникать только между  $Sm-A^*$  и той фазой, которая предшествует ей по температуре (в случае полной последовательности фаз – это фаза  $Sm-C^*$ ).

В работе [21] был оценен шаг спирали в фазе  $Sm-C_\alpha^*$  путём сравнения свободных энергий одноосных наклонных смектических структур с различными значениями шага спирали. Однако оценить тем же методом существенно больший шаг спирали в фазах  $Sm-C^*$ ,  $Sm-C_A^*$  и двуосных промежуточных фазах не представляется возможным из-за резко возрастающего времени компьютерного счёта. В то же время, как будет показано в данной работе, шаг спирали в этих фазах можно оценить при помощи теории возмущения.

Здесь мы также выясним причины возникновения фазового перехода первого рода между фазами  $Sm-C^*$  и  $Sm-C_\alpha^*$ , имеющими одинаковую симметрию. В работе [21] эти причины ещё не были установлены, и поэтому шаг спирали считался постепенно

меняющимся при увеличении температуры, размывая само различие между фазами  $Sm-C^*$  и  $Sm-C_\alpha^*$ , что, в принципе, также возможно, и что будет специально рассмотрено в ходе данной работы. Экспериментально в зависимости от вещества ЖК наблюдаются оба сценария эволюции шага спирали, как с фазовым переходом, так и без него. Известно, что спонтанная поляризация уменьшается с приближением структуры к ненаклонной фазе  $Sm-A^*$ , а в самой фазе  $Sm-A^*$  поляризация исчезает полностью. В то же время, неполярное двусное упорядочение [54], которое не было учтено в работе [21] остаётся и в фазе  $Sm-A^*$  тоже. В случае наклонной смектической фазы это неполярное упорядочение пренебрежимо мало по сравнению с поляризацией, однако с уменьшением угла наклона в какой-то момент, наоборот, наступает перевес влияния неполярного упорядочения над поляризацией, что, согласно нашим расчётам, и приводит к формированию одноосной промежуточной фазы  $Sm-C_\alpha^*$  вблизи перехода в ненаклонную фазу. Эта одноосная промежуточная фаза может быть переведена в фазу  $Sm-C^*$  посредством фазового перехода первого рода. Также будет показано, что в случае нехиральных молекул тот же самый эффект приводит к формированию фазы де Ври [55] между фазами  $Sm-C$  и  $Sm-A$ .

Мы также коснёмся некоторых деталей, связанных с температурными диапазонами существования различных промежуточных фаз. Известно, например, что в большинстве смектических веществ, в которых принципиально возможно возникновение двусных промежуточных фаз, самой

широкотемпературной является фаза  $\text{Sm-C}_A^*(1/3)$  с элементарной ячейкой, состоящей из трёх смектических слоёв, тогда как фаза  $\text{Sm-C}_A^*(1/2)$  с элементарной ячейкой, состоящей из четырёх смектических слоёв, как правило, наблюдается в более узком температурном интервале, а иногда и отсутствует вовсе. В работах [19, 21], однако, был получен обратный результат – самой широкотемпературной двуосной промежуточной фазой должна быть фаза  $\text{Sm-C}_A^*(1/2)$ . Таким образом, очевидно, был утерян какой-то важный физический эффект, подавляющий фазу  $\text{Sm-C}_A^*(1/2)$ . В работе [19] в рамках молекулярной модели было показано, что в первом приближении флексоэлектрическая поляризация пропорциональна первой степени угла наклона молекул и параллельна плоскости смектических слоёв. В то же время, в феноменологической части работы [19] было замечено, что, в принципе, флексоэлектрическая поляризация может быть и другой симметрии, и в рамках той же молекулярной модели мы даже получили небольшое добавочное слагаемое к флексоэлектрической поляризации, которое пропорционально второй степени угла наклона и не лежит в плоскости смектического слоя. В работе [19, 21] мы пренебрегли этим дополнительным слагаемым, сочтя его сравнительно малым. Здесь же мы покажем, что ортогональное к смектическим слоям слагаемое во флексоэлектрической поляризации имеет тенденцию к подавлению фазы  $\text{Sm-C}_A^*(1/2)$ , и даже может подавить её полностью, если угол наклона молекул, приходящийся на область существования двуосных промежуточных фаз, велик.

Известно, что угол наклона молекул в смектических фазах возрастает с уменьшением температуры. В основном, он определяется взаимодействием молекул внутри смектических слоёв и почти не зависит от азимутального распределения директора нематического порядка от одного смектического слоя к другому внутри элементарной ячейки фазы. Тем самым, угол наклона в произвольной смектической фазе определяется, в основном, температурным отклонением от перехода в ненаклонную фазу  $Sm-A^*$ . Экспериментальные данные [10, 42] показывают, что двуосные промежуточные фазы могут возникать как вблизи перехода в фазу  $Sm-A^*$  (как в веществах 10ТВВВ1М7, МНРВС), так и не очень близко к переходу в фазу  $Sm-A^*$  (например, в МНРОВС, МНДДОРТСОВ). Температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы  $Sm-C^*$ , соответственно, невелик в первом случае и велик – во втором. Далее, в веществах 10ТВВВ1М7 и МНРВС наблюдается довольно широкая по температуре промежуточная фаза  $Sm-C_A^*(1/2)$ , тогда как в МНРОВС и МНДДОРТСОВ эта фаза не возникает совсем. Естественно предположить, что фактор, разрушающий фазу  $Sm-C_A^*(1/2)$  существенным образом зависит от угла наклона: эффект слаб, если угол наклона мал, и эффект силён, если угол наклона велик. Поскольку нормальная по отношению к плоскости смектических слоёв составляющая флексоэлектрической поляризации пропорциональна дополнительной степени угла наклона по сравнению с основной, продольной, флексоэлектрической поляризацией, то, согласно всем перечисленным наблюдениям, эта поляризация скорее всего и есть тот

самый фактор, разрушающий фазу  $Sm-C_A^*(1/2)$ . Это будет показано в ходе данной работы.

Наконец, недавно были синтезированы новые смектические жидкие кристаллы, в которых не наблюдается ни промежуточная фаза  $Sm-C_A^*(1/2)$ , ни промежуточная фаза  $Sm-C_A^*(1/3)$ , но наблюдается другая двуосная промежуточная фаза между антисегнетоэлектрической фазой  $Sm-C_A^*(0)$  и одноосной промежуточной фазой  $Sm-C_\alpha^*$  [22]. Как будет показано в ходе данной работы, основными параметрами, регулирующими последовательность наклонных смектических фаз, являются поперечный дипольный момент, расположенный в хвостовой части молекулы (специфическая ионная связь) и квадрупольный момент молекулы, расположенный в середине жёсткого ядра (ароматические кольца). В данной работе будет показано, что фазовая последовательность, не содержащая фазы  $Sm-C_A^*(1/2)$  и  $Sm-C_A^*(1/3)$ , но содержащая новую двуосную промежуточную фазу, возможна, если дипольный и квадрупольный моменты молекулы велики. Тем самым, возникает потребность описать теоретически всю возможную последовательность двуосных промежуточных фаз, которая принципиально может наблюдаться при тех или иных условиях.

## Глава 2

# Статистическая теория наклонных смектических состояний

### 2.1 Свободная энергия наклонных смектических состояний

#### 2.1.1 Базовые положения статистической теории

Рассмотрим идеальный смектик, в котором центры масс молекул расположены строго в плоскостях своих слоев, а длинные оси молекул строго сонаправлены с директором слоя (т.е. нематический порядок тоже идеален). Кроме того, будем считать, что угол наклона  $\theta$  директора в каждом слое – один и тот же и не зависит от других степеней свободы, что подтверждается многочисленными экспериментами. В каждом слое такого идеального смектика есть только одна степень свободы в отношении ориентации директора – азимут  $\varphi$ , а также одна степень свободы в отношении ориентации  $\psi$  каждой отдельной двуосной молекулы *вокруг* ее длинной оси [Рис. 2.1]. В каждом слое эти две степени свободы в общем случае влияют друг на друга, а также на аналогичные степени свободы в других слоях. Чтобы



установить эту взаимосвязь, нужно проминимизировать свободную энергию системы независимым образом по всем степеням свободы. В данном разделе мы будем считать, что распределение азимутов  $\varphi$  от слоя к слою уже известно, и зададимся вопросом, как при этом распределена ориентация  $\psi$  короткой оси  $\mu$  внутри каждого слоя. В следующем разделе, учтя это распределение, мы, наоборот, зададимся целью получить азимутальное распределение  $\varphi$  директора  $\mathbf{n}$  от слоя к слою.

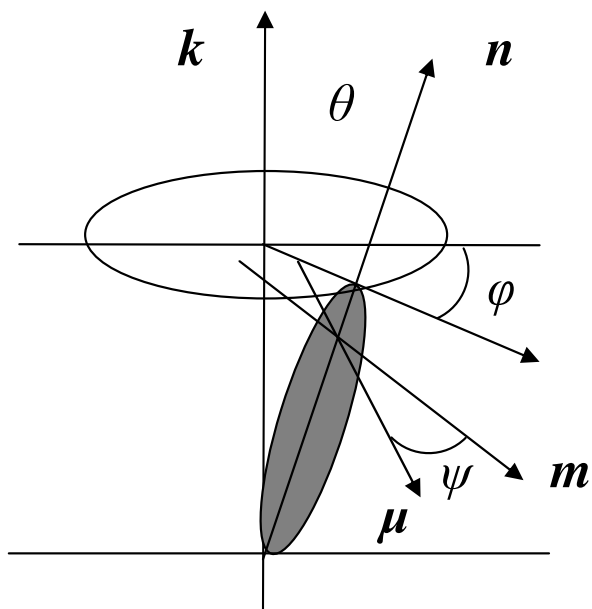


Рис. 2.1: Степени свободы двуосной молекулы в идеальном смектике.

Свободная энергия идеального смектика (в указанном выше смысле), азимутальное распределение директора которого от слоя к слою фиксировано, и есть только степень свободы вращения короткой оси вокруг длинной, может быть записана в следующем виде:

$$F = \rho k_B T \sum_{i=1}^N \int f_i(\psi_1) \ln f_i(\psi_1) d\psi_1 - \frac{1}{2} \rho^2 k_B T \sum_{i,j=1}^N \int f_i(\psi_1) f_j(\psi_2) g_{ij}(\mathbf{r}_\perp) \left[ \exp\left(-\frac{U_{ij}}{k_B T}\right) - 1 \right] d^2 \mathbf{r}_\perp d\psi_1 d\psi_2 \quad , \quad (2.1)$$

где  $N$  – полное число смектических слоев,  $\rho$  – поверхностная плотность молекул в слое,  $f_i(\psi)$  – функция распределения ориентации  $\psi$  короткой оси  $\boldsymbol{\mu}$  молекулы, расположенной в слое  $i$ ,  $U_{ij}$  – полный потенциал взаимодействия молекулы 1, расположенной в слое  $i$  и молекулы 2, расположенной в слое  $j$ , функция  $g_{ij}(\mathbf{r}_\perp)$  описывает позиционные корреляции между молекулами 1 и 2, и вектор  $\mathbf{r}_\perp$  есть проекция межмолекулярного вектора  $\mathbf{r}$  на плоскость смектического слоя. Первое слагаемое в формуле (2.1) есть ориентационная энтропия, а второе – внутренняя энергия системы. Минимизация свободной энергии (2.1) приводит к следующему выражению для ориентационной функции распределения:

$$f_i(\psi_1) = \frac{1}{Z_i} \exp \left\{ -\rho \beta U_{MF}^{(i)}(\psi_1) \right\} \quad , \quad (2.2)$$

где  $\beta \equiv 1/(k_B T)$ ,

$$Z_i = \int_0^{2\pi} \exp \left\{ -\rho \beta U_{MF}^{(i)}(\psi_1) \right\} d\psi_1 \quad , \quad (2.3)$$

и где  $U_{MF}^{(i)}(\psi)$  есть “среднее поле” для молекулы, расположенной в слое  $i$ :

$$U_{MF}^{(i)}(\psi_1) \equiv -k_B T \sum_{j=1}^N \int f_j(\psi_2) g_{ij}(\mathbf{r}_\perp) \times \left[ \exp\left(-\frac{U_{ij}}{k_B T}\right) - 1 \right] d^2 \mathbf{r}_\perp d\psi_2 \quad . \quad (2.4)$$

Подставляя функцию распределения (2.2) назад в выражение (2.1), получаем следующее выражение для свободной энергии слоя  $i$ :

$$F_i = -\rho k_B T \ln Z_i - \frac{1}{2} \rho^2 \int_0^{2\pi} f_i(\psi_1) U_{MF}^{(i)}(\psi_1) d\psi_1 \quad . \quad (2.5)$$

Раскладывая  $\ln Z_i$  в ряд Тейлора по  $U_{MF}^{(i)}(\psi_1)$  до второго члена, учитывая выражение (2.3) и пренебрегая константой, получаем:

$$F_i = \frac{\rho^2}{2\pi} \int_0^{2\pi} \left\{ U_{MF}^{(i)}(\psi_1) - \frac{\rho}{2k_B T} \left[ U_{MF}^{(i)}(\psi_1) \right]^2 \right\} d\psi_1 \\ + \frac{\rho^3}{8\pi^2 k_B T} \left[ \int_0^{2\pi} U_{MF}^{(i)}(\psi_1) d\psi_1 \right]^2 - \frac{1}{2} \rho^2 \int_0^{2\pi} f_i(\psi_1) U_{MF}^{(i)}(\psi_1) d\psi_1 \quad . \quad (2.6)$$

### 2.1.2 Молекулярная модель

Потенциалы  $U_{ij}(\psi_1, \psi_2, \mathbf{r})$ , участвующие в формировании среднего поля (4), состоят из электростатических и дисперсионных взаимодействий. В случае электростатического взаимодействия разложим экспоненту в формуле (2.4) в ряд Тейлора снова до второго члена. В статье [19] была рассмотрена только линейная зависимость среднего поля от диполь-дипольного и диполь-квадрупольного взаимодействий в предположении сильной позиционной корреляции ближайших молекулярных диполей, расположенных в соседних смектических слоях. Там же мы воспользовались готовым выражением для квадратичной зависимости среднего поля от электростатического взаимодействия, взятым из публикации [53]. В публикации [56] мы вывели как линейное, так и квадратичное электростатические слагаемые в среднем поле в рамках одной и той же молекулярной

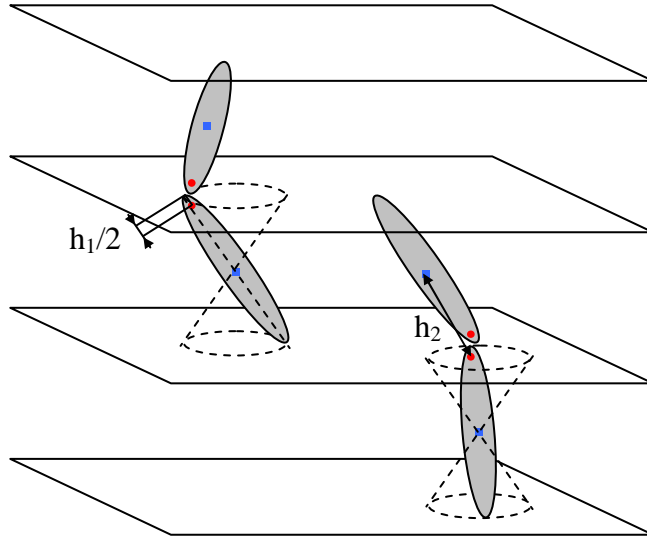


Рис. 2.2: Молекулы соседних смектических слоев, имеющие позиционную корреляцию. Дипольные моменты молекул, сосредоточенные в хвостовых частях (только на одном хвосте), обозначены красными кружками. Квадрупольные моменты молекул, сосредоточенные в ядрах, обозначены синими прямоугольниками. Ориентации дипольных и квадрупольных моментов не показаны, чтобы избежать ложных представлений о структуре.

модели. Предположим, что поперечный молекулярный диполь  $\mu_i$  (то есть перпендикулярный длинной оси молекулы) расположен в одном из молекулярных хвостов (Рис. 2.2), одноосный квадрупольный момент [то есть симметричный по отношению к вращению молекулы вокруг ее главной оси:  $q_{\alpha\beta}^{(i)} \equiv Q (n_{\alpha}^{(i)} n_{\beta}^{(i)} - 1/3 \delta_{\alpha\beta})$ , где  $n_{\alpha}^{(i)}$  и  $n_{\beta}^{(i)}$  – проекции нематического директора  $\mathbf{n}_i$  в слое  $i$  на некоторые координатные оси  $\alpha$  и  $\beta$ ] расположен в центре молекулы, и ориентации молекул “вверх” и “вниз” равновероятны. В следующих двух подразделах мы выведем выражения для линейного электростатического вклада и для дисперсионного вклада в среднее поле, в обоих случаях учитывая стерический эффект, представленный позиционной корреляционной функцией  $g_{ij}(\mathbf{r}_{\perp})$ .

### 2.1.3 Линейные электростатические взаимодействия

Диполь-дипольное, диполь-квадрупольное и квадруполь-квадрупольное взаимодействия определяются следующими соотношениями [19]:

$$\begin{aligned}
 U_{\mu\mu}^{ij} &\equiv \mu_{\alpha}^{(i)} T_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{ij}) \mu_{\beta}^{(j)} \quad , \\
 U_{\mu q}^{ij} &\equiv \mu_{\alpha}^{(i)} T_{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{r}_{ij}) q_{\beta\gamma}^{(j)} \quad , \\
 U_{qq}^{ij} &\equiv q_{\alpha\beta}^{(i)} T_{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{r}_{ij}) q_{\gamma\delta}^{(j)} \quad ,
 \end{aligned} \tag{2.7}$$

где  $T_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{ij})$ ,  $T_{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{r}_{ij})$  и  $T_{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{r}_{ij})$  есть следующие тензоры:

$$\begin{aligned}
 T_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{ij}) &\equiv -\nabla_{\alpha} \nabla_{\beta} \frac{1}{r_{ij}} \quad , \\
 T_{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{r}_{ij}) &\equiv \nabla_{\alpha} \nabla_{\beta} \nabla_{\gamma} \frac{1}{r_{ij}} \quad , \\
 T_{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{r}_{ij}) &\equiv -\nabla_{\alpha} \nabla_{\beta} \nabla_{\gamma} \nabla_{\delta} \frac{1}{r_{ij}} \quad ,
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

и где  $\mathbf{r}_{ij}$  – вектор, соединяющий мультиполь (диполь или квадруполь) молекулы, расположенной в слое  $i$  с мультиполем молекулы, расположенной в слое  $j$ .

Усредним диполь-дипольное взаимодействие, представленное первыми строками в формулах (2.7) и (2.8), по положению молекул в своих слоях. Для молекул, находящихся в соседних слоях и имеющих позиционную корреляцию диполей [в рамках нашей модели диполи имеют корреляцию с максимумом в положении строго друг над другом, когда вектор, соединяющий диполи, параллелен нормали к смектическому слою  $\mathbf{k}$ , а расстояние между диполями равно  $h_1 \cos \theta$  (Рис. 2.2), где  $h_1$  – расстояние от диполя до края молекулы, а  $\theta$  – угол наклона молекул в слое]. Тогда среднее диполь-дипольное

взаимодействие молекул, находящихся в соседних слоях, можно записать в следующем виде:

$$\langle U_{\mu\mu}^{i,i\pm 1} \rangle \approx \langle g_{i,i\pm 1} \rangle \mu_{\alpha}^{(i)} T_{\alpha\beta}(h_1 \mathbf{k} \cos \theta) \mu_{\beta}^{(i\pm 1)} \quad , \quad (2.9)$$

где среднее  $\langle g_{i,i\pm 1} \rangle$  определяется следующим выражением:

$$\langle g_{i,j} \rangle \equiv \int g_{i,j}(\mathbf{r}_{\perp}) d^2 \mathbf{r}_{\perp} \quad , \quad (2.10)$$

и где

$$T_{\alpha\beta}(h_1 \mathbf{k} \cos \theta) = \frac{1}{h_1^3 \cos^3 \theta} (\delta_{\alpha\beta} - 3 k_{\alpha} k_{\beta}) \quad . \quad (2.11)$$

Более сложная задача – усреднить диполь-дипольное взаимодействие между молекулами, расположенными в одном и том же смектическом слое, поскольку минимальное расстояние между молекулами (обозначим его  $r$ ) в этом случае зависит от ориентации межмолекулярного вектора  $\mathbf{r}$ , который совпадает с вектором, соединяющим дипольные моменты в модели идеального нематического порядка:

$$\langle U_{\mu\mu}^{i,i} \rangle \approx \langle g_{i,i} \rangle \mu_{\alpha}^{(i)} \langle T_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \rangle \mu_{\beta}^{(i)} \quad , \quad (2.12)$$

где

$$\langle T_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \rangle = \left\langle \frac{\delta_{\alpha\beta}}{r^3} - \frac{3 r_{\alpha} r_{\beta}}{r^5} \right\rangle \quad . \quad (2.13)$$

Вектор  $\mathbf{r}$  описывает эллипс с полуосями  $d$  и  $d/\cos \theta$ , где  $d$  – ширина молекулы. Введем единичный вектор  $\mathbf{w}_i$  в направлении, перпендикулярном к плоскости наклона молекул в слое  $i$ , а также единичный вектор  $\mathbf{m}_i \equiv [\mathbf{k} \times \mathbf{w}_i]$ , перпендикулярный к векторам  $\mathbf{w}_i$  и  $\mathbf{k}$  одновременно (Рис. 2.3). Проекция вектора  $\mathbf{r}$  на оси  $\mathbf{w}_i$  и  $\mathbf{m}_i$

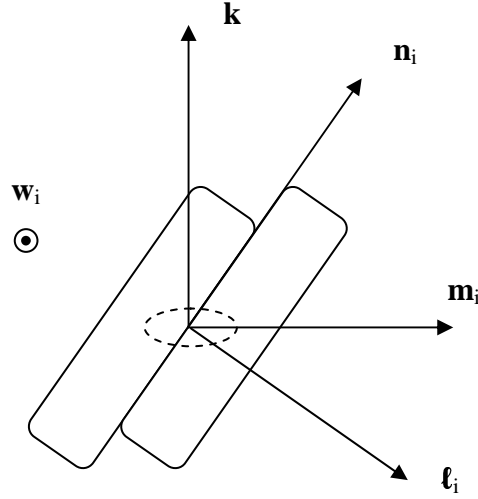


Рис. 2.3: Молекулы в одном наклонном смектическом слое при контакте.

подчиняются следующему уравнению

$$r_w^2 + r_m^2 \cos^2 \theta = d^2 \quad . \quad (2.14)$$

Введём полярный угол  $\phi$  для вектора  $\mathbf{r}$ :

$$r_w = r \cos \phi \quad , \quad r_m = r \sin \phi \quad . \quad (2.15)$$

Подставляя формулу (2.15) в (2.14), получаем

$$r^2 = d^2 / (\cos^2 \phi + \cos^2 \theta \sin^2 \phi) \quad . \quad (2.16)$$

Используя формулы (2.15) и (2.16), можем переписать формулу (2.13)

в следующем виде:

$$\begin{aligned} \langle T_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \rangle = & \frac{1}{d^3} \frac{1}{s} \int_0^{2\pi} (\cos^2 \phi + \cos^2 \theta \sin^2 \phi)^{3/2} \\ & \cdot \left[ \delta_{\alpha\beta} - 3 w_\alpha^{(i)} w_\beta^{(i)} \cos^2 \phi - 3 m_\alpha^{(i)} m_\beta^{(i)} \sin^2 \phi \right] \frac{\partial s}{\partial \phi} d\phi \quad , \end{aligned} \quad (2.17)$$

где мы предположили, что вероятность контакта двух молекул одинакова вдоль линии эллипса,  $s$  – полная длина эллипса, и  $\partial s / \partial \phi$

– якобиан перехода от позиции на линии эллипса к углу  $\phi$ . Заметим, что интеграл (2.17) не может быть посчитан точно. Оценим его, раскладывая все выражения в ряды Тейлора по малому углу  $\theta$  и оставляя только слагаемые не выше второго порядка малости. В таком приближении расстояние  $r$  может быть записано в виде [ср. с формулой (2.16)]:

$$\frac{r}{d} \approx 1 + \frac{1}{2} \theta^2 \sin^2 \phi \quad . \quad (2.18)$$

Бесконечно малое расстояние вдоль линии эллипса может быть записано в виде:

$$ds = \sqrt{(dr_w)^2 + (dr_m)^2} \quad . \quad (2.19)$$

Подставляя формулу (2.18) в (2.15), дифференцируя  $r_w$  и  $r_m$  по  $\phi$ , и подставляя результат в формулу (2.19), получаем:

$$\frac{1}{d} \frac{\partial s}{\partial \phi} \approx 1 + \frac{1}{2} \theta^2 \sin^4 \phi - \frac{3}{2} \theta^2 \sin^2 \phi \cos^2 \phi \quad , \quad (2.20)$$

а полная длина эллипса равна  $s \approx 2\pi d$  в том же приближении (она отличается от  $2\pi d$  только в более высоких степенях  $\theta$ , чем два). Подставляя формулу (2.20) в (2.17) и раскладывая остальные выражения в формуле (2.17) также в ряд Тейлора до второго порядка малости по  $\theta$ , получаем:

$$\begin{aligned} \langle T_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \rangle \approx \frac{1}{d^3} \left[ \delta_{\alpha\beta} \left( 1 - \frac{3}{4} \theta^2 \right) - \frac{3}{2} w_\alpha^{(i)} w_\beta^{(i)} \left( 1 - \frac{1}{2} \theta^2 \right) \right. \\ \left. - \frac{3}{2} m_\alpha^{(i)} m_\beta^{(i)} (1 - \theta^2) \right] \quad . \quad (2.21) \end{aligned}$$

Вводя новый вектор  $\boldsymbol{\ell}_i \equiv [\mathbf{n}_i \times \mathbf{w}_i]$  [Рис. 2.3], принимая во внимание, что  $\mathbf{m}_i = \boldsymbol{\ell}_i + \mathbf{n}_i \tan \theta$ , и используя следующее условие для трёх ортогональных единичных векторов  $\mathbf{n}_i$ ,  $\mathbf{w}_i$  и  $\boldsymbol{\ell}_i$ :

$$n_\alpha^{(i)} n_\beta^{(i)} + w_\alpha^{(i)} w_\beta^{(i)} + \ell_\alpha^{(i)} \ell_\beta^{(i)} = \delta_{\alpha\beta} \quad , \quad (2.22)$$



приходим к следующему выражению:

$$\langle T_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \rangle \approx -\frac{1}{2d^3} \left[ \delta_{\alpha\beta} \left( 1 - \frac{3}{2} \theta^2 \right) + \frac{3}{2} w_\alpha^{(i)} w_\beta^{(i)} \theta^2 - 3 n_\alpha^{(i)} n_\beta^{(i)} (1 - 2\theta^2) \right] . \quad (2.23)$$

Подставляя Eq. (2.23) в (2.12), замечаем, что последнее слагаемое в формуле (2.23) не играет никакой роли, поскольку  $(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{n}_i) = 0$ . Наконец, подставляя выражения (2.9–2.12) и (2.23) в формулу (2.4) для среднего поля, получаем следующее выражение для линейного электростатического слагаемого в среднем поле:

$$\frac{\rho^2 \mu^2}{2 k_B T} U_{MF}^{\text{el}(i)}(\mathbf{P}) \approx -\boldsymbol{\mu}_i \hat{\mathbf{g}}_0 \mathbf{P}_i + \boldsymbol{\mu}_i \hat{\mathbf{g}}_1 (\mathbf{P}_{i+1} + \mathbf{P}_{i-1}) + \mu c_f (\rho \boldsymbol{\mu}_i + \mathbf{P}_i) \Delta \mathbf{n}_{i\pm 1} , \quad (2.24)$$

где  $\mathbf{n}_i$  – директор нематического порядка в слое  $i$ ,  $\Delta \mathbf{n}_{i\pm 1} \equiv \mathbf{n}_{i+1} - \mathbf{n}_{i-1}$ ,  $c_f$  – флексоэлектрическая постоянная:

$$c_f \equiv -\frac{3}{2} Q \frac{\rho \langle g_{i,i\pm 1} \rangle \mu}{k_B T h_2^4} , \quad (2.25)$$

$\hat{\mathbf{g}}_0$  и  $\hat{\mathbf{g}}_1$  – следующие тензоры второго ранга:

$$\hat{\mathbf{g}}_0 \equiv \frac{\rho \langle g_{i,i} \rangle \mu^2}{8 k_B T d^3} \left[ \delta_{\alpha\beta} \left( 1 - \frac{3}{2} \theta^2 \right) + \frac{3}{2} w_\alpha^{(i)} w_\beta^{(i)} \theta^2 \right] , \quad \hat{\mathbf{g}}_1 \equiv \frac{\rho \langle g_{i,i\pm 1} \rangle \mu^2}{4 k_B T h_1^3 \cos^3 \theta} (\delta_{\alpha\beta} - 3 k_\alpha k_\beta) , \quad (2.26)$$

и где  $d$  – ширина молекулы,  $\theta$  – угол наклона (подразумевается малым),  $\mathbf{w}_i$  – единичный вектор, перпендикулярный к плоскости наклона в слое  $i$ ,  $h_1 \cos \theta$  и  $h_2 \approx \ell/2$  – расстояния между двумя ближайшими диполями и между ближайшими диполем и квадруполем в соседних слоях, соответственно (Рис. 2.2), и, наконец,  $\mathbf{P}_i$  – поляризация в слое  $i$ :

$$\mathbf{P}_i = \rho \int_0^{2\pi} \boldsymbol{\mu}_i f_i(\psi) d\psi . \quad (2.27)$$

Известно, что антисегнетоэлектрические фазы наблюдаются только в системах молекул с поперечными диполями, расположенными в хвостовой части молекулы. Наличие таких диполей вызывает спонтанную поляризацию, а также увеличивает позиционную корреляцию молекул в соседних слоях. Можно показать, что без позиционной корреляции средние диполь-дипольное и диполь-квадрупольное взаимодействия будут равны нулю. Поэтому очень важно учитывать наличие поперечных хвостовых молекулярных диполей при рассмотрении теории смектических состояний. В то же время, молекулярные ядра обладают большим квадрупольным моментом, который мы здесь для простоты считаем одноосным, учитывая сильную вытянутость молекулы. Известно также, что продольные молекулярные диполи не вызывают полярности нематического порядка, и поэтому в среднем имеют такую же симметрию, что и дисперсионное взаимодействие. По этой причине мы не рассматриваем здесь отдельно продольные диполи, считая, что их вклад является просто добавкой к феноменологическому выражению для дисперсионного взаимодействия, рассмотренного в следующем подразделе. Такой же добавкой (не имеющей полярной симметрии) будет и квадруполь-квадрупольное взаимодействие молекул в соседних слоях, и поэтому оно также не рассмотрено здесь отдельно.

#### **2.1.4 Дисперсионные взаимодействия**

Полярные слагаемые в выражении для среднего поля могут также возникать из неполярных по своей природе взаимодействий,

например, из дисперсионного взаимодействия, модулированного полярной формой молекулы. Глобально каждое взаимодействие может быть аппроксимировано сферическими инвариантами  $T^{\ell L \lambda}(\mathbf{x}_i, \mathbf{r}, \mathbf{y}_j)$ , где векторы  $\mathbf{x}_i$  и  $\mathbf{y}_j$  могут быть либо длинными молекулярными осями  $\mathbf{a}_i$  и  $\mathbf{a}_j$ , либо один из них может быть короткой молекулярной осью ( $\mathbf{b}_i$  или  $\mathbf{c}_i$  вместо  $\mathbf{a}_i$ , либо  $\mathbf{b}_j$  или  $\mathbf{c}_j$  вместо  $\mathbf{a}_j$ ), либо оба могут быть короткими молекулярными осями вместо соответствующих длинных. Основные неполярные сферические инварианты приведены, например, в публикациях [58, 59]. Предположим, что вдобавок молекулы имеют полярную форму в двух направлениях (то есть, например, вектор  $\mathbf{a}$  не

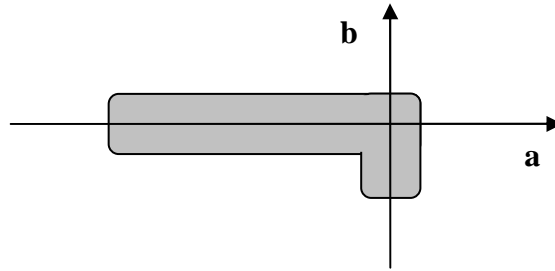


Рис. 2.4: Пример молекулы, полярной в двух направлениях.

может быть заменен на  $-\mathbf{a}$ , и вектор  $\mathbf{b}$  не может быть заменен на  $-\mathbf{b}$ ) [Рис. 2.4]. Если ввести  $\mathbf{c} \equiv [\mathbf{a} \times \mathbf{b}]$  для каждой молекулы, то можно заметить, что возникает следующее простейшее полярное слагаемое в дисперсионном взаимодействии между молекулами, расположенными в слоях  $i$  и  $j$ :

$$\begin{aligned}
 & T^{221}(\mathbf{n}_i, \mathbf{r}, \mathbf{c}_j) + T^{221}(\mathbf{n}_j, \mathbf{r}, \mathbf{c}_i) \\
 & \equiv (\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{r})(\mathbf{c}_j \cdot [\mathbf{n}_i \times \mathbf{r}]) + (\mathbf{n}_j \cdot \mathbf{r})(\mathbf{c}_i \cdot [\mathbf{n}_j \times \mathbf{r}]) \quad . \quad (2.28)
 \end{aligned}$$

Предположим, что взаимодействия типа (2.28) существенны только для молекул, находящихся внутри одного и того же слоя. Для

начала не будем интересоваться неполярным упорядочением коротких молекулярных осей, а также полярным упорядочением длинных молекулярных осей, посчитав, что соответствующие слагаемые, пропорциональные чётным степеням векторов  $\mathbf{c}_i$  и  $\mathbf{c}_j$  и нечетным степеням векторов  $\mathbf{n}_i$  и  $\mathbf{n}_j$  уже усреднены по ориентациям этих векторов. Тогда неполярные сферические инварианты могут быть написаны в той же форме, что и в публикации [53], и мы получаем следующее выражение для дисперсионного среднего поля в случае позиционно скоррелированных молекул в соседних слоях:

$$\begin{aligned}
U_{MF}^{\text{disp}(i)} = & v_0 + v_1 [P_2(\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_{i-1}) + P_2(\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_{i+1})] \\
& + v_2 \cos^2 \theta + v_3 \cos^2 \theta [(\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_{i-1}) + (\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_{i+1})] \\
& + v_4 \cos^4 \theta + v_5 \{(\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_{i-1}) (\mathbf{k} \cdot [\mathbf{n}_i \times \mathbf{n}_{i-1}]) \\
& + (\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_{i+1}) (\mathbf{k} \cdot [\mathbf{n}_i \times \mathbf{n}_{i+1}])\} + v_6 (\mathbf{c}_i + \langle \mathbf{c}_i \rangle) \boldsymbol{\xi}_i \quad , \quad (2.29)
\end{aligned}$$

где мы подразумеваем, что угол наклона молекул  $\theta$  – один и тот же во всех слоях, и, таким образом,  $(\mathbf{n}_{i-1} \cdot \mathbf{k}) = (\mathbf{n}_{i+1} \cdot \mathbf{k}) = (\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{k}) = \cos \theta$ . Нулевое, второе и четвертое слагаемые в формуле (2.29) представляют собой неполярные дисперсионные взаимодействия как внутри одного слоя, так и в соседних слоях, тогда как первое, третье и пятое слагаемые определяются только взаимодействиями молекул, находящихся в соседних смектических слоях. Наконец, дополнительное, шестое, слагаемое соответствует полярному сферическому инварианту (2.28), где  $\boldsymbol{\xi}_i \equiv (\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{k}) [\mathbf{n}_i \times \mathbf{k}] = |\boldsymbol{\xi}_i| \mathbf{w}_i$ .

### 2.1.5 Поляризационно зависящая свободная энергия

Электростатический вклад (2.24) и дисперсионный вклад (2.29) в среднее поле должны быть подставлены в свободную энергию (2.6). Пятое слагаемое в выражении (2.29) отлично от нуля, если молекулы хиральны. В то же время, молекулы, вообще говоря, не должны быть хиральными, чтобы шестое слагаемое в выражении (2.29) было отлично от нуля, потому что векторы  $\mathbf{c}$  для каждой молекулы были введены искусственно, и пока что ничего особенного не соответствует этим направлениям. Тем не менее, шестое слагаемое само по себе исчезнет при усреднении в формуле (2.6), потому что

$$\int_0^{2\pi} f(\psi) d\psi = 1 \quad , \quad (2.30)$$

и, тем самым, первое и последнее слагаемые в выражении (2.6) взаимно уничтожат друг друга при подстановке в них шестого слагаемого из формулы (2.29). Однако если поперечный дипольный момент  $\boldsymbol{\mu}$  имеет ненулевую проекцию на вектор  $\mathbf{c}$ , второе слагаемое в формуле (6) произведет эффективное “сцепление” полярного электростатического и полярного дисперсионного взаимодействий, и возникнет дополнительное хиральное слагаемое в свободной энергии, зависящее от поляризации. Для простоты будем считать, что  $\boldsymbol{\mu}$  параллельно  $\mathbf{c}$ . Группируя подобные члены, получаем следующее выражение для поляризационно зависящей свободной энергии слоя  $i$ :

$$\begin{aligned} \frac{\rho \mu^2}{k_B T} F_{\mathbf{P}}^{(i)} = & 2 \rho^2 \mu^2 \mathbf{M}_i^2 + \mathbf{P}_i \hat{\mathbf{g}}_0 (\hat{\mathbf{I}} - \hat{\mathbf{g}}_0) \mathbf{P}_i \\ & - \mathbf{P}_i \hat{\mathbf{g}}_1 (\hat{\mathbf{I}} - 2 \hat{\mathbf{g}}_0) (\mathbf{P}_{i-1} + \mathbf{P}_{i+1}) \\ & - (\mathbf{P}_{i-1} + \mathbf{P}_{i+1}) \hat{\mathbf{g}}_1^2 (\mathbf{P}_{i-1} + \mathbf{P}_{i+1}) \end{aligned}$$

$$+2 \rho \mu \mathbf{M}_i [\hat{\mathbf{g}}_0 \mathbf{P}_i - \hat{\mathbf{g}}_1 (\mathbf{P}_{i-1} + \mathbf{P}_{i+1}) - \rho \mu \mathbf{M}_i] \quad , \quad (2.31)$$

где  $\hat{\mathbf{I}} \equiv \delta_{\alpha\beta}$ , а вектор  $\mathbf{M}_i$  играет роль сложного векторного параметра порядка:

$$\mathbf{M}_i \equiv c_p [\mathbf{n}_i \times \mathbf{k}] + c_f [\mathbf{n}_i \times [\Delta \mathbf{n}_{i\pm 1} \times \mathbf{n}_i]] \quad , \quad (2.32)$$

где коэффициент  $c_f$  определяется формулой (2.25), а коэффициент  $c_p$  определяется следующим выражением:

$$c_p \equiv \frac{\rho \langle g_{i,i} \rangle v_6 \cos \theta}{k_B T} \quad . \quad (2.33)$$

Первое слагаемое в формуле (2.32) известно как “пьезоэлектрический” эффект. В нашей модели (которая выглядит довольно полной и исчерпывающей) пьезоэффект возникает из-за “сцепления” во втором вириальном приближении полярного в двух направлениях дисперсионного взаимодействия [шестое слагаемое в формуле (2.29)] и диполь-дипольного взаимодействия [первые два слагаемых в формуле (2.24)]. Заметим, что молекула, имеющая полярную форму в двух направлениях  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  (Рис. 2.4) и обладающая дипольным моментом с ненулевой проекцией на вектор  $\mathbf{c} \equiv [\mathbf{a} \times \mathbf{b}]$ , полярна уже в трёх направлениях, не лежащих в одной плоскости. Поскольку все три направления не могут быть взаимно заменены одно на другое, такая молекула является хиральной. Тем самым, как и было давно замечено в литературе, для возникновения пьезоэффекта хиральность молекул действительно необходима. Однако эта хиральность проявляется через комбинацию дисперсионного и диполь-дипольного взаимодействий, так что будем называть ее “комбинированной” хиральностью в отличие

от хиральности “обычной”, возникающей из-за хиральности формы молекулы, проявляющейся через дисперсионное взаимодействие уже в первом вириальном приближении [пятое слагаемое в формуле (2.29)].

Второе слагаемое в формуле (2.32) известно как “флексоэлектрический” эффект. Из самой формы записи флексоэлектрического слагаемого понятно, что для возникновения флексоэффекта также необходима хиральность молекул, без которой не возникнет хиральности структуры, а значит  $\Delta \mathbf{n}_{i\pm 1}$  не будет отличным от нуля. Причем это может быть хиральность любой природы (как обычная, так и комбинированная). Сам же флексоэлектрический коэффициент  $c_f$  [формула (2.25)] не зависит от хиральности, а определяется сцеплением во втором вириальном приближении диполь-дипольного и диполь-квадрупольного взаимодействий. Двойное векторное произведение  $[\mathbf{n}_i \times [\Delta \mathbf{n}_{i\pm 1} \times \mathbf{n}_i]]$  может быть раскрыто как сумма двух скалярных, умноженных на векторы, и флексоэлектрическое слагаемое может быть приведено к возможно более привычному по литературе виду, в котором присутствует сумма  $\Delta \mathbf{n}_{i\pm 1}$  и  $-\mathbf{n}_i (\mathbf{n}_i \cdot \Delta \mathbf{n}_{i\pm 1})$  [19]. Представление (2.32), однако, более удобно, поскольку из него сразу видно, что флексоэлектрический вектор всегда перпендикулярен директору в слое  $\mathbf{n}_i$ , но, в отличие от пьезоэлектрического вектора, не обязан быть параллелен плоскости слоя, если  $\Delta \mathbf{n}_{i\pm 1}$  не перпендикулярно  $\mathbf{n}_i$ . Легко проверить, что в случае двуосных промежуточных фаз, наблюдаемых между сегнетоэлектрической и антисегнетоэлектрическими фазами, эти два вектора на самом деле не

перпендикулярны друг другу, и поэтому флексоэлектрический вектор не обязан быть параллелен пьезоэлектрическому. Более того, из второй части флексоэлектрического вектора,  $-\mathbf{n}_i (\mathbf{n}_i \cdot \Delta \mathbf{n}_{i\pm 1})$ , видно, что весь флексоэлектрический вектор может иметь вертикальную (перпендикулярную к смектическому слою) составляющую, поскольку первая часть,  $\Delta \mathbf{n}_{i\pm 1}$ , не имеет вертикальной составляющей в случае одного и того же наклона молекул во всех слоях. Вертикальная флексоэлектрическая составляющая пропорциональна дополнительной степени малого угла наклона по сравнению с горизонтальной. В работе [19] мы пренебрегли этим слагаемым для простоты. В работах [56, 57] мы существенным образом использовали увеличение угла наклона с уменьшением температуры для описания фазовых переходов, для чего необходимо учесть и вертикальную составляющую флексоэффекта тоже.

Наконец, сцепление во втором вириальном приближении двух диполь-дипольных взаимодействий внутри одного смектического слоя и в соседних слоях, а также диполь-дипольное взаимодействие в первом вириальном приближении производят другие слагаемые в свободной энергии (2.31), не зависящие от вектора  $\mathbf{M}_i$ . Диполь-квадрупольное взаимодействие в первом вириальном приближении исчезает в среднем из свободной энергии из-за своей симметрии, а неполярная часть дисперсионного взаимодействия, квадруполь-квадрупольное взаимодействие и взаимодействие продольных молекулярных диполей с различными мультиполями в различных вириальных приближениях дают вклад в поляризационно независящую свободную энергию,



которая будет рассмотрена в следующем подразделе. Минимизация свободной энергии  $F_{\mathbf{P}}$  [которая является суммой  $F_{\mathbf{P}}^{(i)}$ ] по векторам поляризации приводит к уравнению, которое мы могли бы получить и напрямую из формулы (2.2), используя определение поляризации (2.27):

$$\begin{aligned} & \hat{\mathbf{g}}_0 (\hat{\mathbf{I}} - \hat{\mathbf{g}}_0) \mathbf{P}_i - \hat{\mathbf{g}}_1 (\hat{\mathbf{I}} - 2 \hat{\mathbf{g}}_0) (\mathbf{P}_{i-1} + \mathbf{P}_{i+1}) \\ & - \hat{\mathbf{g}}_1^2 (2 \mathbf{P}_i + \mathbf{P}_{i-2} + \mathbf{P}_{i+2}) + \rho \mu \hat{\mathbf{g}}_0 \mathbf{M}_i \\ & - \rho \mu \hat{\mathbf{g}}_1 (\mathbf{M}_{i-1} + \mathbf{M}_{i+1}) = 0 \quad . \end{aligned} \quad (2.34)$$

Глядя на систему (2.34), можно подумать, что существует прямая корреляция между векторами поляризации через слой. Однако в реальности число коррелирующих напрямую слоёв можно свести только к соседним. Действительно, подставляя систему уравнений

$$(\hat{\mathbf{I}} - \hat{\mathbf{g}}_0) \mathbf{P}_i + \hat{\mathbf{g}}_1 (\mathbf{P}_{i-1} + \mathbf{P}_{i+1}) = -\rho \mu \mathbf{M}_i \quad , \quad (2.35)$$

в систему (2.34), получаем снова систему (2.35). Таким образом, системы (2.34) и (2.35) эквивалентны. Подставляя уравнения (2.34) и (2.35) в формулу (2.31), получаем существенно упрощённую запись свободной энергии слоя  $i$ :

$$\frac{\mu}{k_B T} F_{\mathbf{P}}^{(i)} = \mathbf{M}_i \cdot \mathbf{P}_i + \rho \mu \mathbf{M}_i^2 \quad , \quad (2.36)$$

где векторные параметры порядка  $\mathbf{M}_i$  определяются формулой (2.32), а набор векторов поляризаций  $\mathbf{P}_i$  по-прежнему должен быть определен решением системы уравнений (2.35). Из формул (2.26) и (2.35) следует, что анизотропия тензоров  $\hat{\mathbf{g}}_0$  и  $\hat{\mathbf{g}}_1$  производит дополнительную поляризацию вдоль векторов  $\mathbf{w}_i$  и  $\mathbf{k}$ , соответственно. Вводя индекс

$\alpha_i = \perp$ ,  $w_i$  или  $m_i$  для нумерации проекций различных векторов на оси  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{w}_i$  и  $\mathbf{m}_i$ , соответственно, можно переписать формулу (2.35) в следующем виде:

$$P_i^{(\alpha_i)} + g_\alpha \left[ P_{i-1}^{(\alpha_i)} + P_{i+1}^{(\alpha_i)} \right] = -\rho \mu \chi_\alpha M_i^{(\alpha_i)} \quad , \quad (2.37)$$

где в соответствии с формулами (2.26)

$$\begin{aligned} \chi_w &= (1 - g_0)^{-1} \quad , \\ \chi_m &= \chi_\perp \approx \chi_w \left( 1 - \frac{3}{2} \chi_w g_0 \theta^2 \right) \quad , \end{aligned} \quad (2.38)$$

$$g_w = g_1 \chi_w \quad , \quad g_m = g_1 \chi_m \quad , \quad g_\perp = -2 g_1 \chi_\perp \quad , \quad (2.39)$$

и где

$$g_0 \equiv \frac{\rho \langle g_{i,i} \rangle \mu^2}{8 k_B T d^3} \quad , \quad g_1 \equiv \frac{\rho \langle g_{i,i\pm 1} \rangle \mu^2}{4 k_B T h_1^3 \cos^3 \theta} \quad , \quad (2.40)$$

Из формул (2.38) видно, что анизотропия диэлектрической восприимчивости пропорциональна второй степени малого угла наклона  $\theta$ . Система уравнений (2.37) может быть решена по отношению к поляризациям в случае произвольной периодичности системы  $t$  (где  $t$  – число смектических слоёв, через которое структура повторяется). Векторы поляризации могут быть затем исключены из свободной энергии (2.36), которая в результате может быть переписана в терминах эффективного взаимодействия параметров порядка  $\mathbf{M}_i$  в различных слоях:

$$\frac{F_{\mathbf{P}}}{\rho k_B T} = -\frac{N}{t} \sum_{i=0}^{t-1} \sum_{k=0}^{t-1} \sum_{\alpha_i=1}^3 [\chi_\alpha f_k^{(\alpha)} - \delta_{k0}] M_i^{(\alpha_i)} M_{i+k}^{(\alpha_i)} \quad , \quad (2.41)$$

где коэффициенты  $f_k^{(\alpha)} = f_{|j-i|}^{(\alpha)} \equiv f_{ij}^{(\alpha)}$  являются элементами обратной матрицы к матрице коэффициентов, стоящих в левой части системы

(2.37). Другими словами, если у нас есть матрица с элементами  $a_{ii}^{(\alpha)} \equiv 1$ ,  $a_{i,i\pm 1}^{(\alpha)} = a_{0,t-1}^{(\alpha)} = a_{t-1,0}^{(\alpha)} \equiv g_\alpha$  и нулевыми остальными элементами, то  $\|f_{ij}^{(\alpha)}\| \equiv \|a_{ij}^{(\alpha)}\|^{-1}$ . Можно проверить, что для любого периода  $t$  коэффициенты  $f_k^{(\alpha)}$  убывают как  $(-g_\alpha)^k$  для  $k = 0 \dots \pm ([t/2] + 1)$ , где  $g_\alpha < 1$  и  $[t/2]$  – целая часть числа  $t/2$ , хотя точные выражения коэффициентов зависят от конкретного периода  $t$ .

### 2.1.6 Поляризационно независящая свободная энергия

Выведем выражение для той части свободной энергии, которая не зависит от поляризации. Дисперсионная часть этого выражения определяется первыми шестью слагаемыми (с нулевого по пятое) в дисперсионном среднем поле (2.29), тогда как электростатическая часть определяется квадруполь-квадрупольным взаимодействием и вторым слагаемым в экспоненциальном разложении (2.4), куда должны быть подставлены все электростатические взаимодействия (2.7). Здесь мы также учтем квадруполь-квадрупольное взаимодействие молекул через слой, потому что квадруполь-квадрупольные взаимодействия могут быть большими. Если пренебречь неполярной двуосностью молекул, то оба поляризационно независимых средних поля (дисперсионное и электростатическое) дают вклады только в первое и в четвертое слагаемые формулы (2.6) для свободной энергии. Для простоты предположим, что позиционная корреляция молекул в соседних слоях сильна, так что  $\rho \langle g_{i,i\pm 1} \rangle \approx 1$ . Тогда, собирая подобные члены в поляризационно независящей свободной энергии и добавляя поляризационно зависящую свободную

энергию (2.41), получаем следующее выражение для полной свободной энергии для произвольной наклонной смектической фазы, имеющей период  $t$  слоёв:

$$\begin{aligned}
\frac{t[F - F_0(\theta)]}{\rho N k_B T} = & \left( \frac{3v_1}{2k_B T} - g_1^2 + 4c_f^2 \right) \sum_{i=0}^{t-1} (\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_{i+1})^2 \\
& + \left( \frac{v_3}{k_B T} + 6g_1^2 \right) \cos^2 \theta \sum_{i=0}^{t-1} (\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_{i+1}) \\
& + \frac{v_5}{k_B T} \sum_{i=0}^{t-1} (\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_{i+1}) (\mathbf{k} \cdot [\mathbf{n}_i \times \mathbf{n}_{i+1}]) \\
& + \frac{10}{3} \left( \frac{h_2}{h_1} \right)^3 \left( \frac{h_2}{h_3} \right)^5 \frac{c_f^2}{g_1 \cos \theta} \sum_{i=0}^{t-1} (\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_{i+2}) \\
& - \sum_{i=0}^{t-1} \sum_{k=0}^{t-1} \sum_{\alpha_i=1}^3 [\chi_\alpha f_k^{(\alpha)} - \delta_{k0}] M_i^{(\alpha_i)} M_{i+k}^{(\alpha_i)} \quad , \quad (2.42)
\end{aligned}$$

где первые три слагаемых представляют собой поляризационно независящее взаимодействие между молекулами в соседних слоях [где слагаемые, пропорциональные коэффициентам  $v_1$  и  $v_3$ , представляют собой нехиральные дисперсионные взаимодействия, слагаемое, пропорциональное  $v_5$ , представляет собой хиральное дисперсионное взаимодействие, слагаемые, пропорциональные  $g_1^2$ , представляют собой диполь-дипольное взаимодействие во втором вириальном приближении, и слагаемое, пропорциональное  $c_f^2$ , представляет собой диполь-квадрупольное взаимодействие во втором вириальном приближении (в двух последних типах слагаемых участвуют только *поперечные* молекулярные диполи)], четвертое слагаемое представляет собой квадруполь-квадрупольное взаимодействие через слой [где  $h_3 \approx 2(\ell + d)$  – расстояние между скоррелированными квадрупольями через слой], и пятое слагаемое есть эффективное дальнедействующее взаимодействие, возникающее за счет поляризационно зависящей

свободной энергии. Для простоты электростатические взаимодействия, обусловленные молекулярными *продольными* диполями, так же как квадруполь-квадрупольные и более высокие мультипольные взаимодействия между молекулами, находящимися в соседних слоях, включены в дисперсионное взаимодействие (в слагаемые с коэффициентами  $v_1$  и  $v_3$ , которые известны как *квадрупольный* и *дипольный* члены дисперсионного взаимодействия, соответственно).

### 2.1.7 Заметки о неполярном двуосном упорядочении

В выражении (2.42) для свободной энергии наклонного смектика мы пренебрегли неполярным двуосным упорядочением молекул. Заметим, что в более общем случае для усреднения произведения двух проекций одного и того же вектора  $\boldsymbol{\mu}_i$  по плоскости верна следующая запись:

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \mu_i^{(\alpha)} \mu_i^{(\beta)} f_i(\psi) d\psi = D P_i^{(\alpha)} P_i^{(\beta)} \mu^2 / P^2 + \frac{1}{2} (1 - D) \mu^2 [\delta_{\alpha\beta} - n_i^{(\alpha)} n_i^{(\beta)}] \quad , \quad (2.43)$$

где индексы  $\alpha$  и  $\beta$  обозначают проекции на оси координат, и где  $D \equiv \langle \cos 2\psi \rangle$  – двуосный неполярный параметр порядка. В выражении (2.42) он подразумевался малым, и все слагаемые, пропорциональные  $D$  были выброшены. Такой подход представляется разумным вдали от перехода из Sm-C\* в Sm-A\*, где поляризация  $P = \rho \mu \langle \cos \psi \rangle$  (то есть полярный параметр порядка) играет основную роль в упорядочении. В то же время, вблизи перехода Sm-C\* – Sm-A\*, поляризация становится очень маленькой (и совсем исчезает в самой точке перехода), в то время как неполярный двуосный параметр порядка  $D$  остаётся примерно

таким же (подобно нематическому параметру порядка  $S$ ). В этом случае он остаётся единственным параметром порядка, определяющим геликоидальное вращение структуры, и поэтому он должен быть принят во внимание. Это будет сделано в разделе 2.3.

## **2.2 Теория возмущения для наклонных смектических фаз с геликоидальным вращением**

### **2.2.1 Формулировка задачи в случае отсутствия неполярного двуосного упорядочения**

В предыдущем разделе мы нашли распределение ориентации  $\psi$  короткой молекулярной оси  $\mu$  внутри каждого смектического слоя при заданном периодическом распределении ориентации  $\varphi$  нематического директора  $\mathbf{n}$  от слоя к слою. В случае отсутствия неполярного упорядочения коротких молекулярных осей эта задача свелась просто к нахождению поляризации  $\mathbf{P}$  в каждом слое. В этом разделе нам, наоборот, предстоит определить распределение нематического директора при заданном периодическом распределении поляризации. При этом, конечно, распределение директора тоже должно получиться периодическим. Из эксперимента известно, что структура наклонного смектика обладает двумя типами периодичности. Первый тип периодичности – это примерное повторение структуры через несколько слоёв. Например, в  $Sm-C^*$  структура примерно одна и та же в каждом слое, если не учитывать геликоидальное вращение. В  $Sm-$

$C_A^*$  структура примерно повторяется через два слоя. В двуосных промежуточных фазах, которые наблюдаются между  $Sm-C^*$  и  $Sm-C_A^*$ , структура примерно повторяется через большее число слоёв. Назовём этот период примерного повторения элементарной ячейкой (по аналогии с кристаллами) и будем отождествлять его с параметром периодичности  $t$ , введённом в предыдущем разделе. Второй тип периодичности – это период геликоида, который обычно в сотни раз превышает размер элементарной ячейки  $t$ . Геликоид представляет собой слабое круговое вращение, происходящее от одной элементарной ячейки к соседней. Воспользовавшись этой малостью, мы можем считать, что поляризация распределена в каждой элементарной ячейке примерно так же, как и в отсутствие геликоидального вращения. Воспользовавшись также малостью самой поляризации, зададимся целью в рамках теории возмущения (подразумевающей распределение поляризации не зависящим от геликоидального вращения) определить как распределение директора внутри элементарной ячейки, так и геликоидальное вращение.

Для начала упростим выражение (2.41) для поляризационно зависящей части свободной энергии, рассматривая только слагаемые пропорциональные не выше четвертой степени малого параметра  $\sin \theta$ . В предыдущем разделе мы заметили [формула (2.32) и дискуссию после неё], что векторный параметр порядка  $\mathbf{M}_i$  состоит из главного горизонтального (параллельного плоскости смектического слоя) вклада (обозначим его  $\mathbf{M}_i^{\parallel}$ ), который пропорционален степеням  $\sin \theta$  не выше чем первая, а также из небольшой добавки (обозначим её

$\Delta \mathbf{M}_i$ ), которая пропорциональна более высоким степеням  $\sin \theta$  и имеет как горизонтальную, так и вертикальную проекции:

$$\begin{aligned}\mathbf{M}_i^{\parallel} &= c_p [\mathbf{n}_i \times \mathbf{k}] + c_f \Delta \mathbf{n}_{i\pm 1} \quad , \\ \Delta \mathbf{M}_i &= -c_f \mathbf{n}_i (\mathbf{n}_i \cdot \Delta \mathbf{n}_{i\pm 1}) \quad .\end{aligned}\quad (2.44)$$

В нашем приближении анизотропия диэлектрической восприимчивости [которая пропорциональна  $\theta^2$  сама по себе, согласно формулам (2.38) и (2.39)] может быть принята во внимание только при умножении на произведение горизонтальных составляющих, и мы получаем:

$$\begin{aligned}\frac{t F_{\mathbf{p}}}{\rho N k_B T} &\approx - \sum_{i=0}^{t-1} \sum_{k=0}^{t-1} [\chi_m f_k^{(m)} - \delta_{k0}] \mathbf{M}_i^{\parallel} \mathbf{M}_{i+k}^{\parallel} \\ &\quad - \sum_{i=0}^{t-1} \sum_{k=0}^{t-1} [\chi_w f_k^{(w)} - \chi_m f_k^{(m)}] M_i^{(w_i)} M_{i+k}^{(w_i)} \\ &\quad - \sum_{i=0}^{t-1} \sum_{k=0}^{t-1} [\chi_w f_k^{(w)} - \delta_{k0}] \left( \mathbf{M}_i^{\parallel} \Delta \mathbf{M}_{i+k} + \Delta \mathbf{M}_i \mathbf{M}_{i+k}^{\parallel} \right) \\ &\quad - \sum_{i=0}^{t-1} \sum_{k=0}^{t-1} [\chi_{\perp} f_k^{\perp} - \delta_{k0}] \Delta \mathbf{M}_i \Delta \mathbf{M}_{i+k} \quad .\end{aligned}\quad (2.45)$$

Как было замечено выше, будем считать что структура не повторяет себя полностью через период ячейки  $t$ , а испытывает небольшое дополнительное вращение  $\Delta \varphi$  в расчёте на один слой. На первый взгляд, в общем случае (включающем двуосные фазы) мы должны записать разные углы дополнительного вращения  $\Delta \varphi_{i,i+1}$  ( $i = 0, \dots, t-1$ ) для разных слоёв. Покажем, что только один из них является независимым. Если предположить, что углы  $\Delta \varphi_{i,i+1}$  всё-таки разные, полные углы азимутального вращения от слоя к слою будут равны  $\varphi_{i,i+1} + \Delta \varphi_{i,i+1}$  ( $i = 0, \dots, t-1$ ). При этом мы имеем в виду, что базовые углы  $\varphi_{i,i+1}$  были выбраны таким образом, чтобы было



верно  $\sum_{i=0}^{t-1} \varphi_{i,i+1} = 2\pi$ , то есть они соответствуют фазе с периодом  $t$  слоёв без дополнительного геликоидального вращения, а углы  $\Delta\varphi_{i,i+1}$  описывают дополнительное геликоидальное вращение. Перейдём от углов  $\varphi_{i,i+1}$  к новым углам  $\varphi_{i,i+1}^{\text{new}}$  согласно правилу:  $\varphi_{i,i+1}^{\text{new}} \equiv \varphi_{i,i+1} + \Delta\varphi_{i,i+1} - \Delta\varphi$ , где  $\Delta\varphi \equiv 1/t \sum_{i=0}^{t-1} \Delta\varphi_{i,i+1}$ . Заметим, что старое условие по-прежнему соблюдается:  $\sum_{i=0}^{t-1} \varphi_{i,i+1}^{\text{new}} = 2\pi$ , но набор полных азимутальных вращений от слоя к слою теперь записывается при помощи одного и того же угла дополнительного геликоидального вращения:  $\varphi_{i,i+1}^{\text{new}} + \Delta\varphi$  ( $i = 0, \dots, t-1$ ). Поскольку нет разницы, какие углы использовать, то выберем углы  $\varphi_{i,i+1}^{\text{new}}$  (но индекс “new” опустим в дальнейшем).

На первый взгляд, нам надо теперь просто выразить директор нематического порядка  $\mathbf{n}_i$  и разницу  $\Delta\mathbf{n}_{i\pm 1}$ , участвующую в формуле (2.44) в терминах угла наклона  $\theta$  и азимутальных углов  $\varphi_i + i\Delta\varphi$ , а затем просто подставить формулу (2.44) в (2.45). Однако мы не можем так сделать, потому что параметр  $\mathbf{M}_i$ , представленный в такой форме, не является периодическим с периодом  $t$  слоёв, и формула (2.45), полученная сама по себе в предположении периодичности параметра  $\mathbf{M}_i$  с периодом  $t$  слоёв, не будет верна. В то же время, мы можем использовать теорию возмущения в предположении малости геликоидального вращения  $\Delta\varphi$ . Например, зафиксируем директор нематического порядка  $\mathbf{n}_i$  в каждом слое таким, каким он был бы без геликоидального вращения, а изменим только разницу  $\Delta\mathbf{n}_{i\pm 1}$ :

$$\mathbf{n}_i = \sin\theta (\mathbf{x} \cos\varphi_i + \mathbf{y} \sin\varphi_i) + \mathbf{k} \cos\theta \quad ,$$

$$\Delta\mathbf{n}_{i\pm 1} / \sin\theta = \mathbf{x} [\cos(\varphi_{i+1} + \Delta\varphi) - \cos(\varphi_{i-1} - \Delta\varphi)]$$

$$+\mathbf{y} [\sin(\varphi_{i+1} + \Delta\varphi) - \sin(\varphi_{i-1} - \Delta\varphi)] \quad , \quad (2.46)$$

где  $\mathbf{x}$  и  $\mathbf{y}$  – некоторые ортогональные единичные векторы в плоскости слоя, и  $\varphi_{i+t} = \varphi_i$ . В этом случае параметр порядка  $\mathbf{M}_i$  испытывает небольшое изменение, как при геликоидальном вращении, но по-прежнему остаётся периодическим с периодом  $t$ , и мы по-прежнему можем использовать формулу (2.45) для поляризационно зависящей свободной энергии, так же как и коэффициенты  $f_k^{(a)}$ , полученные в предположении отсутствия геликоидального вращении. Выразим скалярные произведения параметров порядка, участвующих в формуле (2.45) в терминах угла наклона и азимутальных углов, используя формулы (2.44) и (2.46):

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_i^{\parallel} \mathbf{M}_j^{\parallel} &= \sin^2 \theta \{ c_p^2 \cos \varphi_{ij} + c_f^2 [\cos \varphi_{i+1,j+1} + \cos \varphi_{i-1,j-1} \\ &\quad - \cos(\varphi_{i-1,j+1} + 2 \Delta\varphi) - \cos(\varphi_{i+1,j-1} - 2 \Delta\varphi)] \\ &\quad - c_p c_f [\sin(\varphi_{i,j+1} + \Delta\varphi) - \sin(\varphi_{i,j-1} - \Delta\varphi) \\ &\quad + \sin(\varphi_{i-1,j} + \Delta\varphi) - \sin(\varphi_{i+1,j} - \Delta\varphi)] \} \quad , \\ \Delta \mathbf{M}_i \mathbf{M}_j^{\parallel} &= -c_f \sin^4 \theta [\cos(\varphi_{i,i+1} + \Delta\varphi) \\ &\quad - \cos(\varphi_{i-1,i} + \Delta\varphi)] \{ c_p \sin \varphi_{ij} + c_f [\cos(\varphi_{i,j+1} + \Delta\varphi) \\ &\quad - \cos(\varphi_{i,j-1} - \Delta\varphi)] \quad , \\ \Delta \mathbf{M}_i \Delta \mathbf{M}_j &= c_f^2 \sin^4 \theta \cos^2 \theta [\cos(\varphi_{i,i+1} + \Delta\varphi) \\ &\quad - \cos(\varphi_{i-1,i} + \Delta\varphi)] [\cos(\varphi_{j,j+1} + \Delta\varphi) \\ &\quad - \cos(\varphi_{j-1,j} + \Delta\varphi)] \quad , \quad (2.47) \end{aligned}$$

где  $\varphi_{ij}$  – азимутальная разница между ориентациями директоров в слоях  $i$  и  $j$ . В выражении для  $\Delta \mathbf{M}_i \Delta \mathbf{M}_j$  мы опять пренебрегли слагаемыми, пропорциональными степеням  $\sin \theta$  больше четвёртой.

Полагая, например,  $\mathbf{x} = \mathbf{m}_i$  и  $\mathbf{y} = -\mathbf{w}_i$ , где  $\mathbf{w}_i \equiv \boldsymbol{\xi}_i/|\boldsymbol{\xi}_i|$  – вектор, перпендикулярный плоскости наклона молекул, а  $\mathbf{m}_i \equiv [\mathbf{k} \times \mathbf{w}_i]$ , введённый в предыдущем разделе, можем написать:

$$\begin{aligned} M_i^{(w_i)} M_j^{(w_i)} = & \sin^2 \theta \{c_p - c_f [\sin(\varphi_{i,i+1} + \Delta\varphi) \\ & + \sin(\varphi_{i-1,i} + \Delta\varphi)]\} \{c_p \cos \varphi_{ij} - c_f [\sin(\varphi_{i,j+1} + \Delta\varphi) \\ & - \sin(\varphi_{i,j-1} - \Delta\varphi)]\} . \end{aligned} \quad (2.48)$$

Далее, подставляя формулы (2.47) и (2.48) в формулу (2.45) и добавляя недостающие слагаемые из формулы (2.42), получаем следующее выражение для полной свободной энергии в терминах углов  $\theta$ ,  $\varphi_{ij}$  и  $\Delta\varphi$ :

$$\frac{t [F - F_0(\theta)]}{\rho N k_B T} = \tilde{F} + \tilde{F}_{\mathbf{p}} + \Delta\tilde{F}_{\mathbf{p}}^{(1)} + \Delta\tilde{F}_{\mathbf{p}}^{(2)} , \quad (2.49)$$

где первое слагаемое  $\tilde{F}$  возникает из-за неполярного взаимодействия между молекулами [первые четыре слагаемых в формуле (2.42)]:

$$\begin{aligned} \tilde{F} = & \sin^2 \theta \sum_{i=0}^{t-1} \{b \sin^2 \theta \cos^2(\varphi_{i,i+1} + \Delta\varphi) \\ & + \cos^2 \theta [a \cos(\varphi_{i,i+1} + \Delta\varphi) + a_1 \cos(\varphi_{i,i+2} + 2\Delta\varphi) \\ & + c_1 \sin(\varphi_{i,i+1} + \Delta\varphi)] \\ & + \frac{1}{2} c_2 \sin^2 \theta \sin(2\varphi_{i,i+1} + 2\Delta\varphi)\} , \end{aligned} \quad (2.50)$$

где

$$\begin{aligned} a & \equiv \frac{3v_1 + v_3}{k_B T} + 4g_1^2 + 8c_f^2 , \\ a_1 & \equiv \frac{10}{3} \left(\frac{h_2}{h_1}\right)^3 \left(\frac{h_2}{h_3}\right)^5 \frac{c_f^2}{g_1 \cos^3 \theta} , \\ b & \equiv \frac{3v_1}{2k_B T} - g_1^2 + 4c_f^2 , \quad c_1 = c_2 \equiv \frac{v_5}{k_B T} . \end{aligned} \quad (2.51)$$

Например, в публикации [53] обсуждалось, что чаще всего параметры  $v_1$  и  $3v_1 + v_3$  отрицательны. В то же время,  $g_1^2$  и  $c_f^2$  положительны.

Заметим из формул (2.25) и (2.40), что  $c_f$  и особенно  $g_1$  растут с увеличением дипольного момента  $\mu$ , и, таким образом, в отсутствие поляризационных эффектов и хиральности синклинная фаза Sm-C предпочтительна, когда дипольный момент  $\mu$  мал, тогда как антиклинная фаза Sm-C<sub>A</sub> предпочтительна, когда дипольный момент  $\mu$  велик. Поскольку коэффициент  $g_1^2$  также пропорционален  $\cos^{-6} \theta$ , фазовый переход из Sm-C в Sm-C<sub>A</sub> может произойти с увеличением угла наклона  $\theta$ . Если же дипольный момент очень велик или коэффициент  $3v_1 + v_3$  положителен, то может произойти непосредственный переход из Sm-A в Sm-C<sub>A</sub>.

Слагаемые  $\tilde{F}_{\mathbf{p}}$ ,  $\Delta\tilde{F}_{\mathbf{p}}^{(1)}$  и  $\Delta\tilde{F}_{\mathbf{p}}^{(2)}$  в формуле (2.49) возникают в результате минимизации свободной энергии по векторам поляризации в каждом слое. Слагаемое  $\tilde{F}_{\mathbf{p}}$  не включает слагаемые выше второй степени малого параметра  $\sin \theta$  [первое слагаемое в формуле (2.45)]:

$$\begin{aligned}
\tilde{F}_{\mathbf{p}} = & -\sin^2 \theta \sum_{i=0}^{t-1} \sum_{j=0}^{t-1} \left\{ \chi_m \left[ c_p^2 f_{j-i}^{(m)} + c_f^2 \left( 2 f_{j-i}^{(m)} - \right. \right. \right. \\
& \left. \left. \left( f_{j-i-2}^{(m)} + f_{j-i+2}^{(m)} \right) \cos(2 \Delta \varphi) \right) \right. \\
& \left. - 2 c_p c_f \left( f_{j-i-1}^{(m)} + f_{j-i+1}^{(m)} \right) \sin \Delta \varphi \right] \cos \varphi_{ij} \\
& + \chi_m \left[ c_f^2 \left( f_{j-i-2}^{(m)} - f_{j-i+2}^{(m)} \right) \sin(2 \Delta \varphi) \right. \\
& \left. - 2 c_p c_f \left( f_{j-i-1}^{(m)} - f_{j-i+1}^{(m)} \right) \cos \Delta \varphi \right] \sin \varphi_{ij} \left. \right\} \\
& - 2 c_f \sin^2 \theta \sum_{i=0}^{t-1} \left\{ c_f \cos(\varphi_{i-1, i+1} + 2 \Delta \varphi) \right. \\
& \left. + 2 c_p \sin(\varphi_{i, i+1} + \Delta \varphi) \right\} . \tag{2.52}
\end{aligned}$$

Слагаемое  $\Delta\tilde{F}_{\mathbf{p}}^{(1)}$  возникает из-за анизотропии диэлектрической

восприимчивости [второе слагаемое в формуле (2.45)]:

$$\begin{aligned}
\Delta \tilde{F}_{\mathbf{p}}^{(1)} = & -\sin^2 \theta \sum_{i=0}^{t-1} \sum_{j=0}^{t-1} \{c_p - c_f [\sin(\varphi_{i,i+1} + \Delta\varphi) \\
& + \sin(\varphi_{i-1,i} + \Delta\varphi)]\} \left\{ \cos \varphi_{ij} \left[ c_p \left( \chi_w f_{j-i}^{(w)} - \chi_m f_{j-i}^{(m)} \right) \right. \right. \\
& - c_f \sin \Delta\varphi \left( \chi_w (f_{j-i-1}^{(w)} + f_{j-i+1}^{(w)}) - \chi_m (f_{j-i-1}^{(m)} + f_{j-i+1}^{(m)}) \right) \\
& - c_f \sin \varphi_{ij} \cos \Delta\varphi \left( \chi_w (f_{j-i-1}^{(w)} - f_{j-i+1}^{(w)}) \right. \\
& \left. \left. - \chi_m (f_{j-i-1}^{(m)} - f_{j-i+1}^{(m)}) \right) \right] \left. \right\} , \quad (2.53)
\end{aligned}$$

где  $\chi_w f_{j-i}^{(w)} - \chi_m f_{j-i}^{(m)}$  пропорционально дополнительной второй степени угла наклона [формула (2.38)], и, таким образом,  $\Delta \tilde{F}_{\mathbf{p}}^{(1)} \sim \theta^4$ . Наконец,  $\Delta \tilde{F}_{\mathbf{p}}^{(2)}$  – дополнительное флексоэлектрическое слагаемое, которое содержит вертикальную составляющую [последние два слагаемых в формуле (2.38)]:

$$\begin{aligned}
\Delta \tilde{F}_{\mathbf{p}}^{(2)} = & -c_f^2 \sin^4 \theta \sum_{i=0}^{t-1} \sum_{j=0}^{t-1} \left\{ 2 \chi_w [\cos(\varphi_{i-1,i} + \Delta\varphi) \right. \\
& - \cos(\varphi_{i,i+1} + \Delta\varphi)] \left( f_{j-i-1}^{(w)} - f_{j-i+1}^{(w)} \right) \cos \varphi_{ij} \cos \Delta\varphi \\
& + \chi_{\perp} \cos^2 \theta \left( 2 f_{j-i}^{(\perp)} - f_{j-i-1}^{(\perp)} - f_{j-i+1}^{(\perp)} \right) \\
& \cdot \cos(\varphi_{i,i+1} + \Delta\varphi) \cos(\varphi_{j,j+1} + \Delta\varphi) \left. \right\} \\
& - 2 c_f^2 \sin^4 \theta \sum_{i=0}^{t-1} \left\{ \cos^2(\varphi_{i,i+1} + \Delta\varphi) \right. \\
& \left. - \cos(\varphi_{i-1,i} + \Delta\varphi) \cos(\varphi_{i,i+1} + \Delta\varphi) \right\} , \quad (2.54)
\end{aligned}$$

где для простоты мы пренебрегли всеми слагаемыми, пропорциональными величине  $\sin^4 \theta \sin \varphi_{ij}$ , которая очень мала в любой двуосной смектической фазе, а в любой одноосной фазе (включая хиральные  $\text{Sm-C}^*$  и  $\text{Sm-C}_A^*$ ) всё слагаемое  $\Delta \tilde{F}_{\mathbf{p}}^{(2)}$  в точности равно нулю, потому что  $\Delta \mathbf{M}_i = \mathbf{0}$  [формула (2.44)].

В работе [19] обсуждалось, что поляризационно зависящие

слагаемые могут способствовать образованию промежуточных фаз между  $Sm-C^*$  и  $Sm-C_A^*$ . Заметим, что хиральное дисперсионное взаимодействие  $c_1 = c_2$  и сцепление между полярными электростатическим и дисперсионным взаимодействиями  $c_p c_f$  создают слагаемые с синусоидальной зависимостью от азимутальных углов в свободной энергии, и, следовательно, могут способствовать геликоидальному вращению.

### 2.2.2 Два типа решений

Свободная энергия (2.49)–(2.54) должна быть минимизирована по всем азимутальным углам  $\varphi_{ij}$  и  $\Delta\varphi$ . Для простоты мы подразумеваем, что угол наклона  $\theta$  – один и тот же во всех смектических слоях и не зависит от  $\varphi_{ij}$  и  $\Delta\varphi$ . Экспериментальные наблюдения подтверждают это предположение. Будем искать два типа структуры, соответствующих экспериментальным наблюдениям. Одну из них будем искать в виде двуосной фазы, в которой плоскости наклона молекул не одинаковы в различных смектических слоях, но в то же время отличаются не очень сильно, и тем самым можно ввести прототипную плоскую структуру с малыми отклонениями от неё:

$$\varphi_{nk} = \sum_{i=n}^{k-1} \alpha_i^0 + \sum_{i=n}^{k-1} \Delta\alpha_i \quad , \quad (2.55)$$

где углы  $\alpha_i^0 \equiv \varphi_{i,i+1}^0$  могут быть равны только 0 или  $\pi$  (то есть они и определяют плоский прототип), тогда как углы  $\Delta\alpha_i \equiv \Delta\varphi_{i,i+1}$  подразумеваются малыми (то есть  $\sin \Delta\alpha_i \approx \Delta\alpha_i$ ,  $\cos \Delta\alpha_i \approx 1$ ). Дополнительное вращение  $\Delta\varphi$  тоже подразумевается малым (то есть  $\sin \Delta\varphi \approx \Delta\varphi$ ,  $\cos \Delta\varphi \approx 1$ ). В случае двуосной фазы переменные

$\Delta\alpha_i$  и  $\Delta\varphi$  описывают отклонение реальной структуры от плоского прототипа. Поскольку минимизация малых слагаемых  $\Delta\tilde{F}_{\mathbf{p}}^{(1)}$  и  $\Delta\tilde{F}_{\mathbf{p}}^{(2)}$  [формулы (2.53) и (2.54)], пропорциональных дополнительной второй степени малого угла наклона по сравнению со слагаемыми  $\tilde{F}$  и  $\tilde{F}_{\mathbf{p}}$  [формулы (2.50)–(2.52)], по переменным  $\Delta\alpha_i$  и  $\Delta\varphi$  представляется сложной, а также поскольку мы всё равно будем искать линейные решения для углов  $\Delta\alpha_i$  и  $\Delta\varphi$ , целесообразно проигнорировать слагаемые  $\Delta\tilde{F}_{\mathbf{p}}^{(1)}$  и  $\Delta\tilde{F}_{\mathbf{p}}^{(2)}$  в ходе этой минимизации. Тогда минимизация свободной энергии (2.49) при условиях

$$\varphi_{nk} = \sum_{i=n}^{k-1} \varphi_{i,i+1} \quad , \quad \varphi_{t-1,t} = 2\pi - \sum_{i=0}^{t-2} \varphi_{i,i+1} \quad , \quad (2.56)$$

в которых использована периодичность структуры в отсутствие геликоидального вращения, приводит к следующей системе уравнений для параметров  $\Delta\alpha_i$  и  $\Delta\varphi$ :

$$\sum_{j=0}^{t-2} c_{ij} \Delta\alpha_j + c_{i,t-1} \Delta\varphi = q_i \quad , \quad i = 0, \dots, t-1 \quad , \quad (2.57)$$

где

$$\begin{aligned} q_i &\equiv -2\chi_m c_p c_f \sum_{n=0}^i \sum_{k=i+1}^{t-1} [f_{k-n-1}^{(m)} - f_{k-n+1}^{(m)}] \cos \varphi_{nk}^0 \quad , \\ &\quad - \left[ \frac{c_1}{2} \cos^2 \theta - 2c_p c_f \right] (\cos \alpha_i^0 - \cos \alpha_{t-1}^0) \quad , \\ &\quad i = 0, \dots, t-2 \quad , \\ q_{t-1} &\equiv -2\chi_m c_p c_f \sum_{n=0}^{t-1} \sum_{k=n+1}^{t-1} [f_{k-n-1}^{(m)} + f_{k-n+1}^{(m)}] \cos \varphi_{nk}^0 \\ &\quad - 2\chi_m c_p c_f f_1^{(m)} t - \frac{c_2}{2} t \sin^2 \theta \\ &\quad - \left[ \frac{c_1}{2} \cos^2 \theta - 2c_p c_f \right] \sum_{n=0}^{t-1} \cos \alpha_n^0 \quad , \quad (2.58) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
c_{ij} &\equiv -b \sin^2 \theta - \frac{a}{2} \cos^2 \theta \cos \alpha_{t-1}^0 \\
&+ \chi_m \sum_{n=0}^{\min(i,j)} \sum_{k=\max(i,j)+1}^{t-1} \left\{ c_p^2 f_{k-n}^{(m)} + c_f^2 \left[ 2 f_{k-n}^{(m)} - (f_{k-n-2}^{(m)} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + f_{k-n+2}^{(m)}) \right] \right\} \cos \varphi_{nk}^0 + \left( c_f^2 - \frac{a_1}{2} \right) (\delta_{i0} \delta_{j0} \cos \varphi_{-1,1}^0 \\
&+ \delta_{i,t-2} \delta_{j,t-2} \cos \varphi_{t-2,t}^0) + \Delta c_{ij} \quad , \quad i, j = 0, \dots, t-2, \\
\Delta c_{ij} &\equiv 0 \quad , \quad j \neq i \quad , \quad j \neq i \pm 1 \quad , \\
\Delta c_{ii} &\equiv -b \sin^2 \theta - \frac{a}{2} \cos^2 \theta \cos \alpha_i^0 \\
&+ \left( c_f^2 - \frac{a_1}{2} \right) (\delta_{i0} \cos \varphi_{i-1,i+1}^0 + \delta_{i,t-2} \cos \varphi_{i,i+2}^0) \quad , \\
\Delta c_{i,i\pm 1} &= \Delta c_{i\pm 1,i} \equiv \left( c_f^2 - \frac{a_1}{2} \right) \cos(\alpha_i^0 + \alpha_{i\pm 1}^0) \quad , \\
c_{i,t-1} = c_{t-1,i} &\equiv -\frac{a}{2} \cos^2 \theta (\cos \alpha_i^0 - \cos \alpha_{t-1}^0) \\
&- 2 \chi_m c_f^2 \sum_{n=0}^i \sum_{k=i+1}^{t-1} [f_{k-n-2}^{(m)} - f_{k-n+2}^{(m)}] \cos \varphi_{nk}^0 \quad , \\
&+ (2 c_f^2 - a_1) (\delta_{i0} \cos \varphi_{i-1,i+1}^0 + \delta_{i,t-2} \cos \varphi_{i,i+2}^0) \quad , \\
&\quad \quad \quad i = 0, \dots, t-2 \quad , \\
c_{t-1,t-1} &\equiv -b t \sin^2 \theta - \frac{a}{2} \cos^2 \theta \sum_{n=0}^{t-1} \cos \alpha_n^0 \\
&- 4 \chi_m c_f^2 \sum_{n=0}^{t-1} \sum_{k=n+1}^{t-1} [f_{k-n-2}^{(m)} + f_{k-n+2}^{(m)}] \cos \varphi_{nk}^0 \\
&- 4 \chi_m c_f^2 f_2^{(m)} t + 2 (2 c_f^2 - a_1) \sum_{n=0}^{t-1} \cos \varphi_{i-1,i+1}^0 \quad . \quad (2.59)
\end{aligned}$$

В дополнение к аналогичным уравнениям, представленным в [19], система уравнений (2.57) содержит на одну переменную больше, а также одно дополнительное уравнение для  $i = t - 1$ . Соответствующие коэффициенты  $c_{i,t-1} = c_{t-1,i}$  и  $q_{t-1}$  отличаются от остальных коэффициентов  $c_{ij}$  и  $q_i$ . Уравнения (2.57) должны быть решены для всех возможных последовательностей  $\alpha_i^0$ , а результат должен



быть подставлен обратно в свободную энергию (2.49). Последняя должна быть затем минимизирована по  $\alpha_i^0$  путём перебора, для того чтобы найти оптимальную прототипную структуру с фиксированным периодом  $t$  слоёв.

Заметим, что фаза  $\text{Sm-}C_\alpha^*$  (так же как и  $\text{Sm-}C^*$ ) должна формально проявиться как решение системы (2.57) для  $t = 1$ . Однако геликоидальное вращение  $\Delta\varphi$  для  $\text{Sm-}C_\alpha^*$  (в отличие от фазы  $\text{Sm-}C^*$ ) должно быть очень большим. В этом случае ошибка в линейной схеме (2.57) может быть большой. В то же время, возможно представить фазу  $\text{Sm-}C_\alpha^*$  не как решение типа (2.55), а как решение другого типа:

$$\varphi_{nk} = 2\pi\eta \frac{k-n}{t} \quad , \quad \Delta\varphi = 0 \quad , \quad (2.60)$$

где  $\eta$  – некоторое число между  $-t/2$  и  $t/2$ . Подставляя формулу (2.60) в (2.49), можно найти число  $\eta$ , соответствующее минимуму свободной энергии для каждого периода  $t$ . Сравнивая эту свободную энергию со свободной энергией для решения системы (2.57), можно понять, какая фаза, одноосная или двуосная, предпочтительнее.

Наконец, свободные энергии фаз с разными периодами  $t$  должны быть сравнены друг с другом, чтобы выбрать фазу, соответствующую глобальному минимуму для данного набора молекулярных параметров и внешних условий. Мы проделали соответствующие численные расчеты для нескольких целых чисел  $t$  и  $\eta$ . Результаты будут представлены в разделе 2.4.

В завершение данного раздела заметим, что если бы мы не пренебрегли неполярным двуосным упорядочением  $D$  в формуле (2.43), то мы не смогли бы получить линейную систему уравнений

для векторов поляризации (2.37). Следует заметить, однако, что все слагаемые, которые приняты во внимание в свободной энергии (2.49), существенно зависят от наклона молекул в слоях и исчезают в отсутствие наклона. Наоборот, слагаемые, которыми мы пренебрегли (пропорциональные небольшому двуосному параметру порядка  $D$ ), не исчезают в отсутствие наклона и, как будет показано в следующем разделе, могут создавать особый режим геликоидального вращения, который называется фазой  $Sm-C^*$  и реализуется при малых углах наклона.

### **2.3 “Тонкая настройка” свободной энергии вблизи фазового перехода между смектиками С и А: альфа-фаза и фаза де Ври**

Исследуем поведение жидкого кристалла в окрестности фазового перехода  $Sm-C^* - Sm-A^*$ . В общем случае произвольного наклонного смектика, рассмотренном в предыдущих разделах, было трудно учесть неполярное двуосное упорядочение  $D$ , потому что при этом в свободной энергии пришлось бы учитывать дополнительно сцепление четырёх различных проекций векторов поляризации на координатные оси, и уравнения для проекций векторов поляризации стали бы нелинейными. Как обсуждалось выше, неполярное двуосное упорядочение  $D$  играет существенную роль только в случае небольших углов наклона молекул, когда поляризация становится малой. Известно, что фаза, существующая в этой области, одноосна, и, стало быть, вектор поляризации перпендикулярен к плоскости наклона в

каждом смектическом слое. В этом случае уравнения для поляризации (2.37) не меняются, и нужно всего лишь сделать следующую замену в коэффициентах  $b$  и  $c_2$ , чтобы учесть неполярное двусное упорядочение [формула (2.51)]:

$$\begin{aligned} b &\rightarrow \tilde{b} = b(1 - D^2) + \Delta b D^2 \cos^2 \theta / \sin^4 \theta \quad , \\ c_2 &\rightarrow \tilde{c}_2 = c_2(1 - D^2) + \Delta c_2 D^2 \cos^2 \theta / \sin^4 \theta \quad , \end{aligned} \quad (2.61)$$

где  $\Delta b = \Delta \tilde{v}_1 + 4g_1^2$  в общем случае состоит из дисперсионного (определённого здесь как  $\Delta \tilde{v}_1$ ) и электростатического (равного  $4g_1^2$ ) вкладов, тогда как  $\Delta c_2 = \Delta \tilde{v}_5$  состоит в нашей модели только из дисперсионного вклада (определённого здесь как  $\Delta \tilde{v}_5$ ). В разделе 2.2 было замечено, что коэффициент  $b$  чаще всего отрицателен, что вызывает синклинную или антиклинную фазы в отсутствие хиральных и поляризационно зависящих слагаемых в свободной энергии. В то же время, замечаем, что электростатический вклад в  $\Delta b$  положителен, и, таким образом, в случае малых углов  $\theta$  полный коэффициент  $\tilde{b}$  может стать положительным, если  $D > 0$ , и может возникнуть новая фаза с углом геликоидального вращения  $\Delta\varphi$ , существенно отличающимся от  $0$  и  $\pi$ , даже в случае нехиральных и неполярных молекул ( $c_1 = \tilde{c}_2 = c_p = c_f = 0$ ).

На Рис. 2.5 изображен угол геликоидального вращения как функция температуры для различных значений обычной хиральности (определяемой параметром  $\tilde{v}_5 \equiv c_1 = \tilde{c}_2$ ) и комбинированной хиральности [определяемой комбинацией флексоэлектрического ( $c_f \sim Q_{ef}$ ) и пьезоэлектрического ( $c_p \sim \tilde{v}_6 \equiv v_6/(k_B T^*)$ ) эффектов]. Принимая во внимание, что геликоидальное вращение в принципе

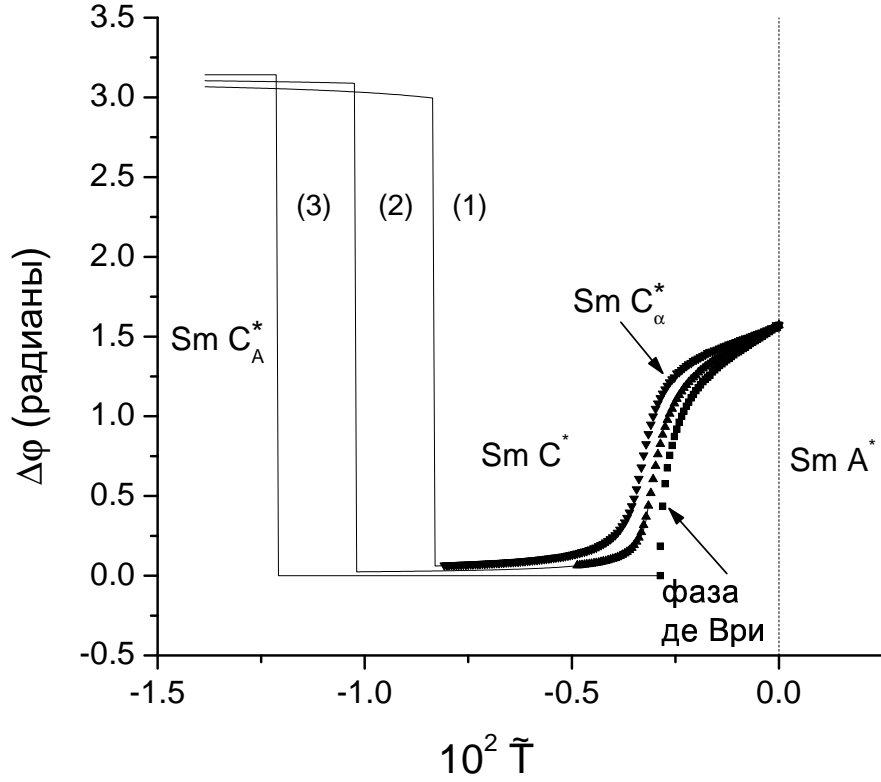


Рис. 2.5: Угол геликоидального вращения в фазах  $\text{Sm-C}_A^*$ ,  $\text{Sm-C}^*$  и  $\text{Sm-C}_\alpha^*$  как функция температуры в случае  $B_0/B_1 = -0.1$ ,  $\alpha/B_1 = -0.5$ ,  $D = 0.2$ ,  $\ell/d = 4$ ,  $\tilde{v}_1 = -0.622$ ,  $\tilde{v}_3 = 1.72$ ,  $\Delta\tilde{v}_1 = 0$ ,  $\Delta\tilde{v}_5 = 0$ ,  $\mu_{\text{ef}} = 0.77$ , и для следующего набора параметров  $\tilde{v}_5$ ,  $\tilde{v}_6$  и  $Q_{\text{ef}}$  (определение всех параметров даны в разделе 2.4): (1)  $\tilde{v}_5 = -1.5 \cdot 10^{-2}$ ,  $\tilde{v}_6 = -0.15$ ,  $Q_{\text{ef}} = 1.04$ ; (2)  $\tilde{v}_5 = -7.5 \cdot 10^{-3}$ ,  $\tilde{v}_6 = -0.11$ ,  $Q_{\text{ef}} = 0.736$ ; (3)  $\tilde{v}_5 = \tilde{v}_6 = Q_{\text{ef}} = 0$ . В последнем случае направление геликоидального вращения становится неопределённым, и фаза  $\text{Sm-C}_\alpha^*$  становится фазой де Ври.

может быть сильным, и следовательно формула теории возмущения (2.57) может работать плохо, было также произведено прямое вычисление периодичности геликоида согласно схеме (2.60) с использованием целых чисел  $t$  вплоть до 100 и целых чисел  $\eta$  между  $-t/2$  и  $t/2$ . Формула теории возмущения (2.57) [сплошные линии на Рис. 2.5] работает лучше в случае малых углов геликоидального вращения, тогда как прямая схема (2.60) [треугольники и квадраты на Рис. 2.5] работает лучше для больших углов геликоидального

вращения. Заметим, что обе схемы дают примерно одинаковые углы геликоидального вращения в большом диапазоне температур. Следует также заметить, что прямое вычисление периодичности – довольно длительная процедура компьютерного вычисления, и поэтому формула теории возмущения оказывается очень полезной и достаточно точной. Если  $\tilde{v}_5 \neq 0$  и  $c_p c_f \neq 0$  [кривые (1) и (2) на Рис. 2.5], то угол геликоидального вращения слегка отличается от 0 в Sm- $C^*$  и от  $\pi$  в Sm- $C_A^*$ . Заметим, однако, что в окрестности перехода в Sm- $A^*$  [ $\tilde{T} \equiv (T - T^*)/T^* \leq 0$ ] угол геликоидального вращения быстро растёт с увеличением температуры и в конце концов становится равным  $\pi/2$  в Sm- $A^*$ . Такая фаза, возникающая в окрестности точки перехода, в которой угол геликоидального вращения велик, может быть интерпретирована как Sm- $C_\alpha^*$  (в отличие от обычного Sm- $C^*$ , который наблюдается при более низких температурах). Тот же эффект описан в феноменологической модели [60], в которой искусственно было введено большое слагаемое, пропорциональное  $\cos^2 \Delta\varphi$ . В нашей модели такое слагаемое (пропорциональное также коэффициенту  $b$ ) остаётся ненулевым в окрестности  $\theta = 0$  из-за неполярного двуосного упорядочения. В отличие от других слагаемых в свободной энергии, это слагаемое не пропорционально каким-либо положительным степеням  $\sin \theta$ , и поэтому ему не надо изначально быть большим, для того чтобы произвести фазу Sm- $C_\alpha^*$ . Направление вращения (другими словами, знак угла геликоидального вращения) определяется знаками хиральных слагаемых  $\tilde{v}_5$  и  $c_p c_f$ . В то же время, в случае отсутствия хиральных слагаемых [кривая (3) на

Рис. 2.5], ненулевое геликоидальное вращение по-прежнему выгодно, если угол наклона очень мал. Однако направление геликоидального вращения в этом случае не определено. Другими словами, система предпочитает вращаться в любом направлении, но не оставаться без вращения. Такая ситуация сильно напоминает фазу де Ври [55], в которой геликоидальное вращение не имеет регулярного направления. На первый взгляд, существование этой фазы трудно объяснить. Мы можем объяснить возникновение этой фазы, обращаясь к изначальным выражениям для свободной энергии (2.1), (2.5) и (2.6). Заметим, что положительность коэффициента  $\Delta b$  (которая отвечает за появление фазы де Ври) происходит из последнего слагаемого в формуле (2.6), которое положительно, когда  $U_{MF}^{(i)}$  отрицательно. В самом деле, новое поляризационно зависящее слагаемое [первое слагаемое в формуле (2.43)] возникает, только если функция распределения  $f_i(\psi)$  под интегралом отлична от 1, и, таким образом, остальные слагаемые в формуле (2.6) не участвуют в формировании  $\Delta b$ , хотя они доминируют в коэффициенте  $b$  в целом. Остаётся только один вопрос: почему последнее слагаемое в формуле (2.6) [или в формуле (2.5)] положительно? Это слагаемое состоит как из энергетического, так и из энтропийного вкладов, но его положительный знак определяется только энтропийным вкладом, который доминирует в этом слагаемом, тогда как энергетическое слагаемое даёт вклад, в основном, в первое слагаемое формулы (2.5), которое не даёт вклад в  $\Delta b$ . Таким образом, по крайней мере в нашей теории, фаза де Ври возникает из-за энтропийных эффектов в присутствии неполярного двуосного

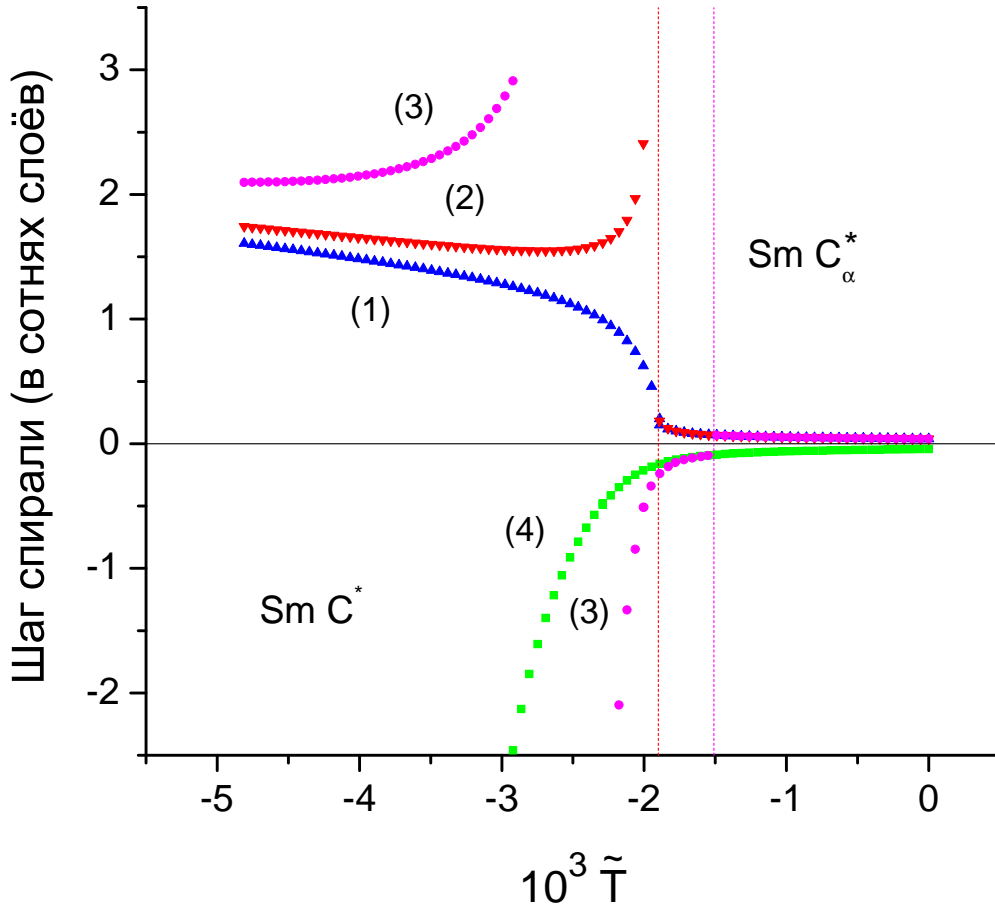


Рис. 2.6: Период геликоида в  $\text{Sm-C}^*$  и  $\text{Sm-C}_\alpha^*$  как функция температуры в случае  $B_0/B_1 = -0.1$ ,  $\alpha/B_1 = -0.5$ ,  $D = 0.2$ ,  $\ell/d = 4$ ,  $\tilde{v}_1 = -0.622$ ,  $\Delta\tilde{v}_1 = 0$ ,  $\tilde{v}_3 = 1.62$ ,  $\tilde{v}_5 = -1.5 \cdot 10^{-2}$ ,  $\tilde{v}_6 = -0.15$ ,  $\mu_{\text{ef}} = 0.77$ ,  $Q_{\text{ef}} = 1.04$  и для различных величин параметра  $\Delta\tilde{v}_5$  (определение всех параметров даны в разделе 4): (1)  $\Delta\tilde{v}_5 = 10^{-2}$ ; (2)  $\Delta\tilde{v}_5 = 1.25 \cdot 10^{-2}$ ; (3)  $\Delta\tilde{v}_5 = 1.38 \cdot 10^{-2}$ ; (4)  $\Delta\tilde{v}_5 = 2 \cdot 10^{-2}$ .

упорядочения, что вполне согласуется с “хаотическим” характером этой фазы. Она возникает, когда энергетический вклад в свободную энергию очень мал из-за малости угла наклона.

Фаза  $\text{Sm-C}_\alpha^*$  имеет точно такое же происхождение и отличается от фазы де Ври только небольшими хиральными слагаемыми в свободной энергии, которые выбирают между двумя направлениями вращения, и, таким образом, создают регулярность вращения от

слоя к слою. Направление вращения в фазе де Ври, напротив, может быть нерегулярным или может определяться более слабыми эффектами, которые здесь не рассматриваются. Поведение геликоидального вращения в  $\text{Sm-C}_\alpha^*$  может различаться в зависимости от коэффициентов хиральности и коэффициентов пьезо- и флексоэффектов. Хотя истинные знаки коэффициентов  $c_1 = c_2$ ,  $\Delta c_2$  и  $c_p c_f$  могут быть определены только из более аккуратной модели, довольно естественно предположить, что если молекулы “регулярно закручены”, то как коэффициенты хирального дисперсионного взаимодействия  $c_1 = c_2$ , так и хиральный коэффициент  $c_p c_f$ , обусловленный поляризацией, имеют одинаковые знаки. В то же время знак дополнительного слагаемого  $\Delta c_2$  оказывается противоположным, если взять все хиральные сферические инварианты одного знака, потому что слагаемые  $P_i^{(\alpha)} P_i^{(\beta)}$  и  $n_i^{(\alpha)} n_i^{(\beta)}$  в формуле (2.43) имеют противоположные знаки. Выберем  $c_1 = c_2 = \tilde{v}_5 < 0$ ,  $c_p c_f \sim \tilde{v}_6 Q_{\text{ef}} < 0$ , и  $\Delta c_2 = \Delta \tilde{v}_5 > 0$ . Тогда если абсолютная величина  $\Delta \tilde{v}_5$  мала по сравнению с оставшимися хиральными коэффициентами (как обычными, так и комбинированными), то происходит непрерывный (хотя и очень резкий) переход из  $\text{Sm-C}^*$  в  $\text{Sm-C}_\alpha^*$  [кривая (1) на Рис. 2.6]. С увеличением  $|\Delta \tilde{v}_5 / \tilde{v}_5|$  период геликоида может начать расходиться в точке фазового перехода  $\text{Sm-C}^* - \text{Sm-C}_\alpha^*$  [кривая (2) на Рис. 2.6] и даже (для больших  $|\Delta \tilde{v}_5 / \tilde{v}_5|$ ) менять знак перед этим переходом [т.е. внутри фазы  $\text{Sm-C}^*$ , кривая (3) на Рис. 2.6]. В случае очень больших  $|\Delta \tilde{v}_5 / \tilde{v}_5|$  [кривая (4) на Рис. 2.6] направление геликоидального вращения может оставаться отрицательным как



в фазе  $\text{Sm-C}^*$ , так и в фазе  $\text{Sm-C}_\alpha^*$ . Таким образом, в случаях, представленных на кривых (1) и (4) должен происходить непрерывный переход из  $\text{Sm-C}^*$  в  $\text{Sm-C}_\alpha^*$ . Расходимость периода геликоида в диапазоне  $\text{Sm-C}^* - \text{Sm-C}_\alpha^*$  наблюдается экспериментально, например, в [24], тогда как непрерывная модификация наблюдается, например, в [43, 61]. Наконец заметим, что фаза  $\text{Sm-C}_\alpha^*$  может не наблюдаться вовсе, или ее температурный диапазон существования может быть узок и незаметен, если параметр неполярного двуосного упорядочения  $D$  равен нулю или очень мал. Глобально поведение периода геликоида в  $\text{Sm-C}^*$  очень похоже на то, как это представлено в [20] и хорошо описывается формулой теории возмущения (2.57). В случае  $\text{Sm-C}^*$  она даёт следующее простое выражение для угла геликоидального вращения:

$$\Delta\varphi^1 = \frac{2 \left( \frac{\chi_m}{1 + 2g_m} - 1 \right) c_p c_f + \frac{c_1}{2} \cos^2 \theta + \frac{\tilde{c}_2}{2} \sin^2 \theta}{\tilde{b} \sin^2 \theta + \left( \frac{a}{2} + 2a_1 \right) \cos^2 \theta + 4 \left( \frac{\chi_m}{1 + 2g_m} - 1 \right) c_f^2}, \quad (2.62)$$

где индекс “1” означает  $q_T = 1$ . Выражение для угла геликоидального вращения в  $\text{Sm-C}_A^*$  ( $q_T = 0$ ) также является очень простым:

$$\Delta\varphi^0 = -\frac{2 \left( \frac{\chi_m}{1 - 2g_m} - 1 \right) c_p c_f + \frac{c_1}{2} \cos^2 \theta - \frac{\tilde{c}_2}{2} \sin^2 \theta}{\tilde{b} \sin^2 \theta - \left( \frac{a}{2} - 2a_1 \right) \cos^2 \theta + 4 \left( \frac{\chi_m}{1 - 2g_m} - 1 \right) c_f^2}. \quad (2.63)$$

Но фаза  $\text{Sm-C}_\alpha^*$  не подчиняется схеме (2.57) и формуле (2.62). Если  $D > 0$ , то геликоидальное вращение остаётся даже в ненаклонной фазе  $\text{Sm-A}^*$ . Возникает вопрос: а что же вращается в этой фазе? Действительно, поляризация исчезает, поскольку она пропорциональна  $\sin \theta$ . Тем не менее, неполярное двуосное

упорядочение по-прежнему остаётся, и его директор параллелен поляризации, которая прежде возникала в наклонной фазе. Параметр  $D$  может быть, в принципе, получен минимизацией свободной энергии, записанной в более общем виде, которая также будет содержать и более высокие степени поляризации. Такая задача, однако, представляется очень сложной и, что более важно, подразумевает привлечение ещё большего числа неопределённых параметров. В то же время, ясно, что параметр  $D$  существенно не меняется в исследуемом температурном интервале, поскольку содержащие его слагаемые почти не зависят от молекулярного наклона в слоях. Таким образом, мы просто посчитали  $D$  одним из параметров нашей теории.

## 2.4 Фазовые диаграммы

Известно, что температурный интервал, покрывающий все наклонные смектические фазы обычно невелик. В то же время известно, что угол наклона  $\theta$  изменяется драматическим образом в этом температурном интервале. На основании этого воспользуемся предположением, что единственным параметром, зависящим от температуры, является угол наклона. В этом случае все фазовые диаграммы вообще могут быть построены с использованием переменной  $\theta$  без введения температуры. В то же время, саму зависимость угла наклона от температуры также несложно себе представить. Предположим, что угол наклона определяется, в основном, взаимодействием молекул, расположенных в одном и том же смектическом слое, и разложим соответствующую часть свободной энергии  $F_0(\theta)$  в ряд Тейлора сначала по параметру

$\sin \theta$  в точке  $\sin \theta = 0$ , а затем по приведённому отклонению  $\tilde{T} \equiv (T - T^*)/T^*$  от температуры  $T^*$  перехода Sm-A\* – Sm-C\* в точке  $\tilde{T} = 0$ :

$$F_0(\theta) = \alpha \tilde{T} \sin^2 \theta + (B_0 + B_1 \tilde{T}) \sin^4 \theta \quad , \quad (2.64)$$

где коэффициенты  $\alpha$ ,  $B_0$  и  $B_1$  зависят от молекулярной модели. При этом поведение угла наклона с изменением температуры довольно типично: угол наклона возникает при некоторой температуре  $T^*$ , затем быстро возрастает при понижении температуры, и, наконец, достигает насыщения несколькими градусами ниже точки  $T^*$ . Минимизируя выражение (2.64) по  $\sin \theta$ , получаем:

$$\sin^2 \theta = -\frac{\alpha \tilde{T}}{2(B_0 + B_1 \tilde{T})} \quad . \quad (2.65)$$

Желаемое поведение легко достигается при  $\alpha > 0$ ,  $B_0 > 0$  и  $B_1 < 0$ . В самом деле, соотношение  $-B_1/B_0$  регулирует “скорость” насыщения. Насыщение угла наклона очень быстрое при большом соотношении  $-B_1/B_0$ . В то же время, соотношение  $-\alpha/(2 B_1)$  соответствует квадрату синуса угла насыщения.

Определим теперь оставшиеся независимые параметры задачи в случае сильной позиционной корреляции молекул в соседних слоях ( $\rho \langle g_{i,j} \rangle \approx 1$ ). Наиболее важными параметрами являются эффективные дипольный и квадрупольный моменты молекулы

$$\mu_{\text{ef}} \equiv \mu \sqrt{\frac{1}{k_B T^* d^3}} \quad , \quad Q_{\text{ef}} \equiv Q \sqrt{\frac{1}{k_B T^* d^5}} \quad , \quad (2.66)$$

которые участвуют в  $g_0 = \mu_{\text{ef}}^2/8$ ,  $g_1 = [d/(h_1 \cos \theta)]^3 \mu_{\text{ef}}^2/4$  и  $c_f = -3(d/h_2)^4 Q_{\text{ef}} \mu_{\text{ef}}/2$  [формулы (2.40) и (2.25)]. В дополнение нужны коэффициенты дисперсионного взаимодействия  $\tilde{v}_i \equiv v_i/(k_B T^*)$

( $i = 1, 3, 5$  и  $6$ ) и  $\Delta\tilde{v}_i \equiv \Delta v_i / (k_B T^*)$  ( $i = 1$  и  $5$ ), которые участвуют в  $a, b, c_1 = c_2$  [формулы (2.51) и (2.61)] и в  $c_p$  [формула (2.33)].

В работах [21, 53] обсуждалось, что в отсутствие поляризационных эффектов и эффектов хиральности молекулярный диполь  $\mu_{ef}$ , перпендикулярный к длинной молекулярной оси и расположенный в хвостовой части молекулы, способствует образованию антиклинной смектической фазы. В то же время, комбинация коэффициентов дисперсионного взаимодействия  $3\tilde{v}_1 + \tilde{v}_3$  способствует образованию синклинной смектической фазы. В работе [19] было замечено, что конкуренция между различными промежуточными смектическими фазами управляется флексоэлектрическим эффектом (пропорциональным молекулярному квадрупольному моменту  $Q_{ef}$ ) и пьезоэлектрическим эффектом (пропорциональным здесь коэффициенту полярного дисперсионного взаимодействия  $\tilde{v}_6$ ). Поэтому введём приведённый диполь  $\mu_{ef}^4 / |4(3\tilde{v}_1 + \tilde{v}_3)|$  и приведённый квадруполь  $|Q_{ef} / (14\tilde{v}_6)|$  и рассмотрим фазовые диаграммы “температура – приведённый диполь” и “температура – приведённый квадруполь”. Учитывая, что в большинстве смектических материалов дипольный момент, перпендикулярный к главной молекулярной оси и лежащий в хвостовой части молекулы, обычно ассоциируется с одной и той же полярной атомной группой (например,  $CH_3$ ), зафиксируем параметр  $\mu_{ef}$  на фазовой диаграмме “температура – приведённый диполь” и рассмотрим дисперсионный вклад  $3\tilde{v}_1 + \tilde{v}_3$  в качестве переменной. Соответствующая фазовая диаграмма для случая молекул с малым приведённым квадруполем представлена на

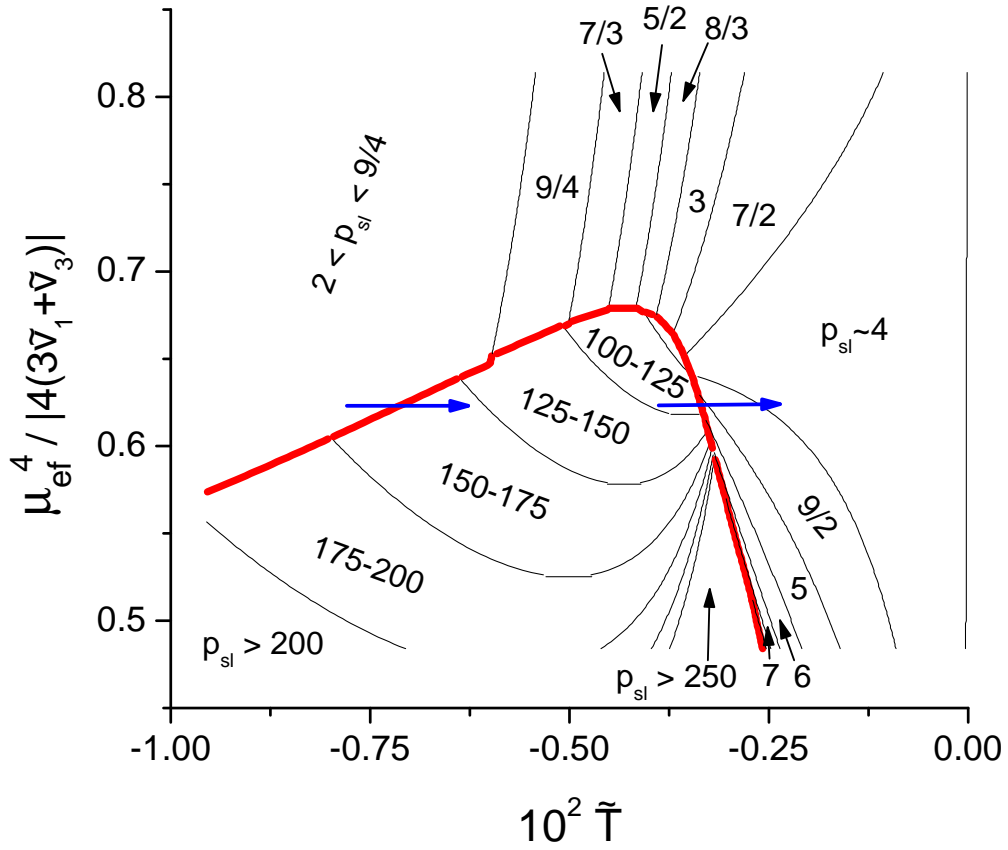


Рис. 2.7: Теоретическая фазовая диаграмма “температура – приведённый диполь” для случая  $B_0/B_1 = -0.1$ ,  $\alpha/B_1 = -0.5$ ,  $D = 0.2$ ,  $\ell/d = 4$ ,  $\tilde{v}_1 = -0.622$ ,  $\Delta\tilde{v}_1 = 0$ ,  $\tilde{v}_5 = -1.5 \cdot 10^{-2}$ ,  $\Delta\tilde{v}_5 = 1.75 \cdot 10^{-2}$ ,  $\tilde{v}_6 = -0.15$ ,  $\mu_{ef} = 0.77$  и  $Q_{ef} = 1.04$ .

Рис. 2.7, где одноосные фазы занимают всё “пространство” фазовой диаграммы.

На Рис. 2.7 одноосные фазы обозначены числами  $p_{sl} \equiv t/\eta$ , равными числу смектических слоёв в одном шаге спирали, а толстая красная линия разделяет фазы  $Sm-C_A^*$ ,  $Sm-C^*$  и  $Sm-C_\alpha^*$  (назовём эту линию *границей фазового раздела*). В присутствии неполярного двуосного упорядочения (раздел 2.3) граница фазового раздела имеет выпуклость вверх. Под и над границей фазового раздела периодичность одноосной фазы меняется непрерывно (на Рис. 2.7 обозначены только периоды  $p_{sl}$ , равные отношению некоторых целых

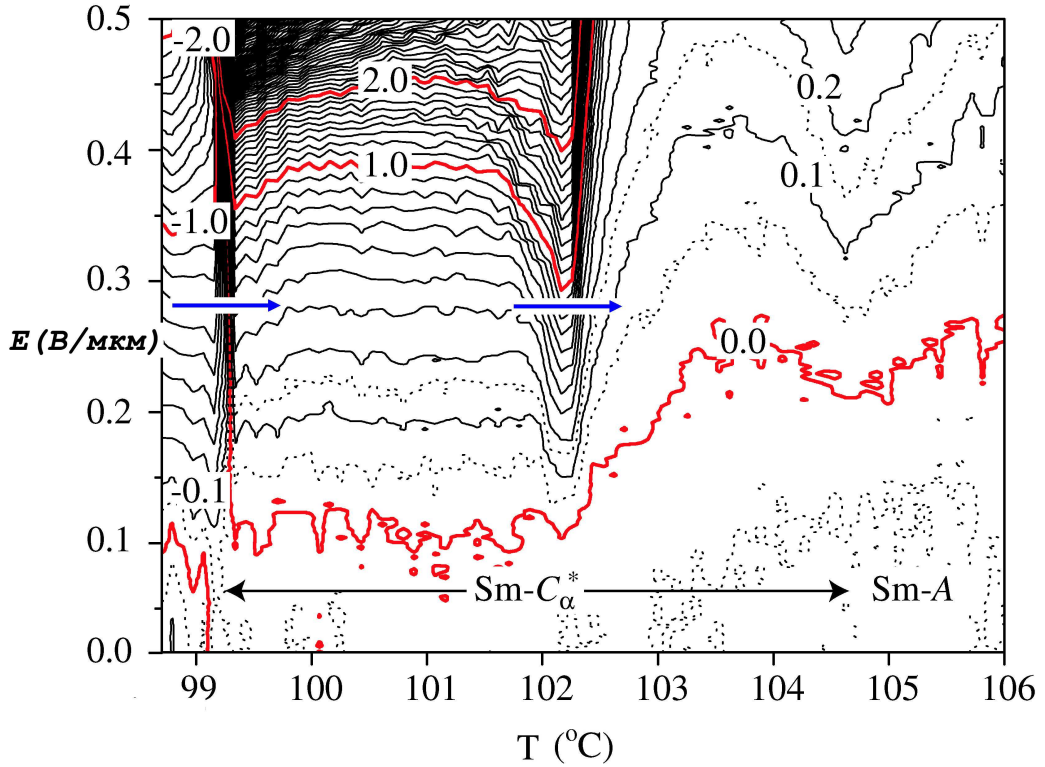


Рис. 2.8: Экспериментальная диаграмма “температура – приложенное электрическое поле” для ЖК МНРОСВС [21]. Голубые стрелки на обоих рисунках соответствуют одним и тем же фазовым переходам.

чисел, а линии между различными участками с разными  $p_{sl}$  имеют символический характер). Период  $p_{sl}$  равен нескольким смектическим слоям в  $Sm-C_{\alpha}^*$ , нескольким сотням слоёв в  $Sm-C^*$  и примерно равен двум слоям в  $Sm-C_A^*$ . В зависимости от величины параметра  $\mu_{ef}^4/|3\tilde{v}_1 + \tilde{v}_3|$  параметр  $p_{sl}$  в фазе  $Sm-C_{\alpha}^*$  может убывать или возрастать с увеличением температуры. Можно заметить интересную корреляцию между величиной параметра  $p_{sl}$  в фазе  $Sm-C_{\alpha}^*$  и её производной по температуре: он увеличивается с ростом температуры, когда он мал ( $p_{sl} \leq 4$ ), и, наоборот, убывает, когда он велик ( $p_{sl} \geq 4$ ). Эта корреляция соответствует экспериментальным наблюдениям [31, 32]. Синие стрелки на Рис. 2.7 показывают фазовые переходы первого

рода между фазами  $\text{Sm-C}_A^*$  и  $\text{Sm-C}^*$  и между фазами  $\text{Sm-C}^*$  и  $\text{Sm-C}_\alpha^*$ , хотя непрерывная модификация из  $\text{Sm-C}^*$  в  $\text{Sm-C}_\alpha^*$  также возможна (раздел 2.3), что напоминает сосуществование газа и жидкости выше критической точки. Из Рис. 2.7 видно, что вблизи самой верхней точки на границе фазового раздела фаза  $\text{Sm-C}^*$  может быть очень узкой, и в ней период геликоида может быть сравнительно небольшим, поэтому вполне возможно, что соседствующие в этом случае фазы  $\text{Sm-C}^*$  и  $\text{Sm-C}_\alpha^*$  и есть так называемые ”два типа фазы  $\text{Sm-C}_\alpha^*$ ” (в работе [21] эти два типа ассоциировались с пересечением левой ветви границы фазового раздела, поскольку рассмотренная в [21] модель не позволяла предсказать наличие правой ветви). Экспериментальная диаграмма “температура – приложенное электрическое поле” для ЖК МНРОСВС из работы [21] представлена на Рис. 2.8, где синие стрелки показывают переходы между фазами  $\text{Sm-C}_A^*$ ,  $\text{Sm-C}^*$  и  $\text{Sm-C}_\alpha^*$ .

Когда приведённый квадруполь  $|Q_{ef}|$  велик, левая ветвь границы фазового раздела разделяется на две линии, между которыми возникает последовательность двuosных промежуточных фаз [Рис. 2.9, где толстые красные линии отделяют двuosные фазы от одноосных и фазу  $\text{Sm-C}^*$  от фазы  $\text{Sm-C}_\alpha^*$ , синие стрелки показывают возрастание с температурой шага спирали в фазе  $\text{Sm-C}_\alpha^*$ , когда  $p_{sl} \leq 4$ , и его убывание в случае  $p_{sl} \geq 4$ , одноосные фазы по-прежнему обозначены примерными величинами шага спирали  $p_{sl}$ , а двuosные фазы обозначены величинами  $q_T$ , равными доле синклинных упорядочений в одной элементарной ячейке из  $t$  смектических слоёв]. Хорошо известные фазы  $\text{Sm-C}_A^*(1/3)$  [FI1] и  $\text{Sm-C}_A^*(1/2)$  [FI2] действительно

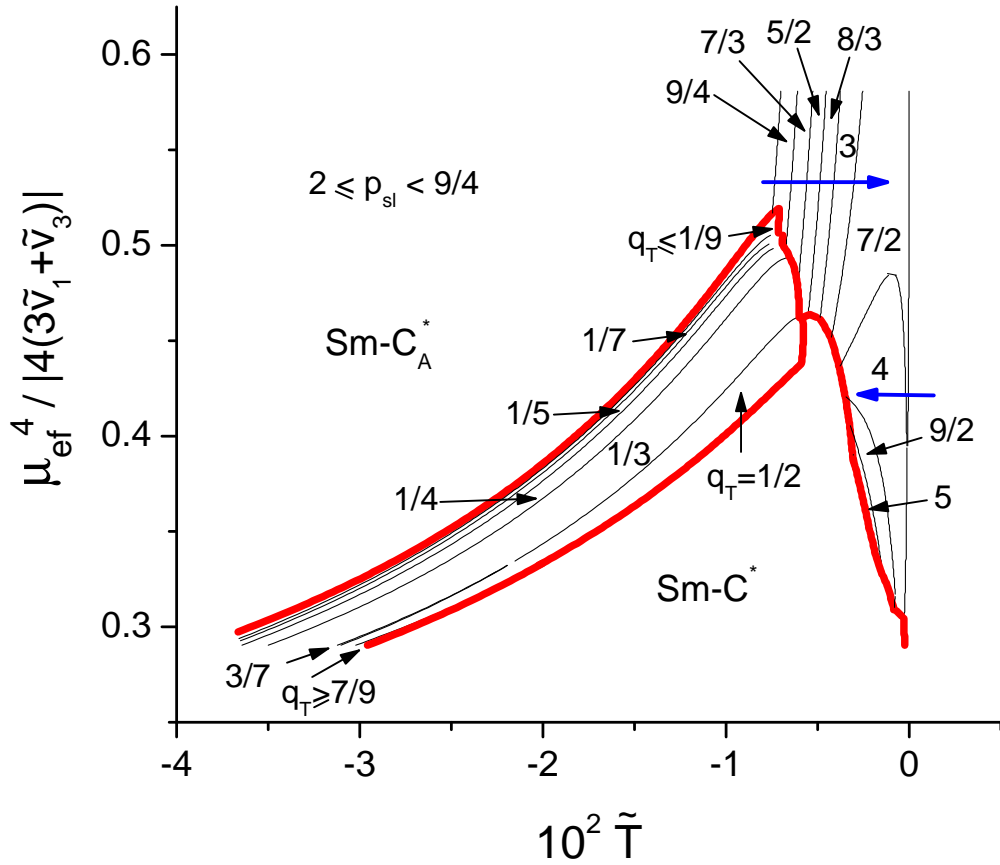


Рис. 2.9: Теоретическая фазовая диаграмма “температура – приведённый диполь” для случая  $B_0/B_1 = -0.1$ ,  $\alpha/B_1 = -0.5$ ,  $D = 0.2$ ,  $\ell/d = 4$ ,  $\tilde{v}_1 = -0.622$ ,  $\Delta\tilde{v}_1 = 0$ ,  $\tilde{v}_5 = -1.5 \cdot 10^{-2}$ ,  $\Delta\tilde{v}_5 = 2.5 \cdot 10^{-2}$ ,  $\tilde{v}_6 = -4.74 \cdot 10^{-2}$ ,  $\mu_{ef} = 0.77$  и  $Q_{ef} = 3.29$ .

оказываются наиболее широкими по температуре промежуточными фазами. В то же время, несколько других промежуточных фаз с  $q_T < 1/3$  и даже с  $1/3 < q_T < 1/2$  и  $q_T > 1/2$  [62] возникают в сравнительно небольших температурных интервалах. Можно заметить, что в случае больших значений параметра  $\mu_{ef}^4 / |3\tilde{v}_1 + \tilde{v}_3|$  (назовём это случаем 1) фазы  $Sm-C_A^*(1/3)$  и  $Sm-C_A^*(1/2)$  возникают в примерно одинаково широких температурных интервалах, следующая по температуре фаза  $Sm-C^*$  возникает в сравнительно небольшом температурном интервале, и при этом непрерывная модификация



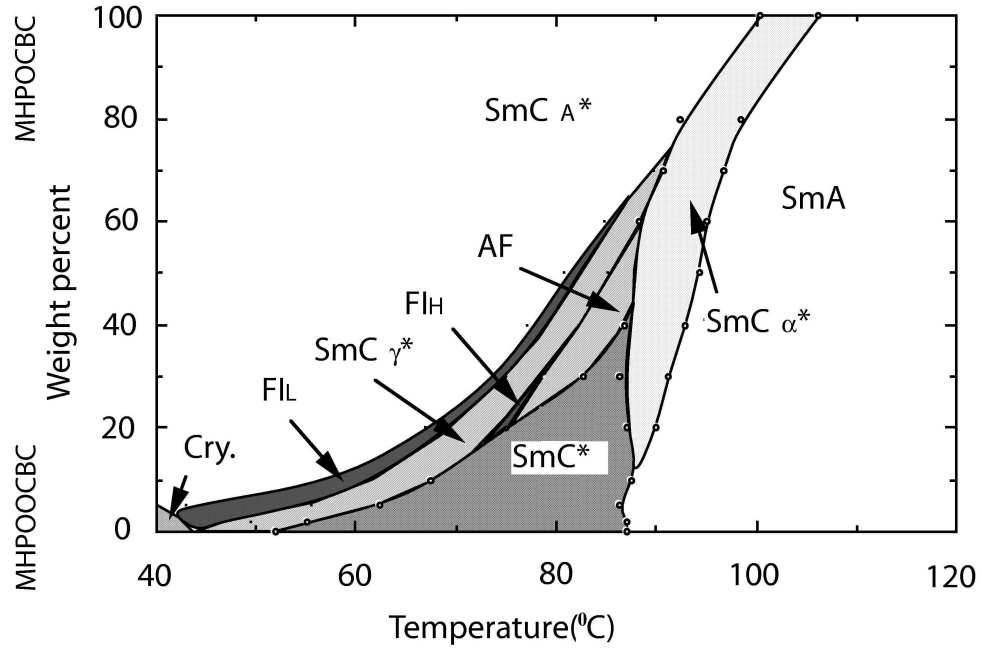


Рис. 2.10: Экспериментальная фазовая диаграмма “температура – процентное соотношение компонентов смеси” [18]. Возможно, молекулы веществ МНРОСВС и МНРООСВС имеют различные величины параметра  $3\tilde{v}_1 + \tilde{v}_3$ .

фазы  $Sm-C^*$  в фазу  $Sm-C_\alpha^*$  подобно кривой (1) на Рис. 2.6 (что может быть интерпретировано как отсутствие фазы  $Sm-C^*$ ) наиболее возможна как раз в случае 1, поскольку шаг спирали в фазе  $Sm-C^*$  в этом случае невелик. Эта ситуация напоминает экспериментальные данные для ЖК 100ТВВВ1М7, приведённые в работе [44], и данные для ЖК МНРВС, приведённые в работе [10]. В то же время, в случае маленьких значений параметра  $\mu_{ef}^4/|3\tilde{v}_1 + \tilde{v}_3|$  (назовём это случаем 2) фаза  $Sm-C_A^*(1/2)$  значительно уже фазы  $Sm-C_A^*(1/3)$  (а иногда и вовсе отсутствует), фаза  $Sm-C^*$  – очень широка, а шаг спирали в фазе  $Sm-C^*$  – очень велик. Эта ситуация напоминает экспериментальные данные для ЖК МНРОВС и ЖК МНДДОПТСОВ, приведенные в тех же работах. В нашей теории упомянутые три выходных параметра

[относительная ширина фазы  $\text{Sm}-C_A^*(1/2)$ , относительная ширина фазы  $\text{Sm}-C^*$  (обе – по сравнению с шириной фазы  $\text{Sm}-C_A^*(1/3)$ ) и величина шага спирали в фазе  $\text{Sm}-C^*$ ] меняются скоррелированным образом в зависимости от величины входного параметра  $\mu_{\text{ef}}^4/|3\tilde{v}_1 + \tilde{v}_3|$ . К сожалению, этот параметр трудно измерить экспериментально. Квантово-химические расчеты параметра  $\mu_{\text{ef}}^4/|3\tilde{v}_1 + \tilde{v}_3|$  для нескольких молекул будут приведены в разделе 2.5. Однако уже в этом разделе мы можем констатировать, что сама скоррелированность изменений трёх выходных параметров при изменении параметра  $\mu_{\text{ef}}^4/|3\tilde{v}_1 + \tilde{v}_3|$  в точности соответствует экспериментальным наблюдениям, где те же самые три параметра скоррелированно меняются при выборе конкретного вещества ЖК. Можно с большой достоверностью считать, что эта скоррелированность, так же как и связанность шага спирали  $p_{sl}$  в фазе  $\text{Sm}-C_\alpha^*$  с его производной по температуре, описанная выше, не является простым совпадением, а есть вполне однозначное подтверждение основных положений нашей теории. Более того, вся фазовая диаграмма, представленная на Рис. 2.9, очень похожа на экспериментальную фазовую диаграмму, представленную на Рис. 2.10, где молекулы двух веществ МНРОСВС и МНРООСВС, скорее всего, имеют одинаковые поперечные хвостовые дипольные моменты, связанные с химической группой  $\text{CH}_3$ , но, похоже, имеют разные значения параметра дисперсионного взаимодействия  $3\tilde{v}_1 + \tilde{v}_3$ , способствующего возникновению синклинного упорядочения.

Выявим основные механизмы скоррелированного изменения упомянутых трёх выходных параметров. Так, фаза  $\text{Sm}-C^*$

простирается в меньшем температурном интервале в случае 1 и в большем – в случае 2, поскольку положение границы фазового раздела зависит от величины  $g_1^2/|3\tilde{v}_1 + \tilde{v}_3| = \mu_{\text{ef}}^4/(|3\tilde{v}_1 + \tilde{v}_3| \cos^6 \theta)$ . Из формул (2.50) и (2.51) следует, что левая ветвь границы фазового раздела должна смещаться в сторону меньших углов наклона молекул  $\theta$  (что то же самое, что в сторону более высоких температур) с увеличением параметра  $\mu_{\text{ef}}^4/|3\tilde{v}_1 + \tilde{v}_3|$ . Шаг спирали в фазе Sm- $C^*$  мал в случае 1 и велик в случае 2, потому что флексоэлектрическая константа  $c_f$  пропорциональна эффективному диполю  $\mu_{\text{ef}}$ . Наконец, разберёмся, почему фаза Sm- $C_A^*(1/2)$  широка в случае 1 и узка в случае 2. Для этого заметим, что дополнительное флексоэлектрическое слагаемое  $-\mathbf{n}_i (\mathbf{n}_i \cdot \Delta \mathbf{n}_{i\pm 1})$  в свободной энергии [дискуссия после формулы (2.32)] производит последнее слагаемое  $\Delta \tilde{F}_{\mathbf{p}}^{(2)}$  в свободной энергии (2.49). Среди вкладов от различных  $i$  и  $j$ , участвующих в этом слагаемом [формула (2.54)], соберём вклады, пропорциональные коэффициентам  $f_1^{(w)}$  и  $f_1^{(\perp)}$  (максимальные вклады в свободную энергию). Получается функция, пропорциональная величине  $-\cos \varphi_{i-1,i} \cos \varphi_{i,i+1}$ , которая не различает фазы Sm- $C^*$  и Sm- $C_A^*$ , но в то же время для которой невыгодно образование промежуточной фазы Sm- $C_A^*(1/2)$ , которая не является ни синклинной, не антиклинной. Эта фаза оказывается частично подавленной соседними фазами Sm- $C_A^*(1/3)$  и Sm- $C^*$ . Заметим также, что если бы мы не учитывали вертикальную (т.е. перпендикулярную к плоскости смектических слоёв) флексоэлектрическую поляризацию, как в работах [19, 21], то фаза Sm- $C_A^*(1/2)$ , наоборот, была бы самой широкой промежуточной

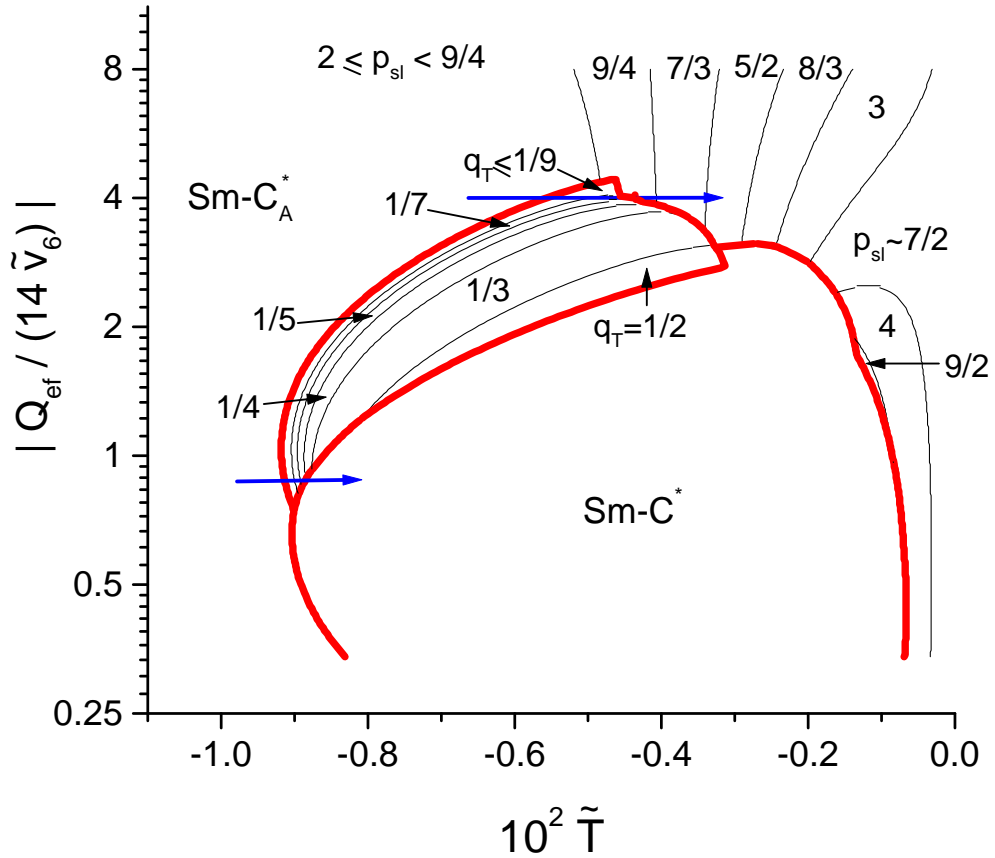


Рис. 2.11: Теоретическая фазовая диаграмма “температура – приведённый квадруполь” для случая  $B_0/B_1 = -0.1$ ,  $\alpha/B_1 = -0.5$ ,  $D = 0.1$ ,  $\ell/d = 4$ ,  $\tilde{v}_1 = -0.622$ ,  $\Delta\tilde{v}_1 = 0$ ,  $\tilde{v}_3 = 1.71$ ,  $\tilde{v}_5 = -1.5 \cdot 10^{-2}$ ,  $\Delta\tilde{v}_5 = 5 \cdot 10^{-2}$ ,  $\tilde{v}_6 \cdot Q_{ef} = -0.156 \cdot 10^{-2}$  и  $\mu_{ef} = 0.77$ .

фазой для любого значения поперечного дипольного момента молекулы. По этой причине новый рассмотренный эффект не всегда “убивает” эту фазу полностью. Поскольку вертикальная поляризация пропорциональна дополнительной степени параметра  $\sin \theta$ , её влияние велико, только если угол наклона молекул велик, и это как раз соответствует случаю 2, когда фаза  $Sm-C_A^*(1/2)$  отсутствует или наблюдается в узком температурном интервале.

Фазовая диаграмма “температура – приведённый квадруполь” [Рис. 2.11], в основном, выглядит так же, как и фазовая диаграмма

“температура – приведённый диполь”. На обеих диаграммах можно заметить ещё один интересный эффект. Если эффективный приведённый дипольный момент велик и/или эффективный приведённый квадрупольный момент велик, возможна ситуация, когда промежуточные фазы со значением  $q_T < 1/3$  возникают в довольно широком температурном интервале, но в то же время на фазовой диаграмме отсутствуют наиболее распространённые в других случаях фазы  $\text{Sm}-C_A^*(1/2)$  и  $\text{Sm}-C_A^*(1/3)$  (длинная синяя стрелка на Рис. 2.11). Это напоминает недавние экспериментальные наблюдения, представленные в работе [22]. Заметим, что с уменьшением значения параметра  $q_T$  соответствующие двуосные промежуточные фазы становятся всё менее отличимы друг от друга, а также от обыкновенной антиклинной фазы  $\text{Sm}-C_A^*$ , а температурные интервалы их существования сокращаются. Поэтому в наиболее распространённом случае, когда существуют промежуточные фазы  $\text{Sm}-C_A^*(1/2)$  и/или  $\text{Sm}-C_A^*(1/3)$ , другие промежуточные фазы могут быть интерпретированы как предпереходные явления вблизи фазы  $\text{Sm}-C_A^*$ .

Шаг спирали для различных наклонных смектических фаз представлен на Рис. 2.12. Заметим, что этот параметр меняется не сильно в промежуточных фазах со значением  $q_T < 1/3$ . В то же время разница между этими промежуточными фазами и фазой  $\text{Sm}-C_A^*(1/3)$  гораздо более заметна. В работе [22] обсуждалось, что в чистом ЖК 12В1МФ10 наблюдается только новая промежуточная фаза со значением  $q_T < 1/3$ . Если ЖК 12В1МФ10 смешать с небольшим

количеством ЖК МНРВС, то сначала при более высоких температурах дополнительно появляется фаза  $\text{Sm-C}_A^*(1/3)$ , а затем – фаза  $\text{Sm-C}_A^*(1/2)$ . В целом последовательность фаз в чистом ЖК 12В1МF10 оказывается такой, какая представлена длинной синей стрелкой на Рис. 2.11, а при смешивании ЖК 12В1МF10 с ЖК МНРВС фазовая последовательность изменяется так, как при постепенном уменьшении эффективного квадруполья. Другая гипотетическая возможность существования новой двуслойной промежуточной фазы со значением  $q_T < 1/3$  при отсутствии промежуточных фаз  $\text{Sm-C}_A^*(1/3)$  и  $\text{Sm-C}_A^*(1/2)$  представлена короткой синей стрелкой на Рис. 2.11. Однако такой вариант не соответствует экспериментальным наблюдениям из работы [22], поскольку в этих наблюдениях не подтверждается наличие фазы  $\text{Sm-C}^*$ .

Шаг спирали и угол отклонения от плоской модели Изинга в каждой наклонной смектической фазе, представленные на Рис. 2.12 и 2.13, соответственно, как функции температуры, рассчитаны с использованием формулы теории возмущения (2.57). Мы выбрали параметр обычной хиральности  $c_1 = c_2$  отрицательным, также как и параметр  $c_p c_f$ , соответствующий комбинации полярного электростатического и полярного дисперсионного взаимодействий и ответственный за эффект комбинированной хиральности. Заметим, что угол геликоидального вращения  $\Delta\varphi$  и все углы отклонения от плоской модели  $\Delta\alpha_j$  просто меняют знак при одновременной смене знака параметра  $c_p c_f$  и параметров  $c_1$  и  $c_2$ . Обычно шаг спирали в фазах  $\text{Sm-C}^*$  и  $\text{Sm-C}_A^*$  имеет разные знаки (направления

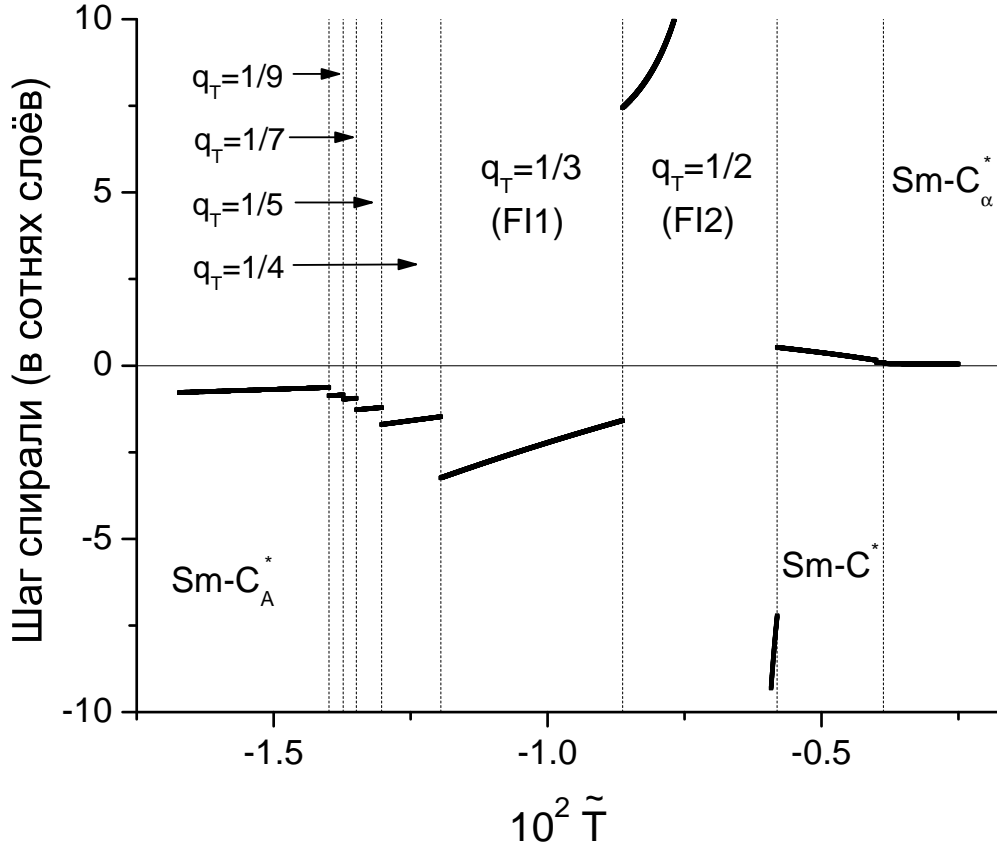


Рис. 2.12: Шаг спирали в различных фазах как функция температуры для случая  $B_0/B_1 = -0.1$ ,  $\alpha/B_1 = -0.5$ ,  $D = 0.2$ ,  $\ell/d = 4$ ,  $\tilde{v}_1 = -0.622$ ,  $\Delta\tilde{v}_1 = 0$ ,  $\tilde{v}_3 = 1.67$ ,  $\tilde{v}_5 = -1.5 \cdot 10^{-2}$ ,  $\Delta\tilde{v}_5 = 0$ ,  $\tilde{v}_6 = -4.74 \cdot 10^{-2}$ ,  $\mu_{ef} = 0.77$  и  $Q_{ef} = 3.29$ .

вращения противоположны), в промежуточных фазах со значением  $q_T \leq 1/3$  направление вращения такое же, как в антисегнетоэлектрике  $Sm-C_A^*$ , но шаг спирали больше. Наконец, в промежуточной фазе  $Sm-C_A^*(1/2)$  геликоидальное вращение очень слабое (шаг спирали может расходиться). Действительно, подставляя  $t = 4$  в формулы (2.57)–(2.59), получаем следующее выражение для угла отклонения от плоской модели  $\Delta\alpha_4^{1/2}$  и для угла геликоидального вращения  $\Delta\varphi^{1/2}$  в фазе  $Sm-C_A^*(1/2)$ :

$$\Delta\alpha_4^{1/2} = \frac{B_2 C_1 - B_1 C_2}{B_2 A_1 - A_2 B_1} ,$$

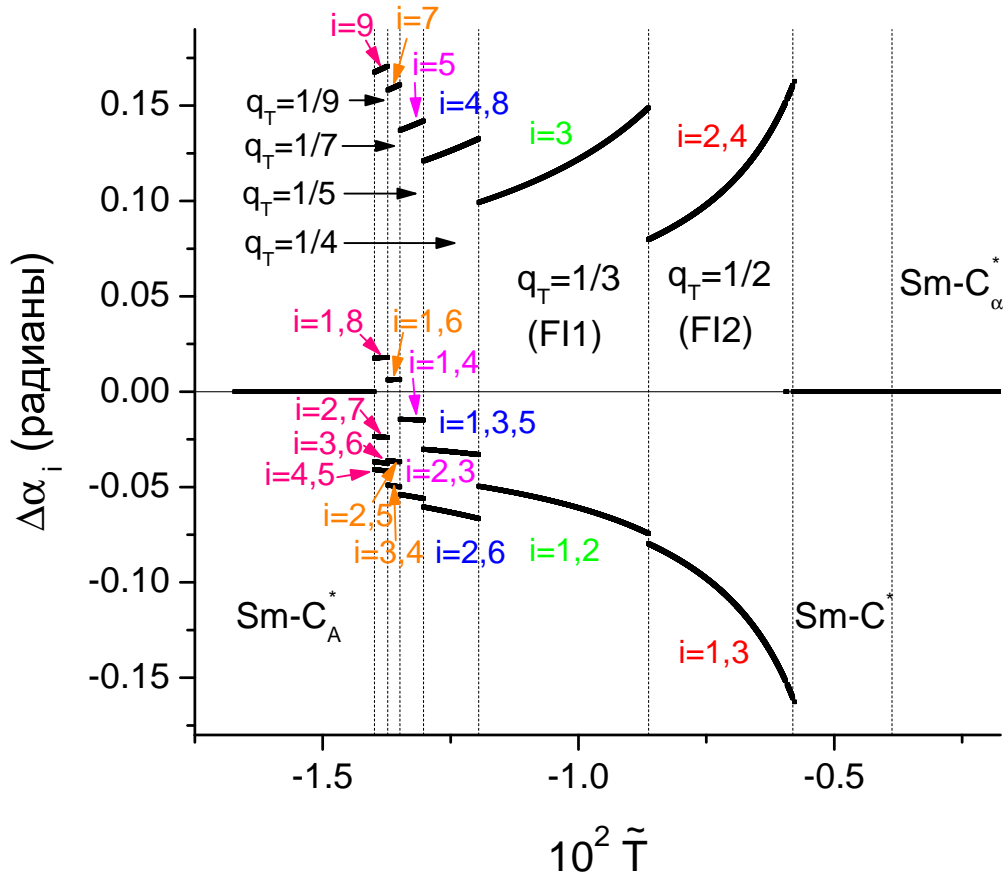


Рис. 2.13: Угол отклонения от плоской модели Изинга в различных фазах как функция температуры для случая  $B_0/B_1 = -0.1$ ,  $\alpha/B_1 = -0.5$ ,  $D = 0.2$ ,  $\ell/d = 4$ ,  $\tilde{v}_1 = -0.622$ ,  $\Delta\tilde{v}_1 = 0$ ,  $\tilde{v}_3 = 1.67$ ,  $\tilde{v}_5 = -1.5 \cdot 10^{-2}$ ,  $\Delta\tilde{v}_5 = 0$ ,  $\tilde{v}_6 = -4.74 \cdot 10^{-2}$ ,  $\mu_{\text{ef}} = 0.77$  и  $Q_{\text{ef}} = 3.29$ .

$$\Delta\varphi^{1/2} = \frac{A_1 C_2 - A_2 C_1}{B_2 A_1 - A_2 B_1}, \quad (2.67)$$

где

$$\begin{aligned} A_1 &\equiv 2b \sin^2 \theta, & B_1 &\equiv (a - a_1) \cos^2 \theta + 2c_f^2, \\ C_1 &\equiv 4(\chi_m - 1)c_p c_f + c_1 \cos^2 \theta, \\ A_2 &\equiv 2a \cos^2 \theta, & C_2 &\equiv 2c_2 \sin^2 \theta, \\ B_2 &\equiv 4b \sin^2 \theta - 8a_1 \cos^2 \theta - 16(\chi_m - 1)c_f^2. \end{aligned} \quad (2.68)$$

Можно проверить, что с увеличением температуры параметр  $a$



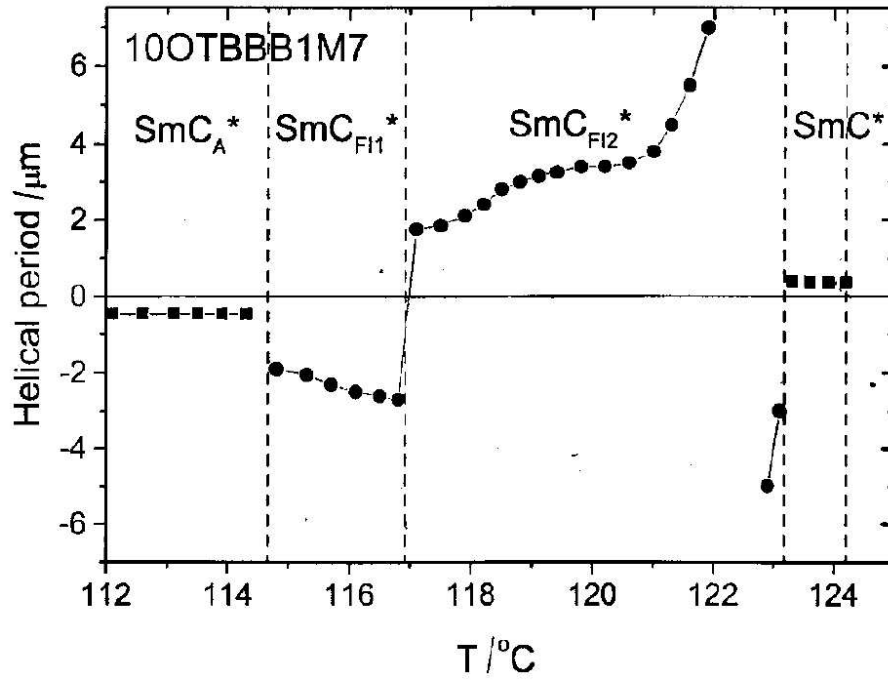


Рис. 2.14: Экспериментальная зависимость шага спирали от температуры в ЖК 10OTBVB1M7 (воспроизведена из работы [44]).

меняет знак с положительного на отрицательный в некоторой точке внутри фазы  $\text{Sm-C}_A^*(1/3)$  (очень близко к фазе  $\text{Sm-C}_A^*(1/2)$ ), так что в фазе  $\text{Sm-C}_A^*(1/2)$  параметр  $a$  остаётся очень маленьким по модулю и отрицательным. Таким образом, в отсутствие обычной хиральности ( $c_1 = c_2 = 0$ ) угол геликоидального вращения  $\Delta\varphi^{1/2}$  оказывается очень маленьким, и его знак определяется знаком коэффициента  $c_p c_f$  (отрицателен в нашем случае). Заметим, что дополнительные слагаемые, пропорциональные  $c_p c_f$  и не зависящие от небольшого параметра  $a$  не входят в выражение для угла геликоидального вращения  $\Delta\varphi^{1/2}$  из-за необычной симметрии фазы  $\text{Sm-C}_A^*(1/2)$ , и есть только независимое слагаемое, пропорциональное  $c_2$ . Можно проверить [подставляя другие  $t$  в формулы (2.57)–(2.59)], что в других промежуточных фазах в выражении для  $\Delta\varphi$

присутствует также независимое от  $a$  слагаемое, пропорциональное  $c_p c_f$ , и поэтому геликоидальное вращение оказывается сильнее. Разумно предположить, что обычная хиральность также присутствует и имеет тот же знак, что и комбинированная хиральность  $c_p c_f$  (то есть  $c_1 = c_2 < 0$ ). В этом случае возникает конкуренция между двумя слагаемыми в числителе дроби (2.67), определяющей  $\Delta\varphi^{1/2}$ , и шаг спирали расходится в некоторой точке внутри фазы  $\text{Sm-C}_A^*(1/2)$  [Рис. 2.12, где эволюция шага спирали очень похожа на экспериментальную, например, из работы [44] для ЖК 10ТВВВ1М7, которая приведена на Рис. 2.14]. Таким образом, в молекулярной системе, по всей видимости, должны присутствовать обе хиральности, как обычная, так и комбинированная, и они обе должны иметь одинаковые знаки, что представляется вполне естественным.

## 2.5 Нахождение фазовых последовательностей для реальных ЖК веществ

В предыдущем разделе мы убедились, что для построения полной фазовой диаграммы и описания основных свойств наклонных смектических фаз, нам нужно знать зависимость угла наклона от температуры, а также эффективные дипольный и квадрупольный моменты и коэффициенты дисперсионного взаимодействия. Глобально задача сводится к оценке электростатического и дисперсионного взаимодействий для реальных молекул и распознаванию в этих взаимодействиях вкладов, имеющих определённую симметрию. В главе 5 будет дана методика оценки коэффициентов дисперсионного

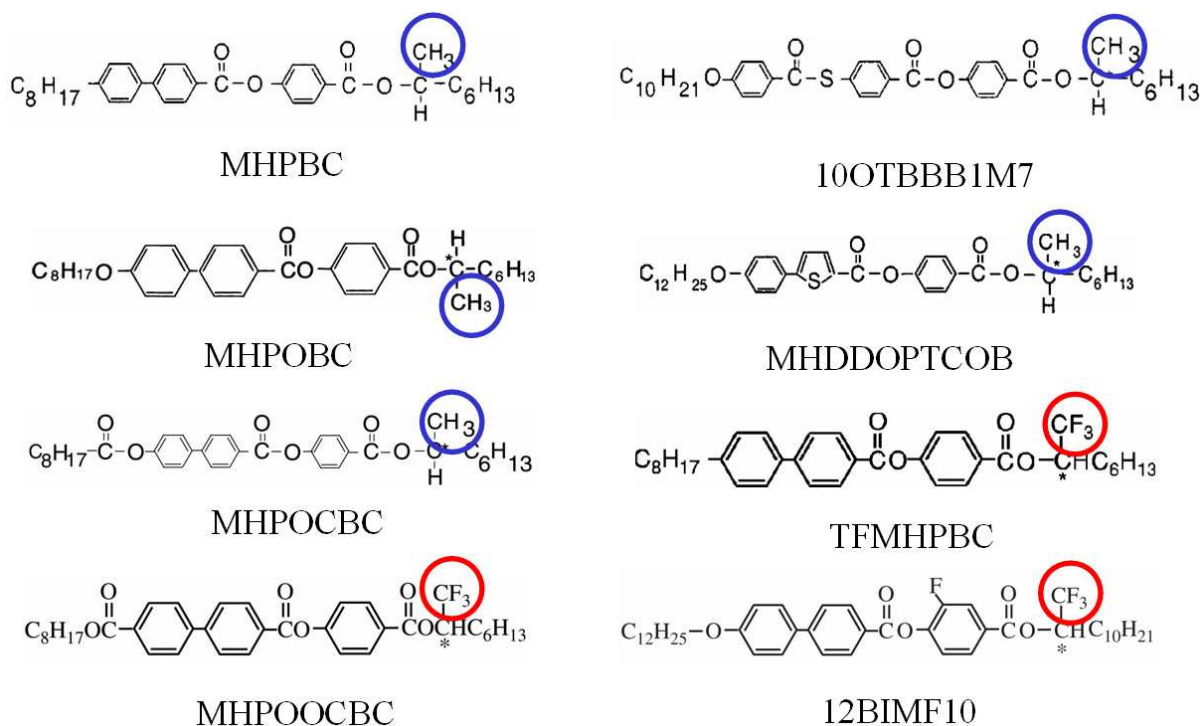


Рис. 2.15: Примеры типичных молекул ЖК, способных образовывать сложные смектические фазы.

взаимодействия для молекул, имеющих определённую форму и потенциал взаимодействия. В данном разделе мы продемонстрируем работу этого метода на молекулах двух веществ: MHPBC и MHPOBC (Рис. 2.15), имеющих принципиально разные фазовые последовательности.

Для начала заметим, что молекулы, способные участвовать в формировании смектических фаз, обычно состоят из жёсткого ядра и гибких хвостов (примеры типичных молекул смектика приведены на Рис. 2.15). Взаимодействия гибких молекулярных хвостов изотропны, и поэтому мы можем исключить из рассмотрения взаимодействие гибких хвостов друг с другом и с жёсткими ядрами, считая, что они просто играют роль растворителя для жёстких ядер. Отрезав

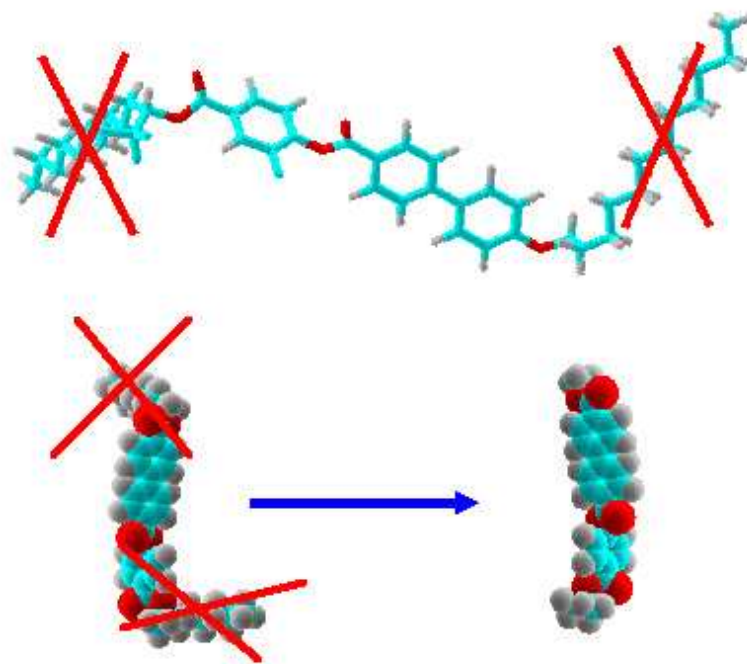


Рис. 2.16: Удаление гибких хвостов при исследовании анизотропных слагаемых в свободной энергии.

жёсткие ядра, как показано на Рис. 2.16, получаем почти жёсткую химическую конструкцию, за исключением одной связки между бензольными кольцами, которая может крутиться по азимуту почти свободно (энергия при кручении меняется на величину, много меньшую  $k_B T$ ). Подразумевая, что система плотная, будем считать, что межмолекулярные взаимодействия ориентируют эту связку таким образом, чтобы бензольные кольца молекулы лежали в одной плоскости. Соответствующая геометрия молекул МНРВС и МНРОВС и распределение электрических зарядов были определены при помощи программы PC GAMESS, разработанной профессором МГУ А.А. Грановским. Результат представлен на Рис. 2.17.

Электростатическая часть энергии взаимодействия молекул в

программе PC GAMESS рассчитывается по закону Кулона:

$$U_{elstat} = \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad , \quad (2.69)$$

где  $q_i$  и  $q_j$  – электростатические заряды на атомах  $i$  и  $j$ ,  $r_{ij}$  – расстояние между взаимодействующими атомами, а  $\epsilon_0$  – электрическая константа. Считая, что поперечный хвостовой диполь привязан к группе  $CH_3$  у обеих молекул, а квадруполь сосредоточен в бензольных кольцах, получаем для МНРВС  $\mu_{ef} = 0.76$ ,  $Q_{ef} = 2.35$ , а для МНРОВС  $\mu_{ef} = 0.83$ ,  $Q_{ef} = 2.01$ .

Оценка дисперсионного взаимодействия производилась стандартным методом OPLS (Optimized Potential for Liquid Simulations) [63–68], в котором дисперсионное взаимодействие задаётся потенциалом Леннарда-Джонса:

$$U_{disp} = 4 \epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad , \quad (2.70)$$

где  $U_{disp}$  – дисперсионное взаимодействие между известными атомными группами  $i$  и  $j$ ,  $\epsilon_{ij}$ ,  $\sigma_{ij}$  – параметры дисперсионного взаимодействия, специфические для каждого типа атомных групп,  $r_{ij}$  – расстояние между атомными группами. В рамках метода OPLS потенциал дисперсионного взаимодействия получается интегрированием силового поля, создаваемого различными атомными группами, а затем аппроксимируется формулой (2.70). Используя методы оценки коэффициентов дисперсионного взаимодействия, описанные в главе 5, и оценивая входящие в него потенциалы методом OPLS, приходим к следующим выражениям для основных коэффициентов в МНРВС:  $v_1 = -0.71$ ,  $v_3 = 1.98$ ,  $v_5 = -0.03$  и к

следующим выражениям для этих же коэффициентов в МНРОВС:  
 $v_1 = -1.36$ ,  $v_3 = 3.73$ ,  $v_5 = -0.12$ .

Подставляя полученные здесь коэффициенты дисперсионного взаимодействия, а также эффективные дипольный и квадрупольный моменты в формулы теории среднего поля, полученные в предыдущих разделах, приходим к фазовым последовательностям, представленным на Рис. 2.18. Интересно, что, используя довольно простые оценки, мы получаем качественно правильные фазовые последовательности для МНРВС и МНРОВС. Действительно, между сегнетоэлектрической и антисегнетоэлектрической фазами в веществе МНРВС наблюдаются две широкие промежуточные фазы  $q_T = 1/2$  и  $q_T = 1/3$ , тогда как в веществе МНРОВС присутствует только одна из этих двух промежуточных фаз –  $q_T = 1/3$ , а вторая,  $q_T = 1/2$ , подавляется за счёт расширения сегнетоэлектрической фазы  $Sm-C^*$ .

На Рис. 2.18 одновременно присутствуют различные характеристики фаз, такие как константа кручения  $K_{22}$ , константа продольного изгиба  $K_{33}$ , и шаг спирали  $p$ . Схема расчёта шага спирали описана в предыдущих разделах данной главы. Схема расчёта констант упругости будет подробно изложена в главе 5.

## 2.6 Основные выводы статистической теории

В данной главе были построены наиболее общие фазовые диаграммы, содержащие максимально возможное число известных фундаментальных и промежуточных наклонных смектических состояний (включая одноосные и двуосные). Результаты

получены исходя из молекулярно-статистической теории, в основу которой положена простая молекулярная модель, имеющая вполне определённые параметры, такие как дипольный и квадрупольный моменты. Диаграммы демонстрируют хорошее совпадение с экспериментальными. Модификация диаграмм по всем макроскопическим параметрам с изменением молекулярных параметров имеет скоррелированный характер с экспериментальными диаграммами. Существенно, что на диаграммах присутствуют двуосные промежуточные фазы с элементарными ячейками более четырёх смектических слоёв, что даёт простор для дальнейшего развития науки в направлении открытия новых фаз. Объяснены экспериментально наблюдаемые противоположные тенденции в эволюции шага спирали одноосных промежуточных фаз: возрастание шага спирали с ростом температуры в одних веществах и убывание в других. Впервые исследована роль вертикальной (перпендикулярной к смектическим слоям) флексоэлектрической поляризации в двуосных промежуточных фазах. В частности, замечено, что эта поляризация разрушает четырёхслойную двуосную промежуточную фазу, что объясняет отсутствие этой фазы во многих веществах, в которых тем не менее присутствует трёхслойная промежуточная фаза. Новая схема, основанная на теории возмущения, предложена для вычисления шага спирали в двуосных промежуточных фазах. Фазовый переход первого рода из  $Sm-C^*$  в  $Sm-C_\alpha^*$  объяснён неполярным двуосным упорядочением. Существование фазы де Ври объяснено энтропийными эффектами в присутствии неполярного двуосного упорядочения.

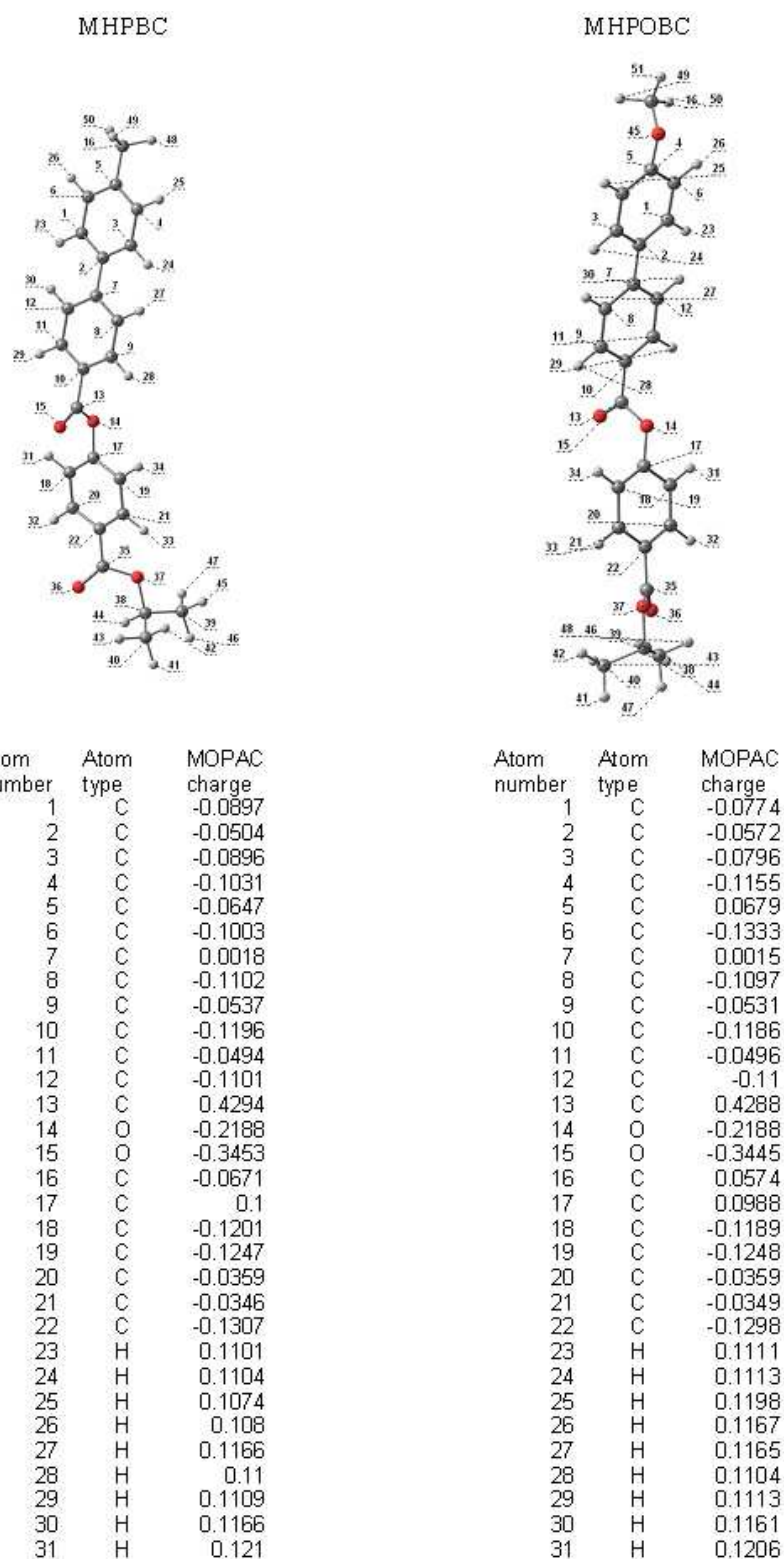


Рис. 2.17: Геометрия молекул MHPBC и MHPBC и электростатические заряды на атомах.



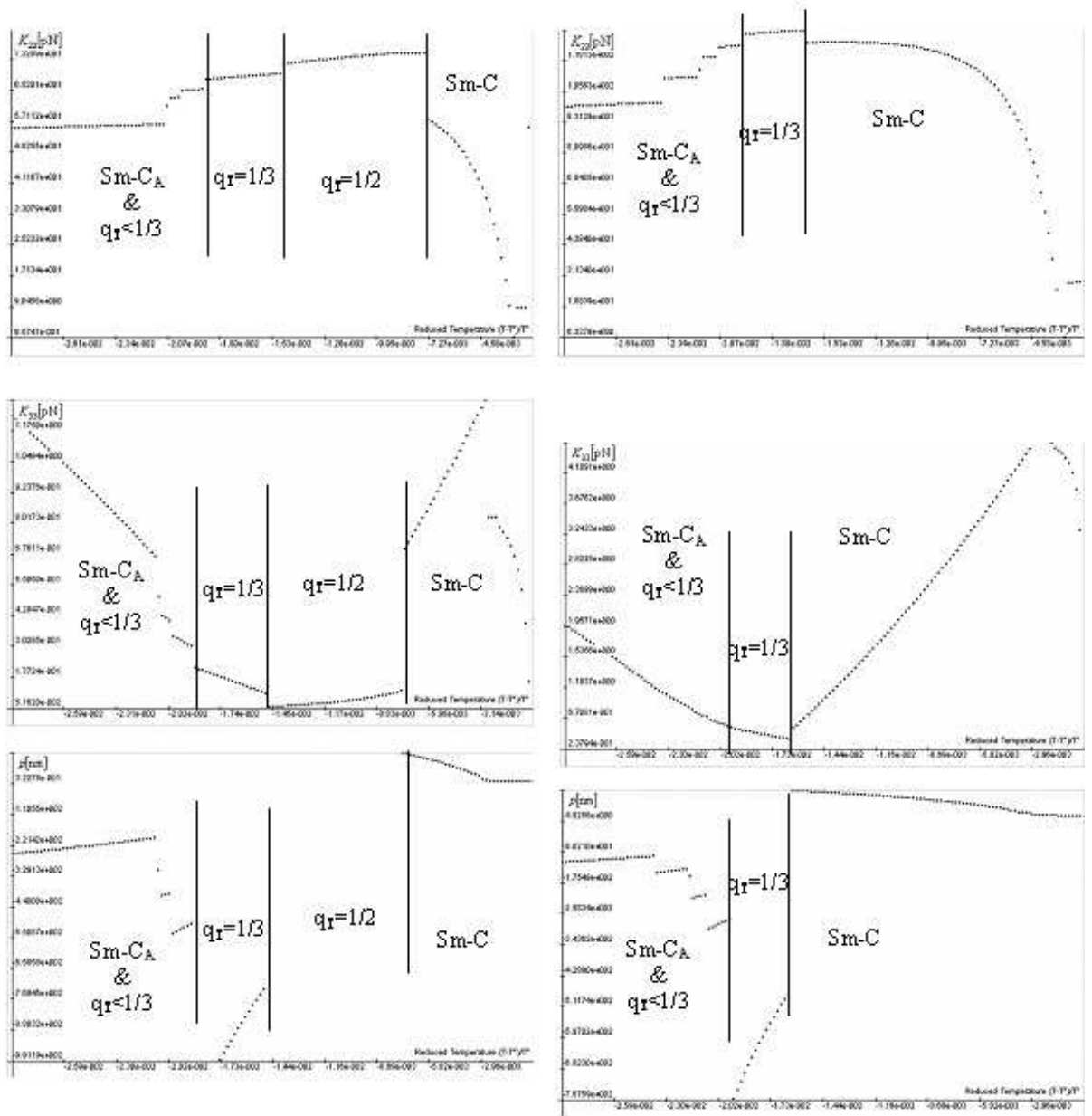


Рис. 2.18: Фазовые последовательности в ЖК МНРВС (слева) и ЖК МНРОВС (справа). В первой, второй и третьей строках представлены, соответственно, зависимости константы кручения, константы продольного изгиба и шага спирали от температуры.

## Глава 3

# Влияние электрического поля на последовательность наклонных смектических состояний

### 3.1 Вводные замечания

В предыдущей главе была создана молекулярно-статистическая теория для описания максимально полной последовательности наклонных смектических состояний. В данной главе мы рассмотрим воздействие однородного электрического поля на молекулярную систему, изначально находящуюся в одном из наклонных смектических состояний, и опишем модификацию системы в поле. В отличие от предыдущих феноменологических подходов [69–76], мы проведём своё рассмотрение на молекулярном уровне. Из эксперимента известно, что внешнее электрическое поле может менять структуру смектических фаз в значительной степени. Например, в работах [21, 22] было исследовано двулучепреломление в различных смектических фазах в зависимости от приложенного электрического поля. Было показано,

что линии постоянства двулучепреломления на фазовой диаграмме ведут себя по-разному в различных фазах. Если фазовая диаграмма какого-либо ЖК принципиально известна (например, определена методом эллипсометрии [10] или методом резонансного рентгеновского рассеяния [26, 12] или методом измерения оптического вращения [36, 38]), могут быть сформулированы правила поведения линий постоянства двулучепреломления в различных фазах. Например, было замечено [22], что в гомеотропных образцах ЖК знак двулучепреломления в фазах с чётным числом смектических слоёв в элементарной ячейке [как в антиклинной антисегнетоэлектрической фазе  $Sm-C_A^*$  и промежуточной фазе  $Sm-C_A^*(q_T = 1/2)$  с четырёхслойной элементарной ячейкой] противоположен знаку двулучепреломления в фазах с нечётным числом смектических слоёв в элементарной ячейке [как в синклинной сегнетоэлектрической фазе  $Sm-C^*$  и промежуточной фазе  $Sm-C_A^*(q_T = 1/3)$  с трёхслойной элементарной ячейкой]. Это правило может быть использовано для определения фаз в других веществах, а также для описания структуры новых фаз. В этой главе, в частности, объяснено упомянутое правило знаков двулучепреломления.

Также здесь исследован процесс раскрутки спирали в различных наклонных смектических фазах во внешнем электрическом поле [77–79]. Многочисленные эксперименты [15, 80–83] говорят о том, что процесс раскрутки спирали не разрушает плоский прототип структуры элементарной ячейки фазы (например, антиклинную структуру фазы  $Sm-C_A^*$ ), а для того чтобы разрушить прототип

ячейки (то есть для перехода вещества в синклинную фазу  $Sm-C$ ) требуются значительно большие поля. В нашей терминологии это означает, что процесс раскрутки спирали не меняет значение  $qT$ . Имеются также теоретические работы по исследованию этого вопроса в антисегнетоэлектрической фазе  $Sm-C_A^*$  [73, 74]. В данной главе мы покажем, что это правило распространяется и на двуосные промежуточные фазы. Экспериментальные наблюдения также показывают, что, перед тем как поле разрушит геликоид полностью, могут возникать деформированные геликоидальные структуры [84, 85]. Деформированные геликоидальные структуры, в принципе, являются одним из возможных решений феноменологических уравнений, выведенных в работах [73, 74]. При этом, в частности, возможна непрерывная деформация спирали вплоть до её полного исчезновения, что подразумевает прохождение через *сильно* деформированную спиральную структуру. Однако, чтобы сильно деформированная геликоидальная структура реализовалась, необходимо, чтобы константа упругости продольного изгиба была небольшой. В данной главе мы выведем выражение для свободной энергии системы, исходя из молекулярно-статистической теории, основываясь на реалистической модели молекулы, которая была уже проверена на фазовых диаграммах и при определении макроскопических параметров без участия внешнего электрического поля [56]. Будет показано, что константа упругости продольного изгиба в этой реалистической модели получается слишком большой, чтобы сильно деформированные геликоидальные структуры могли

реализоваться. Вместо этого должен произойти фазовый переход из идеальной (максимум – слегка деформированной) спиральной структуры в полностью раскрученную. Экспериментальные наблюдения различных величин (таких как двулучепреломление, диэлектрическая восприимчивость, угол наклона и т. п.), проведённые на планарных образцах ЖК, подтверждают именно этот сценарий, поскольку они фиксируют порог на фазовой диаграмме “электрическое поле – температура”. Здесь мы не будем касаться вопросов о том, как именно происходит этот фазовый переход, допуская, что в процессе перехода система проходит-таки через деформированные геликоидальные структуры, но эти структуры оказываются неравновесными (т.е. разрушаются в пользу одного из двух состояний, геликоидального или полностью раскрученного, если внезапно остановить увеличение или уменьшение электрического поля в процессе раскрутки). В частности, мы допускаем, что этот переход может быть сильно размыт, если изначальное полное число спиральных витков невелико. Так, в гомеотропных образцах ЖК не во всех фазах удаётся пронаблюдать порог по раскрутке спирали.

Наконец, будет исследован вопрос поведения различных наклонных смектических фаз с раскрученной спиралью при дальнейшем увеличении электрического поля. Здесь мы также выявим несоответствия общепринятых убеждений выводам молекулярно-статистической теории, основанной на реалистической молекулярной модели, а также некоторым простым логическим умозаключениям. Общеизвестно, что антисегнетоэлектрическая и промежуточные

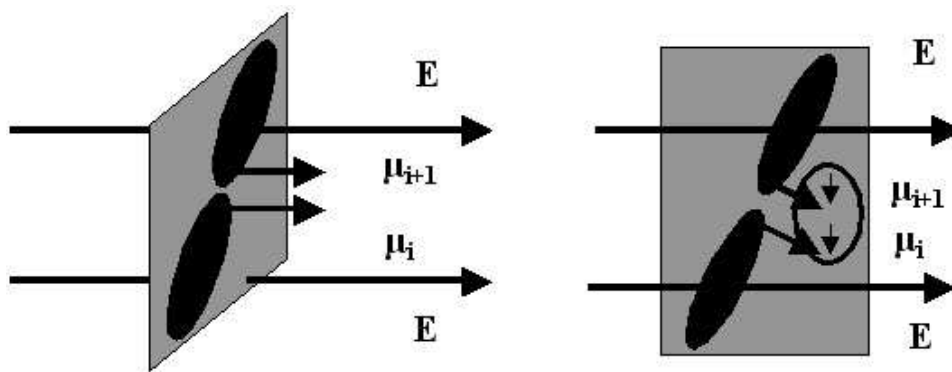


Рис. 3.1: Качественное объяснение поворота плоскости поляризации в поле ( $\mu_i$  – хвостовой поперечный дипольный момент молекулы в слое  $i$ ).

двуосные фазы переходят в сегнетоэлектрическую при некотором критическом значении электрического поля (своём в каждой фазе). Однако никогда не ставился вопрос о том, почему, например, антисегнетоэлектрическая фаза не переходит сначала в одну из допустимых для конкретного ЖК промежуточных фаз, прежде чем перейти в сегнетоэлектрическую. То же самое касается и промежуточных фаз, если их несколько: почему они не переходят сначала в соседние промежуточные фазы? Наши детальные исследования свободной энергии системы покажут, что переход в сегнетоэлектрическую фазу вообще невозможен при тех сравнительно небольших значениях электрического поля, какие фиксируются в эксперименте (всего примерно в два раза больших, чем порог по раскрутке спирали), если не допустить дополнительных возможностей по модификации структуры в поле. Действительно, упругая энергия спирали должна быть существенно (на порядки) меньше, чем свободная энергия элементарной ячейки с конкретным значением  $q_T$ , а значит и значение поля, разрушающего элементарную ячейку, должно

быть существенно больше, чем то, которое требуется для раскрутки спирали. Кроме того, экспериментально наблюдаемые границы между различными фазами на диаграмме “электрическое поле – температура” идут почти параллельно оси, на которой откладывается электрическое поле, пока внезапно не пересекутся с другой границей, которая отделяет каждую конкретную фазу от Sm-C (за исключением изначальной фазы Sm-C\*). Это значит, что при тех значениях поля, которые создаются в эксперименте, антисегнетоэлектрическая и промежуточные фазы не имеют тенденции к вытеснению их фазой Sm-C, и только новая причина, не связанная напрямую со значением  $q_T$ , может вызвать их разрушение. Изучая различные структуры, мы нашли эту дополнительную причину. Ей оказался рост индуцированной поляризации на фоне спонтанной. Известно, что спонтанная поляризация в каждом слое смектической структуры с разрушенным геликоидом перпендикулярна общей плоскости наклона. Тем самым, само по себе наличие спонтанной поляризации вызывает тенденцию к переходу вещества в фазу Sm-C с плоскостью наклона, перпендикулярной полю. Однако в системе есть множество других тенденций, одна из которых – сегнетоэлектрическое упорядочение вертикальных (т.е. перпендикулярных к плоскости смектического слоя) составляющих векторов поляризации в соседних слоях благодаря их эффективному притяжению в положении “голова-хвост”. Такие вертикальные составляющие поляризации могут появиться только за счет индуцированной поляризации, поскольку, как уже было замечено, спонтанная поляризация перпендикулярна к плоскости наклона. В

свою очередь, сегнетоэлектрическое упорядочение вертикальных поляризаций наиболее оптимально при ориентации плоскости наклона вдоль или против направления электрического поля, а не перпендикулярно к нему. Действительно, любая поляризация, в том числе и индуцированная, неизбежно перпендикулярна локальному нематическому директору, поскольку полярного нематического упорядочения не наблюдается, но при этом она не может возникнуть в плоскости, перпендикулярной к направлению поля (Рис. 3.1). Таким образом возникает конкуренция между “желанием” спонтанной поляризации ориентировать плоскость наклона перпендикулярно полю и “желанием” индуцированной поляризации ориентировать её вдоль или против поля. При этом первая тенденция, которая на первый взгляд кажется более значительной, “заглушается” стремлением горизонтальных (т.е. параллельных смектическому слою) составляющих векторов поляризаций в соседних слоях, наоборот, к антисегнетоэлектрическому упорядочению, благодаря их эффективному отталкиванию в положении “бок-о-бок”. Изложенные здесь качественные соображения будут подкреплены конкретными расчётами в последующих разделах. Будет показано, что при некотором критическом значении электрического поля плоскость наклона молекул поворачивается вдоль или против поля, что сопровождается разрушением антисегнетоэлектрической и промежуточных фаз в пользу сегнетоэлектрической, в которой только и возможно сегнетоэлектрическое упорядочение вертикальных составляющих индуцированной поляризации.



### 3.2 Модификация свободной энергии наклонного смектического состояния в присутствии электрического поля

Свободная энергия (2.1) в присутствии однородного электрического поля  $\mathbf{E}$  переписывается в виде:

$$\begin{aligned}
 F = & \rho k_B T \sum_{i=1}^N \int f_i(\psi_1) \ln f_i(\psi_1) d\psi_1 \\
 & - \frac{1}{2} \rho^2 k_B T \sum_{i,j=1}^N \int f_i(\psi_1) f_j(\psi_2) g_{ij}(\mathbf{r}_\perp) \left[ \exp\left(-\frac{U_{ij}}{k_B T}\right) - 1 \right] d^2\mathbf{r}_\perp d\psi_1 d\psi_2 \\
 & - \rho \mathbf{E} \sum_{i=1}^N \int f_i(\psi_1) \boldsymbol{\mu}_i(\psi_1) d\psi_1 \quad , \quad (3.1)
 \end{aligned}$$

где сохранены все обозначения предыдущей главы. Первое слагаемое в формуле (3.1) есть ориентационная энтропия, второе – внутренняя энергия, и новое третье слагаемое – энергия взаимодействия молекулярной системы со внешним электрическим полем. После минимизации свободной энергии (3.1) по ориентационной функции распределения получаем:

$$f_i(\psi_1) = \frac{1}{Z_i} \exp \left\{ -\rho \beta U_{MF}^{(i)}(\psi_1) + \beta \mathbf{E} \boldsymbol{\mu}_i(\psi_1) \right\} \quad , \quad (3.2)$$

где  $\beta \equiv 1/(k_B T)$ ,

$$Z_i = \int_0^{2\pi} \exp \left\{ -\rho \beta U_{MF}^{(i)}(\psi_1) + \beta \mathbf{E} \boldsymbol{\mu}_i(\psi_1) \right\} d\psi_1 \quad , \quad (3.3)$$

и где  $U_{MF}^{(i)}(\psi)$  – “среднее поле”, действующее на молекулу в слое  $i$  со стороны окружающих молекул:

$$\begin{aligned}
 U_{MF}^{(i)}(\psi_1) \equiv & -k_B T \sum_{j=1}^N \int_0^{2\pi} f_j(\psi_2) g_{ij}(\mathbf{r}_\perp) \\
 & \times \left[ \exp\left(-\frac{U_{ij}}{k_B T}\right) - 1 \right] d^2\mathbf{r}_\perp d\psi_2 \quad . \quad (3.4)
 \end{aligned}$$

Исключая ориентационную функцию распределения (3.2) из свободной энергии (3.1), получим:

$$F_i = -\rho k_B T \ln Z_i - \frac{1}{2} \rho^2 \int_0^{2\pi} f_i(\psi_1) U_{MF}^{(i)}(\psi_1) d\psi_1 \quad . \quad (3.5)$$

Раскладывая  $\ln Z_i$  в ряд Тейлора по  $U_{MF}^{(i)}(\psi_1)$  вплоть до второго слагаемого, используя формулу (3.3) и пренебрегая константой, получаем:

$$\begin{aligned} F_i = & \frac{\rho}{2\pi} \int_0^{2\pi} \left\{ \rho U_{MF}^{(i)}(\psi_1) - \frac{1}{2} \rho^2 \beta \left( U_{MF}^{(i)}(\psi_1) \right)^2 \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} \beta (\mathbf{E} \boldsymbol{\mu}_i(\psi_1))^2 + \frac{1}{2} \rho \beta \mathbf{E} \boldsymbol{\mu}_i(\psi_1) U_{MF}^{(i)}(\psi_1) \right\} d\psi_1 \\ & + \frac{\rho^3}{8\pi^2 k_B T} \left[ \int_0^{2\pi} U_{MF}^{(i)}(\psi_1) d\psi_1 \right]^2 - \frac{1}{2} \rho^2 \int_0^{2\pi} f_i(\psi_1) U_{MF}^{(i)}(\psi_1) d\psi_1 \quad , \end{aligned} \quad (3.6)$$

где в дополнение к слагаемым формулы (2.6) присутствует ещё энергия электрического поля, а также её эффективная комбинация с энергией среднего молекулярного поля.

Как отмечалось в предыдущей главе, потенциалы  $U_{ij}(\psi_1, \psi_2, \mathbf{r})$ , участвующие в формуле (3.4) для среднего молекулярного поля могут состоять из электростатической и дисперсионной составляющих. Используя молекулярную модель из предыдущей главы (Рис. 2.2), подставляя такие же потенциалы взаимодействия молекул в формулу для среднего поля (3.4), подставляя среднее поле в свободную энергию (3.6), и, наконец, минимизируя свободную энергию по векторам поляризации в каждом смектическом слое, получаем, что поляризационно зависящая часть свободной энергии формально может быть переписана в той же форме, что и в предыдущей главе [ср. с

формулой (2.36)]:

$$\frac{\mu}{k_B T} F_{\mathbf{P}}^{(i)} = \mathbf{M}_i \cdot \mathbf{P}_i + \rho \mu \mathbf{M}_i^2 \quad , \quad (3.7)$$

но при этом векторный параметр порядка  $\mathbf{M}_i$  определяется немного по-другому:

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_i \equiv c_p [\mathbf{n}_i \times \mathbf{k}] + c_f [\mathbf{n}_i \times [\Delta \mathbf{n}_{i\pm 1} \times \mathbf{n}_i]] \\ - \beta \mu [\mathbf{n}_i \times [\mathbf{E} \times \mathbf{n}_i]]/4 \quad , \end{aligned} \quad (3.8)$$

где  $\mathbf{k}$  – нормаль к плоскости смектического слоя,  $\mathbf{n}_i$  – директор нематического порядка в слое  $i$ , а пьезоэлектрическая и флексоэлектрическая константы  $c_p$  и  $c_f$ , соответственно, определяются [формулы (2.33) и (2.25)] следующими выражениями:

$$c_p \equiv \rho \beta \langle g_{i,i} \rangle v_6 \cos \theta \quad , \quad c_f \equiv -3 \rho \beta \langle g_{i,i\pm 1} \rangle \mu Q / (2 h_2^4) \quad , \quad (3.9)$$

где коэффициент  $v_6$  определяет полярность дисперсионного взаимодействия молекул,  $\mu$  и  $Q$  – величины хвостового поперечного дипольного момента и одноосного квадрупольного момента молекулы, соответственно,  $\langle g_{i,j} \rangle$  – позиционная корреляционная функция для молекул, расположенных в слоях  $i$  и  $j$ , усреднённая по положениям молекул в их слоях,  $\theta$  – угол наклона молекул в слоях, и  $h_2$  – минимальное расстояние между хвостовым поперечным диполем молекулы, расположенной в одном слое, и квадруполем, находящемся в середине другой молекулы, расположенной в соседнем слое (Рис. 2.2). Последнее слагаемое в формуле (3.8) возникает благодаря взаимодействию молекулярных диполей со внешним электрическим полем. Векторы поляризации  $\mathbf{P}_i$  в формуле (3.7) определяются

следующей трёхдиагональной системой уравнений [формула (2.37)]:

$$P_i^{(\alpha_i)} + g_\alpha [P_{i-1}^{(\alpha_i)} + P_{i+1}^{(\alpha_i)}] = -\rho \mu \chi_\alpha M_i^{(\alpha_i)} \quad , \quad (3.10)$$

где индекс  $\alpha_i = \perp$ ,  $w_i$  или  $m_i$  используется для нумерации проекций различных векторов на оси  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{w}_i \equiv [\mathbf{n}_i \times \mathbf{k}] / |[\mathbf{n}_i \times \mathbf{k}]|$  и  $\mathbf{m}_i \equiv [\mathbf{k} \times \mathbf{w}_i]$ , соответственно. Диагональный тензор диэлектрической восприимчивости  $\hat{\chi}$  и диагональный тензор эффективного сцепления поляризацій в соседних слоях  $\hat{\mathbf{g}}$  определяются следующими выражениями:

$$\hat{\chi} = \begin{pmatrix} \chi_w & 0 & 0 \\ 0 & \chi_m & 0 \\ 0 & 0 & \chi_\perp \end{pmatrix} \quad , \quad \hat{\mathbf{g}} = \begin{pmatrix} g_w & 0 & 0 \\ 0 & g_m & 0 \\ 0 & 0 & g_\perp \end{pmatrix} \quad , \quad (3.11)$$

где значения всех элементов определяются выражениями (2.38)–(2.40).

Поляризационно независящая часть свободной энергии получается исключением поляризационно зависящей части (3.7) из полной свободной энергии (3.6). Часть поляризационно независящей свободной энергии, которая также не зависит от электрического поля, определяется тем же выражением, что и в предыдущей главе [все слагаемые в формуле (2.42), кроме последнего], тогда как дополнительная часть, связанная с влиянием электрического поля, выражается следующим образом:

$$\begin{aligned} F_i(E) - F_{\mathbf{p}}^{(i)}(E) - [F_i(0) - F_{\mathbf{p}}^{(i)}(0)] \\ = -\frac{3\rho\mu^2}{16k_B T} [\mathbf{E}^2 - (\mathbf{E} \cdot \mathbf{n}_i)^2] \quad . \end{aligned} \quad (3.12)$$

Система уравнений (3.10) может быть решена по отношению к векторам поляризации в каждом частном случае произвольной

периодичности элементарной ячейки ( $t$  смектических слоёв). После этого векторы поляризации могут быть исключены из свободной энергии (3.7), а последняя может быть переписана в терминах эффективного дальнедействующего взаимодействия параметров порядка  $\mathbf{M}_i$  [формула (2.45)]:

$$\begin{aligned}
\frac{t F_{\mathbf{p}}}{\rho N k_B T} \approx & - \sum_{i=0}^{t-1} \sum_{k=0}^{t-1} [\chi_m f_k^{(m)} - \delta_{k0}] \mathbf{M}_i^{\parallel} \mathbf{M}_{i+k}^{\parallel} \\
& - \sum_{i=0}^{t-1} \sum_{k=0}^{t-1} [\chi_w f_k^{(w)} - \chi_m f_k^{(m)}] M_i^{(w_i)} M_{i+k}^{(w_i)} \\
& - \sum_{i=0}^{t-1} \sum_{k=0}^{t-1} [\chi_w f_k^{(w)} - \delta_{k0}] \left( \mathbf{M}_i^{\parallel} \Delta \mathbf{M}_{i+k}^{\parallel} + \Delta \mathbf{M}_i^{\parallel} \mathbf{M}_{i+k}^{\parallel} \right) \\
& - \sum_{i=0}^{t-1} \sum_{k=0}^{t-1} [\chi_{\perp} f_k^{(\perp)} - \delta_{k0}] \Delta \mathbf{M}_i^{\perp} \Delta \mathbf{M}_{i+k}^{\perp} \quad , \quad (3.13)
\end{aligned}$$

где коэффициенты  $f_k^{(\alpha)} = f_{|j-i|}^{(\alpha)} \equiv f_{ij}^{(\alpha)}$  есть элементы обратной матрицы, представленной в левой части системы (3.10). Другими словами, если у нас есть матрица с элементами  $a_{ii}^{(\alpha)} \equiv 1$ ,  $a_{i,i\pm 1}^{(\alpha)} = a_{0,t-1}^{(\alpha)} = a_{t-1,0}^{(\alpha)} \equiv g_{\alpha}$  и с остальными элементами, равными нулю, то  $\|f_{ij}^{(\alpha)}\| \equiv \|a_{ij}^{(\alpha)}\|^{-1}$ . Векторные параметры порядка  $\mathbf{M}_i$  в формуле (3.13) определяются формулой (3.8), где теперь существенным образом присутствует электрическое поле  $\mathbf{E}$ . Как и в предыдущей главе, мы подразумеваем, что параметры порядка  $\mathbf{M}_i$  состоят из основных вкладов  $\mathbf{M}_i^{\parallel}$ , которые пропорциональны степеням малого параметра  $\sin \theta$  не выше первой, и параллельны плоскости смектического слоя, а также из небольших добавок  $\Delta \mathbf{M}_i$ , которые пропорциональны более высоким степеням  $\sin \theta$  и имеют как горизонтальные, так и вертикальные проекции. Можно показать, что горизонтальные проекции векторов  $\Delta \mathbf{M}_i$  пропорциональны более высоким степеням  $\sin \theta$ , чем вертикальные, так что произведения горизонтальных

проекций не учтены в четвёртом слагаемом формулы (3.13).

### 3.3 Воздействие однородного электрического поля, параллельного смектическим слоям

#### 3.3.1 Теория возмущения для описания геликоидального вращения в присутствии электрического поля

В случае, когда электрическое поле направлено параллельно смектическим слоям, можно записать:

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_i^{\parallel} &= c_p [\mathbf{n}_i \times \mathbf{k}] + c_f \Delta \mathbf{n}_{i\pm 1} - \beta \mu \mathbf{E}/4 \quad , \\ \Delta \mathbf{M}_i &= -c_f (\mathbf{n}_i (\mathbf{n}_i \cdot \Delta \mathbf{n}_{i\pm 1})) + \beta \mu (\mathbf{n}_i (\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{E}))/4 \quad , \end{aligned} \quad (3.14)$$

Напишем выражение для локального нематического директора и вектора электрического поля  $\mathbf{E}$  в терминах угла наклона и азимутального направления локальной плоскости наклона:

$$\begin{aligned} \mathbf{n}_i &= \{ \pm \sin \theta \sin \varphi_i, \mp \sin \theta \cos \varphi_i, \cos \theta \} \quad , \\ \mathbf{E} &= \{ E \cos \varphi_E, E \sin \varphi_E, 0 \} \quad , \end{aligned} \quad (3.15)$$

где для удобства угол  $\varphi_i$  описывает ориентацию *нормали* к плоскости наклона в  $i$ -ом слое (два знака, поскольку можно выбрать два направления нормали), и оба угла  $\varphi_i$  и  $\varphi_E$  отсчитываются от некоторой плоскости, параллельной нормали к смектическим слоям  $k$ . Ниже мы выберем эту плоскость по-разному в зависимости от того, является ли исследуемая фаза одноосной или двуосной. Знак “плюс” или “минус” будет выбран далее таким образом, чтобы полный угол геликоидального вращения от первого смектического до последнего

был для удобства положительным. Очевидно, можно первый и последний слои поменять местами, и тогда знак должен поменяться. Так же, как и в предыдущей главе, будем считать, что плоскость наклона в слое  $i + t$  (где  $t$  – количество слоёв в элементарной ячейке фазы) не полностью совпадает с плоскостью наклона в слое  $i$  из-за геликоидального вращения, составляющего угол  $\Delta\varphi$  в расчёте на один слой. В рамках теории возмущения, переписываем разницу директоров  $\Delta\mathbf{n}_{i\pm 1}$  в форме:

$$\begin{aligned} \Delta\mathbf{n}_{i\pm 1}/\sin\theta = & \mathbf{x} [\cos(\varphi_{i+1} + \Delta\varphi) - \cos(\varphi_{i-1} - \Delta\varphi)] \\ & + \mathbf{y} [\sin(\varphi_{i+1} + \Delta\varphi) - \sin(\varphi_{i-1} - \Delta\varphi)] \quad , \end{aligned} \quad (3.16)$$

где  $\mathbf{x}$  и  $\mathbf{y}$  – некоторые ортогональные векторы в плоскости смектического слоя, и формально считаем  $\varphi_{i+t} = \varphi_i$ . Теперь нужно выразить скалярные произведения параметров порядка, участвующих в формуле (3.13) в терминах угла наклона и азимутальных углов, используя формулы (3.14)–(3.16). Основные из этих произведений, не зависящие от электрического поля  $\mathbf{E}$ , уже выписаны в предыдущей главе [формулы (2.47) и (2.48)], поэтому здесь мы только приведём слагаемые, зависящие от электрического поля, пренебрегая на этот раз слагаемыми выше второй степени по малому параметру  $\sin\theta$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_i^{\parallel} \mathbf{M}_j^{\parallel} = & \pm\beta\mu E \sin\theta \{c_p [\cos\varphi_{\mathbf{E}i} + \cos\varphi_{\mathbf{E}j}] \\ & + c_f [\sin(\varphi_{\mathbf{E},i+1} + \Delta\varphi) - \sin(\varphi_{\mathbf{E},i-1} - \Delta\varphi) \\ & + \sin(\varphi_{\mathbf{E},j+1} + \Delta\varphi) - \sin(\varphi_{\mathbf{E},j-1} - \Delta\varphi)]\}/4 \\ & + \beta^2 \mu^2 E^2 / 16 \quad , \\ \Delta\mathbf{M}_i \mathbf{M}_j^{\parallel} = & -\beta^2 \mu^2 E^2 \sin^2\theta \sin^2\varphi_{\mathbf{E}i} / 16 \quad , \end{aligned}$$

$$\Delta \mathbf{M}_i \Delta \mathbf{M}_j = \beta^2 \mu^2 E^2 \sin^2 \theta \sin \varphi_{\mathbf{E}i} \sin \varphi_{\mathbf{E}j} / 16 \quad , \quad (3.17)$$

где  $\varphi_{\mathbf{E}i}$  – угол между направлением электрического поля и нормалью к плоскости наклона в слое  $i$ . Например, выбирая  $\mathbf{x} = \mathbf{m}_i$  и  $\mathbf{y} = -\mathbf{w}_i$  (определения векторов  $\mathbf{m}_i$  и  $\mathbf{w}_i$  даны в предыдущем разделе), можно также написать следующее выражение для зависящих от электрического поля проекций параметров порядка на ось  $\mathbf{w}_i$ :

$$M_i^{(w_i)} M_j^{(w_i)} = \beta^2 \mu^2 E^2 \cos^2 \varphi_{\mathbf{E}i} / 16 \quad , \quad (3.18)$$

где выброшены все слагаемые, зависящие от малого параметра  $\sin \theta$ , поскольку множитель  $\chi_w f_k^{(w)} - \chi_m f_k^{(m)}$  во второй строке формулы (3.13) сам пропорционален максимальной учитываемой здесь второй степени  $\sin \theta$ , согласно формулам (2.38)–(2.39).

Выражение (3.13) с произведениями параметров порядка, определяемыми формулами (3.17) и (3.18), представляет собой свободную энергию одной элементарной ячейки фазы, состоящей из  $t$  смектических слоёв, которая различна (при ненулевом  $\mathbf{E}$ ) для разных элементарных ячеек, расположенных вдоль нормали к смектическому слою, из-за геликоидального вращения. Чтобы получить полную свободную энергию системы, нужно просуммировать свободные энергии всех элементарных ячеек. В рамках теории возмущения мы можем использовать последовательность коэффициентов  $f_k^{(\alpha)}$ , полученную в предположении отсутствия геликоидального вращения. Однако суммирование по всем ячейкам произвольной смектической фазы представляется очень сложной задачей. К счастью, эта задача может быть решена в двух практически важных случаях: для двуосной фазы со слабым геликоидальным вращением и для одноосной фазы



с сильным геликоидальным вращением. Далее эти случаи будут рассмотрены поотдельности.

### 3.3.2 Фазы со слабым геликоидальным вращением: процесс раскрутки спирали

Рассмотрим фазу  $Sm-C_A^*$ , двуосные промежуточные фазы и фазу  $Sm-C^*$ . Сначала нужно определить равновесную ориентацию всей системы в целом относительно направления электрического поля. Будем считать геликоидальное вращение слабым ( $\Delta\varphi \ll 2\pi$ ). В этом случае ориентация соседних элементарных ячеек отличается не сильно, и мы можем перейти от суммирования свободной энергии по всем ячейкам к интегрированию выражений (3.12) и (3.13) по азимутальной ориентации плоского изинговского прототипа элементарной ячейки. Будем считать, что число элементарных ячеек  $N/t$  – целое. Даже если это не так, несколько дополнительных слоёв вблизи границ образца (число которых заведомо меньше  $t$ , а значит – *много меньше*  $N$ ) не сильно повлияют на свободную энергию (а значит на принципиальную структуру и ориентацию образца). Несмотря на то, что граничные условия играют важную роль в приготовлении однородного образца с нужной ориентацией смектических слоёв, они почти не влияют на распределение нематического директора внутри образца, которое определяется, в основном, объёмными взаимодействиями молекул ЖК, если образец толстый. Принимая это во внимание, мы рассмотрим простейшую модель идеальной плоской ориентации смектических слоёв с нулевым поверхностным

взаимодействием.

Будем отсчитывать азимутальную ориентацию  $\varphi_i$  нормали к плоскости наклона в  $i$ -ом слое от нормали к плоскости локального изинговского прототипа. Тогда ориентация электрического поля по отношению к нормали к плоскости локального изинговского прототипа будет  $\varphi_E$ . Переменная  $\varphi_{Ei}$ , участвующая в формулах (3.17) и (3.18) равна  $\varphi_i - \varphi_E$ . Подставляя формулу (3.15) в выражение (3.12) для поляризационно независимой свободной энергии, а формулы (3.17) и (3.18) в выражение (3.13) для поляризационно зависящей свободной энергии, пренебрегая отклонением локальной структуры от локального изинговского прототипа и интегрируя оба выражения (3.12) и (3.13) по  $\varphi_E$  от  $-\phi + \phi_0$  до  $+\phi + \phi_0$  (где  $\phi$  – половина угла полного поворота геликоида от первой элементарной ячейки до последней, а  $\phi_0$  – ориентация электрического поля по отношению к нормали к изинговскому прототипу в середине образца), получаем следующее выражение для части свободной энергии, зависящей от электрического поля:

$$\begin{aligned} \frac{t}{\rho N} \langle F(E) - F(0) \rangle \approx & -\frac{1}{2\phi} \left[ \lambda \sin \phi \cos \phi_0 \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \nu \sin(2\phi) \cos(2\phi_0) \right] - \kappa \quad , \end{aligned} \quad (3.19)$$

где параметры  $\lambda$ ,  $\nu$  и  $\kappa$  определяются структурой элементарной ячейки конкретной смектической фазы:

$$\begin{aligned} \lambda \equiv \mu E |c_p| \sin \theta \left| 1 - \chi_w \sum_{i=0}^{t-1} f_i^{(w)} \right| \left| \sum_{j=0}^{t-1} \cos \varphi_j^0 \right| \quad , \\ \nu \equiv \frac{1}{16} \beta \mu^2 E^2 \left\{ t \sum_{i=0}^{t-1} \left( \chi_w f_i^{(w)} - \chi_m f_i^{(m)} \right) \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sin^2 \theta^2 \left[ 2t \left( 1 + \chi_w \sum_{i=0}^{t-1} f_i^{(w)} \right) - \chi_{\perp} \sum_{i=0}^{t-1} \sum_{j=0}^{t-1} f_{j-i}^{(\perp)} \cos \varphi_{ij}^0 \right], \\
& \kappa \equiv \frac{1}{32} \beta \mu^2 E^2 \left\{ t \sum_{i=0}^{t-1} \left( \chi_w f_i^{(w)} + \chi_m f_i^{(m)} \right) \right. \\
& \left. - \sin^2 \theta \left[ 2t \chi_w \sum_{i=0}^{t-1} f_i^{(w)} - \chi_{\perp} \sum_{i=0}^{t-1} \sum_{j=0}^{t-1} f_{j-i}^{(\perp)} \cos \varphi_{ij}^0 \right] \right\} , \\
\end{aligned} \tag{3.20}$$

где  $\varphi_j^0$  – азимутальная ориентация изинговского прототипа слоя  $j$  (т.е. она может быть равна только 0 или  $\pi$ ),  $\varphi_{ij}^0$  – азимутальная разница между ориентациями изинговских прототипов слоёв  $i$  и  $j$ . В формулах (3.19) и (3.20) мы приняли во внимание, что  $f_{i+t}^{(\alpha)} = f_i^{(\alpha)}$  и  $f_{-i}^{(\alpha)} = f_i^{(\alpha)}$ , пренебрегли слагаемыми, не зависящими от структуры фазы, и произвели выбор между знаками “плюс” и “минус” согласно требованию, сформулированному в предыдущем подразделе. Параметр  $\lambda$  описывает влияние электрического поля на спонтанную поляризацию, а параметры  $\nu$  и  $\kappa$  описывают взаимодействие индуцированных поляризаций в различных смектических слоях между собой. Первые слагаемые в обоих коэффициентах  $\nu$  и  $\kappa$  возникают за счёт локальной двуосности, а вторые слагаемые – за счёт принципиальной локальной анизотропии взаимодействия поляризаций. Функция (3.19) имеет набор локальных минимумов по углу  $\phi$  [Рис. 3.2]. Самый глубокий из них,  $\phi = 0$ , соответствует полностью раскрученному геликоиду.

Заметим, однако, что на Рис. 3.2 представлена только часть свободной энергии, зависящая от электрического поля. Другая часть, зависящая от эффективного межмолекулярного взаимодействия, была рассчитана в предыдущей главе. Предполагается, что без

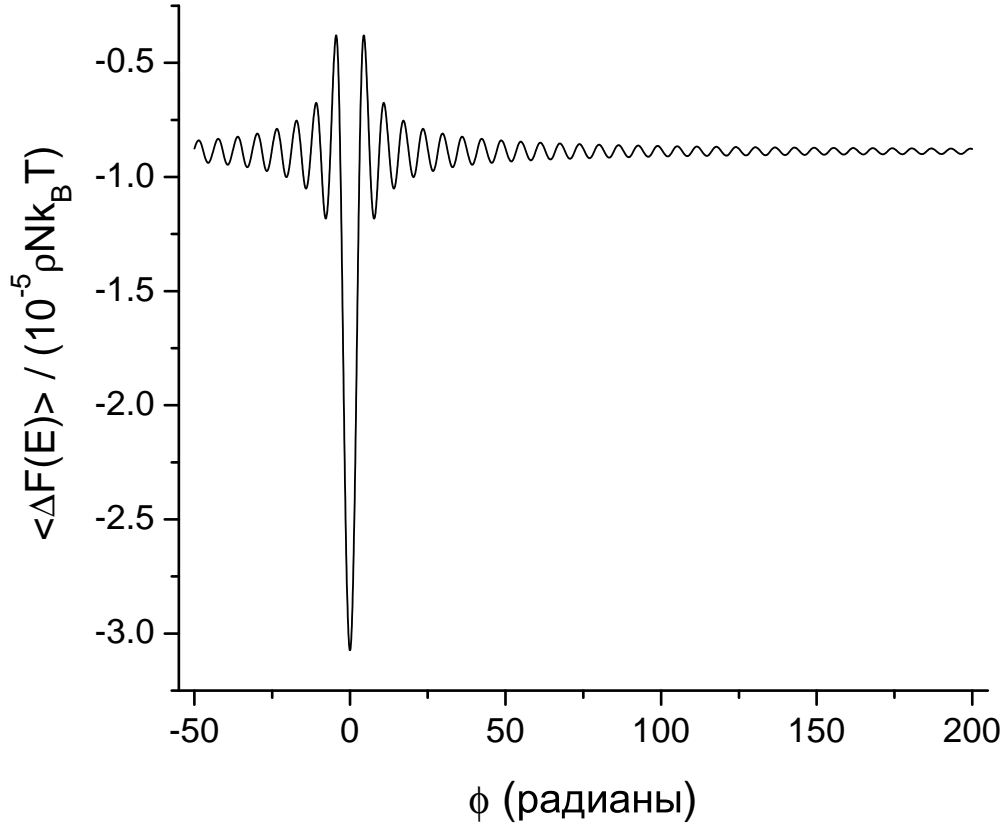


Рис. 3.2: Часть свободной энергии (3.19), зависящая от электрического поля, как функция полуоборота геликоида между первым и последним смектическими слоями. Здесь  $\lambda = 4.62 \cdot 10^{-5} k_B T$ ,  $\nu = -2.43 \cdot 10^{-6} k_B T$ ,  $\kappa = 8.87 \cdot 10^{-6} k_B T$ ,  $N \cos \theta = 10^4$ , и были взяты следующие параметры из предыдущей главы:  $B_0/B_1 = -0.1$ ,  $\alpha/B_1 = -0.5$ ,  $\sigma = 0.2$ ,  $\ell/d = 4$ ,  $\tilde{v}_1 = -0.622$ ,  $\Delta \tilde{v}_1 = 0$ ,  $\tilde{v}_3 = 1.64$ ,  $\tilde{v}_5 = -1.5 \cdot 10^{-2}$ ,  $\Delta \tilde{v}_5 = 5 \cdot 10^{-3}$ ,  $\tilde{v}_6 = -5 \cdot 10^{-2}$ ,  $\mu_{ef} = 0.77$  и  $Q_{ef} = 3.29$ .

электрического поля (и, возможно, в присутствии очень слабого электрического поля, о чём будет сделано замечание ниже) структуры фазы  $\text{Sm}-C_A^*$ , двуосных промежуточных фаз и фазы  $\text{Sm}-C^*$  состоят из большого числа шагов спирали ( $2\phi = N \Delta\varphi \gg 2\pi$ ), наличие которых обусловлено хиральностью молекул. Полная свободная энергия [включающая как зависящую (3.19), так и не зависящую (2.49) от электрического поля части] должна быть проминимизирована по всем параметрам, отвечающим за структуру смектика: по ориентации

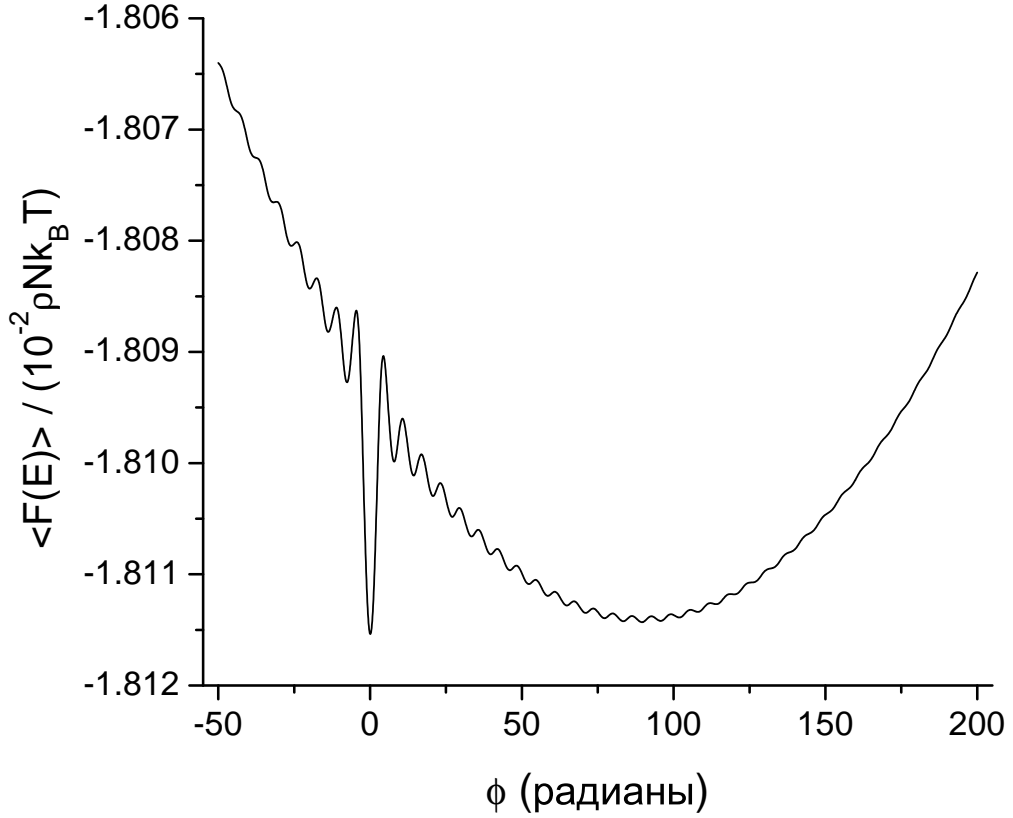


Рис. 3.3: Полная свободная энергия как функция полуоборота геликоида между первым и последним смектическими слоями вблизи перехода  $\text{Sm-C}^* - \text{Sm-C}$ . Параметры  $\lambda = 4.62 \cdot 10^{-5} k_B T$ ,  $\nu = -2.43 \cdot 10^{-6} k_B T$ ,  $\kappa = 8.87 \cdot 10^{-6} k_B T$ ,  $N \cos \theta = 10^4$ , а параметры, не зависящие от электрического поля, были взяты такими же, как на Рис. 3.2.

всего образца  $\phi_0$ , по углу геликоидального вращения  $\Delta\varphi = 2\phi/N$  и по структуре конкретной элементарной ячейки  $\varphi_j$ , где  $j = 0, \dots, t-1$ , для разных  $t$ . Из формул (2.49)–(2.54) видно, что часть свободной энергии, не зависящая от электрического поля (где присутствуют слагаемые  $\cos \Delta\varphi$ ,  $\sin \Delta\varphi$ ,  $\cos 2\Delta\varphi$  и  $\sin 2\Delta\varphi$ ), является медленно меняющейся функцией  $\Delta\varphi$  по сравнению с частью, зависящей от электрического поля (3.19), в которую входят слагаемые  $\sin(N\Delta\varphi/2)$  и  $\sin(N\Delta\varphi)$ . Возможная комбинация этих двух частей свободной энергии схематически представлена на Рис. 3.3 как функция  $\phi = N\Delta\varphi/2$ . У

этой функции имеется два глобальных минимума, один из которых,  $\Delta\varphi = 0$ , следует из части (3.19), зависящей от электрического поля, а другой примерно (в случае  $\phi \gg \pi$ ) соответствует минимуму части (2.49), не зависящей от электрического поля. Если электрическое поле достаточно велико, то наиболее глубоким является минимум  $\Delta\varphi = 0$ , и структура фазы будет плоской. Если же электрическое поле не достаточно велико, то наиболее глубоким является другой минимум, проистекающий из хиральности молекул. Таким образом, в случае большого числа  $N$  трудоёмкая задача отыскания глобального минимума может быть решена отдельно для двух режимов, реально наблюдаемых в природе: (1) почти недеформированный геликоид и (2) полностью раскрученный геликоид. Согласно нашей модели, должен происходить фазовый переход первого рода между этими двумя состояниями при возрастании электрического поля, хотя осцилляции на Рис. 3.3 могут “размыть” этот переход, если число слоёв  $N$  не очень велико. Мы также проверили на нашей реалистической модели (дающей правильное поведение системы в отсутствие электрического поля), что в присутствии электрического поля сильно деформированное спиральное состояние (которое предлагается в качестве решения во многих теоретических работах) не может быть равновесным между состоянием с идеальной (или слегка деформированной) спиралью и состоянием с полностью раскрученной спиралью, поскольку оно соответствует энергетическому барьеру между синклинным и антиклинным состояниями. Например, если изначальное состояние – геликоидальный сегнетоэлектрик  $\text{Sm-C}^*$ ,

то сильно деформированное спиральное состояние представляет собой почти антиклинное упорядочение в части смектических слоёв, которое невыгодно. Аналогично, если изначальное состояние – геликоидальный антисегнетоэлектрик  $Sm-C_A^*$ , то сильно деформированное спиральное состояние, наоборот, представляет собой недостаток антиклинных упорядочений в части слоёв и также вызывает увеличение свободной энергии. Аналогичные рассуждения справедливы и для двусных промежуточных фаз, набор синклинных и антиклинных состояний в которых регламентирован значением  $q_T$ , и сильные отклонения от которого приводят к возрастанию свободной энергии.

Фазовые диаграммы, демонстрирующие процесс раскрутки спирали в различных наклонных смектических фазах, представлены на Рис. 3.4 и 3.5. На Рис. 3.4 представлена теоретическая диаграмма для некоторого типичного набора молекулярных параметров, для которого изначальное оказывается возможным существование наибольшего числа фаз с разными значениями  $q_T$ . Для сравнения на Рис. 3.5 представлена экспериментальная диаграмма для гомеотропного образца ЖК МНРВС из работы [22]. Строго говоря, фазовые переходы первого рода возможны только в бесконечно больших системах. Поскольку реальные образцы ЖК конечны, границы фаз оказываются размытыми, и о наличии фазовых переходов мы можем судить лишь по сгущениям линий постоянства двулучепреломления. Из Рис. 3.5 следует, что в гомеотропном образце ЖК особенно размытым оказывается переход из спирального состояния в раскрученное в двусных промежуточных фазах,

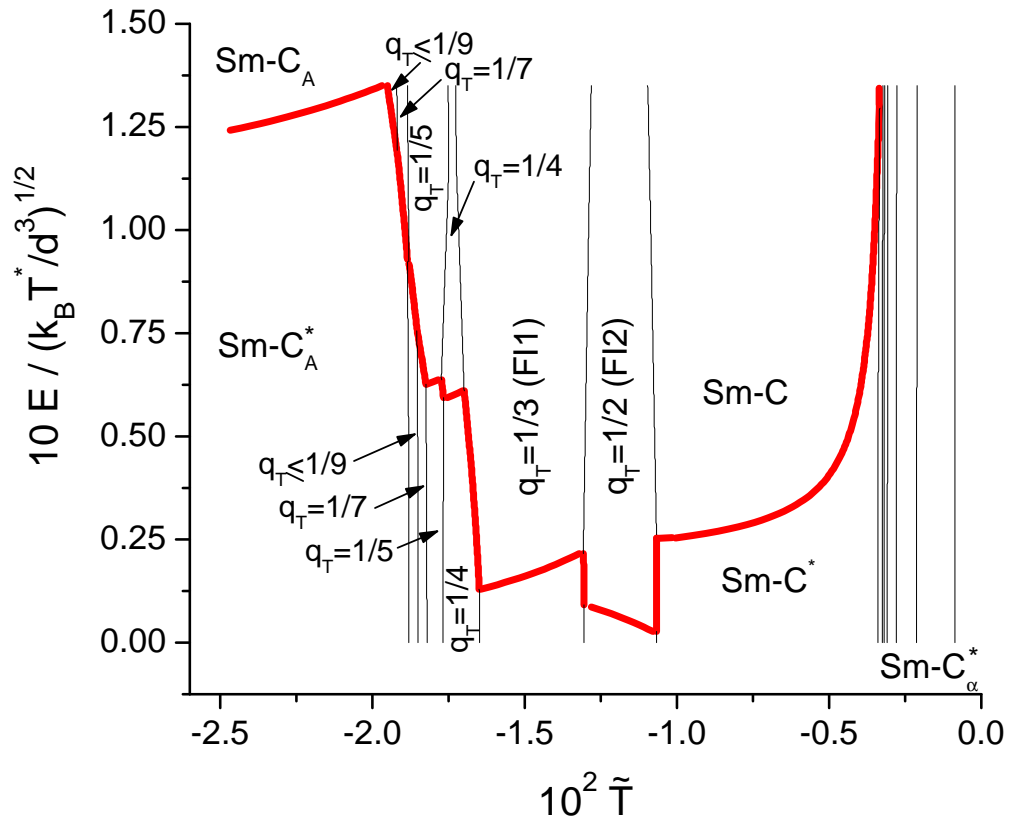


Рис. 3.4: Теоретическая фазовая диаграмма “электрическое поле – температура”. Тонкие линии соответствуют переходам между фазами с различными  $q_T$ . Толстая красная линия соответствует переходу из спирального состояния в раскрученное. Здесь  $N \cos \theta = 10^4$ , а параметры, не зависящие от электрического поля, были взяты такими же, как на Рис. 3.2.

в которых число шагов спирали не очень велико. Ниже будет показано, что в планарных образцах ЖК, в которых число шагов спирали несоизмеримо больше, фазовый переход по раскрутке спирали выражен гораздо лучше. В целом линии постоянства двулучепреломления повторяют профили линий фазовых переходов на теоретической диаграмме. Из обеих фазовых диаграмм (Рис. 3.4 и 3.5) следует, что наименьший порог по раскрутке спирали наблюдается в двуосных промежуточных фазах. Этот результат соответствует заключению множества экспериментальных работ, а также



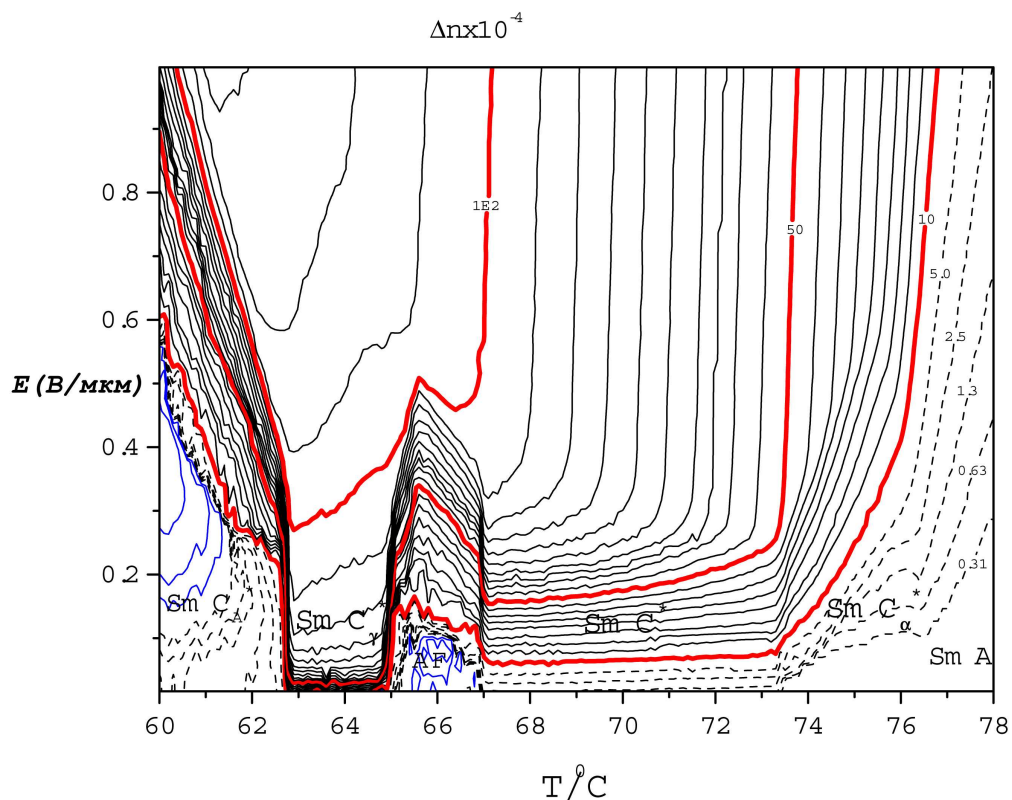


Рис. 3.5: Экспериментальная фазовая диаграмма “электрическое поле – температура” для гомеотропного образца ЖК МНРВС из работы [22]. Показаны линии постоянства двулучепреломления. Сгущения линий соответствуют фазовым переходам. В гомеотропной ячейке переход по раскрутке спирали оказывается сильно размытым. Чёрные и красные линии соответствуют положительному двулучепреломлению, а синие – отрицательному.

заклучению нашей теории о том, что наименьшее геликоидальное вращение (т.е. наибольший шаг спирали) наблюдается в двуосных промежуточных фазах, поэтому в них на подавление геликоидального вращения требуется меньшее значение электрического поля.

### 3.3.3 Спиральное состояние фаз со слабым геликоидальным вращением: знак двулучепреломления

Как уже было замечено, параметр  $\phi$ , участвующий в выражении (3.19) для свободной энергии, зависящей от электрического поля, и угол геликоидального вращения  $\Delta\varphi$ , участвующий в выражении (2.49) для свободной энергии, не зависящей от электрического поля, зависят друг от друга, поскольку  $\phi = N \Delta\varphi/2$ . В то же время,

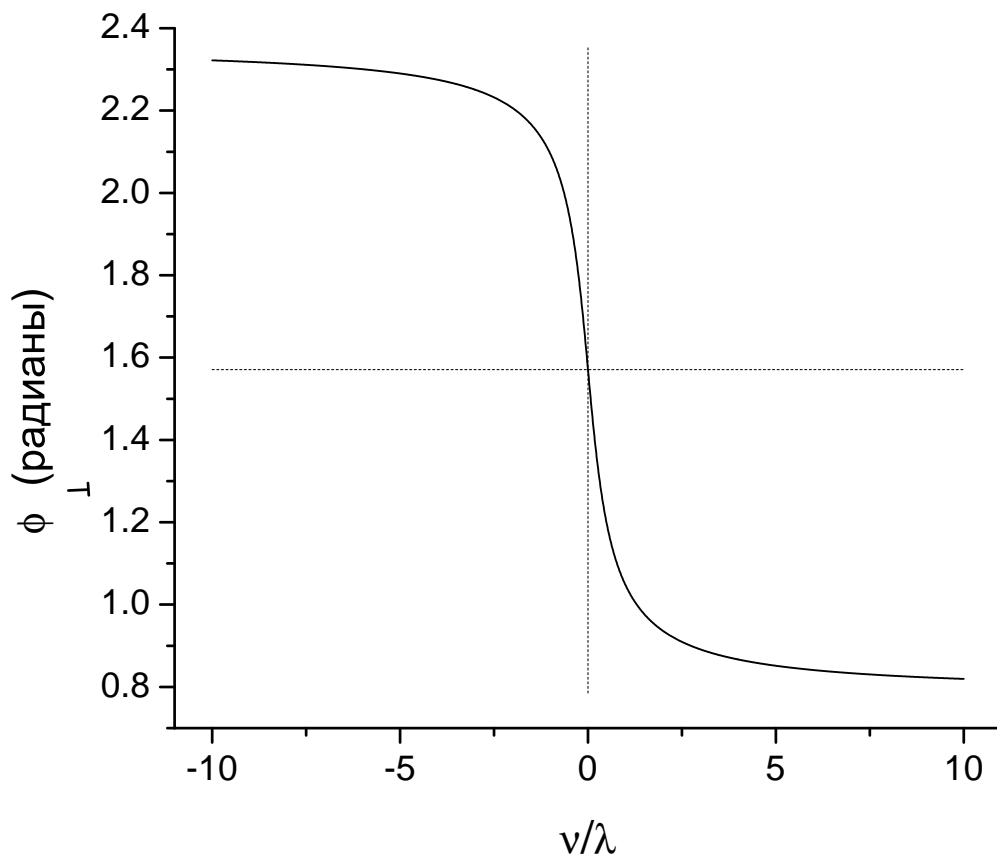


Рис. 3.6: Угол поворота геликоида между первой и последней элементарными ячейками образца ЖК согласно формуле (3.21).

в случае большого числа  $N$  изменение геликоидальной структуры, соответствующее переходу из одного локального минимума на Рис. 3.3 в соседний, оказывается незначительным, поскольку угол  $\Delta\varphi$  меняется

при этом всего на  $4\pi/N$ . В этом случае мы можем проминимизировать свободную энергию отдельно сначала по  $\phi$ , чтобы примерно узнать набор локальных минимумов вдалеке от точки  $\phi = 0$ , а затем – по  $\Delta\varphi$ , чтобы примерно узнать глобальный минимум среди локальных. Поскольку выражение (3.19) для свободной энергии, зависящей от электрического поля, – единственное слагаемое в свободной энергии, явно зависящее от  $\phi$ , мы можем узнать набор локальных минимумов, прибегая только лишь к минимизации выражения (3.19). Введём для удобства новые переменные  $\phi_+ \equiv \phi + \phi_0$  и  $\phi_- \equiv \phi - \phi_0$ . В случае  $\phi \gg \pi$  минимизация выражения (3.19) приводит к одинаковым выражениям для  $\phi_+$  и  $\phi_-$ :

$$\phi_{\pm} = \arccos \left\{ \frac{\lambda}{4\nu} \left( \sqrt{1 + 8 \frac{\nu^2}{\lambda^2}} - 1 \right) \right\} + 2\pi k \quad , \quad (3.21)$$

где  $k$  – произвольное целое число. Отсюда имеем  $\phi_0 = 0$ , что означает, что плоскость изинговского прототипа фазы в середине геликоида всегда перпендикулярна направлению электрического поля независимо от строения элементарной ячейки, а полуоборот геликоида  $\phi$  равен  $\phi_{\pm}$ , т.е. определяется выражением (3.21). Как уже обсуждалось в начале этого подраздела, фактическое решение (3.21) почти не влияет на структуру геликоида, поскольку разница  $\Delta\varphi = 2\phi/N$  между локальными минимумами свободной энергии, соответствующими разным  $k$  в формуле (3.21), очень мала при больших  $N$ . В то же время, полный оборот геликоида  $2\phi$  определяет двулучепреломление в гомеотропных образцах ЖК. Таким образом, определение этого параметра в различных наклонных смектических фазах в спиральном состоянии в присутствии очень слабых полей, может быть важно

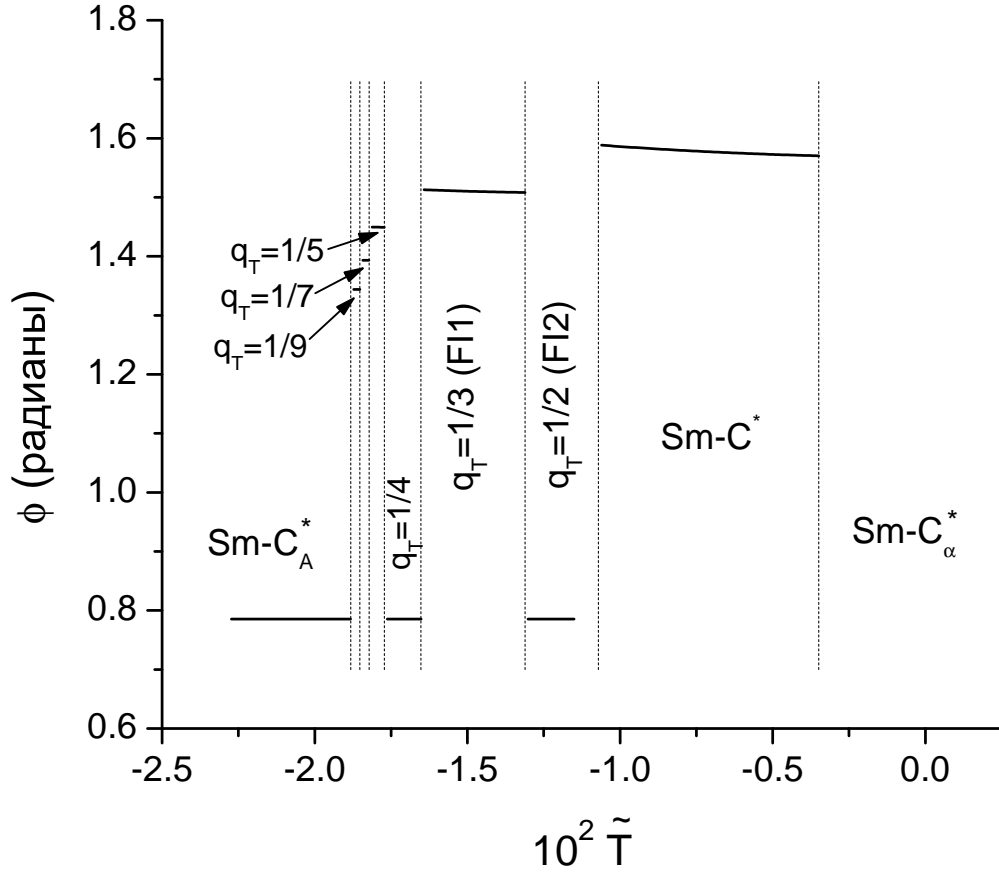


Рис. 3.7: Угол полуоборота геликоида между первой и последней элементарными ячейками образца ЖК в различных наклонных смектических фазах. Здесь  $N \cos \theta = 10^4$ ,  $E = 5 \cdot 10^{-3} (k_B T^* / d^3)^{1/2}$ , а параметры, не зависящие от электрического поля, были взяты такими же, как на Рис. 3.2.

для идентификации этих фаз. Зависимость угла  $\phi$  от параметра  $\nu/\lambda$  представлена на Рис. 3.6. Заметим, что в фазах с четным числом слоёв в элементарной ячейке [например, а антиклинной фазе  $\text{Sm-C}_A^*(0)$  и в четырёхслойной промежуточной фазе  $\text{Sm-C}_A^*(1/2)$ ], параметр  $\lambda$  равен нулю (величина  $\nu/\lambda$  расходится) по причине специфической симметрии этих фаз, приводящей к  $\sum_{j=0}^{t-1} \cos \varphi_j^0 = 0$ . Таким образом, угол  $2\phi$  полного оборота геликоида равен  $\pi/2 + \pi k$ . В то же время, в фазах с нечётным числом слоёв в элементарной ячейке [например, в трёхслойной промежуточной фазе  $\text{Sm-C}_A^*(1/3)$  и в синклинной фазе

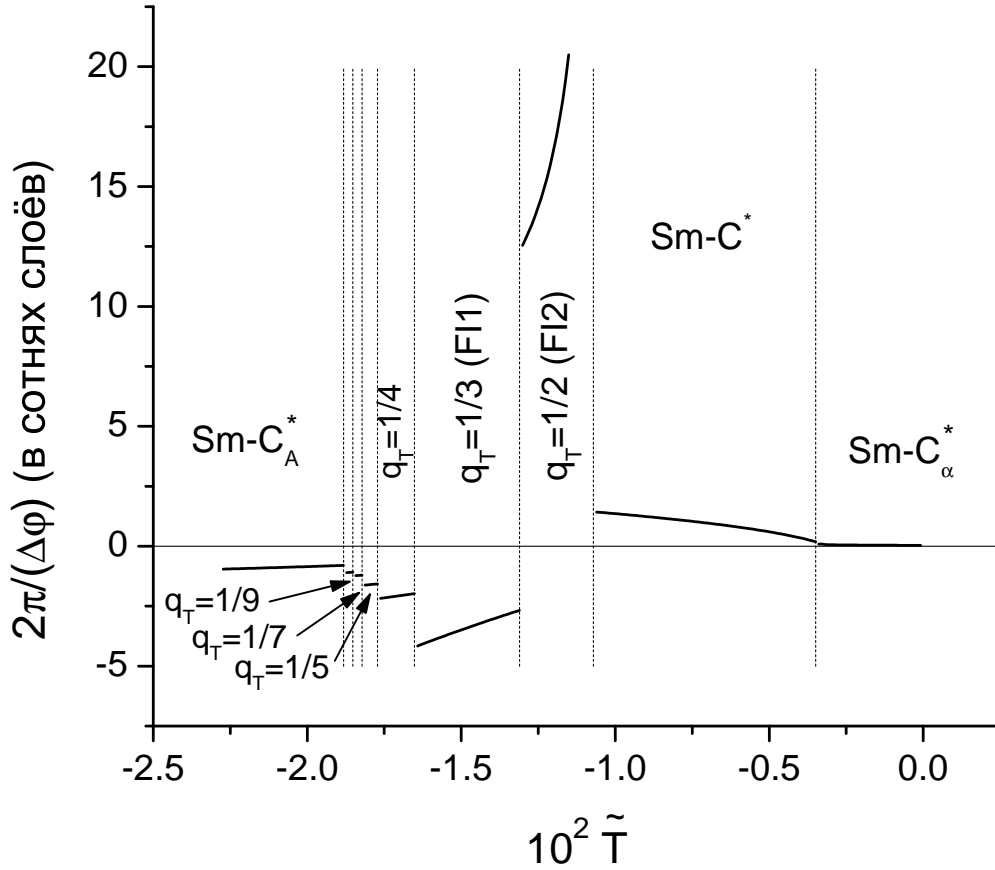


Рис. 3.8: Шаг спирали в различных наклонных смектических фазах. Здесь  $N \cos \theta = 10^4$ ,  $E = 5 \cdot 10^{-3} (k_B T^* / d^3)^{1/2}$ , а параметры, не зависящие от электрического поля, были взяты такими же, как на Рис. 3.2.

Sm-C\*] параметр  $\lambda$  отличен от нуля, а параметр  $\nu/\lambda$ , наоборот, является малым, поскольку электрическое поле  $E$  мало, во всяком случае, до полного разрушения спирали. Таким образом, угол  $2\phi$  в этих фазах значительно отличается от  $\pi/2 + \pi k$  и скорее близок к  $\pi + 2\pi k$  [Рис. 3.7]. Как было замечено выше, шаг спирали, который равен  $2\pi$ , делённому на локальный угол геликоидального вращения, почти не зависит от главного значения угла полного поворота геликоида  $2\phi$  в случае большого числа шагов спирали в образце ЖК [Рис. 3.8]. Используя метод матриц Джонса [86],

можно легко получить, что в гомеотропном образце ЖК угол полного оборота геликоида, равный  $\pi/2 + \pi k$ , приводит к двулучепреломлению обратного знака к локальному двулучепреломлению (создаваемому одной элементарной ячейкой фазы), тогда как угол полного оборота геликоида, равный  $\pi + 2\pi k$ , приводит к двулучепреломлению того же знака, что и локальное. Таким образом, при небольших значениях электрического поля (но не равных нулю), когда геликоид ещё не разрушен, знаки двулучепреломления в смектических фазах с чётными и нечётными элементарными ячейками, измеренного в гомеотропных образцах ЖК, должны быть различны, что подтверждается экспериментально в работе [22] [также показано на Рис. 3.5]. При больших значениях электрического поля, когда геликоид уже разрушен, знак двулучепреломления во всех фазах становится таким же, как знак локального двулучепреломления (положительным в случае, рассмотренном в работе [22]).

### **3.3.4 Состояние с раскрученной спиралью фаз, изначально обладавших слабым геликоидальным вращением: ориентация плоскости наклона**

В случае полностью раскрученной спиральной структуры часть свободной энергии, зависящая от электрического поля, может быть переписана в следующем виде:

$$\frac{t}{\rho N} \langle \Delta F(E) \rangle_{\text{unw}} \approx -\frac{1}{2} [\lambda \cos \phi_0 + \nu \cos(2\phi_0)] - \kappa \quad , \quad (3.22)$$

соответствующем глобальному минимуму  $\phi = 0$  величины (3.19). Из формулы (3.20) следует, что  $\lambda > 0$ . Тогда минимизация свободной

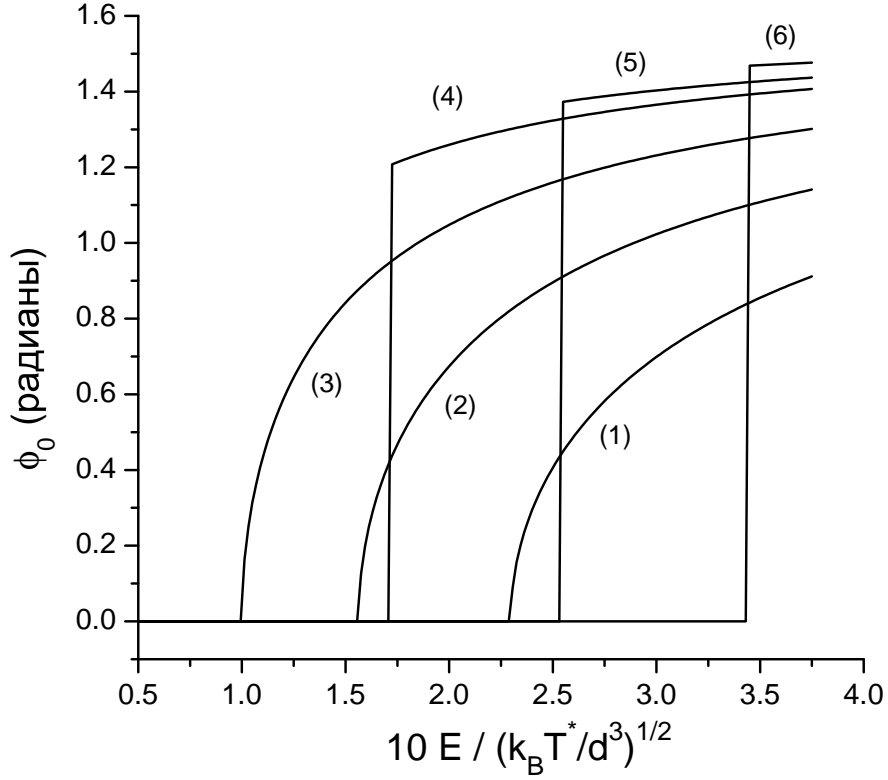


Рис. 3.9: Ориентация нормали к плоскости наклона в различных раскрученных смектических фазах по отношению к направлению электрического поля:  $10^2 \cdot \tilde{T} = -0.68$  (1);  $-0.78$  (2);  $-0.93$  (3);  $-1.14$  (4);  $-1.24$  (5), и  $-1.43$  (6). Без поля наблюдается  $\text{Sm-C}^*$  в случаях (1)–(3),  $\text{Sm-C}_A^*(q_T = 1/2)$  – в случаях (4),(5), и  $\text{Sm-C}_A^*(q_T = 1/3)$  – в случае (6). Здесь  $N \cos \theta = 10^4$ , и параметры, не зависящие от поля, выбраны такими же, как на Рис. 3.2.

энергии (3.22) по  $\phi_0$  даёт:

$$\begin{cases} \phi_0 = 0 & , \quad \text{if } \nu > -\frac{\lambda}{4} & , \\ \phi_0 = \pm \arccos\left(-\frac{\lambda}{4\nu}\right) & , \quad \text{if } \nu < -\frac{\lambda}{4} & , \end{cases} \quad (3.23)$$

Угол  $\phi_0$ , описывающий ориентацию нормали к плоскости наклона по отношению к направлению электрического поля, представлен на Рис. 3.9 в зависимости от приложенного электрического поля в различных наклонных смектических фазах, в соответствии с формулой (3.23). Поскольку соотношение  $|\nu/\lambda|$  пропорционально

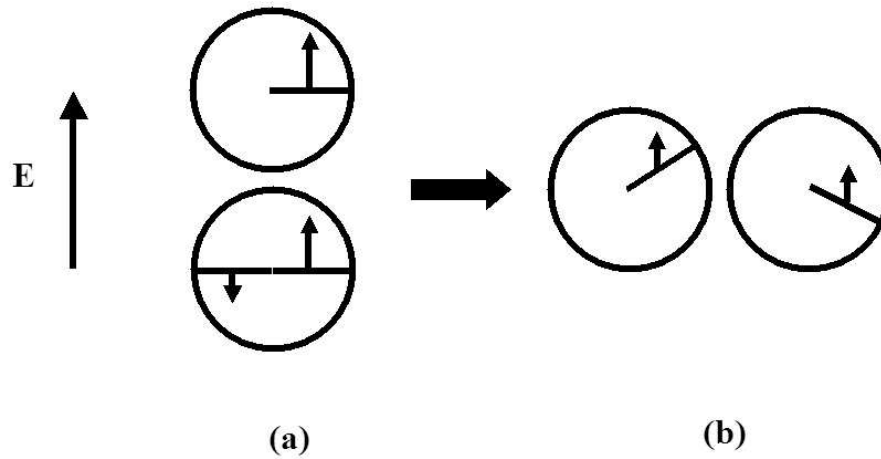


Рис. 3.10: Ориентация плоскостей наклона в раскрученных фазах  $\text{Sm-C}^*$  и  $\text{Sm-C}_A^*$  при малых значениях электрического поля (a) и в фазе  $\text{Sm-C}^*$  при больших значениях поля. Стрелками показаны полные векторы поляризации (спонтанной и индуцированной) в слоях.

величине электрического поля  $E$  [формула (3.20)], то при некоторой критической величине электрического поля может произойти фазовый переход второго рода по повороту плоскости наклона, если  $\lambda \neq 0$  и  $\nu < 0$ . До этого перехода плоскость наклона молекул перпендикулярна направлению электрического поля, а после перехода плоскость наклона постепенно начинает поворачиваться в сторону одного из двух возможных направлений, параллельных электрическому полю [Рис. 3.10].

Непосредственные вычисления параметра  $\nu$  в фазе  $\text{Sm-C}^*$  показывают, что он может быть отрицательным, тогда как параметр  $\lambda$  – положителен. Действительно, из формулы (3.20) следует, что в фазе  $\text{Sm-C}^*$ , где все  $\cos \varphi_{ij}^0 = 1$ , знак параметра  $\nu$  определяется балансом между эффективным дальнедействующим взаимодействием проекций векторов индуцированной поляризации в разных слоях на плоскость смектического слоя, которое убывает как  $f_i^{(w)}$  с увеличением



рассеяния  $i$  между слоями, и эффективным дальнедействующим взаимодействием проекций векторов индуцированной поляризации на *нормаль* к смектическому слою, которое убывает как  $f_i^{(\perp)}$  с увеличением расстояния  $i$ . Из формулы (2.39) и Рис. 3.1 видно, что эффективное взаимодействие проекций векторов поляризации в соседних слоях на плоскость смектического слоя должно способствовать *анти сегнетоэлектрическому* упорядочению этих проекций [функция  $f_i^{(w)}$  знакопеременна с изменением  $i$ ], тогда как эффективное взаимодействие проекций векторов поляризации в соседних слоях на нормаль к смектическому слою должно способствовать *сегнетоэлектрическому* упорядочению этих проекций [функция  $f_i^{(\perp)}$  положительна для всех  $i$ ]. Поэтому сумма функций  $f_i^{(w)}$  по всей элементарной ячейке оказывается меньше по модулю, чем сумма функций  $f_i^{(\perp)}$ . Таким образом, параметр  $\nu$  может быть отрицательным в фазе Sm- $C^*$ . По крайней мере, он отрицателен для типичного набора молекулярных параметров, которые приводят к возникновению наиболее полной последовательности наклонных смектических фаз, которые здесь исследуются. Следовательно, в нашей модели обязан произойти фазовый переход второго рода по повороту плоскости наклона в фазе Sm- $C^*$  при увеличении электрического поля. Этот переход показан синей линией на Рис. 3.11. Действительно, пока электрическое поле мало, спонтанная поляризация доминирует над индуцированной, и плоскость наклона молекул перпендикулярна направлению поля. В то же время, когда электрическое поле возрастает, индуцированная поляризация

становится сравнимой со спонтанной, и плоскость наклона начинает поворачиваться по направлению вдоль или против поля.

В других наклонных смектических фазах, в которых  $q_T < 1$ , параметр  $\nu$  оказывается положительным, поэтому в них оказывается невозможной никакая иная ориентация плоскости наклона, кроме как перпендикулярная направлению электрического поля. При значениях электрического поля, больших некоторого критического, такие фазы начинают проигрывать по энергии фазе  $Sm-C^*$  с повернутой плоскостью наклона, и происходит фазовый переход первого рода, результатом которого является одновременно распаковка элементарной ячейки изначальной фазы (т.е. параметр  $q_T$  становится равным единице), а также поворот плоскости наклона. На Рис. 3.11 этот фазовый переход показан верхней красной линией, тогда как нижняя соответствует раскрутке спирали. Таким образом, в изначальной антисегнетоэлектрической и в двуосных промежуточных фазах оказывается возможным два фазовых перехода по полю. В сегнетоэлектрической фазе второй переход является переходом второго рода (синяя линия). Фаза, возникающая выше верхней красной линии в области изначальных антисегнетоэлектриков и промежуточных фаз, и фаза, возникающая выше синей линии в области изначального сегнетоэлектрика, – есть одна и та же сегнетоэлектрическая фаза с плоскостью наклона, составляющей угол с направлением поля, не равный  $\pi/2$ . При этом поворот против и по часовой стрелке – равновероятны, поэтому в системе должны появиться домены с разными направлениями поворота плоскости

наклона относительно направления, перпендикулярного полю, и структура всё равно должна быть симметричной относительно этого направления.

На Рис. 3.12 представлена экспериментальная фазовая диаграмма “электрическое поле – температура” для планарной ориентации образца ЖК МНРВС, на которой показаны пороги, соответствующие фазовым переходам на Рис. 3.11, измеренные по резким максимумам диэлектрической восприимчивости, наблюдаемым в точках фазовых переходов. Видно, что профили порогов качественно совпадают с профилями красных линий на Рис. 3.11.

Подставляя  $\phi = N \Delta\varphi/2$  в формулу (3.19), можно заметить, что свободная энергия геликоидального состояния в расчёте на один слой обратно пропорциональна полному числу слоёв  $N$ , тогда как свободная энергия раскрученного состояния (3.22) в расчёте на один слой не зависит от  $N$ . Очевидно, что не зависящая от электрического поля свободная энергия в расчёте на один слой также не зависит от полного числа смектических слоёв. Исходя из этого, можно сделать вывод, что в гомеотропных ячейках ЖК порог по раскрутке спирали во всех смектических фазах должен возрастать при уменьшении толщины образца ЖК. Во многочисленных публикациях этот эффект связывают с непосредственным взаимодействием ЖК с подложкой. Из общих соображений, однако, ясно, что непосредственное взаимодействие молекул ЖК с молекулами подложки пренебрежимо мало во всех экспериментальных образцах, в которых число смектических слоёв

всегда велико. В данной работе мы полностью пренебрегли этим взаимодействием, однако всё равно получили тот же самый эффект просто благодаря эффективному уменьшению роли свободной энергии, зависящей от электрического поля, с увеличением числа витков спирали.

Для построения диаграмм, представленных на Рис. 3.4 и 3.11, *полные* свободные энергии (включающие как зависящую, так и не зависящую от электрического поля части) всех наклонных смектических состояний (спиральных и раскрученных с оптимальной ориентацией плоскости наклона молекул) были сравнены между собой, и для каждого значения температуры и электрического поля была выбрана оптимальная структура, соответствующая абсолютному минимуму свободной энергии. Кроме того среди перебираемых структур также присутствует одноосная фаза с сильным геликоидальным вращением (фаза  $Sm-C^*_\alpha$ ), выражение для свободной энергии которой будет рассмотрено отдельно в следующем подразделе.

### **3.3.5 Одноосная фаза с сильным геликоидальным вращением**

В случае сильного геликоидального вращения суммирование свободной энергии по элементарным ячейкам фазы не может быть заменено интегрированием. В то же время, в случае одноосной фазы суммирование само по себе не представляет особого труда. Поскольку полное число смектических слоёв  $N$  велико, а шаг спирали (который в этом случае удобно принять за элементарную ячейку фазы  $t$ ),

наоборот, невелик, то несколько слоёв, не укладывающихся в целое число периодов, вблизи границы ЖК образца не играют большой роли (так же как и в случае фазы со слабым вращением), и задача может быть решена без ограничения общности в предположении целого числа шагов спирали  $N/t$ . Вместо того чтобы вводить плоскость симметрии элементарной ячейки (плоскость изинговского прототипа, как это было сделано в двуосных фазах) и отсчитывать ориентацию электрического поля от нормали к ней, будем теперь просто отсчитывать ориентацию электрического поля от нормали к плоскости наклона в нулевом слое элементарной ячейки. Тогда в формулах (3.17)–(3.18) мы по-прежнему имеем  $\varphi_{\mathbf{E}i} = \varphi_i - \varphi_{\mathbf{E}}$ , где теперь, однако, надо положить  $\varphi_i = 2\pi i\eta/t$ , и где  $\eta$  – некоторое целое число между  $-t/2$  и  $t/2$  (глава 2). Отсюда  $\varphi_{ij} = 2\pi(j-i)\eta/t$ . Мы также можем положить  $\Delta\varphi = 0$  в формулах (3.17) и (3.18), поскольку единственный тип периодичности одноосных структур уже учтён при рассмотрении периода элементарной ячейки  $t$ .

Поскольку каждая элементарная ячейка одноосной фазы имеет одну и ту же ориентацию по отношению к направлению электрического поля, всё, что мы должны теперь сделать, это подставить формулу (3.15) в выражение (3.12) для поляризационно независимой свободной энергии, и выражения (3.17)–(3.18) – в формулу (3.13) для поляризационно зависящей свободной энергии. Следующие простые правила делают суммирование в формулах (3.15) и (3.16) очень простым:

$$\sum_{i=0}^{t-1} \sin(2\pi i\eta/t) = 0 \quad , \quad \sum_{i=0}^{t-1} \cos(2\pi i\eta/t) = 0 \quad . \quad (3.24)$$

В результате получаем:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\rho N} \Delta F(E)^{\text{uniax}} \approx & -\frac{1}{32} \beta \mu^2 E^2 \left\{ \sum_{i=0}^{t-1} \left( \chi_w f_i^{(w)} + \chi_m f_i^{(m)} \right) \right. \\ & \left. - \sin^2 \theta \left[ 2 \chi_w \sum_{i=0}^{t-1} f_i^{(w)} - \chi_{\perp} \sum_{i=0}^{t-1} f_i^{(\perp)} \cos(2 \pi i \eta / t) \right] \right\} , \end{aligned} \quad (3.25)$$

где присутствует только слагаемое, аналогичное слагаемому  $-\kappa$ , определяемому по формуле (3.20), которое не зависит от угла полуоборота спирали  $\phi$ , [ср. с формулой (3.19) для двуосной фазы]. В самом деле, мы пренебрегли эффектами на краях спирали, поэтому ничто не должно зависеть от угла полного поворота спирали (т.е. от числа витков спирали).

Сравнивая полную свободную энергию одноосной фазы (которая включает как зависящую, так и не зависящую от электрического поля части) со свободной энергией оптимальной двуосной фазы, спиральной или раскрученной, рассчитанной в предыдущих подразделах, можно оценить, какая из фаз является оптимальной с точки зрения свободной энергии для данной температуры и данного значения электрического поля. Эта процедура сравнения использована для получения фазовых диаграмм, представленных на Рис. 3.4 и 3.11.

### **3.4 Основные выводы о влиянии электрического поля на последовательность наклонных смектических состояний**

В данной главе исследовано влияние однородного электрического поля на полную последовательность наклонных смектических состояний. Использован теоретический подход, предложенный в предыдущей

главе, основанный на молекулярно-статистической теории, принимающей во внимание электростатическое и дисперсионное взаимодействие между молекулами, обладающими поперечными хвостовыми дипольными моментами и квадрупольными моментами, расположенными в жёстких ядрах. Алгоритм минимизации свободной энергии обобщён на случай влияния электрического поля на систему таких молекул. При помощи этого алгоритма возможно оценить влияние электрического поля на модельные ЖК вещества, обладающие несколькими параметрами, отражающими форму молекул и взаимодействия. Таким образом, можно оценить макроскопические параметры различных фаз в зависимости от температуры и приложенного электрического поля и построить фазовые диаграммы.

В ходе исследований модельных ЖК веществ, обладающих необходимыми параметрами, для того чтобы могли существовать фазы, наблюдаемые в реальном эксперименте, мы сделали ряд важных выводов. Первый вывод заключается в том, что в любой хиральной наклонной смектической фазе ( $Sm-C_A^*$ , двuosных промежуточных фазах,  $Sm-C^*$  или  $Sm-C_\alpha^*$ ) в электрическом поле сохраняется почти неизменная спиральная закрутка вплоть до некоторого критического значения электрического поля, после которого происходит мгновенная раскрутка спирали. Это критическое значение (первый порог) может быть очень маленьким в двuosных промежуточных фазах, и обычно оно больше в фазах  $Sm-C_A^*$ ,  $Sm-C^*$  и  $Sm-C_\alpha^*$ . Этому есть очень простое объяснение: изначальное значение шага спирали гораздо

больше в двуосных промежуточных фазах, поэтому спираль быстрее разрушается электрическим полем. В этой главе было показано, что сильно деформированные полем спиральные структуры не могут существовать между изначальным идеальным (в крайнем случае – слабо деформированным) спиральным состоянием и состоянием с полностью раскрученной спиралью. Каждая структура с сильно деформированной спиралью имеет большую свободную энергию, чем изначальная (спиральная) и конечная (полностью раскрученная), и фактически является двуосной промежуточной фазой, отличной от начальной фазы. Такие сильные изменения структуры (на уровне элементарной ячейки фазы) требуют существенно больших значений электрического поля, так что чаще всего (за исключением некоторых выделенных точек на диаграмме, близких к фазовым переходам по температуре) прототипная изинговская структура (число  $q_T$ ) остаётся той же самой после раскрутки спирали в поле. Т.е., например, промежуточная фаза  $\text{Sm-C}_A^*(q_T = 1/3)$  с трёхслойной элементарной ячейкой остаётся фазой с трёхслойной ячейкой после раскрутки спирали, и т.п. При этом формально остаётся возможность постепенной раскрутки спирали (через постепенное увеличение шага спирали), но она не реализуется в системе с реалистическими модельными параметрами. Мы предполагаем, что экспериментально наблюдаемые размытия фазовых переходов по раскрутке спирали в поле происходят по причине малого размера ЖК и особенно заметны в гомеотропных образцах ЖК.

Второй важный вывод теории, развитой в данной главе,



заключается в том, что вся геликоидальная (еще не успевшая раскрутиться) структура произвольной наклонной смектической фазы ориентируется в поле таким образом, чтобы плоскость наклона молекул в середине спирали была перпендикулярна направлению электрического поля. Угол полного оборота геликоида во всём образце ЖК существенным образом зависит от структуры отдельной элементарной ячейки конкретной фазы, а именно, если число слоёв в элементарной ячейке – чётное [как в фазе  $Sm-C_A^*$  и в промежуточной фазе  $Sm-C_A^*(q_T = 1/2)$  с четырёхслойной элементарной ячейкой], то полный угол оборота спирали равен  $\pi/2$ . И наоборот, если число слоёв в элементарной ячейке – нечётное [как в фазе  $Sm-C^*$  и фазе  $Sm-C_A^*(q_T = 1/3)$ ], то угол полного оборота геликоида близок к  $\pi$ . Разница в  $\pi/2$  между фазами с чётными и нечётными элементарными ячейками приводит к противоположным знакам двулучепреломления, наблюдаемого в этих фазах в поле в спиральном состоянии в гомеотропных ячейках [22]. Эта разница знаков может быть очень полезна для идентификации новых промежуточных фаз.

Третий важный вывод заключается в том, что сразу после полной раскрутки спирали в поле, плоскость наклона в любой фазе – одна и та же, а именно, перпендикулярная направлению электрического поля. При дальнейшем возрастании поля в фазе  $Sm-C$  происходит поворот плоскости наклона в одном из двух направлений с равной вероятностью, так что наклон приобретает составляющую вдоль или против поля. Этот поворот в фазе  $Sm-C$  происходит как фазовый переход второго рода. В других фазах (со значением

$q_T < 1$ ) этот поворот сопровождается распаковкой элементарной ячейки фазы в пользу фазы Sm-C и происходит как фазовый переход первого рода. Поворот плоскости наклона в фазе Sm-C происходит из-за индуцированной поляризации, которая оказывается сравнимой со спонтанной при возрастании электрического поля. В этой главе было показано, что если плоскость наклона молекул имеет составляющую вдоль или против электрического поля, то индуцированная поляризация будет иметь составляющую вдоль нормали к плоскости смектического слоя. Такие составляющие в соседних слоях имеют сильную тенденцию к сегнетоэлектрическому упорядочению благодаря взаимодействию “голова-хвост”, что сильно понижает свободную энергию системы и при достижении критического значения поля делает наиболее выгодным состояние Sm-C с плоскостью наклона, имеющей составляющую вдоль или против электрического поля. Это критическое значение (второй порог) регистрируется экспериментально по острому максимуму диэлектрической восприимчивости в фазах со значением  $q_T < 1$ . Особенно заметен этот порог в планарных образцах ЖК.

Между двумя порогами (за исключением нескольких выделенных точек, близких к фазовым переходам по температуре) электрическое поле не меняет значение  $q_T$  (линии фазовых переходов идут почти вертикально на диаграмме “электрическое поле – температура”). Во всём пространстве на фазовой диаграмме между двумя порогами двулучепреломление, измеренное в планарных ячейках ЖК, почти не меняется, поскольку структура во всех фазах остаётся плоской

и перпендикулярной полю. В то же время, в гомеотропных ячейках ЖК вертикальные линии переходов между фазами с различными  $q_T$ , наоборот, видны очень хорошо из двулучепреломления.

В заключение нужно отметить, что наличие двух порогов в планарных ячейках смектических ЖК, которые лучше всего видны и соответствуют наименьшим значениям электрического поля в двуосных промежуточных фазах, в сочетании с постоянством двулучепреломления между порогами может быть использовано для наблюдения скачкообразного изменения трёх цветов двулучепреломления при плавном изменении величины поля. Это обстоятельство является очень важным с точки зрения использования промежуточных двуосных фаз в дисплейных технологиях, при условии, что удастся существенно расширить температурную область существования этих фаз.

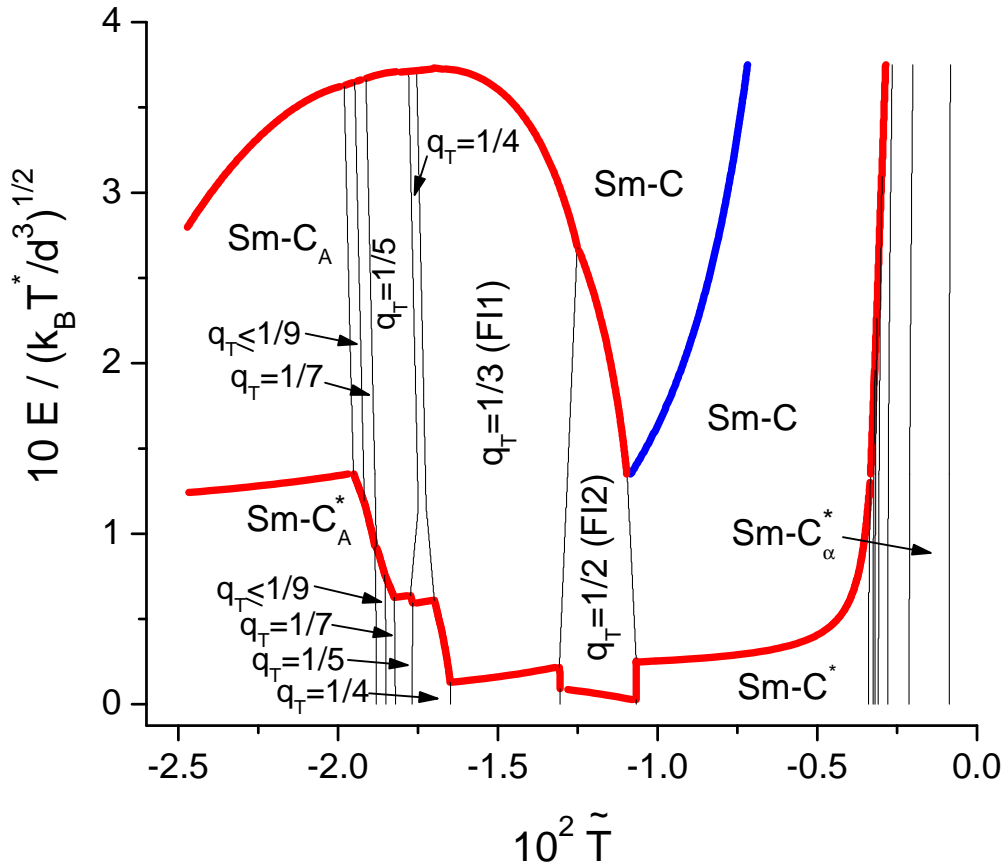


Рис. 3.11: Теоретическая фазовая диаграмма “электрическое поле – температура”. Тонкие линии соответствуют переходам между фазами с различными  $q_T$ . Толстые красные линии показывают переход из спирального состояния в раскрученное и переход из состояния с произвольным  $q_T < 1$  в состояние с  $q_T = 1$  с повёрнутой плоскостью наклона. Толстая синяя линия показывает фазовый переход второго рода, при котором внутри фазы с  $q_T = 1$  происходит поворот плоскости наклона. Здесь  $N \cos \theta = 10^4$ , а параметры, не зависящие от электрического поля, были взяты такими же, как на Рис. 3.2.

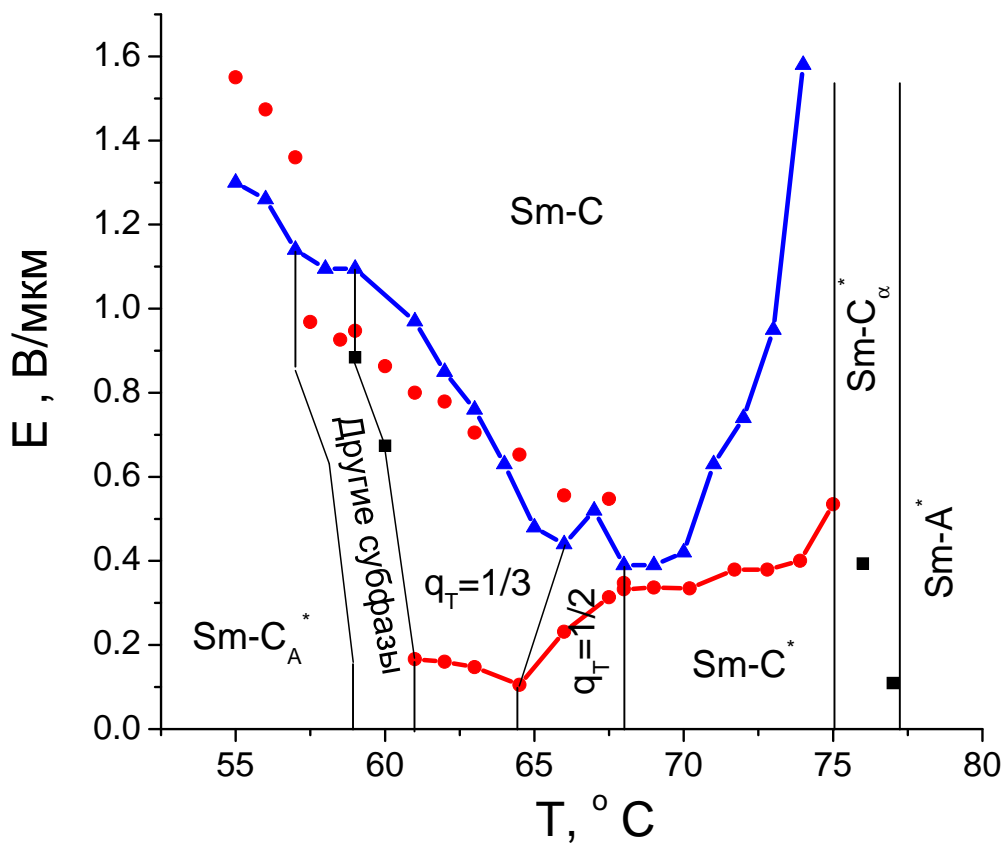


Рис. 3.12: Экспериментальная фазовая диаграмма “электрическое поле – температура”, наблюдаемая в планарной ячейке МНРВС толщиной 4.75 мкм. Показаны пороги, соответствующие толстым линиям на Рис. 3.11. Красные кружки соответствуют пикам диэлектрической восприимчивости, а синие треугольники – порогу динамического переключения цвета двулучепреломления с синего на зелёный на частоте 3 кГц.

## Глава 4

# Происхождение спонтанной поляризации и наклона в смектических жидких кристаллах, образованных молекулами с изогнутым ядром.

### 4.1 Вводные замечания

В сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических жидких кристаллах, рассмотренных в предыдущих главах, спонтанная поляризация определяется хиральностью молекул [1, 87, 88] в присутствии наклона нематического директора  $\mathbf{n}$  по отношению к нормали  $\mathbf{k}$  к смектическому слою. Недавно был открыт новый класс смектических жидких кристаллов [89, 90], в которых присутствует спонтанная поляризация, молекулы которых не хиральны, но обладают изогнутыми (бананообразными) ядрами. Эти вещества могут находиться в нескольких смектических состояниях [91], среди

которых наиболее типичным является так называемая фаза  $B_2$ , обладающая сегнетоэлектрическим порядком [90]. Известно однако, что в отличие поляризации в хиральных смектиках, спонтанная поляризация в фазе  $B_2$  не пропорциональна углу наклона. Например, при смешивании молекул с изогнутым ядром с палочкообразными молекулами угол наклона в фазе  $B_2$  уменьшается, тогда как поляризация практически не меняется [92]. Другой интересный факт состоит в том, что за исключением нескольких веществ, в смектических фазах, образованных молекулами с изогнутым ядром, всегда присутствует наклон молекул в слоях. В данной главе будет показано, что спонтанная поляризация и наклон могут появляться в следствие изогнутой формы молекул, даже если молекулы нехиральны. Спонтанная поляризация и наклон могут возникать благодаря сочетанию эффекта исключённого объёма [93] и притяжения между молекулами.

## 4.2 Молекулярная модель

Рассмотрим модель молекулы с изогнутым ядром [94], представленную на Рис. 4.1. Молекула представляет собой димер, состоящий из двух равновеликих стержнеобразных частей (“рукавов”) с углом разворота  $\pi - 2\alpha$ . Ориентация произвольной молекулы  $i$  может быть описана при помощи единичного вектора  $\mathbf{a}_i$  в направлении от одного конца молекулы к другому и единичного вектора  $\mathbf{b}_i$  в направлении оси симметрии димера. Ориентации двух “рукавов” молекулы  $i$  задаются

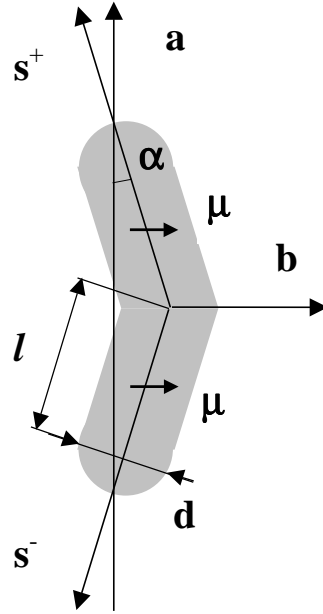


Рис. 4.1: Модель молекулы с изогнутым ядром.

векторами  $\mathbf{s}_i^+$  и  $\mathbf{s}_i^-$ , определяемыми следующими выражениями:

$$\mathbf{s}_i^\pm \equiv \pm \mathbf{a}_i \cos \alpha + \mathbf{b}_i \sin \alpha \quad . \quad (4.1)$$

“Рукава” соседних молекул не могут проникать друг в друга. Элементы дисперсионного взаимодействия между молекулами можно представить распределённым непрерывным образом однородно вдоль осей “рукавов”. Введём переменные  $t_1$  и  $t_2$  для описания положения таких центров взаимодействия вдоль “рукавов” произвольных молекул 1 и 2, соответственно. Дисперсионное взаимодействие между любыми точками  $t_1$  и  $t_2$  молекул 1 и 2 убывает как  $\rho^{-6}(t_1, t_2)$  с расстоянием  $\rho(t_1, t_2)$  между этими точками. Вдобавок каждая молекула  $i$  обладает парой постоянных параллельных электрических диполей, расположенных в центрах обоих “рукавов”. Эти диполи параллельны оси симметрии молекулы  $\mathbf{b}_i$ .

Как показано в работе [93], жёсткие молекулы с изогнутым



ядром, представленные на Рис. 4.1, могут образовывать полярные смектические фазы просто благодаря эффекту упаковки. Таким образом, будем предполагать наличие смектической фазы и рассмотрим, как и в предыдущих главах, простейший случай идеального нематического и смектического порядка. В этом случае центры молекул находятся в определённых плоскостях, проходящих через центр смектического слоя, а длинные оси всех молекул направлены вдоль директора нематического порядка. Для простоты пренебрежём взаимодействиями между противоположными “рукавами” молекул (т.е. между “рукавами”, расположенными в разных полупространствах по отношению к плоскости, проходящей через середину слоя), поскольку как дисперсионное, так и диполь-дипольное взаимодействия резко убывают с увеличением расстояния между центрами взаимодействия. Тогда полный потенциал взаимодействия между молекулами 1 и 2 может быть записан в виде следующей суммы:

$$U_{12} \approx U_{12}^+ + U_{12}^- \quad , \quad (4.2)$$

где  $U_{12}^\pm$  – суммы дисперсионного и диполь-дипольного взаимодействий между соответствующими “рукавами” молекул 1 и 2 (т.е. “рукавами”, расположенными в одних и тех же полупространствах по отношению к плоскости, проходящей через середину смектического слоя):

$$U_{12}^\pm = - \int_{-\ell/2}^{\ell/2} dt_1 \int_{-\ell/2}^{\ell/2} dt_2 \frac{J_0 d^4}{\rho_\pm^6(t_1, t_2)} + \frac{\mu^2}{r_{12}^3} \left[ (\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_2) - 3 (\mathbf{u} \cdot \mathbf{b}_1) (\mathbf{u} \cdot \mathbf{b}_2) \right] \quad , \quad (4.3)$$

где  $\mu$  – один из двух дипольных моментов молекулы,  $\mathbf{r}_{12}$

– межмолекулярный вектор, который соединяет середины обоих соответствующих “рукавов” молекул 1 и 2, единичный вектор  $\mathbf{u}$  определяется как  $\mathbf{r}_{12}/r_{12}$ , параметр  $\ell$  – длина каждого “рукава” (т.е. длина одного прямого участка димера, представленного на Рис. 4.1), оба параметра  $t_1$  и  $t_2$  равны нулю в серединах соответствующих “рукавов”, и, наконец, константа  $J_0$  характеризует силу дисперсионного взаимодействия. Размерный фактор  $d^4$  здесь введён для удобства, где  $d$  – диаметр жёсткого участка.

Первое слагаемое в формуле (4.3) описывает дисперсионное взаимодействие между соответствующими “рукавами” молекул 1 и 2. Вектор  $\boldsymbol{\rho}_{\pm}(t_1, t_2)$ , соединяющий точку  $t_1$  первой молекулы и точку  $t_2$  второй молекулы, может быть записан в следующем виде:

$$\boldsymbol{\rho}_{\pm}(t_1, t_2) = \mathbf{r}_{12} + t_2 \mathbf{s}_2^{\pm} - t_1 \mathbf{s}_1^{\pm} \quad . \quad (4.4)$$

Здесь векторы  $\mathbf{s}_1^{\pm}$  и  $\mathbf{s}_2^{\pm}$  определяются формулой (4.1), где длинные молекулярные оси  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$  предполагаются параллельными директору нематического порядка  $\mathbf{n}$ . Второе слагаемое в формуле (4.3) представляет собой электростатическое взаимодействие между диполями, расположенными в соответствующих “рукавах” молекул 1 и 2.

В работе [93] было показано, что стерическое отталкивание молекул с изогнутым ядром может также приводить к полярному упорядочению коротких молекулярных осей  $\mathbf{b}_1$  и  $\mathbf{b}_2$ . Здесь мы покажем, что дисперсионное взаимодействие, распределённое вдоль “рукавов” таких молекул, приводит к такому же эффекту, ещё более усиливая полярное упорядочение коротких молекулярных

осей. Это видно из зависимости усреднённого дисперсионного взаимодействия от угла  $\psi$  между короткими осями  $\mathbf{b}_1$  и  $\mathbf{b}_2$ . В случае идеального нематического и смектического порядка энергия дисперсионного взаимодействия  $U_{disp}(1,2)$  [т.е. первое слагаемое в формуле (4.3)] должна быть усреднена по всем взаимным расположениям двух молекул в плоскости смектического слоя, определяемым межмолекулярным вектором  $\mathbf{r}_{12}$ , с учётом эффекта исключённого объёма на близких расстояниях. Тогда среднее дисперсионное взаимодействие между соответствующими “рукавами” двух молекул с изогнутым ядром можно записать в следующем виде:

$$\langle U_{disp}^{\pm} \rangle = - \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{\xi_{12}}^{\infty} r_{12} dr_{12} \int_{-\ell/2}^{\ell/2} dt_1 \int_{-\ell/2}^{\ell/2} dt_2 \frac{J_0 d^4}{\rho_{\pm}^6(t_1, t_2)} \quad (4.5)$$

где угол  $\varphi$  определяет ориентацию единичного вектора  $\mathbf{u}$ ,  $\xi_{12}$  – минимальное расстояние между молекулами 1 и 2 с параллельными длинными осями, а вектор  $\boldsymbol{\rho}_{\pm}(t_1, t_2)$  определяется формулой (4.4).

Минимум среднего дисперсионного взаимодействия между молекулами 1 и 2 (которое является суммой  $\langle U_{disp}^+ \rangle$  и  $\langle U_{disp}^- \rangle$ ) по углу  $\psi$  трудно найти в общем случае. Однако принимая во внимание, что угол наклона обычно мал, достаточно оценить среднее дисперсионное взаимодействие в случае ненаклонной смектической фазы. В этом случае расстояние  $\rho_{\pm}^2(t_1, t_2)$  можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \rho_{\pm}^2(t_1, t_2) = & \{r_{12} \mp [t_2 \cos(\varphi + \psi/2) - t_1 \cos(\varphi - \psi/2)] \sin \alpha\}^2 \\ & + [t_2 \sin(\varphi - \psi/2) - t_1 \sin(\varphi + \psi/2)]^2 \sin^2 \alpha \\ & + (t_2 - t_1)^2 \cos^2 \alpha \quad . \end{aligned} \quad (4.6)$$

Заметим, однако, что интеграл (4.5) не берётся аналитически даже

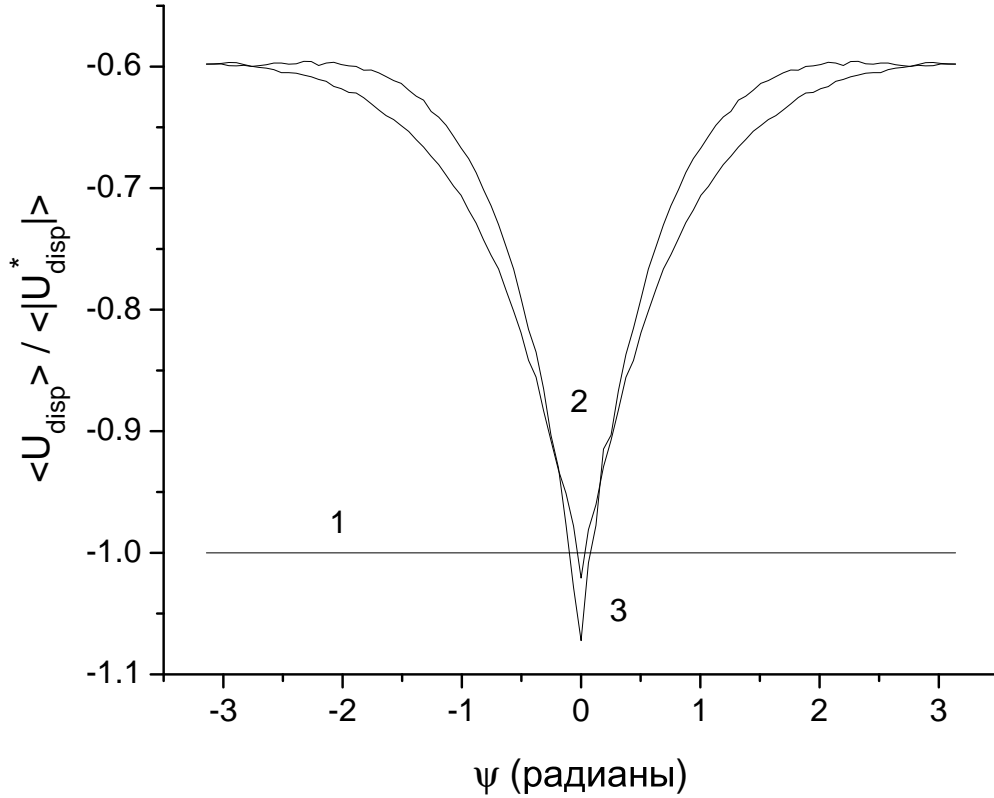


Рис. 4.2: Среднее дисперсионное взаимодействие между ненаклонными молекулами с изогнутым ядром, расположенными в одном и том же смектическом слое, как функция угла между короткими молекулярными осями  $\mathbf{b}_1$  и  $\mathbf{b}_2$  в случае  $(\ell \cos \alpha)/d = 1.5$ : (1)  $\alpha = 0$ ; (2)  $\alpha = \pi/10$ ; (3)  $\alpha = \pi/7$ . Взаимодействие нормировано на случай соответствующих стержнеобразных молекул  $\langle U_{disp}^* \rangle$ .

в этом упрощённом случае, когда расстояние  $\rho_{\pm}^2(t_1, t_2)$  определяется формулой (4.6). Минимальное расстояние  $\xi_{12}$  также зависит от углов  $\varphi$  и  $\psi$ , и в результате аналитически считается только интеграл по межмолекулярному расстоянию  $r_{12}$ . Вычисляя этот интеграл аналитически, а остальные три интеграла в формуле (4.5) – численно, получаем среднее дисперсионное взаимодействие как функцию угла  $\psi$  между короткими молекулярными осями, представленную на Рис. 4.2. Из Рис. 4.2 хорошо видно, что среднее дисперсионное взаимодействие между молекулами с изогнутым ядром имеет резкий минимум при

$\psi = 0$ . Этот минимум растёт с увеличением угла  $\alpha$  отклонения от стержнеобразной формы. Заметим, что излом в точке  $\psi = 0$  связан с тем, что энергия взаимодействия усреднена с учётом стерического эффекта, который имеет излом. В результате, усреднённая энергия имеет непрерывную первую производную в точке минимума.

Компьютерный эксперимент по определению упаковки молекул с изогнутым ядром, проведённый в работе [93], а также поведение усреднённого дисперсионного взаимодействия, представленное на Рис. 4.2, дают основание предположить, что короткие оси молекул с изогнутым ядром, так же как и длинные, должны иметь очень высокую степень упорядочения в смектической фазе при достаточно больших углах  $\alpha$ . Поэтому в оставшейся части данной главы мы будем предполагать для простоты, что этот порядок идеален, т.е. короткие оси всех молекул одного слоя смотрят в одну сторону. В этом случае аналитически можно получить набор интересных и важных результатов. С точки зрения термодинамики, такое приближение означает, что температурные флуктуации малы и не очень важны для описания основных эффектов в системах молекул с изогнутым ядром. В этом случае свободная энергия определяется, в основном, внутренней энергией, которая в приближении среднего поля может быть записана как  $F/V \approx \rho^2 \langle U_{12} \rangle / 2$ , где угловые скобки обозначают интегрирование потенциала по межмолекулярному вектору  $\mathbf{r}_{12}$  с учётом стерических эффектов. Здесь  $\rho$  – плотность молекул.

Заметим, что даже в такой упрощённой модели по-прежнему остаётся большое число степеней свободы. Например, спонтанная

поляризация может быть направлена в любую сторону, а также директор нематического порядка может иметь или не иметь наклон. Мы покажем, что структура фазы молекул с изогнутым ядром, определяемая ориентацией директора и спонтанной поляризации по отношению к смектическому слою, может быть получена минимизацией суммы средних дисперсионного и диполь-дипольного взаимодействий. Кроме всего прочего, мы покажем, что при малых значениях дипольных моментов должна наблюдаться вовсе не фаза  $B_2$ , а другая фаза, в которой спонтанная поляризация параллельна плоскости наклона. Такая фаза была недавно предложена в работе [95] в рамках феноменологической модели.

### **4.3 Структура идеального смектика, образованного молекулами с изогнутым ядром**

#### **4.3.1 Общие замечания и выражения**

Структура идеальной смектической фазы, состоящей из молекул с изогнутым ядром, определяется, как было оговорено выше, минимумом средней энергии взаимодействия, которая включает дисперсионную и диполь-дипольную части. В случае идеального ориентационного порядка (т.е. когда  $a_{1\alpha}a_{2\beta} = n_\alpha n_\beta$  и  $\mathbf{b}_1 = \mathbf{b}_2 = \mathbf{m}$ ) взаимодействие между соответствующими “рукавами” (которые параллельны друг другу) двух соседних молекул с изогнутым ядром

определяется выражением, следующим из формулы (4.3):

$$U_{12}^{\pm} = -J_0 d^4 \int_{-\ell}^{\ell} d(\Delta t) \frac{\ell - |\Delta t|}{\rho_{\pm}^6(\Delta t)} + \frac{\mu^2}{r_{12}^3} \left[ 1 - 3(\mathbf{u} \cdot \mathbf{m})^2 \right] , \quad (4.7)$$

где  $\Delta t \equiv t_2 - t_1$ , а расстояние  $\rho_{\pm}(\Delta t)$  [формула (4.4)] определяется следующим выражением:

$$\rho_{\pm}^2(\Delta t) = r_{\pm}^2 + (\Delta t + \Delta r_{\pm})^2 . \quad (4.8)$$

Здесь  $\Delta r_{\pm} \equiv r_{12}(\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}_{\pm})$ ,  $r_{\pm}^2 \equiv r_{12}^2 - \Delta r_{\pm}^2$ , а единичные векторы  $\mathbf{s}_{\pm} \equiv \pm \mathbf{n} \cos \alpha + \mathbf{m} \sin \alpha$ . Полное диполь-дипольное и дисперсионное взаимодействия между молекулами 1 и 2 (которое равно сумме  $U_{12}^+$  и  $U_{12}^-$ ) должно быть усреднено по всем ориентациям межмолекулярного вектора  $\mathbf{r}_{12} \equiv r_{12} \mathbf{u}$  в пределах смектического слоя.

#### 4.3.2 Минимальное расстояние между молекулами с изогнутым ядром

Минимальное расстояние  $\xi_{12}$  между молекулами 1 и 2 равно  $\max[\xi_+, \xi_-]$ , где  $\xi_+$  и  $\xi_-$  – минимальные расстояния между “верхними” и “нижними” “рукавами” пары молекул с изогнутым ядром, соответственно. Эти расстояния могут быть записаны следующим образом. Например,  $\xi_+$  – минимальное расстояние между центрами двух равновеликих стержней, оба из которых параллельны  $\mathbf{s}_+$ . При контакте двух молекул вектор  $\mathbf{r}_{12}$ , соединяющий центры этих стержней, задаётся выражением  $\mathbf{r}_{12} = \xi_+ \mathbf{u}$ , и при этом минимальное расстояние между осями стержней равно диаметру стержня  $d$ . С другой стороны, то же самое расстояние равно проекции вектора  $\mathbf{r}_{12}$

на плоскость, перпендикулярную к  $\mathbf{s}_+$ . Принимая это во внимание, получаем:

$$d/\xi_{\pm} = \cos \gamma_{\pm} = \sqrt{1 - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}_{\pm})^2} \quad , \quad (4.9)$$

где  $\sin \gamma_+ = (\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}_+)$ . Из формулы (4.9) следует, что  $\xi_+ > \xi_-$ , если

$$(\mathbf{n} \cdot \mathbf{u}) (\mathbf{m} \cdot \mathbf{u}) > 0 \quad , \quad (4.10)$$

и  $\xi_- > \xi_+$  в обратном случае.

Введём единичный вектор  $\mathbf{w}$  в плоскости смектического слоя, перпендикулярный к обоим векторам  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{k}$  (Рис. 4.3). Заметим, что выбор одного из двух противоположных направлений любого из трёх векторов  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{n}$  или  $\mathbf{w}$  не имеет физического смысла, поскольку только соответствующие тензоры второго ранга  $n_{\alpha}n_{\beta}$ ,  $k_{\alpha}k_{\beta}$  и  $w_{\alpha}w_{\beta}$  задаются симметрией фазы. В дополнение зададим единичные векторы  $\mathbf{c}$  и  $\mathbf{l}$  в плоскости наклона молекул, перпендикулярные к  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{n}$ , соответственно, т.е.  $(\mathbf{c} \cdot \mathbf{k}) = (\mathbf{l} \cdot \mathbf{n}) = 0$ . Построенные векторы  $\mathbf{c}$  и  $\mathbf{w}$  образуют ортогональный базис в плоскости смектического слоя, векторы  $\mathbf{c}$  и  $\mathbf{k}$  образуют базис в плоскости наклона, и, наконец, векторы  $\mathbf{w}$  и  $\mathbf{l}$  образуют базис в плоскости, перпендикулярной к директору  $\mathbf{n}$ . Выбирая эти векторы, как показано на Рис. 4.3(а), получаем следующие выражения для векторов  $\mathbf{u}$  и  $\mathbf{m}$ :

$$\mathbf{u} = \mathbf{w} \cos \varphi + \mathbf{c} \sin \varphi \quad , \quad (4.11)$$

$$\mathbf{m} = \mathbf{w} \cos \beta + \mathbf{l} \sin \beta \quad , \quad (4.12)$$

где угол  $\varphi$  определяет ориентацию межмолекулярного вектора в плоскости смектического слоя, а угол  $\beta$  определяет ориентацию спонтанной поляризации, которая всегда перпендикулярна к



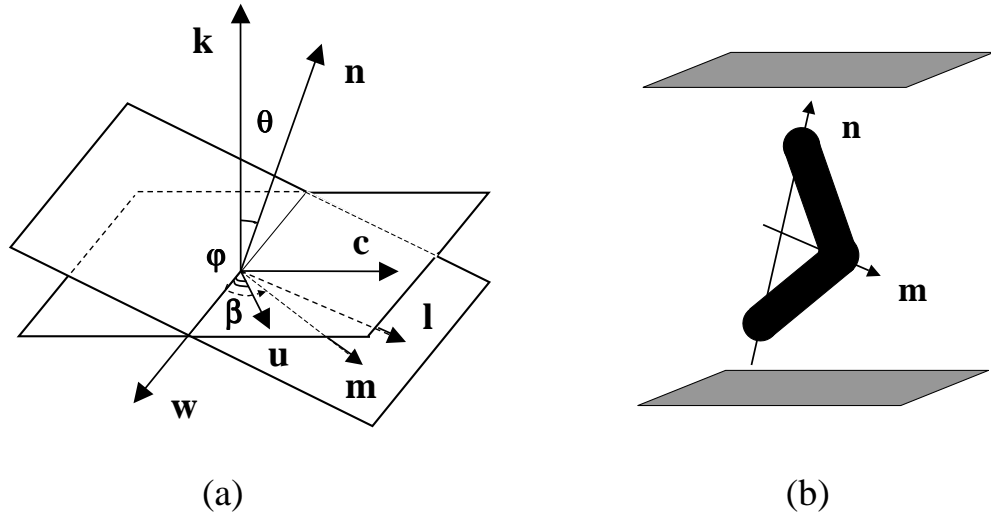


Рис. 4.3: Система координат (а) и ориентация молекулы с изогнутым ядром в наклонном смектическом слое (b).

нематическому директору в рассматриваемой модели. Тогда скалярные произведения  $(\mathbf{n} \cdot \mathbf{u})$  и  $(\mathbf{m} \cdot \mathbf{u})$  могут быть записаны как:

$$(\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}) = \sin \varphi \sin \theta \quad , \quad (4.13)$$

$$(\mathbf{u} \cdot \mathbf{m}) = \cos \varphi \cos \beta + \sin \varphi \sin \beta \cos \theta \quad , \quad (4.14)$$

где  $\theta$  угол наклона молекул. В случаях  $\{-\pi/2 < \theta \leq \pi/2, -\pi/2 < \beta \leq \pi/2\}$  и  $\{\pi/2 < \theta \leq 3\pi/2, \pi/2 < \beta \leq 3\pi/2\}$  из формул (4.10), (4.13) и (4.14) получаем:

$$\begin{aligned} \xi_+ > \xi_- & \text{ if } 0 < \varphi \leq \frac{\pi}{2} + \Delta\varphi \quad , \\ \xi_- > \xi_+ & \text{ if } \frac{\pi}{2} + \Delta\varphi < \varphi \leq \pi \quad , \end{aligned} \quad (4.15)$$

где

$$\Delta\varphi \equiv \arctan(\cos \theta \tan \beta) \quad . \quad (4.16)$$

В оставшихся случаях  $\{-\pi/2 < \theta \leq \pi/2, \pi/2 < \beta \leq 3\pi/2\}$  и  $\{\pi/2 < \theta \leq 3\pi/2, -\pi/2 < \beta \leq \pi/2\}$  получаем:

$$\begin{aligned} \xi_- > \xi_+ & \text{ if } 0 < \varphi \leq \frac{\pi}{2} + \Delta\varphi \quad , \\ \xi_+ > \xi_- & \text{ if } \frac{\pi}{2} + \Delta\varphi < \varphi \leq \pi \quad . \end{aligned} \quad (4.17)$$

Выражения (4.15)–(4.17) вместе с выражением (4.9) полностью определяют минимальное расстояние между двумя молекулами с изогнутым ядром для различных значений углов  $\theta$  и  $\beta$ .

### 4.3.3 Дисперсионное взаимодействие

Принимая во внимание, что в формуле (4.8)  $\Delta r_{\pm} \ll \ell$  и что расстояние  $\rho_{\pm}$  резко убывает с увеличением параметра  $\Delta t$ , можем расширить пределы интегрирования в формуле (4.7) до бесконечности:

$$U_{disp}^{\pm} \approx -J_0 d^4 \int_{-\infty}^{\infty} d(\Delta t) \frac{\ell - |\Delta t|}{\rho_{\pm}^6(\Delta t)} \quad . \quad (4.18)$$

Подставляя выражение (4.8) в формулу (4.18), получаем:

$$\begin{aligned} U_{disp}^{\pm} \approx J_0 d^4 \left\{ -\frac{3\pi}{8} \frac{\ell}{r_{\pm}^5} + \frac{1}{2(r_{\pm}^2 + \Delta r_{\pm}^2)^2} + \frac{\Delta r_{\pm}^2}{4r_{\pm}^4} \frac{5r_{\pm}^2 + 3\Delta r_{\pm}^2}{(r_{\pm}^2 + \Delta r_{\pm}^2)^2} \right. \\ \left. + \frac{3\Delta r_{\pm}}{4r_{\pm}^5} \arctan \frac{\Delta r_{\pm}}{r_{\pm}} \right\} \quad . \end{aligned} \quad (4.19)$$

Принимая во внимание, что  $r_{\pm}^2 + \Delta r_{\pm}^2 = r_{12}^2$  и  $\Delta r_{\pm} \equiv r_{12} (\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}_{\pm})$ , получаем  $|\Delta r_{\pm}|/r_{\pm} = \tan \gamma_{\pm}$  и  $r_{\pm}/r_{12} = \cos \gamma_{\pm}$ , где  $\sin \gamma_{\pm} = |\Delta r_{\pm}|/r_{12} = |(\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}_{\pm})|$ .

Тогда формула (4.19) может быть переписана в следующем виде:

$$\begin{aligned} U_{disp}^{\pm} \approx -\frac{3\pi}{8} J_0 \frac{\ell}{d} \left( \frac{d}{r_{12}} \right)^5 \frac{1}{[1 - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}_{\pm})^2]^{5/2}} \\ + \frac{1}{4} J_0 \left( \frac{d}{r_{12}} \right)^4 \left\{ \frac{2 + (\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}_{\pm})^2}{[1 - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}_{\pm})^2]^2} + \frac{3(\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}_{\pm}) \arcsin(\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}_{\pm})}{[1 - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}_{\pm})^2]^{5/2}} \right\} \quad . \end{aligned} \quad (4.20)$$

Теперь полное дисперсионное взаимодействие между молекулами 1 и 2, равное сумме  $U_{disp}^+$  и  $U_{disp}^-$ , должно быть усреднено по всем ориентациям межмолекулярного вектора  $\mathbf{r}_{12} \equiv r_{12} \mathbf{u}$  в плоскости смектического слоя. Результат существенным образом будет зависеть от минимального расстояния  $\xi_{12}$  между двумя молекулами. Заметим [формулы (4.15)–(4.17)], что минимальное расстояние равно  $\xi_+$  или  $\xi_-$  в зависимости от углов  $\theta$  и  $\beta$ . Для простоты будем предполагать, что  $-\pi/2 < \theta \leq \pi/2$  и  $-\pi/2 < \beta \leq \pi/2$ . В этом случае минимальное расстояние равно  $\xi_+$ , если  $0 < \varphi \leq \pi/2 + \Delta\varphi$ , и равно  $\xi_-$ , если  $\pi/2 + \Delta\varphi < \varphi \leq \pi$ . Из формул (4.13) и (4.14) получаем:

$$\begin{aligned} (\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}_{\pm}) &= \pm(\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}) \cos \alpha + (\mathbf{u} \cdot \mathbf{m}) \sin \alpha \\ &= \pm \sin \varphi \sin \theta \cos \alpha + \left[ \cos \varphi \cos \beta + \sin \varphi \sin \beta \cos \theta \right] \sin \alpha \quad . \end{aligned} \quad (4.21)$$

Принимая во внимание формулу (4.21), заметим, что функции  $U_{disp}^{\pm}$  [формула (4.20)] и  $\xi_{\pm}$  [формула (4.9)] являются периодическими по углу  $\varphi$  с периодом  $\pi$ . Таким образом, интеграл по  $\varphi$  от  $\pi/2$  до  $3\pi/2$  будет таким же, как и от  $-\pi/2$  до  $\pi/2$ . В результате усреднённый потенциал дисперсионного взаимодействия может быть записан как:

$$\begin{aligned} \langle U_{disp} \rangle &= 2 d^{-2} \int_0^{\pi/2+\Delta\varphi} d\varphi \int_{\xi_+}^{\infty} U_{disp} r_{12} dr_{12} \\ &\quad + 2 d^{-2} \int_{\pi/2+\Delta\varphi}^{\pi} d\varphi \int_{\xi_-}^{\infty} U_{disp} r_{12} dr_{12} \quad , \end{aligned} \quad (4.22)$$

где параметр  $\Delta\varphi$  определяется формулой (4.16). Интеграл по межмолекулярному расстоянию  $r_{12}$  в формуле (4.22) может быть взят аналитически. Например, в случае  $\xi_{12} = \xi_+$  получаем:

$$d^{-2} \int_{\xi_+}^{\infty} U_{disp}^{\pm} r dr = \frac{1}{8} J_0 \frac{2 - \pi \ell/d + (\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}_{\pm})^2}{1 - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}_{\pm})^2}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{3}{8} J_0 \frac{(\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}_{\pm}) \arcsin(\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}_{\pm})}{[1 - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}_{\pm})^2]^{3/2}} + \frac{1}{8} J_0 \frac{[1 - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}_{\pm})^2] [2 + (\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}_{\mp})^2]}{[1 - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}_{\mp})^2]^2} \\
& + \frac{1}{8} J_0 \frac{3 [1 - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}_{\pm})^2] (\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}_{\mp}) \arcsin(\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}_{\mp})}{[1 - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}_{\mp})^2]^{5/2}} \\
& - \frac{1}{8} \pi J_0 \frac{\ell [1 - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}_{\pm})^2]^{3/2}}{d [1 - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}_{\mp})^2]^{5/2}} . \quad (4.23)
\end{aligned}$$

В обратном случае  $\xi_{12} = \xi_-$  знаки “+” и “-” нужно поменять местами в правой части формулы (4.23). Подставляя выражения (4.21) и (4.23) в формулу (4.22) и интегрируя результат численно по углу  $\varphi$ , получаем средний потенциал дисперсионного взаимодействия  $\langle U_{disp} \rangle$ , зависимость которого от угла наклона молекул  $\theta$  приведена на Рис. 4.4 для различных углов  $\alpha$ . Видно, что для ненулевых углов  $\alpha$  (т.е. когда молекула имеет изогнутое ядро) минимум среднего дисперсионного взаимодействия соответствует ненулевому наклону молекул, в отличие от случая стержнеобразных молекул ( $\alpha = 0$ ). Однако при этом минимум по углу  $\beta$  соответствует  $\pm\pi/2$ , и, таким образом, спонтанная поляризация параллельна плоскости наклона, что не соответствует фазе  $B_2$ . В следующем подразделе мы покажем, что для получения структуры с поляризацией, перпендикулярной к плоскости наклона, каковой является фаза  $B_2$ , необходимо учесть диполь-дипольное взаимодействие.

#### 4.3.4 Диполь-дипольное взаимодействие

С учетом идеального упорядочения диполь-дипольное взаимодействие между соседними “рукавами” молекул с изогнутыми ядрами может

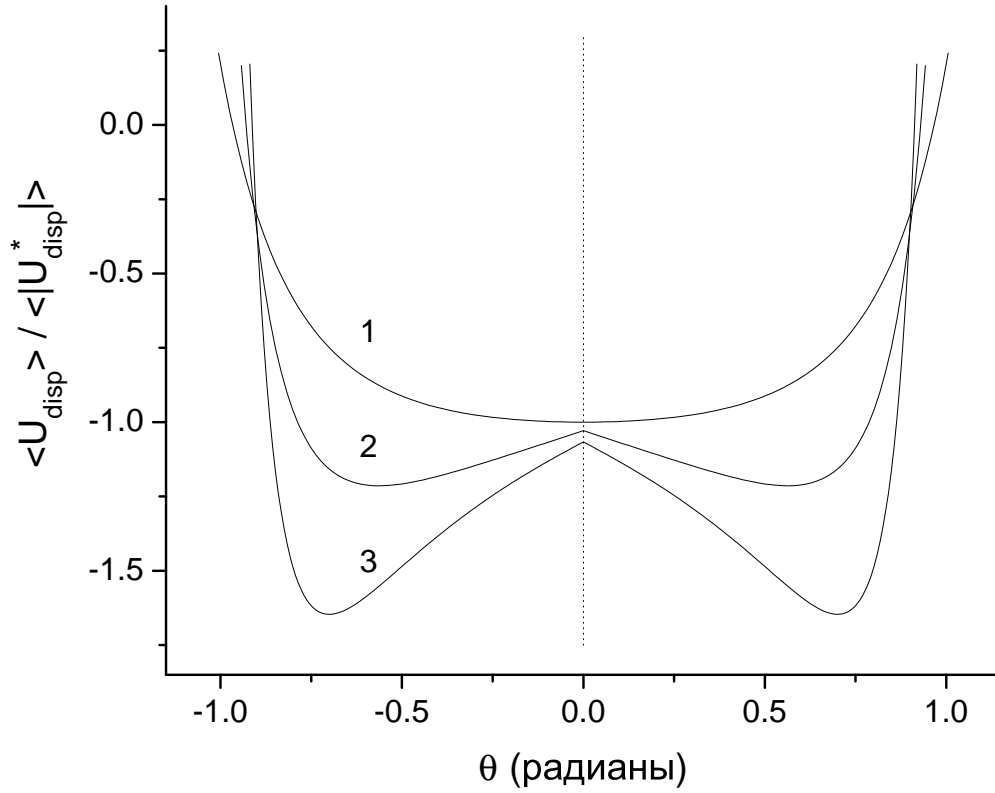


Рис. 4.4: Среднее дисперсионное взаимодействие между параллельными молекулами с изогнутыми ядрами, расположенными в одной и той же плоскости смектического слоя, как функция угла наклона для  $(\ell \cos \alpha)/d = 1.5$ : (1)  $\alpha = 0$ ; (2)  $\alpha = \pi/15$ ; (3)  $\alpha = \pi/10$ . Результат нормирован на взаимодействие пары стержнеобразных молекул  $\langle U_{disp}^* \rangle$ .

быть записано в следующем виде:

$$U_{el} = 2 \frac{\mu^2}{r_{12}^3} \left[ 1 - 3 (\mathbf{u} \cdot \mathbf{m})^2 \right] , \quad (4.24)$$

где  $r_{12}$  – расстояние между диполями. По аналогии с формулой (4.22), среднее диполь-дипольное взаимодействие имеет вид:

$$\begin{aligned} \langle U_{el} \rangle = & 2 d^{-2} \int_0^{\pi/2+\Delta\varphi} d\varphi \int_{\xi_+}^{\infty} U_{el} r_{12} dr_{12} \\ & + 2 d^{-2} \int_{\pi/2+\Delta\varphi}^{\pi} d\varphi \int_{\xi_-}^{\infty} U_{el} r_{12} dr_{12} . \end{aligned} \quad (4.25)$$

В случае  $\xi_{12} = \xi_+$  интегрирование по  $r_{12}$  приводит к:

$$\begin{aligned} d^{-2} \int_{\xi_+}^{\infty} U_{el} r dr &= 2 \frac{\mu^2}{d^3} \frac{d}{\xi_+} \left[ 1 - 3 (\mathbf{u} \cdot \mathbf{m})^2 \right] \\ &= 2 \frac{\mu^2}{d^3} \sqrt{1 - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}_+)^2} \left[ 1 - 3 (\mathbf{u} \cdot \mathbf{m})^2 \right] . \end{aligned} \quad (4.26)$$

В обратном случае  $\xi_{12} = \xi_-$  соответствующий интеграл по  $r_{12}$  равен:

$$\begin{aligned} d^{-2} \int_{\xi_-}^{\infty} U_{el} r dr &= 2 \frac{\mu^2}{d^3} \frac{d}{\xi_-} \left[ 1 - 3 (\mathbf{u} \cdot \mathbf{m})^2 \right] \\ &= 2 \frac{\mu^2}{d^3} \sqrt{1 - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}_-)^2} \left[ 1 - 3 (\mathbf{u} \cdot \mathbf{m})^2 \right] . \end{aligned} \quad (4.27)$$

Подставляя выражения (4.14), (4.21), (4.26) и (4.27) в формулу (4.25) и интегрируя результат численно по углу  $\varphi$ , получаем среднее диполь-дипольное взаимодействие  $\langle U_{el} \rangle$ .

В отличие от дисперсионного взаимодействия, диполь-дипольное взаимодействие имеет минимум в точке  $\beta = 0 \pm \pi n$ , т.е. оно способствует ориентации спонтанной поляризации, перпендикулярной к плоскости наклона молекул.

### 4.3.5 Фазовая диаграмма

Если приняты во внимание оба взаимодействия, дисперсионное и диполь-дипольное, то полная средняя энергия взаимодействия может иметь минимум как при  $\beta = \pm\pi/2 \pm \pi n$ , так и при  $\beta = 0 \pm \pi n$  в зависимости от конкуренции этих взаимодействий, которая может быть выражена безразмерным параметром  $\mu^2/(d^3 J_0)$ . Соответствующая фазовая диаграмма  $\{\alpha, \mu\}$  представлена на Рис. 4.5 для различных величин аксиального соотношения  $\ell/d$  для “рукава” молекулы с изогнутым ядром. Из фазовой диаграммы следует,

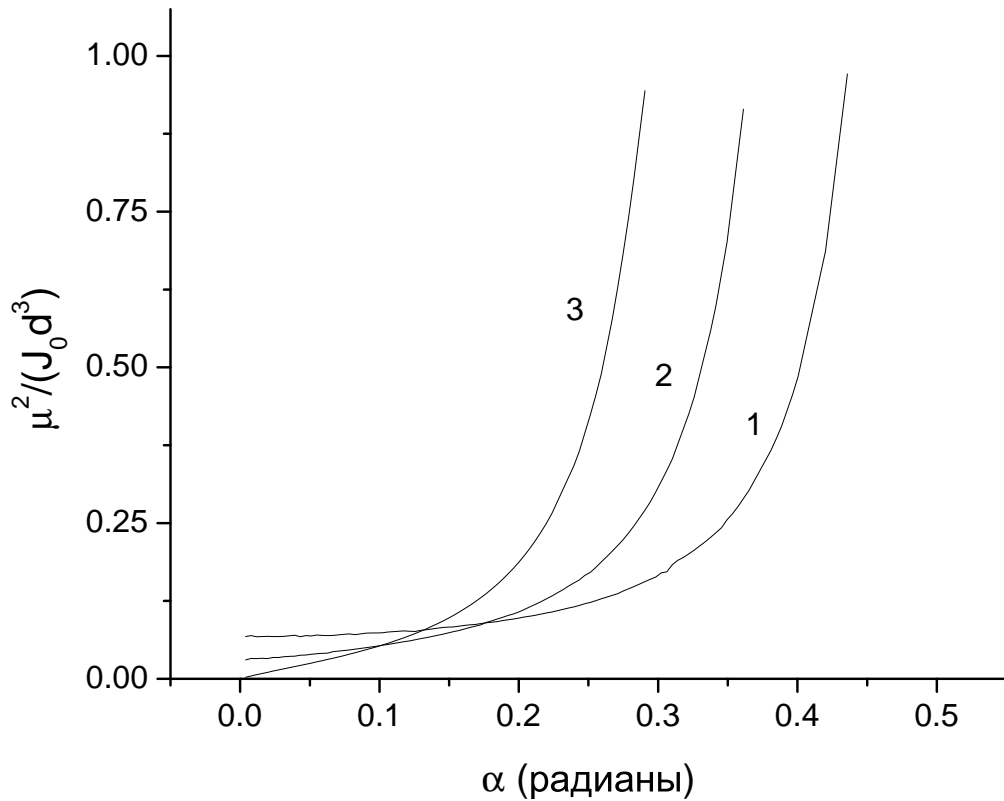


Рис. 4.5: Фазовая диаграмма для системы идеально упорядоченных молекул с изогнутыми ядрами. Сплошные линии, соответствующие различным аксиальным соотношениям, отделяют фазу  $B_2$ , в которой поляризация перпендикулярна плоскости наклона, от другой фазы, в которой поляризация параллельна плоскости наклона: (1)  $\ell/d = 1.5$ ; (2)  $\ell/d = 1.7$ ; (3)  $\ell/d = 2$ . Фаза  $B_2$  реализуется при больших диполях и малых углах  $\alpha$ .

что фаза  $B_2$ , в которой спонтанная поляризация перпендикулярна плоскости наклона молекул, реализуется при больших диполях и малых углах  $\alpha$ . В этой фазе спонтанная поляризация разрушает зеркальную симметрию смектического слоя, и в результате смектический слой оказывается хиральным. В случае малых диполей и больших углов  $\alpha$  реализуется другая фаза (с нехиральными слоями), в которой спонтанная поляризация параллельна плоскости наклона молекул.

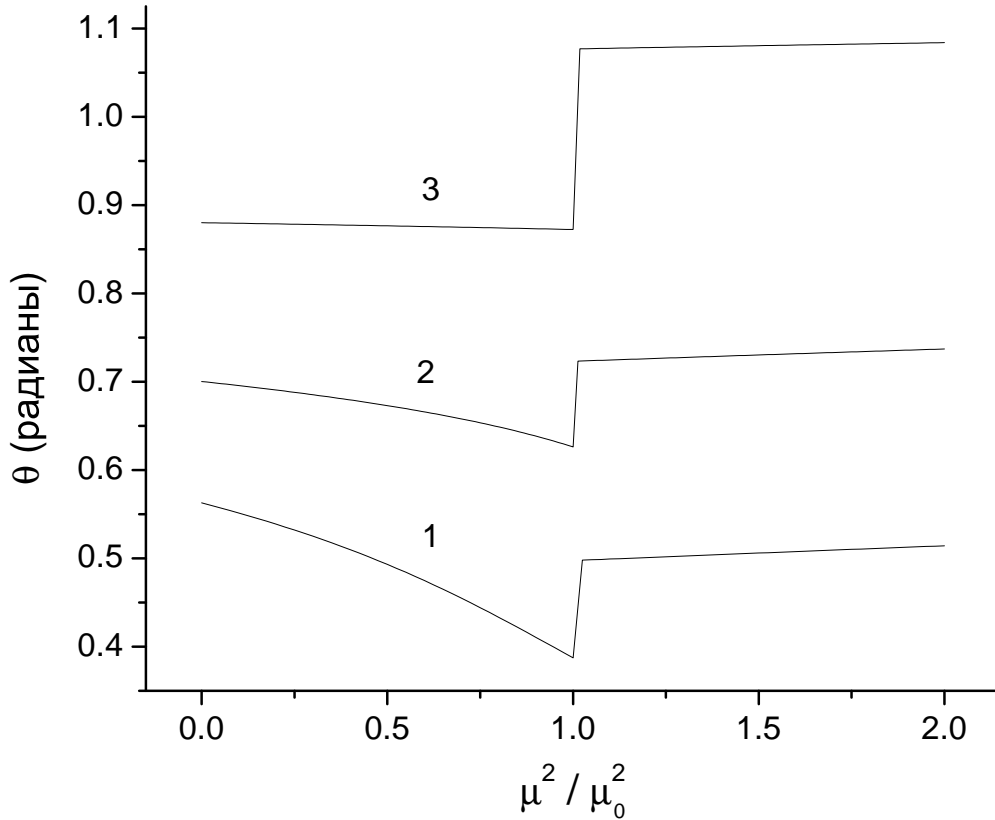


Рис. 4.6: Равновесный угол наклона молекул с изогнутым ядром в смектической фазе как функция приведённого квадрата дипольного момента для  $(\ell \cos \alpha)/d = 1.5$  и для нескольких значений  $\alpha$ : (1)  $\alpha = \pi/15$ ; (2)  $\alpha = \pi/10$ ; (3)  $\alpha = \pi/7$ . Для каждого  $\alpha$  диполь нормирован отдельно на критическую величину диполя  $\mu_0 = \mu_0(\alpha)$  в точке фазового перехода.

Зависимость равновесного угла наклона  $\theta$  от приведённого квадрата дипольного момента представлена на Рис. 4.6 для различных величин угла  $\alpha$ . Из рисунка видно, что угол наклона растёт с увеличением угла  $\alpha$ . Разрывы на кривых на Рис. 4.6 соответствуют фазовым переходам первого рода из фазы  $B_2$  при больших значениях диполя в нехиральную фазу с поляризацией вдоль плоскости наклона при малых значениях диполя. Зависимость равновесного угла наклона  $\theta$  от угла наклона  $\alpha$  представлена на Рис. 4.7 для нескольких значений безразмерного параметра  $\mu^2/(d^3 J_0)$ . Из рисунка следует, что угол



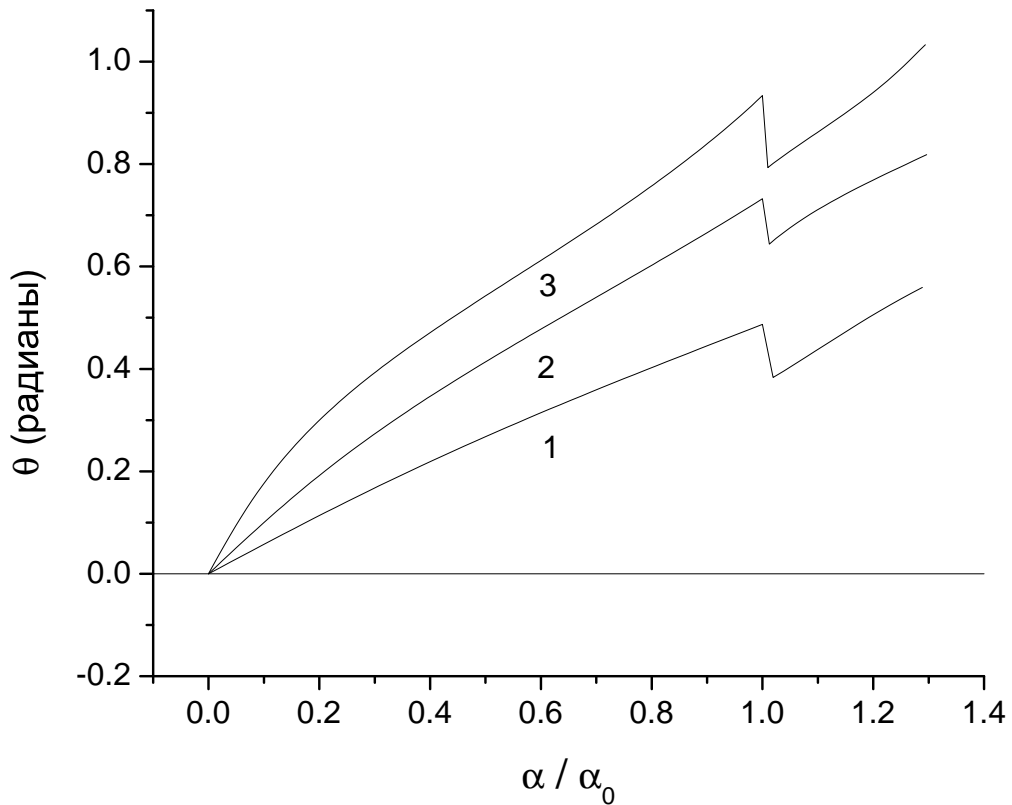


Рис. 4.7: Равновесный угол наклона молекул с изогнутым ядром в смектической фазе как функция нормированного угла  $\alpha$  для  $(\ell \cos \alpha)/d = 1.5$  и для нескольких значений безразмерного диполя: (1)  $\mu^2/(d^3 J_0) = 0.1$ ; (2)  $\mu^2/(d^3 J_0) = 0.2$ ; (3)  $\mu^2/(d^3 J_0) = 0.5$ . Для каждого значения диполя угол  $\alpha$  нормирован на критическую величину угла  $\alpha_0 = \alpha_0(\mu)$  в точке фазового перехода.

наклона растёт при увеличении дипольного момента. Так же как и на Рис. 4.6, разрывы на кривых на Рис. 4.7 соответствуют фазовым переходам первого рода из фазы  $B_2$  при малых значениях угла  $\alpha$  в нехиральную фазу с поляризацией вдоль плоскости наклона при больших значениях угла  $\alpha$ .

## 4.4 Основные выводы главы

Мы показали, что в смектической фазе, состоящей из идеально ориентированных молекул с изогнутым ядром, наличие ненулевого угла наклона директора может определяться дисперсионным взаимодействием между “центрами взаимодействия”, распределёнными вдоль молекул. Изогнутая форма молекулярного ядра оказывается очень важной, поскольку наклон оказывается выгодным только в случае молекул с достаточно сильно изогнутыми ядрами. В рамках представленной модели угол наклона также стабилизируется электростатическим взаимодействием постоянных диполей, расположенных в центре каждого “рукава” различных молекул. Также угол наклона растёт с увеличением аксиального отношения молекул. Заметим, что величина угла наклона получается в расчётах несколько больше, чем типичные экспериментальные значения ( $14^\circ - 25^\circ$  в работе [96, 97, 91] и  $30^\circ - 40^\circ$  в работе [91, 92, 98, 99]). Это несоответствие может частично проистекать из упрощённой геометрии молекул, используемой здесь, когда молекула состоит из двух жёстких стержней с фиксированным углом между ними. В реальных системах изгиб ядра происходит более равномерно по всей длине молекулы. В результате “средний” эффективный угол  $\alpha$  может быть существенно меньше, и экспериментальные углы наклона директора могут в таком случае лучше соответствовать нашим расчетным значениям для малых углов  $\alpha$  (Рис. 4.6 и Рис. 4.7). Другая возможная причина расхождения состоит в том, что мы не учитываем флуктуации, которые, как известно, ослабляют любой

параметр порядка, в том числе могут и уменьшать угол наклона.

В наклонной и полярной смектической фазе равновесное направление спонтанной поляризации определяется балансом между дисперсионным и диполь-дипольным взаимодействиями. Как показано на фазовой диаграмме на Рис. 4.5, в рамках представленной модели существуют две наклонные полярные смектические фазы с различной ориентацией спонтанной поляризации по отношению к плоскости наклона. Для существенно больших значений дипольного момента и/или для небольших углов  $\alpha$ , характеризующих изогнутость молекулярного ядра, реализуется фаза с поляризацией, перпендикулярной к плоскости наклона. Структура этой фазы соответствует наиболее распространённой в наклонных смектиках, образованных молекулами с изогнутым ядром, фазе  $B_2$  [91]. Ориентация поляризации в фазе  $B_2$ , согласно нашим расчётам, стабилизируется диполь-дипольным взаимодействием между молекулами с изогнутым ядром, когда диполи присутствуют в структуре молекулы. Диапазон существования фазы  $B_2$  уменьшается с увеличением аксиального соотношения молекулы. Наличие спонтанной поляризации, перпендикулярной к плоскости наклона, разрушает зеркальную симметрию смектического слоя, и слой оказывается хиральным. При этом два противоположных направления спонтанной поляризации оказываются эквивалентными с точки зрения энергии слоя. В этом случае, для того чтобы установить реальную последовательность этих направлений от слоя к слою, нужно исследовать взаимодействие молекул, находящихся в разных

слоях, что представляет собой отдельную трудоёмкую задачу. Однако в пределах задачи, поставленной в данной работе, ясно, что в большом объёме фазы  $B_2$  должны существовать домены с противоположной направленностью спонтанной поляризации, которые наблюдались экспериментально. Заметим, что отдельный смектический слой фазы  $B_2$  обладает такой же симметрией, что и обычная сегнетоэлектрическая смектическая  $C^*$  фаза. Однако микроскопическое происхождение хиральности слоя в фазе  $B_2$  совершенно другое, чем в фазе  $Sm-C^*$ . В обычной фазе  $Sm-C^*$  спонтанная поляризация появляется, только если молекулы хиральны, и направление поляризации чётко определяется знаком хиральности молекул. Другими словами, противоположные направления спонтанной поляризации не являются энергетически эквивалентными [100, 101]. В отличие от этого, в фазе  $B_2$  молекулы нехиральны (по крайней мере, в среднем), и спонтанная поляризация возникает благодаря эффекту исключенного объёма [93, 102, 103] и, как показано в данной работе, связанным с этим энергетическим эффектом.

Как показывает анализ, проделанный в данной работе, в случае недостаточно больших значений дипольного момента и/или для слишком больших углов  $\alpha$  реализуется другая фаза, в которой поляризация параллельна плоскости наклона молекул. В этой фазе смектический слой оказывается нехиральным. Такая фаза соответствует предложенной в работе [95]. Заметим однако, что такая комбинация молекулярных параметров нетипична для реальных молекул с изогнутым ядром. В случае больших углов

$\alpha$ , характеризующих изогнутость молекулярного ядра, молекула перестаёт быть вытянутой в одном направлении, и скорее похожа на диск. В таких системах скорее должна наблюдаться колонная фаза [91], а не смектическая. Это объясняет, почему смектическая нехиральная фаза, как правило, наблюдается в системах молекул с изогнутым ядром гораздо реже. Впрочем, похожая фаза наблюдалась в [104], хотя очень трудно отличить ее экспериментально от полярной фазы Sm-A.

Итак, в рамках простой модели, рассмотренной в данной главе, показано, что спонтанная поляризация в смектической фазе, образованной молекулами с изогнутым ядром, может быть либо перпендикулярна, либо параллельна плоскости наклона молекул. Гипотетически спонтанная поляризация может составлять любой угол с плоскостью наклона, как показано в работе [3]. Существуют также экспериментальные данные, косвенно подтверждающие это [98, 99, 105]. В нашей модели не существует такого произвола, что может быть связано с предположением об идеальном ориентационном порядке. Возможно рассмотрение ориентационной энтропии позволило бы появиться дополнительным минимумам свободной энергии, но эта проблема требует дополнительного трудоёмкого исследования.

Заметим также, что эффект хиральности в реальных системах молекул с изогнутым ядром может быть гораздо более нетривиальным. Предполагается, что молекулы с изогнутым ядром всё же обладают небольшой хиральностью. В частности, предполагается что одни и те же молекулы могут находиться в “правой” и “левой” конформациях [106]. Выбор конформации, очевидно, сказывается

на выборе одного из двух направлений спонтанной поляризации, которая в смектических системах молекул с изогнутым ядром, как было уже замечено, изначально не связана с хиральностью молекул. Также предполагается, что такие смектики состоят из доменов с противоположной хиральностью. Существование таких доменов подтверждается наблюдением кругового дихроизма в микроскопических текстурах [107, 108]. Под действием внешнего электрического поля домены могут разрушаться [97]. В целом, роль доменов в изучаемых системах еще плохо изучена и требует дополнительного исследования.

Наконец заметим, что результаты данной главы получены в предположении равномерного распределения центров дисперсионного взаимодействия вдоль молекул. В реальных молекулах с изогнутым ядром дисперсионное взаимодействие больше сосредоточено в центральной части молекулы. Таким образом, дополнительно можно исследовать влияние различных типов распределения центров взаимодействия вдоль молекулы на фазовую диаграмму.

## Глава 5

# Теория упругости и вязкости для наклонных смектических состояний

### 5.1 Вводные замечания

Начнём рассмотрение с синклинной смектической структуры, обладающей идеальным смектическим порядком (т.е. центры масс всех молекул расположены строго в определённых плоскостях смектической структуры). В отличие от предыдущих глав, не будем предполагать, что нематический порядок в смектических слоях идеален. Внутреннюю энергию системы, приходящуюся на один смектический слой  $i$  в расчёте на единицу его поверхности можно записать в следующем виде [110]:

$$E_i = \frac{1}{2} \rho^2 \int \int \int \int f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1) f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}_2) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \times U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}) d^2 \mathbf{a}_1 d^2 \mathbf{r}_1 d^2 \mathbf{a}_2 d^2 \mathbf{r}_2, \quad (5.1)$$

где  $\rho$  – поверхностная плотность молекул в смектическом слое,  $U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12})$  – эффективное взаимодействие между молекулами 1

и 2, ориентация длинных осей которых представлена единичными векторами  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$  соответственно, и положения центров масс которых в плоскости смектических слоёв задаются векторами  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$ , соответственно. Вектор  $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$  есть проекция межмолекулярного вектора на плоскость смектического слоя. Полная внутренняя энергия системы, приходящаяся на один смектический слой, предполагает, что молекулы 1 и 2 могут принадлежать как одному, так и соседним слоям. Директор нематического порядка может изменяться как от слоя к слою, так и в пределах одного слоя, так что в системе допускается присутствие всех трёх типов деформаций: кручения, продольного изгиба и поперечного изгиба, поэтому единичные векторы  $\mathbf{n}_1$  и  $\mathbf{n}_2$  определяют направления нематического директора в точках 1 и 2, соответственно. Ориентационные функции распределения  $f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1)$  и  $f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}_2)$  подразумеваются не зависящими от положения молекул, а распределение  $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  молекул 1 и 2 по их взаимному расположению предполагается не зависящим от их ориентаций. Эффективное взаимодействие между молекулами может быть определено следующим образом [109]:

$$U_{12}^{ef} = \langle k_B T \Theta(\mathbf{r}_{12} - \boldsymbol{\xi}_{12}) + [1 - \Theta(\mathbf{r}_{12} - \boldsymbol{\xi}_{12})] U_{12} \rangle \quad , \quad (5.2)$$

где угловые скобки обозначают усреднение по ориентации коротких молекулярных осей при вращении каждой из двух взаимодействующих молекул вокруг их длинных осей, а также по двум противоположным ориентациям длинной оси каждой молекулы,  $\boldsymbol{\xi}_{12}$  – минимальное расстояние между молекулами для данной конкретной ориентации молекул и межмолекулярного вектора, а  $U_{12}$  – полный потенциал



взаимодействия молекул 1 и 2, и  $\Theta(\mathbf{r}_{12} - \boldsymbol{\xi}_{12})$  – ступенчатая функция, описывающая стерические эффекты, равная единице, если межмолекулярное расстояние  $r_{12}$  меньше минимального расстояния между молекулами  $\xi_{12}$ , и равная нулю в противном случае. Разумно предположить, что корреляционная функция  $g(r_1, r_2)$  зависит только от проекции межмолекулярного вектора на плоскость смектического слоя  $r_{12}$ . Интеграл по положению второй молекулы  $r_2$  в формуле (5.1) (которое для простоты может отсчитываться от положения первой молекулы, т.е.  $r_2 = r_{12}$ ) разделяется на угловую и радиальную части:  $d^2\mathbf{r}_{12} = r_{12} dr_{12} d\mathbf{u}_{12}$ , где  $\mathbf{u}_{12}$  – единичный вектор вдоль направления, соединяющего центры масс молекул. В последующих разделах интеграл, представленный в формуле (5.1), будет рассмотрен отдельно для точек 1 и 2, принадлежащих одному и тому же смектическому слою, и для точек, принадлежащих соседним слоям, и мы пренебрежём взаимодействием молекул, находящихся в более далёких слоях.

## 5.2 Метод аппроксимации внутренней энергии

### 5.2.1 Аппроксимация внутренней энергии отдельного смектического слоя

Поскольку эффективный потенциал взаимодействия  $U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12})$  резко убывает с увеличением расстояния  $r_{12}$  между молекулами, находящимися в одном смектическом слое, то слабо меняющаяся с расстоянием корреляционная функция  $g(\mathbf{r}_{12})$  может быть вынесена из-

под знака интеграла по  $r_{12}$  в рамках метода перевала [111–113]:

$$\begin{aligned} & \int_0^{\infty} g(\mathbf{r}_{12}) U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}) r_{12} d r_{12} \\ & \approx g(\boldsymbol{\xi}_{12}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{u}_{12})) \int_0^{\infty} U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}) r_{12} d r_{12} \quad . \end{aligned} \quad (5.3)$$

Поскольку ориентационные функции распределения  $f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1)$  и  $f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}_2)$  более резко убывают при отклонении ориентации молекул от наиболее вероятных направлений, чем корреляционная функция, а также поскольку деформация нематического директора в пределах одного и того же смектического слоя ощутима только на больших расстояниях по сравнению с размером молекулы, то корреляционная функция  $g(\mathbf{r}_{12})$  может также быть вынесена и из-под знака интеграла по ориентациям молекул в формуле (5.1):

$$\begin{aligned} & \int \int d^2 \mathbf{a}_1 d^2 \mathbf{a}_2 g(\boldsymbol{\xi}_{12}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{u}_{12})) \\ & \times \int_0^{\infty} f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1) f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}_2) U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}) r_{12} d r_{12} \\ & \approx g(\boldsymbol{\xi}_{12}(\mathbf{a}_1 \parallel \mathbf{a}_2, \mathbf{u}_{12})) \int \int d^2 \mathbf{a}_1 d^2 \mathbf{a}_2 \\ & \times \int_0^{\infty} f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1) f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}_2) U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}) r_{12} d r_{12} \quad . \end{aligned} \quad (5.4)$$

Аппроксимируем эффективный потенциал  $U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12})$  в формуле (5.4) сферическими инвариантами [114]:

$$U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}) = - \sum_{\ell, L, \lambda} J_{\ell L \lambda}(r_{12}) T_{\ell L \lambda}(\mathbf{a}_1, \mathbf{u}_{12}, \mathbf{a}_2) \quad . \quad (5.5)$$

Подставляя выражение (5.5) в формулу (5.4), используя свойство сферических инвариантов и принимая во внимание формулу (5.1), получаем следующее выражение для внутренней энергии отдельного

смектического слоя:

$$E_{ii} \approx -\frac{1}{2} \rho^2 \int d\mathbf{u}_{12} g(\boldsymbol{\xi}_{12}(\mathbf{a}_1 \parallel \mathbf{a}_2, \mathbf{u}_{12})) \times \sum_{\ell, L, \lambda} S_\ell S_\lambda \int_0^\infty J_{\ell L \lambda}(r_{12}) T_{\ell L \lambda}(\mathbf{n}(\mathbf{r}_1), \mathbf{u}_{12}, \mathbf{n}(\mathbf{r}_2)) r_{12} dr_{12} \quad , \quad (5.6)$$

где  $S_\ell$  – параметры нематического порядка [114]:

$$S_\ell \equiv \int f(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) P_\ell(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) d^2\mathbf{a} \quad , \quad (5.7)$$

где функция  $P_\ell$  есть  $\ell$ -тый полином Лежандра. Производя также интегрирование по вектору  $\mathbf{u}_{12}$  в формуле (5.6), ещё раз пользуясь свойством полиномов Лежандра, и учитывая, что в случае идеального смектического порядка

$$\sigma_L \equiv \rho \int_{\mathbf{a}_1 \parallel \mathbf{a}_2} g(\boldsymbol{\xi}_{12}(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{k})) P_L(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{u}_{12} = \sigma_0 P_L(0) \quad , \quad (5.8)$$

где  $\sigma_0$  – число ближайших соседей у произвольной молекулы в смектическом слое (около шести), вектор  $\mathbf{k}$  есть нормаль к плоскости смектического слоя, и где интегрирование по вектору  $\mathbf{u}_{12}$  фактически соответствует интегрированию по одному углу, который описывает ориентацию межмолекулярного вектора в плоскости смектического слоя, получаем:

$$E_{ii} \approx -\frac{1}{2} \rho \sum_{\ell, L, \lambda} S_\ell \sigma_L S_\lambda \int_0^\infty J_{\ell L \lambda}(r_{12}) T_{\ell L \lambda}(\mathbf{n}(\mathbf{r}_1), \mathbf{k}, \mathbf{n}(\mathbf{r}_2)) r_{12} dr_{12} \quad . \quad (5.9)$$

Выражение (5.9) представляет собой внутреннюю энергию отдельного смектического слоя. В частности, она определяет наклон молекул в смектическом слое, а также упругость смектического слоя по отношению к деформации поперечного изгиба.

## 5.2.2 Аппроксимация взаимодействия соседних смектических слоёв

При рассмотрении взаимодействия молекул, находящихся в соседних смектических слоях, мы можем, наоборот, воспользоваться предположением о том, что эффективное взаимодействие гораздо меньше меняется при изменении межмолекулярного  $\mathbf{r}_{12}$ , чем корреляционная функция  $g(\mathbf{r}_{12})$  и ориентационные функции распределения  $f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1)$  и  $f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}_2)$ . Действительно, корреляционная функция  $g(\mathbf{r}_{12})$  имеет резкий максимум для такого расположения молекул, при котором ближайшие диполи соседних молекул лежат на одной прямой, перпендикулярной плоскости смектического слоя [Рис. 2.2]. Ориентационные же функции распределения  $f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1)$  и  $f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}_2)$  имеют резкие максимумы, когда каждая из осей смотрит строго вдоль своего директора. Тогда в рамках метода перевала эффективное взаимодействие может быть вынесено за знаки всех интегралов в формуле (5.1):

$$\begin{aligned} \rho \int \int \int f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1) f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}_2) g(\mathbf{r}_{12}) U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}) d^2 \mathbf{a}_1 d^2 \mathbf{a}_2 d^2 \mathbf{r}_{12} \\ \approx U_{12}^{ef}(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \boldsymbol{\xi}_{12}(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{k})) \int \rho g(\mathbf{r}_{12}) d^2 \mathbf{r}_{12} \quad , \quad (5.10) \end{aligned}$$

где направление вектора  $\boldsymbol{\xi}_{12}$  определяется максимумом корреляционной функции  $g(\mathbf{r}_{12})$ , в соответствии с Рис. 2.2. По аналогии с формулой (5.5), запишем аппроксимацию эффективного взаимодействия молекул в соседних смектических слоях сферическими инвариантами:

$$U_{12}^{ef}(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \boldsymbol{\xi}_{12}(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{k})) = - \sum_{\ell, L, \lambda} J_{\ell L \lambda}^* T_{\ell L \lambda}(\mathbf{n}_1, \mathbf{k}, \mathbf{n}_2) \quad . \quad (5.11)$$

Заметим, что интеграл во второй строке формулы (5.10) равен просто единице, поскольку вторая молекула с достоверностью должна занимать какое-то место в слое над первой молекулой. Принимая это во внимание и подставляя выражения (5.10) и (5.11) в формулу (5.1), получаем для энергии взаимодействия двух соседних смектических слоёв:

$$E_{i,i\pm 1} \approx -\frac{1}{2} \rho \sum_{\ell,L,\lambda} J_{\ell L \lambda}^* \{T_{\ell L \lambda}(\mathbf{n}_{i-1}, \mathbf{k}, \mathbf{n}_i) + T_{\ell L \lambda}(\mathbf{n}_i, \mathbf{k}, \mathbf{n}_{i+1})\} \quad . \quad (5.12)$$

Выражение (5.12) представляет собой энергию взаимодействия соседних смектических слоёв. В частности, она описывает упругость смектического слоя по отношению к деформациям кручения и продольного изгиба.

## 5.3 Расчёт коэффициентов упругости

### 5.3.1 Деформация поперечного изгиба $K_{11}$ и коэффициент $v_6$

Сопротивление деформациям в смектическом состоянии определяется взаимодействиями молекул. Выражение (5.9) для внутренней энергии отдельного смектического слоя, в частности, описывает сопротивление смектика поперечному изгибу. Запишем выражение для градиентного разложения нематического директора  $\mathbf{n}(\mathbf{r}_2)$  в точке 2 (обе точки 1 и 2 расположены в одном и том же смектическом слое), подразумевая деформацию нематического директора в смектическом слое малой:

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}_2) = \mathbf{n}(\mathbf{r}_1) + (\mathbf{r}_{12} \cdot \nabla) \mathbf{n}(\mathbf{r}_1) + \frac{1}{2} (\mathbf{r}_{12} \cdot \nabla)^2 \mathbf{n}(\mathbf{r}_1) + \dots \quad (5.13)$$

Учитывая, что вектор  $\mathbf{r}_{12}$  параллелен вектору деформации поперечного изгиба, можем исключить ориентацию вектора  $\mathbf{r}_{12}$  из

формулы (5.13):

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}_2) = \mathbf{n}(\mathbf{r}_1) + r_{12} \nabla_{r_{12}} \mathbf{n}(\mathbf{r}_1) + \frac{1}{2} r_{12}^2 \nabla_{r_{12}}^2 \mathbf{n}(\mathbf{r}_1) + \dots \quad (5.14)$$

Подставляя формулу (5.14) в формулу (5.9) и пренебрегая поверхностными слагаемыми, а также деформациями кручения и продольного изгиба (определяемыми взаимодействиями молекул в соседних смектических слоях), получаем в духе работы [114] следующую энергию деформации в расчёте на одну молекулу системы:

$$\Delta F_{i,i} = \frac{1}{2} K_{11} (\operatorname{div} \mathbf{n})^2, \quad (5.15)$$

где константа упругости поперечного изгиба может быть записана в следующем виде:

$$K_{11} = \frac{1}{2} \sigma_0 S_2^2 \int_0^\infty J_{202}(r_{12}) r_{12}^3 dr_{12}. \quad (5.16)$$

Для простоты мы везде пренебрегаем неполярным упорядочением коротких молекулярных осей. В то же время, как мы знаем, в наклонных смектических фазах очень важно полярное упорядочение коротких осей (т.е. поляризация). Из главы 2 мы знаем, что полярные двuosные взаимодействия типа (2.28) очень важны для возникновения пьезоэлектрического эффекта (2.33). Напомним, что пьезоэффект возникает благодаря комбинации диполь-дипольного взаимодействия молекул, находящихся в соседних смектических слоях, и взаимодействия типа

$$\begin{aligned} & M_{221}(r_{12}) T_{221}(\mathbf{a}_1, \mathbf{u}_{12}, \mathbf{c}_2) + M_{221}(r_{12}) T_{221}(\mathbf{a}_2, \mathbf{u}_{12}, \mathbf{c}_1) \\ & M_{221}(r_{12}) (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{u}_{12}) ([\mathbf{a}_1 \times \mathbf{u}_{12}] \cdot \mathbf{c}_2) + M_{221}(r_{12}) (\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{u}_{12}) ([\mathbf{a}_2 \times \mathbf{u}_{12}] \cdot \mathbf{c}_1) \end{aligned} \quad (5.17)$$

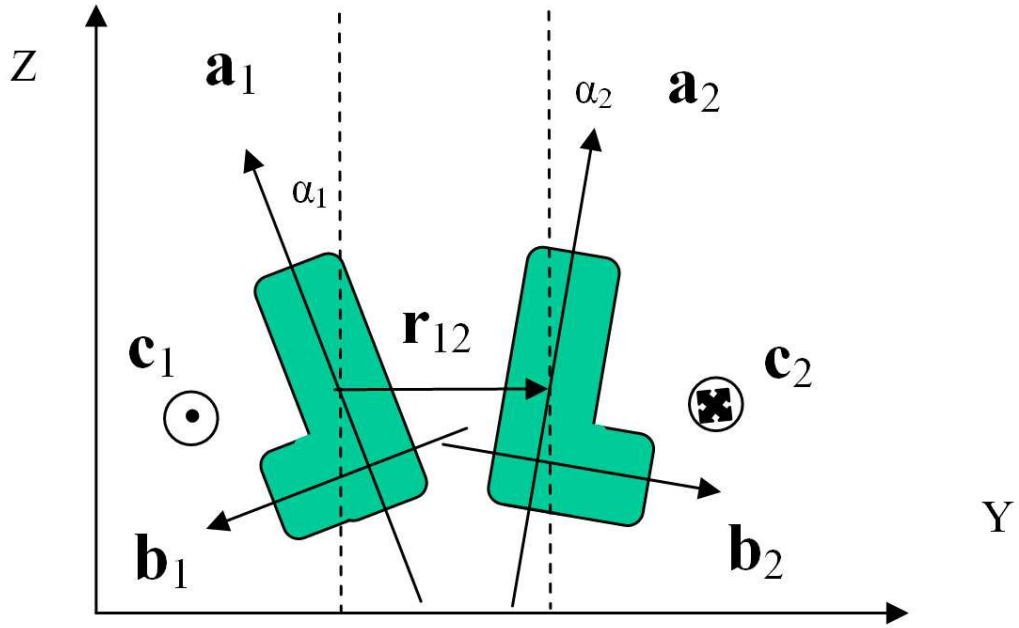


Рис. 5.1: Две взаимодействующие молекулы в смектическом слое с длинными осями, лежащими в одной плоскости.

между молекулами, находящимися в одном и том же смектическом слое, где короткая ось  $\mathbf{c}$  каждой молекулы должна иметь ненулевую проекцию на поперечный хвостовой дипольный момент, для того чтобы всё слагаемое (5.17) имело ненулевой вклад в пьезоэффект. В то же время, как мы помним, взятое отдельно слагаемое (5.17) исчезает при усреднении и, в частности, не даёт вклад в константу упругости  $K_{11}$ . Для того чтобы продемонстрировать наглядно симметрию слагаемого (5.17), выберем противоположно направленные оси  $\mathbf{c}_1$  и  $\mathbf{c}_2$ , обе перпендикулярные вектору  $\mathbf{r}_{12}$  [Рис. 5.1]. Для такой ориентации формула (5.17) может быть переписана в виде

$$-M_{221}(r_{12}) (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{u}_{12}) (\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{u}_{12}) - M_{221}(r_{12}) (\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{u}_{12}) (\mathbf{b}_2 \cdot \mathbf{u}_{12}) \quad . \quad (5.18)$$

Из представления (5.18) видно, что слагаемые типа (5.17) в потенциале взаимодействия отличны от нуля, например, если молекулы имеют

полярную форму в двух направлениях  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$ . Пример таких молекул представлен на Рис. 5.1, где межмолекулярный вектор  $\mathbf{r}_{12}$  лежит в одной плоскости  $ZY$  с главными молекулярными осями  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$  и направлен вдоль оси  $Y$ . В такой конфигурации деформация поперечного изгиба полностью описывается двумя углами  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , а ориентации векторов  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  и  $\mathbf{u}_{12}$  могут быть выражены следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_{12} &= \{0, 1, 0\} \quad , \\ \mathbf{a}_1 &= \{0, -\sin \alpha_1, \cos \alpha_1\} \quad , \\ \mathbf{a}_2 &= \{0, \sin \alpha_2, \cos \alpha_2\} \quad . \end{aligned} \quad (5.19)$$

Будем для простоты считать  $\alpha_1 = \alpha_2 \equiv \alpha/2$ . Обобщая ориентацию, представленную на Рис. 5.1, на случай произвольной ориентации коротких осей  $\mathbf{b}_j$  и  $\mathbf{c}_j$  вокруг главных осей  $\mathbf{a}_j$  ( $i = 1$  или  $2$ ), извлечём из формулы (5.17) слагаемое, дающее вклад в пьезоэлектрический эффект. Для этого добавим к выражению (5.17) аналогичное выражение, в котором участвуют оси  $\mathbf{c}_1$  и  $\mathbf{c}_2$  вместо осей  $\mathbf{b}_1$  и  $\mathbf{b}_2$  (общий вид сферических инвариантов приведён в работе [114]). Введём угол  $\psi_1$  между поперечным хвостовым дипольным моментом первой молекулы и осью  $X$  и угол  $\psi_2$  между поперечным хвостовым дипольным моментом второй молекулы и осью  $-X$ . Тогда из формул (2.29), (5.9), (5.16)–(5.19) легко получить:

$$\begin{aligned} v_6 &= -\sigma_2 S_2 \int_0^\infty M_{221}(r_{12}) r_{12} dr_{12} \approx \sigma_2 S_2 \int_0^\infty \frac{\partial U_{12}^{*ef}(r_{12}, \alpha)}{\partial \alpha} \Big|_{\alpha=0} r_{12} dr_{12} \quad , \\ K_{11} &= \frac{1}{2} \sigma_0 S_2^2 \int_0^\infty J_{202}(r_{12}) r_{12}^3 dr_{12} \approx \frac{1}{4} \sigma_0 S_2^2 \int_0^\infty \frac{\partial U_{12}^{ef}(r_{12}, \alpha)}{\partial \alpha} \Big|_{\alpha=0} r_{12}^3 dr_{12} \quad , \end{aligned} \quad (5.20)$$



где параметр  $v_6$  – тот же самый, что и в формуле (2.29). В формуле (5.21) эффективный потенциал  $U_{12}^{ef}$  должен пониматься в смысле определения (5.2), тогда как потенциал  $U_{12}^{*ef}$  в формуле (5.20) определяется следующим выражением:

$$U_{12}^{ef} = \langle k_B T \Theta(\mathbf{r}_{12} - \boldsymbol{\xi}_{12}) + [1 - \Theta(\mathbf{r}_{12} - \boldsymbol{\xi}_{12})] (\cos \psi_1 + \cos \psi_2) U_{12} \rangle \quad , \quad (5.22)$$

где угловые скобки обозначают то же самое усреднение, что и в формуле (5.2). Эффективный потенциал со “звездой” отличается от обычного эффективного потенциала (5.2) тем, что усреднение в нём производится с весовым фактором вклада деформаций угла  $\alpha$  в спонтанную поляризацию, которая перпендикулярна плоскости деформаций, т.е. он отражает только вклад в пьезоэлектрический эффект.

### **5.3.2 Деформации кручения и продольного изгиба ( $K_{22}$ и $K_{33}$ ) и спонтанное закручивание $k_2$ в фазе Sm-C\* в отсутствии двуосного упорядочения. Взаимосвязь со среднеполевыми коэффициентами $v_1$ , $v_3$ и $v_5$ второй главы**

Сопротивление деформациям кручения и продольного изгиба в смектическом состоянии определяется взаимодействием соседних смектических слоёв (подраздел 5.2.2) . Формула (5.12) описывает энергию упругости синклинного смектического состояния по отношению к этим типам деформаций. Запишем градиентное

разложение для директора нематического порядка, подразумевая, что изменение директора от слоя к слою мало:

$$\mathbf{n}_{i+1} = \mathbf{n}_i + h (\mathbf{k} \cdot \nabla) \mathbf{n}_i + \frac{1}{2} h^2 (\mathbf{k} \cdot \nabla)^2 \mathbf{n}_i + \dots \quad (5.23)$$

Используя формулу (5.12) и пренебрегая поверхностными слагаемыми и деформацией поперечного изгиба (определяемой взаимодействиями молекул внутри одного смектического слоя), получаем в духе работы [114] следующие выражения для приращений  $\Delta T_{\ell L \lambda}(\mathbf{n}_i, \mathbf{k}, \mathbf{n}_{i+1}) \equiv T_{\ell L \lambda}(\mathbf{n}_i, \mathbf{k}, \mathbf{n}_{i+1}) - T_{\ell L \lambda}(\mathbf{n}_i, \mathbf{k}, \mathbf{n}_i)$ :

$$\begin{aligned} \Delta T_{000}(\mathbf{n}_i, \mathbf{k}, \mathbf{n}_{i+1}) &= 0 \quad , \\ \Delta T_{202}(\mathbf{n}_i, \mathbf{k}, \mathbf{n}_{i+1}) &= -\frac{3}{2} h^2 \{ (\mathbf{n} \cdot \mathbf{rot} \mathbf{n})^2 + [\mathbf{n} \times \mathbf{rot} \mathbf{n}]^2 \} \quad , \\ \Delta T_{220}(\mathbf{n}_i, \mathbf{k}, \mathbf{n}_{i+1}) \Delta T_{022}(\mathbf{n}_i, \mathbf{k}, \mathbf{n}_{i+1}) &= 0 \quad , \\ \Delta T_{212}(\mathbf{n}_i, \mathbf{k}, \mathbf{n}_{i+1}) &= -h (\mathbf{n} \cdot \mathbf{rot} \mathbf{n}) \quad , \\ \Delta T_{222}(\mathbf{n}_i, \mathbf{k}, \mathbf{n}_{i+1}) &= -\frac{3}{2} h^2 \left\{ -(\mathbf{n} \cdot \mathbf{rot} \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} [\mathbf{n} \times \mathbf{rot} \mathbf{n}]^2 \right\} \quad , \end{aligned} \quad (5.24)$$

Тем самым, из формулы (5.12) можно извлечь следующую энергию деформации в расчёте на одну молекулу системы:

$$\Delta F_{i-1,i} + \Delta F_{i,i+1} = \frac{1}{2} K_{22} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{rot} \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_{33} [\mathbf{n} \times \mathbf{rot} \mathbf{n}]^2 + k_2 (\mathbf{n} \cdot \mathbf{rot} \mathbf{n}) \quad , \quad (5.25)$$

где константы упругости кручения и продольного изгиба, а также псевдоскаляр спонтанного кручения могут быть записаны в следующем виде:

$$\begin{aligned} K_{22} &= 3 h^2 (J_{202}^* - J_{222}^*) \quad , \\ K_{33} &= 3 h^2 \left( J_{202}^* + \frac{1}{2} J_{222}^* \right) \quad , \\ k_2 &= h J_{212}^* \quad . \end{aligned} \quad (5.26)$$

Если понимать под эффективным взаимодействием в формуле (5.11) только его дисперсионную часть, то, сравнивая выражение (5.12) с формулой (2.29) в отсутствие упорядочения коротких осей молекул, получаем:

$$\begin{aligned} v_1 &= - \left( J_{202}^{\text{disp}} - J_{222}^{\text{disp}} \right) \quad , \\ v_3 &= \frac{9}{2} J_{202}^{\text{disp}} \quad , \\ v_5 &= -J_{212}^{\text{disp}} \quad . \end{aligned} \quad (5.27)$$

Если же в формуле (5.11) учесть полное взаимодействие между молекулами, включая дисперсионное и электростатическое, и по-прежнему пренебречь эффектами упорядочения коротких молекулярных осей, то, сравнивая выражение (5.12) с формулой (2.42), получаем:

$$\begin{aligned} K_{22} &= -h^2 \left\{ 3v_1 - \frac{1}{8} \left( \frac{d}{h_1 \cos \theta} \right)^6 \mu_{ef}^4 + 18 \left( \frac{d}{h_2} \right)^8 \mu_{ef}^2 Q_{ef}^2 + 120 \left( \frac{d}{h_3} \right)^5 Q_{ef}^2 \right\} \quad , \\ K_{33} &= -h^2 \left\{ (3v_1 + v_3) + \frac{1}{4} \left( \frac{d}{h_1 \cos \theta} \right)^6 \mu_{ef}^4 + 18 \left( \frac{d}{h_2} \right)^8 \mu_{ef}^2 Q_{ef}^2 \right\} \quad , \\ k_2 &= -h v_5 \quad , \end{aligned} \quad (5.28)$$

где  $\mu_{ef}$  – эффективный поперечный диполь, расположенный в молекулярном хвосте,  $Q_{ef}$  – эффективный одноосный квадрупольный момент молекулы, расположенный в центре,  $d$  – ширина молекулы,  $h_1$  – двойное расстояние между диполем молекулы и её хвостом,  $h_2 \approx \ell/2$  – расстояние между центром одной молекулы и диполем другой, расположенной в соседнем слое в положении максимума корреляционной функции, и, наконец,  $h_3 \approx 2\ell$  – расстояние между

центрами скоррелированных молекул, расположенных через один слой [Рис. 2.2].

### 5.3.3 Влияние упорядочения коротких молекулярных осей на деформации кручения и продольного изгиба. Обобщение выражений для $K_{22}$ , $K_{33}$ и $k_2$ на случай антисегнетоэлектрической фазы и на случай промежуточных фаз

Строго говоря, выражение (5.25) для энергии деформации кручения и продольного изгиба справедливо только в фазе  $Sm-C^*$ , поскольку градиентное разложение (5.23) подразумевает малость изменения директора  $\mathbf{n}_i$  от слоя к слою. В то же время, формула (5.25) может быть аналитически продолжена на случай произвольной двуосной фазы, если ввести некоторый эффективный вектор  $\mathbf{n}'_i$ , испытывающий небольшое азимутальное вращение  $\Delta\varphi$  от слоя к слою, где  $t\Delta\varphi$  – азимутальная разница между настоящими директорами  $\mathbf{n}_{i+t}$  и  $\mathbf{n}_i$ , где  $t$  – число смектических слоёв в элементарной ячейке фазы (равное единице в фазе  $Sm-C^*$ , двум – в фазе  $Sm-C^*_A$ , и большему числу в двуосных промежуточных фазах). Очевидно, что вектор  $\mathbf{n}'_i$  в общем случае не совпадает с вектором  $\mathbf{n}_i$ . В то же время, для вектора  $\mathbf{n}'_i$  можно записать градиентное разложение (5.23), а следовательно выражение для свободной энергии, похожее на формулу (5.25), можно записать для произвольной двуосной смектической фазы:

$$\Delta F_{i-1,i} + \Delta F_{i,i+1} = \frac{1}{2} K_{22} (\mathbf{n}' \cdot \text{rot } \mathbf{n}')^2 + \frac{1}{2} K_{33} [\mathbf{n}' \times \text{rot } \mathbf{n}']^2 + k_2 (\mathbf{n}' \cdot \text{rot } \mathbf{n}') \quad . \quad (5.29)$$

Принимая во внимание формулу (5.24) и рассматривая только слагаемые, зависящие от  $\Delta\varphi$ , можем переписать выражение (5.29) в следующем виде:

$$\begin{aligned} \Delta F_{i-1,i} + \Delta F_{i,i+1} = & -\frac{1}{2h^2} K_{22} \sin^4 \theta \cos^2 \Delta\varphi \\ & -\frac{1}{2h^2} K_{33} \sin^2(2\theta) \cos \Delta\varphi - \frac{1}{h} k_2 \sin^2 \theta \sin \Delta\varphi \quad . \end{aligned} \quad (5.30)$$

Таким образом, существует принципиальная возможность обобщения формулы (5.28) для коэффициентов  $K_{22}$ ,  $K_{33}$  и  $k_2$  на случай произвольной двуосной смектической фазы, путём собирания в полной свободной энергии, учитывающей в числе прочего полярное и неполярное упорядочение коротких молекулярных осей, слагаемых, пропорциональных  $\cos^2 \Delta\varphi$ , для энергии деформации кручения ( $K_{22}$ ), слагаемых, пропорциональных  $\cos \Delta\varphi$ , для энергии деформации продольного изгиба ( $K_{33}$ ), и слагаемых, пропорциональных  $\sin \Delta\varphi$ , для энергии спонтанного кручения ( $k_2$ ). Формула (5.30) даёт принципиальную возможность оценить коэффициенты  $K_{22}$ ,  $K_{33}$  и  $k_2$  для реальных молекул ЖК следующим образом. Допустим, что мы узнали геометрию молекул и можем рассчитать потенциал их взаимодействия методами, изложенными в главе 2. Тогда, расположив молекулы, как показано на Рис. 5.2, мы можем построить зависимость реального потенциала от азимутальной разницы  $\Delta\varphi$  и аппроксимировать полученную зависимость формулой (5.30), откуда автоматически получаем коэффициенты  $K_{22}$ ,  $K_{33}$  и  $k_2$ .

Собирая все указанные слагаемые в формуле (2.49) и принимая во внимание только основные слагаемые, зависящие от поляризации,

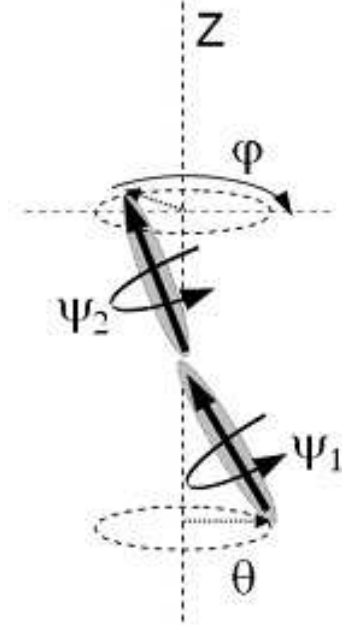


Рис. 5.2: Взаимное расположение молекул в соседних смектических слоях, используемое для аппроксимации потенциала формулой (5.30).

получаем:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{h^2} K_{22} = & -3v_1 - \left( v_5 + \Delta v_5 D^2 \frac{\cos^2 \theta}{\sin^4 \theta} \right) \frac{2}{t} \sum_{i=0}^{t-1} \sin(2 \varphi_{i,i+1}) \\
& + \frac{1}{8} \left( \frac{d}{h_1 \cos \theta} \right)^6 (1 - D^2) \mu_{ef}^4 - 18 \left( \frac{d}{h_2} \right)^8 \mu_{ef}^2 Q_{ef}^2 \\
& - 120 \left( \frac{d}{h_3} \right)^5 Q_{ef}^2 \frac{1}{t} \sum_{i=0}^{t-1} \cos \varphi_{i,i+2} - \frac{1}{2} \left( \frac{d}{h_1 \cos \theta} \right)^6 D^2 \mu_{ef}^4 \frac{\cos^2 \theta}{\sin^4 \theta} \\
& - 4 \chi_m c_f^2 \sin^{-2} \theta \frac{1}{t} \sum_{i=0}^{t-1} \sum_{j=0}^{t-1} (f_{j-i-2}^{(m)} + f_{j-i+2}^{(m)} - 2 \delta_{i+2,j}) \cos \varphi_{ij} \quad , \\
\frac{1}{h^2} K_{33} = & - \left\{ (3v_1 + v_3) + \frac{1}{4} \left( \frac{d}{h_1 \cos \theta} \right)^6 (1 - D^2) \mu_{ef}^4 \right. \\
& \left. + 18 \left( \frac{d}{h_2} \right)^8 \mu_{ef}^2 Q_{ef}^2 \right\} \frac{1}{t} \sum_{i=0}^{t-1} \cos \varphi_{i,i+1} - v_5 \frac{1}{t} \sum_{i=0}^{t-1} \sin \varphi_{i,i+1} \\
& - 2 \chi_m c_p c_f \cos^{-2} \theta \frac{1}{t} \sum_{i=0}^{t-1} \sum_{j=0}^{t-1} (f_{j-i-1}^{(m)} - f_{j-i+1}^{(m)} - 2 \delta_{i+1,j}) \sin \varphi_{ij} \quad ,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{h} k_2 = & -v_5 \left\{ \cos^2 \theta \frac{1}{t} \sum_{i=0}^{t-1} \cos \varphi_{i,i+1} + \sin^2 \theta \right\} - \Delta v_5 D^2 \tan^{-2} \theta \\
& - 2 \chi_m c_p c_f \frac{1}{t} \sum_{i=0}^{t-1} \sum_{j=0}^{t-1} (f_{j-i-1}^{(m)} + f_{j-i+1}^{(m)} - 2 \delta_{i+1,j}) \cos \varphi_{ij} \\
+ & \left\{ (3v_1 + v_3) + \frac{1}{4} \left( \frac{d}{h_1 \cos \theta} \right)^6 (1 - D^2) \mu_{ef}^4 + 18 \left( \frac{d}{h_2} \right)^8 \mu_{ef}^2 Q_{ef}^2 \right\} \\
& \times \cos^2 \theta \frac{1}{t} \sum_{i=0}^{t-1} \sin \varphi_{i,i+1} + 120 \left( \frac{d}{h_3} \right)^5 Q_{ef}^2 \frac{1}{t} \sum_{i=0}^{t-1} \sin \varphi_{i,i+2} \\
& + 2 \chi_m c_f^2 \frac{1}{t} \sum_{i=0}^{t-1} \sum_{j=0}^{t-1} (f_{j-i-2}^{(m)} - f_{j-i+2}^{(m)} - 2 \delta_{i+2,j}) \sin \varphi_{ij} \quad , \quad (5.31)
\end{aligned}$$

где  $D$  – параметр неполярного двуосного упорядочения [определение дано после формулы (2.43)], параметр  $\Delta v_5$  описывает хиральное взаимодействие коротких осей молекул в соседних смектических слоях [рассуждения после формулы (2.61)], параметры  $c_p$  и  $c_f$  есть пьезоэлектрическая и флексоэлектрическая константы [формулы (2.33) и (2.25), соответственно],  $\chi_m$  есть локальная диэлектрическая восприимчивость смектического слоя [формула (2.38)], а коэффициенты  $f_k^{(m)} = f_{|j-i|}^{(m)} = f_{ij}^{(m)}$ , описывающие эффективное дальнедействующее взаимодействие векторов поляризации, есть элементы обратной матрицы, о которой идёт речь после формулы (2.41).

Поскольку параметры  $\mu_{ef}$  и  $Q_{ef}$  могут быть напрямую оценены из распределения зарядов (глава 2, раздел 2.5), а коэффициент  $v_6$  берётся из оценки (5.20), то по формулам, выписанным сразу после выражения (2.66) главы 2 можем оценить пьезоэлектрическую и флексоэлектрическую константы,  $c_p$  и  $c_f$ , а также коэффициенты  $f_k^{(m)}$  для каждой фазы. Ниже [см. формулу (5.33)] будет рассказано, как можно оценить коэффициент  $\Delta v_5$ . Таким образом, имеем полный

набор параметров, кроме  $v_1$ ,  $v_3$  и  $v_5$ . Наконец, воспользовавшись оцененными описанным выше способом коэффициентами  $K_{22}$ ,  $K_{33}$  и  $k_2$ , а также зная из геометрии молекулы параметры  $h_i/d$ ,  $i = 1 \dots 3$ , из формулы (5.31) получаем сами параметры  $v_1$ ,  $v_3$  и  $v_5$  для конкретного вещества. Итак, теперь имеем полный набор параметров для нахождения фазовых последовательностей. Пример нахождения фазовых последовательностей для ЖК МНРВС и ЖК МНРОВС приведён на Рис. 2.18 главы 2.

Равновесный угол геликоидального вращения  $\Delta\varphi$  может быть получен минимизацией свободной энергии (5.30):

$$\Delta\varphi \approx \frac{h k_2}{K_{22} \sin^2 \theta + K_{33} \cos^2 \theta} \quad , \quad (5.32)$$

а шаг спирали (число смектических слоёв в одном периоде) равен  $2\pi/\Delta\varphi$ .

Поскольку параметр  $3v_1 + v_3$  в формуле (5.28) – отрицателен, а остальные слагаемые в выражении для константы упругости продольного изгиба  $K_{33}$  – положительны, то константа  $K_{33}$  может обратиться в ноль при некотором угле наклона молекул. В главе 2 было показано, что в отсутствие поляризационных эффектов при этом же угле наклона система испытывает фазовый переход первого рода из синклинной фазы  $\text{Sm-C}^*$  в антиклинную  $\text{Sm-C}_A^*$ . Если поляризационные эффекты сильны, то между синклинной и антиклинной фазами возникают промежуточные двуосные фазы, а из выражения (5.31) следует, что константа  $K_{33}$  остаётся очень маленькой во всей области двуосных промежуточных фаз. Другими словами, молекулярная система оказывается наиболее подверженной



деформации продольного изгиба в этой области.

Интересно также, что благодаря неполярному упорядочению коротких молекулярных осей в выражении для константы кручения  $K_{22}$  в формуле (5.31) присутствует слагаемое, пропорциональное квадрату двуосного параметра порядка  $D$ . Это слагаемое обычно мало в фазе  $\text{Sm-C}^*$  (потому что неполярное упорядочение коротких молекулярных осей всегда мало), и поэтому вся константа  $K_{22}$  положительна, как это и должно быть. В то же время, все остальные слагаемые в константе  $K_{22}$  пропорциональны положительным степеням угла наклона молекул, и поэтому стремятся к нулю при уменьшении угла наклона. На этом фоне неполярное упорядочение коротких осей, которое не столь принципиально зависит от угла наклона, начинает расти при уменьшении угла наклона, и может наступить такая ситуация, когда константа  $K_{22}$  обратится в ноль при некотором малом значении угла наклона. В главе 2 было показано, что при этом возникает одноосная промежуточная фаза  $\text{Sm-C}_\alpha^*$ . Фаза  $\text{Sm-C}_\alpha^*$  имеет ту же симметрию, что и  $\text{Sm-C}^*$ , но характеризуется очень коротким шагом спирали (всего несколько смектических слоёв). Тем самым, выражения (5.31) для констант упругости становятся неверны в фазе  $\text{Sm-C}_\alpha^*$ , поскольку градиентное разложение вектора  $\mathbf{n}'_i$  (который в этом случае просто совпадает с директором  $\mathbf{n}_i$ ) становится неприменимым. В то же время, нетрудно написать аналитическое продолжение для энергии деформации и для фазы  $\text{Sm-C}_\alpha^*$ . Для этого запишем выражение (5.30) для свободной энергии [которое всегда верно, поскольку оно записано ещё до градиентного разложения]

точно в точке  $\theta = 0$ . Выражения (5.31) для коэффициентов  $K_{22}$ ,  $K_{22}$  и  $k_2$  тоже верны, поскольку они записаны напрямую из молекулярно-статистической теории, но они в случае фазы  $\text{Sm-C}_\alpha^*$  не играют роли констант упругости [т.е. их нельзя подставлять в формулу (5.29)]. Подставляя тем не менее выражение (5.31) в формулу (5.30), получаем в точке  $\theta = 0$ :

$$\Delta F_{i-1,i} + \Delta F_{i,i+1} = \frac{1}{4} \left( \frac{d}{h_1} \right)^6 D^2 \mu_{ef}^4 \cos^2 \Delta\varphi + \Delta v_5 D^2 \sin \Delta\varphi \quad . \quad (5.33)$$

Расположив молекулы, как показано на Рис. 5.2 и задав  $\theta = 0$ , мы можем построить зависимость реального потенциала от азимутальной разницы  $\Delta\psi$ , которая в этом случае совпадает с  $\Delta\varphi$ , и аппроксимировать полученную зависимость формулой (5.33), откуда автоматически получаем параметр  $\Delta v_5$  – единственный параметр, которого не доставало для оценки коэффициентов  $v_1$ ,  $v_3$  и  $v_5$  по формуле (5.31).

Если, например, хиральность упорядочения коротких молекулярных осей  $\Delta v_5$  отсутствует, то свободная энергия (5.32) имеет минимум в точке  $\Delta\varphi = \pm\pi/2$ . В фазе  $\text{Sm-C}_\alpha^*$  небольшое хиральное слагаемое, пропорциональное  $k_2$ , выбирает один из двух знаков геликоидального вращения, но оно не может существенно сдвинуть минимум свободной энергии из точки  $+\pi/2$  (в случае положительного  $k_2$ ) или из точки  $-\pi/2$  (в случае отрицательного  $k_2$ ). Мы ожидаем, что во всём диапазоне существования фазы  $\text{Sm-C}_\alpha^*$  угол наклона  $\theta$  остаётся очень маленьким, так что отклонения  $\theta$  от нуля приводят только к небольшим отклонениям угла геликоидального вращения  $\Delta\varphi$  от  $+\pi/2$  или от  $-\pi/2$ . Тогда перепишем  $\Delta\varphi = \pm\pi/2 + \Delta\varphi'$ ,

где угол  $\Delta\varphi'$  предполагается малым. Подставляя это представление в формулу (5.30), получаем, что снова можно записать энергию деформации в виде (5.29), если выбрать  $\mathbf{n}'_i$  таким образом, чтобы он испытывал вращение  $\Delta\varphi'$  от слоя к слою в указанном выше смысле. Тогда по сравнению с аналогичным выражением для фазы Sm- $C^*$  выражение для константы упругости кручения просто меняет знак в фазе Sm- $C^*_\alpha$ , а выражения для константы упругости продольного изгиба и константы спонтанного кручения просто меняются местами, с точностью до некоторых множителей:

$$\begin{aligned} K_{22}^{(\alpha)} &= -K_{22} \quad , \\ K_{33}^{(\alpha)} &= |k_2| h \cos^{-2} \theta \quad , \\ k_2^{(\alpha)} &= -K_{33} \operatorname{sign}(k_2) h^{-1} \cos^2 \theta \quad . \end{aligned} \quad (5.34)$$

где коэффициенты  $K_{22}$ ,  $K_3$  и  $k_2$  определяются формулой (5.31), а величина  $\operatorname{sign}(k_2)$  равна единице, если  $k_2 > 0$ , и равна минус единице, если  $k_2 < 0$ . Угол геликоидального вращения в фазе Sm- $C^*_\alpha$  может быть приблизительно записан в следующем виде:

$$\Delta\varphi^{(\alpha)} \approx \operatorname{sign}(k_2) \frac{\pi}{2} + \frac{h k_2^{(\alpha)}}{K_{22}^{(\alpha)} \sin^2 \theta + K_{33}^{(\alpha)} \cos^2 \theta} \quad . \quad (5.35)$$

Важными выводами данного подраздела являются следующие положения. (1) Переход из фазы Sm- $C^*$  в фазу Sm- $C^*_A$  происходит, когда константа упругости продольного изгиба  $K_{33}$  становится равной нулю, а переход из фазы Sm- $C^*$  в фазу Sm- $C^*_\alpha$  происходит, когда константа упругости кручения  $K_{22}$  становится равной нулю. (2) В двусных промежуточных фазах, наблюдаемых между фазами Sm- $C^*$  и Sm- $C^*_A$ , константа упругости продольного изгиба  $K_{33}$  мала, а в

одноосной промежуточной  $Sm-C^*_\alpha$ , наблюдаемой между фазами  $Sm-C^*$  и  $Sm-A^*$ , константа упругости кручения  $K_{22}$  мала. Тем самым, можно оценить “способность” материалов образовывать промежуточные смектические фазы, исследуя их константы упругости.

## 5.4 Динамика переключений и вязкость

### 5.4.1 Оценка времени переключения из антисегнетоэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую

Сначала изучим процесс переключения из антисегнетоэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую под действием внешних факторов. Будем исходить из общего выражения (5.30) для свободной энергии, где для простоты пренебрежём небольшим слагаемым  $k_2$ , описывающим спонтанное кручение. С точки зрения термодинамики, любое переключение является фазовым переходом первого рода. В случае положительного  $K_{22}$  в формуле (5.30) возможен единственный фазовый переход – когда азимутальный угол  $\Delta\varphi$  кручения вектора  $\mathbf{n}'_i$  (который является директором нематического порядка в сегнетоэлектрической фазе, но в других смектических фазах он отличается от директора и определяется таким образом, чтобы он испытывал геликоидальное вращение  $\Delta\varphi$  от слоя к слою) меняется с нуля на  $\pi$  или наоборот. Изначальная стадия, соответствующая минимуму свободной энергии (5.30) – это  $\Delta\varphi \approx 0$ , а фазовый переход происходит, как было установлено выше, при  $K_{33} = 0$ , поэтому энергия деформации смектического слоя в расчёте на одну молекулу в точке

фазового перехода может быть записана в следующем виде:

$$\Delta F = -\frac{1}{2h^2} K_{22} \sin^4 \theta \cos^2 \Delta\varphi \quad , \quad (5.36)$$

где константа упругости кручения  $K_{22}$  определяется формулой (2.42). Уравнение, описывающее процесс переключения, может быть записано в следующей общей форме:

$$\frac{d}{dt} \Delta F = W \quad , \quad (5.37)$$

где  $t$  – время, а  $W$  – мощность, сообщаемая каждой молекуле извне. Например,  $W = IU/\rho$ , где  $U$  – напряжение, приложенное к образцу, а  $I$  – электрический ток, если система переключается электрическим полем, или  $W = \kappa |\nabla T|$ , где  $\kappa$  – теплопроводность системы, если она переключается изменением температуры. В общем случае мощность  $W$  также зависит от времени. В качестве самой простой модели рассмотрим процесс переключения, при котором изменение молекулярной структуры происходит гораздо быстрее, чем изменение внешних условий. Такой подход может быть оправдан для исследования смектиков, в которых времена переключения очень малы. Для начала будем считать параметр  $W$  в уравнении (5.37) константой (мощность, сообщаемая системе, постоянна). Подставляя выражение (5.36) в уравнение (5.37), получаем:

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial \cos \Delta\varphi} \frac{\partial \cos \Delta\varphi}{\partial t} = -\frac{1}{h^2} K_{22} \sin^4 \theta \cos \Delta\varphi \frac{\partial \cos \Delta\varphi}{\partial t} = W \quad , \quad (5.38)$$

откуда следует

$$\sin^2 \Delta\varphi = \frac{2h^2 W}{K_{22} \sin^4 \theta} (t - t_0) \quad , \quad (5.39)$$

где  $t_0$  – время начала переключения. Из формулы (5.39) следует, что полное время “взбирания” системы на потенциальный барьер между конечной и начальной фазами (т.е. время, за которое  $\Delta\varphi$  меняется от 0 до  $\pi/2$ ) равно

$$\Delta t = \frac{K_{22} \sin^4 \theta}{2 h^2 W} . \quad (5.40)$$

Если мощность  $W$ , сообщаемая системе, является функцией времени, то время  $\Delta t$  может быть оценено из следующего уравнения:

$$1 = \frac{2 h^2}{K_{22} \sin^4 \theta} \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} (t - t_0) W(t) dt . \quad (5.41)$$

Полное время “спускания” с потенциального барьера в новую фазу может также быть описано формулой (5.40) [или (5.41)], где, однако, константа упругости кручения должна быть взята из новой фазы, а величину  $W$  нужно понимать как мощность, отдаваемую каждой молекулой в окружающее пространство. Полное время переключения складывается из времени взбирания на потенциальный барьер и времени спускания с него.

#### 5.4.2 Вращательная вязкость в случае произвольной наклонной смектической фазы

По определению, вращательная вязкость  $\eta$  есть коэффициент в следующем выражении:

$$\frac{d(\Delta F)}{d(\Delta\varphi)} = \eta \frac{d(\Delta\varphi)}{dt} , \quad (5.42)$$

где  $\eta$  может быть функцией  $\Delta\varphi$  в общем случае, и где угол  $\Delta\varphi$  может быть обобщён на случай произвольной наклонной смектической фазы, как это сделано в разделе 5.3.3. В общем случае произвольной

наклонной смектической фазы в формуле (5.30) присутствуют все слагаемые, и вместо уравнения (5.38) нужно писать:

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial \Delta \varphi} \frac{\partial \Delta \varphi}{\partial t} = \left\{ \frac{K_{22}}{h^2} \sin^4 \theta \sin(2 \Delta \varphi) + \frac{K_{33}}{2 h^2} \sin^2(2 \theta) \sin \Delta \varphi - \frac{k_2}{h} \sin^2 \theta \cos \Delta \varphi \right\} \frac{\partial \Delta \varphi}{\partial t} = W \quad . \quad (5.43)$$

Подставляя формулу (5.43) в формулу (5.42), получаем:

$$\eta = W \left\{ \frac{\partial \Delta \varphi}{\partial t} \right\}^{-2} = \frac{1}{W} \left\{ \frac{K_{22}}{h^2} \sin^4 \theta \sin(2 \Delta \varphi) + \frac{K_{33}}{2 h^2} \sin^2(2 \theta) \sin \Delta \varphi - \frac{k_2}{h} \sin^2 \theta \cos \Delta \varphi \right\}^2, \quad (5.44)$$

откуда заключаем, что вращательная вязкость существенным образом зависит от степени деформации  $\Delta \varphi$ . Решая динамическое уравнение (5.43), можно получить эволюцию молекулярной системы во времени, подобно тому как это было сделано в формулах (5.40) и (5.41) для случая переключения между синклинным и антиклинным состояниями.

## 5.5 Основные выводы главы

В рамках молекулярно-статистического подхода были получены выражения констант упругости поперечного изгиба, кручения и продольного изгиба ( $K_{11}$ ,  $K_{22}$ , и  $K_{33}$ ), выражение для шага спирали и выражение для вращательной вязкости для произвольной наклонной смектической фазы, включая сегнетоэлектрическую, антисегнетоэлектрическую и промежуточные фазы. Все эти макроскопические параметры выражены в терминах эффективных параметров межмолекулярного взаимодействия, таких как

эффективный молекулярный диполь  $\mu_{ef}$ , эффективный молекулярный квадруполь  $Q_{ef}$  и эффективные параметры дисперсионного взаимодействия  $v_i$  (определения всех параметров даны в главе 2). Предложен метод оценки всех перечисленных параметров эффективного взаимодействия для реальных молекул.

Важными выводами данной главы являются следующие положения.

(1) Переход из фазы Sm- $C^*$  в фазу Sm- $C_A^*$  происходит, когда константа упругости продольного изгиба  $K_{33}$  становится равной нулю, а переход из фазы Sm- $C^*$  в фазу Sm- $C_\alpha^*$  происходит, когда константа упругости кручения  $K_{22}$  становится равной нулю. (2) В двуосных промежуточных фазах, наблюдаемых между фазами Sm- $C^*$  и Sm- $C_A^*$ , константа упругости продольного изгиба  $K_{33}$  мала, а в одноосной промежуточной Sm- $C_\alpha^*$ , наблюдаемой между фазами Sm- $C^*$  и Sm- $A^*$ , константа упругости кручения мала. Тем самым, можно оценить “способность” материалов образовывать промежуточные смектические фазы, исследуя их константы упругости.



## Глава 6

# Теория перехода из нематического состояния в смектическое

### 6.1 Вводные замечания

Первые теории, описывающие переход из нематического состояния в смектическое, были предложены Кобаяши [115–117] и Мак Милланом [118, 119]. Несмотря на свою распространённость, эти теории содержат одну принципиальную неточность, а именно, в них производится разложение межмолекулярного потенциала в ряд Фурье по векторам обратной решётки. Из математики хорошо известно, однако, что в ряд Фурье можно раскладывать только периодические функции. Более того, произведённое разложение обрывается на первом же слагаемом безо всяких обоснований. Неудивительно, что получаемые коэффициенты, участвующие затем в уравнениях среднего поля, не имеют никакого физического смысла, и тем самым не могут быть оценены для реальных молекул.

Глобальная проблема при описании перехода из нематического состояния в смектическое – это найти симметричное соответствие

между функцией распределения и потенциалом. Например, в теории Майера–Заупе [120, 121], описывающей переход из изотропной фазы в нематическую, это соответствие находится элементарно, поскольку и функция распределения длинных молекулярных осей, и межмолекулярный потенциал имеют цилиндрическую симметрию относительно директора нематического порядка, поэтому противоречий не возникает. В упомянутых же теориях перехода из нематического состояния в смектическое периодичность, присущая плотности (функции распределения вдоль нормали к смектическим слоям) искусственно навязывается межмолекулярному потенциалу.

В данной главе мы попытаемся избавиться от этого навязывания и поискать такие функции распределения и параметры смектического порядка, которые имеют симметрию потенциала – цилиндрическую относительно директора нематического порядка. Для этого нам всего лишь понадобится перейти от интегрирования потенциала по объёму к интегрированию его по сферическим поверхностям с центром в середине молекулы. Мы увидим, что при таком подходе противоречий не возникает, и можно ввести такую аппроксимацию потенциала, коэффициенты в которой будут иметь физический смысл и могут быть оценены для реальных молекул.

Также в данной главе мы убедимся в том, что наклон в смектиках возможен только в случае присутствия в системе хиральности, в противном случае мы всегда будем получать структуры, цилиндрически симметричные относительно директора нематического порядка, а значит наклона не будет. Эти хиральные

слагаемые могут быть ничтожно малыми, но важен сам факт их присутствия, чтобы, например, молекулы смектического слоя, и без того попарно имеющие тенденцию к смещению друг относительно друга вдоль директора, выбрали все только одно из двух возможных направлений смещения.

## 6.2 Обобщение теории Майера-Заупе на случай перехода из нематической фазы в смектическую

Рассмотрим систему одноосных молекул, имеющих ориентационную функцию распределения  $f(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n})$  длинных осей  $\mathbf{a}$  относительно директора нематического упорядочения  $\mathbf{n}$ . В общем случае будем считать, что имеется неравномерное распределение плотности молекул в системе  $\rho(\mathbf{r})$ . В частности, в нематической фазе плотность является постоянной величиной  $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0$ , где  $\rho_0$  – средняя плотность молекул в системе. Для простоты будем считать, что распределение плотности  $\rho(\mathbf{r})$  не зависит от ориентационной функции  $f(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n})$ , и посмотрим, нельзя ли в этом простом случае описать переход из нематической фазы в смектическую точно таким же образом, как это делается в теории Майера-Заупе [120, 121] для перехода из изотропной фазы в нематическую. Свободная энергия молекулярной системы, обобщённая на случай неравномерного распределения плотности, может быть записана в следующем виде [122, 123]:

$$F = k_B T \int \int d^3\mathbf{r} d^2\mathbf{a} \rho(\mathbf{r}) f(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) \ln[\rho(\mathbf{r}) f(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n})]$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} \int \int \int \int d^3 \mathbf{r}_1 d^2 \mathbf{a}_1 d^3 \mathbf{r}_2 d^2 \mathbf{a}_2 \rho(\mathbf{r}_1) f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) \\
& \quad \times \rho(\mathbf{r}_2) f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}) U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}) \quad , \quad (6.1)
\end{aligned}$$

где  $k_B$  – константа Больцмана,  $T$  – температура, а  $U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12})$  – тот же самый эффективный потенциал взаимодействия двух произвольных молекул, находящихся в точках 1 и 2, который использовался в главе 5 [формула (5.2)]. Первое слагаемое в формуле (6.1) представляет собой энтропию, а второе – внутреннюю энергию системы. Ориентационная функция распределения  $f(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n})$  в выражении (6.1) подчиняется условию нормировки

$$\int d^2 \mathbf{a} f(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) = 1 \quad . \quad (6.2)$$

Подставляя условие нормировки (6.2) в формулу (6.1), можем записать свободную энергию единицы объёма системы вблизи точки 1 в следующем виде:

$$\begin{aligned}
& F/V = k_B T \rho(\mathbf{r}_1) \ln \rho(\mathbf{r}_1) + k_B T \rho(\mathbf{r}_1) \int d^2 \mathbf{a} f(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) \ln f(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) \\
& + \frac{1}{2} \rho(\mathbf{r}_1) \int \int \int d^3 \mathbf{r}_{12} d^2 \mathbf{a}_1 d^2 \mathbf{a}_2 \rho(\mathbf{r}_{12}) f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}) U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}) \quad , \quad (6.3)
\end{aligned}$$

где мы стали отсчитывать положение точки 2 относительно точки 1, поскольку подынтегральное выражение не зависит от положения точки 2.

Чтобы получить условие нормировки плотности  $\rho(\mathbf{r})$ , а затем разделить функции  $\rho(\mathbf{r})$  и  $f(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n})$  в свободной энергии (6.3), воспользуемся тем обстоятельством, что при параллельной ориентации вытянутых молекул  $i$  и  $j$  [Рис. 6.1], число ближайших соседей  $j$  у молекулы  $i$  не зависит от ориентации межмолекулярного вектора

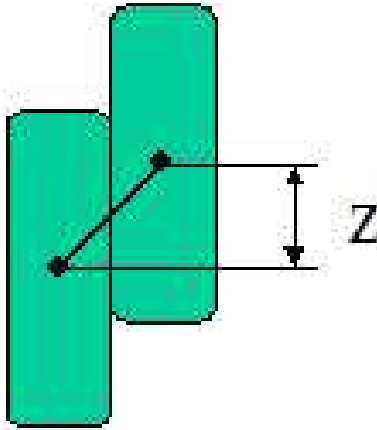


Рис. 6.1: Скольжение двух молекул ЖК по поверхности друг друга.

$\mathbf{r}_{ij}$  [здесь и в последующем изложении будем считать смещения  $z$  малыми по сравнению с длиной молекулы, в противном случае потенциал взаимодействия молекул резко убывает по модулю, и такие конфигурации дают малый вклад в статсумму]. Тогда можем записать следующее условие нормировки:

$$\oint_{\mathbf{a}_i \parallel \mathbf{a}_j \parallel \mathbf{n}} d^2 \mathbf{u}_{ij} \rho(\boldsymbol{\xi}_{ij}) = \sigma_0 \quad , \quad (6.4)$$

где  $\boldsymbol{\xi}_{ij}$  – межмолекулярный вектор при заданном взаимном расположении молекул  $i$  и  $j$  с параллельными длинными осями на расстоянии соприкосновения молекул, вектор  $\mathbf{u}_{ij}$  – единичный межмолекулярный вектор, интегрирование проводится по поверхности соприкосновения молекул  $i$  и  $j$ , а величина  $\sigma_0$  является числом ближайших соседей сбоку у произвольной удлинённой молекулы, которое в случае плотных систем примерно равно  $2\pi \approx 6$ . В качестве элементарного объёма, в котором будем вычислять свободную энергию, рассмотрим объём, приходящийся на произвольную молекулу  $i$  в точке 1 и на всё её ближайшее окружение  $j$  при параллельной ориентации молекул  $i$  и  $j$  [здесь и в последующем изложении

будем считать отклонения длинных осей  $\mathbf{a}_i$  и  $\mathbf{a}_j$  друг относительно друга и относительно директора  $\mathbf{n}$  малыми, в противном случае потенциал взаимодействия молекул резко убывает по модулю, и такие конфигурации дают малый вклад в статсумму]. Свободная энергия такого элементарного объёма получается интегрированием выражения (6.3) по поверхности соприкосновения молекул  $i$  и  $j$  вблизи точки 1:

$$\Delta F = k_B T \oint_{\mathbf{a}_i \parallel \mathbf{a}_j \parallel \mathbf{n}} d^2 \mathbf{u}_{ij} \rho(\boldsymbol{\xi}_{ij}) \ln \rho(\boldsymbol{\xi}_{ij}) + k_B T \sigma_0 \int d^2 \mathbf{a} f(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) \ln f(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) + \frac{1}{2} \sigma_0 \int \int \int d^3 \mathbf{r}_{12} d^2 \mathbf{a}_1 d^2 \mathbf{a}_2 \rho(\mathbf{r}_{12}) f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}) U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}) \quad , \quad (6.5)$$

где во втором и третьем слагаемых мы учли условие нормировки (6.4). Полная свободная энергия получается (с точностью до постоянного множителя) суммированием одинаковых элементарных свободных энергий (6.5) по всему объёму. Обратимся к подынтегральному выражению в третьем слагаемом формулы (6.5). Попробуем разделить переменные интегрирования в этом выражении. Для этого воспользуемся тем, что из четырёх подынтегральных функций  $\rho(\mathbf{r}_{12})$ ,  $f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n})$ ,  $f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n})$  и  $U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12})$  только эффективный потенциал  $U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12})$  резко убывает по модулю с увеличением расстояния  $r_{12}$  между молекулами, а также тем, что только функции  $f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n})$ ,  $f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n})$  и  $U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12})$  резко убывают по модулю с отклонением осей  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$  от директора  $\mathbf{n}$ . Тем самым, можем два раза воспользоваться методом перевала, поочерёдно вынося сначала функции  $\rho(\mathbf{r}_{12})$ ,  $f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n})$  и  $f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n})$  из-под знака интеграла по  $r_{12}$ , заменяя их значениями в точке соприкосновения молекул, а затем – вынося функцию  $\rho(\mathbf{r}_{12})$  ещё и из-под знаков интегралов по  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$ ,

заменяя её значением при параллельных молекулярных осях:

$$\int \int \int \rho(\mathbf{r}_{12}) f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}) U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}) d^3 \mathbf{r}_{12} d^2 \mathbf{a}_1 d^2 \mathbf{a}_2 \\ \approx \oint_{\mathbf{a}_1 \parallel \mathbf{a}_2 \parallel \mathbf{n}} \rho(\boldsymbol{\xi}_{12}) \left\{ \int \int f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}) \hat{U}_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{u}_{12}) d^2 \mathbf{a}_1 d^2 \mathbf{a}_2 \right\} d^2 \mathbf{u}_{12} \quad , \quad (6.6)$$

где

$$\hat{U}_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{u}_{12}) \equiv \int_0^\infty U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}) r_{12}^2 d r_{12} \quad . \quad (6.7)$$

Подставляя выражение (6.6) в формулу (6.5) и минимизируя свободную энергию (6.5) независимо по ориентационной функции распределения  $f(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n})$  и по распределению плотности  $\rho(\mathbf{r})$  с учётом условий нормировки (6.2) и (6.4), получаем следующую систему уравнений:

$$f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) = \frac{1}{I_f} \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \int \rho(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}) \left[ \int f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}) \hat{U}_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{u}_{12}) d^2 \mathbf{a}_2 \right] d^2 \mathbf{u}_{12} \right\} \\ \rho(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}) = \frac{\sigma_0}{I_\rho} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \frac{\sigma_0}{k_B T} \int \int f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}) \hat{U}_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{u}_{12}) d^2 \mathbf{a}_1 d^2 \mathbf{a}_2 \right\} \quad (6.8)$$

где  $\rho(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n})$  определяется как плотность на расстоянии соприкосновения двух молекул, длинные оси которых параллельны друг другу и директору  $\mathbf{n}$ , а нормировочные интегралы  $I_f$  и  $I_\rho$  определяются следующим образом:

$$I_f = \int \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \int \rho(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}) \left[ \int f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}) \hat{U}_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{u}_{12}) d^2 \mathbf{a}_2 \right] d^2 \mathbf{u}_{12} \right\} d^2 \mathbf{a}_1 \\ I_\rho = \int \exp \left\{ -\frac{1}{2} \frac{\sigma_0}{k_B T} \int \int f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}) \hat{U}_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{u}_{12}) d^2 \mathbf{a}_1 d^2 \mathbf{a}_2 \right\} d^2 \mathbf{u}_{12} \quad (6.9)$$

Введём нематические параметры порядка степени  $\ell$  согласно общеизвестному правилу:

$$S_\ell \equiv \int f(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) P_\ell(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) d^2 \mathbf{a} \quad , \quad (6.10)$$

где  $P_\ell$  – полиномы Лежандра степени  $\ell$ . Кроме того, введём смектические параметры степени  $\ell$  согласно похожему правилу

$$\sigma_\ell \equiv \int \rho(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}) P_\ell(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}) d^2\mathbf{u}_{12} \quad , \quad (6.11)$$

где интегрирование проводится по поверхности соприкосновения молекул 1 и 2. Попробуем выяснить физический смысл вновь введённых параметров смектического порядка на примере параметров  $\sigma_2$  и  $\sigma_4$ , которых, как мы увидим, вполне достаточно, чтобы описать переход из нематического состояния в смектическое. Для начала заметим, что в ненаклонной смектической А фазе, также как и в нематической, распределение межмолекулярного вектора  $\mathbf{u}_{12}$  симметрично относительно направления нематического директора  $\mathbf{n}$ . Это означает, что все смектические параметры нечётной степени равны нулю. Введём угол  $\beta$  между плоскостью, нормальной к нематическому директору, и межмолекулярным вектором  $\mathbf{u}_{12}$ , т.е. угол, характеризующий смещение удлинённых молекул из положения бок-о-бок при идеальном нематическом порядке. Тогда  $(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}) = \sin \beta$ , и, согласно определению (6.11), средний квадрат и среднюю четвёртую степень  $\sin \beta$  при соприкосновении молекул можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle \sin^2 \beta \rangle &= \frac{2}{3} \frac{\sigma_2}{\sigma_0} + \frac{1}{3} \quad , \\ \langle \sin^4 \beta \rangle &= \frac{8}{35} \frac{\sigma_4}{\sigma_0} + \frac{4}{7} \frac{\sigma_2}{\sigma_0} + \frac{1}{5} \quad . \end{aligned} \quad (6.12)$$

Заметим, что ни вторая, ни четвёртая степени  $\sin \beta$  не обязаны обращаться в ноль в изотропной и нематической фазах, поскольку в них усредняемые степени знакопостоянны. Например, в случае



идеального нематика, в котором с равной вероятностью возможна каждая ориентация вектора  $\mathbf{u}_{12}$  при соприкосновении молекул 1 и 2 [Рис. 6.1], соотношение  $\sigma_2/\sigma_0$  определяется следующим линейным интегралом:

$$\sigma_2/\sigma_0 \approx \frac{1}{\ell} \int_{\ell/2}^{\ell/2} \left( \frac{3}{2} \frac{z^2}{d^2 + z^2} - \frac{1}{2} \right) dz = 1 - 3 \frac{d}{\ell} \arctan \left( \frac{1}{2} \frac{\ell}{d} \right) , \quad (6.13)$$

где  $\ell$  и  $d$  – длина и ширина молекулы, соответственно. График зависимости соотношения  $\sigma_2/\sigma_0$  от аксиального соотношения молекулы  $\ell/d$  в случае идеальной нематической фазы приведён на Рис. 6.2. Видно, что для вытянутых молекул ( $\ell/d > 1$ ) это соотношение в нематической фазе всегда больше  $-1/2$ , и, согласно формуле (6.12), средний квадрат  $\sin \beta$  всегда больше нуля.

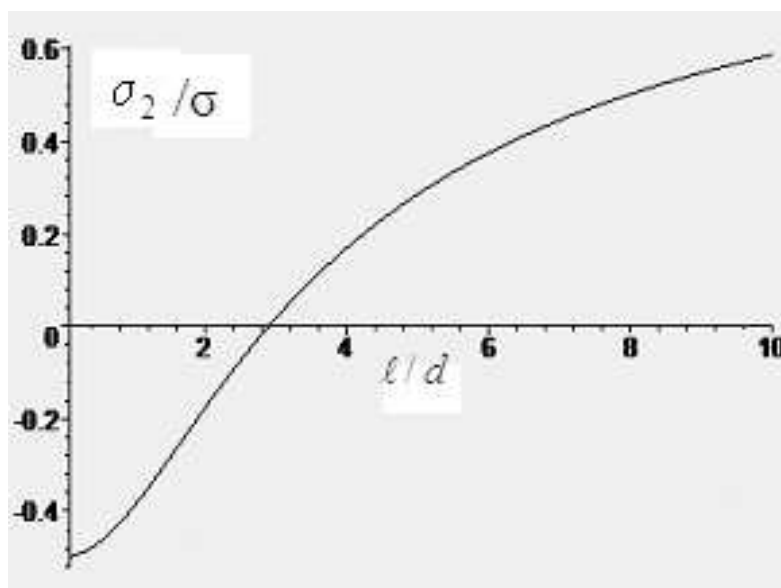


Рис. 6.2: Зависимость соотношения  $\sigma_2/\sigma_0$  в нематической фазе от аксиального соотношения молекулы.

Также написанные степени [формула (6.12)], вообще говоря, не обязаны обращаться в ноль в ненаклонной смектической А фазе, поскольку распределение межмолекулярного вектора  $\mathbf{u}_{12}$  относительно

нематического директора  $\mathbf{n}$  может оставаться симметричным и при ненулевом среднем значении чётных степеней  $\sin \beta$ . Тем самым, сами по себе выражения (6.12) не могут быть количественными критериями перехода из нематической (или изотропной) фазы в смектическую. Однако в качестве простейшей меры смектического упорядочения можно ввести среднеквадратичное отклонение величины  $\sin^2 \beta$  относительно её среднего значения:

$$\begin{aligned} \text{Disp}(\sin^2 \beta) &\equiv \left\langle \left( \langle \sin^2 \beta \rangle - \sin^2 \beta \right)^2 \right\rangle = \langle \sin^4 \beta \rangle - \langle \sin^2 \beta \rangle^2 \\ &= \frac{8}{35} \frac{\sigma_4}{\sigma_0} - \frac{4}{9} \left( \frac{\sigma_2}{\sigma_0} \right)^2 + \frac{8}{63} \frac{\sigma_2}{\sigma_0} + \frac{4}{45} \quad , \end{aligned} \quad (6.14)$$

которое должно стремиться к нулю при идеальном смектическом упорядочении. Тем самым, если в результате нашей молекулярно-статистической теории мы получим фазовый переход, при котором дисперсия (6.14) существенно убывает и в дальнейшем стремится к нулю, то это можно интерпретировать как переход из нематической (или изотропной) фазы в смектическую.

Теперь вернёмся к самосогласованным уравнениям (6.8)–(6.9) для ориентационной функции распределения  $f(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n})$  и распределения плотности  $\rho(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n})$ . Аппроксимируем эффективное взаимодействие  $\hat{U}_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{u}_{12})$  сферическими инвариантами  $T_{\ell L \lambda}(\mathbf{a}_1, \mathbf{u}_{12}, \mathbf{a}_2)$  [формула (5.5)]:

$$\hat{U}_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{u}_{12}) = - \sum_{\ell, L, \lambda} J_{\ell L \lambda} T_{\ell L \lambda}(\mathbf{a}_1, \mathbf{u}_{12}, \mathbf{a}_2) \quad . \quad (6.15)$$

Используя известное свойство сферических инвариантов и определение нематических параметров порядка (6.10), получаем следующую аппроксимацию для выражения, стоящего в квадратных скобках

первого уравнения системы (6.8):

$$\int f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}) \hat{U}_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{u}_{12}) d^2 \mathbf{a}_2 = - \sum_{\ell, L, \lambda} J_{\ell L \lambda} S_\lambda T_{\ell L \lambda}(\mathbf{a}_1, \mathbf{u}_{12}, \mathbf{n}) \quad . \quad (6.16)$$

Используя свойство сферических инвариантов ещё раз, а также определение смектических параметров порядка (6.11), получаем следующую аппроксимацию для всего поверхностного интеграла в первом уравнении системы (6.8):

$$\begin{aligned} & - \int \rho(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}) \left[ \int f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}) \hat{U}_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{u}_{12}) d^2 \mathbf{a}_2 \right] d^2 \mathbf{u}_{12} \\ & = \sum_{\ell, L, \lambda} J_{\ell L \lambda} \sigma_L S_\lambda T_{\ell L \lambda}(\mathbf{a}_1, \mathbf{n}, \mathbf{n}) \\ & \approx J_{000} \sigma_0 S_0 + J_{202} \sigma_0 S_2 P_2(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) + J_{220} \sigma_2 S_0 P_2(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) + J_{022} \sigma_2 S_2 \\ & + J_{222} \sigma_2 S_2 P_2(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) + J_{242} \sigma_4 S_2 P_2(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) + \dots \quad , \quad (6.17) \end{aligned}$$

где мы аппроксимировали эффективный потенциал сферическими инвариантами вплоть до четвёртой степени по  $L$  и вплоть до второй степени по  $\ell$  и  $\lambda$ , учли, что полярное упорядочение длинных осей молекул отсутствует (т. е. отсутствуют инварианты с нечётными индексами  $\ell$  и  $\lambda$ ), и пренебрегли хиральностью (т. е. сферическими инвариантами с нечётными индексами  $L$ ).

Поступая похожим образом, получаем следующую аппроксимацию для интеграла, стоящего во втором уравнении системы (6.8):

$$\begin{aligned} & - \int \int f(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}) f(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}) \hat{U}_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{u}_{12}) d^2 \mathbf{a}_1 d^2 \mathbf{a}_2 \\ & = \sum_{\ell, L, \lambda} J_{\ell L \lambda} S_\ell S_\lambda T_{\ell L \lambda}(\mathbf{n}, \mathbf{u}_{12}, \mathbf{n}) \quad . \\ & \approx J_{000} S_0^2 + J_{202} S_2^2 + \{J_{220} + J_{022}\} S_0 S_2 P_2(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}) \\ & + J_{222} S_2^2 P_2(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}) + J_{242} S_2^2 P_4(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}) + \dots \quad . \quad (6.18) \end{aligned}$$

Подставляя аппроксимации (6.17) и (6.18) в формулы (6.8) и (6.9), домножая обе части первого уравнения в формуле (6.8) на  $P_\ell(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n})$ , а второго – на  $P_\ell(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n})$ , затем интегрируя обе части первого уравнения по всем возможным ориентациям вектора  $\mathbf{a}_1$  и обе части второго уравнения по всем возможным ориентациям вектора  $\mathbf{u}_{12}$ , и, наконец, обозначая за  $x$  в первом уравнении скалярное произведение  $(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n})$ , а во втором – скалярное произведение  $(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n})$ , получаем следующие рекуррентные соотношения для параметров порядка:

$$\begin{aligned} S_\ell/S_0 &= I_\ell^{(S)}/I_0^{(S)} \quad , \\ \sigma_\ell/\sigma_0 &= I_\ell^{(\sigma)}/I_0^{(\sigma)} \quad , \end{aligned} \quad (6.19)$$

где напомним, что  $S_0 = 1$  и число ближайших соседей  $\sigma_0$  являются константами, а интегралы  $I_\ell^{(S)}$  и  $I_\ell^{(\sigma)}$  определяются следующими выражениями:

$$\begin{aligned} I_\ell^{(S)} &\equiv \int_{-1}^1 P_\ell(x) \exp \left\{ \frac{\sigma_0}{k_B T} \left[ J_{202} S_2 + J_{220} \frac{\sigma_2}{\sigma_0} + J_{222} S_2 \frac{\sigma_2}{\sigma_0} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + J_{242} S_2 \frac{\sigma_4}{\sigma_0} \right] P_2(x) \right\} dx \\ I_\ell^{(\sigma)} &\equiv \int_{-1}^1 P_\ell(x) \exp \left\{ \frac{1}{2} \frac{\sigma_0}{k_B T} [(J_{220} + J_{022} + J_{222} S_2) S_2 P_2(x) \right. \\ &\quad \left. + J_{242} S_2^2 P_4(x)] \right\} dx \quad . \end{aligned} \quad (6.20)$$

Система уравнений (6.19) может быть решена численно, откуда могут быть получены зависимости параметров порядка  $S_\ell$  и  $\sigma_\ell/\sigma_0$  от температуры. Для того чтобы решить численно систему (6.19), нужно знать аппроксимацию интеграла от эффективного потенциала по расстоянию сферическими инвариантами (6.15). Заметим, что нескольких выбранных сферических инвариантов вполне достаточно,

чтобы отразить все симметричные особенности взаимодействия молекул, отвечающие за существование изотропной, нематической и смектической А фаз. Напомним, что для описания перехода из изотропной фазы в нематическую вообще достаточно одного слагаемого  $J_{202} T_{202}(\mathbf{a}_1, \mathbf{u}_{12}, \mathbf{a}_2) = J_{202} P_2(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2)$ , описывающего анизотропию усреднённого по расстоянию потенциала, т. е. зависимость его от угла между длинными осями молекул  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$ . Для того чтобы описать переход из нематической фазы в смектическую, оказывается необходимым дописать в потенциале слагаемые, явным образом зависящие от межмолекулярного вектора  $\mathbf{u}_{12}$ , причём сразу два,  $J_{222} T_{222}(\mathbf{a}_1, \mathbf{u}_{12}, \mathbf{a}_2)$  и  $J_{242} T_{242}(\mathbf{a}_1, \mathbf{u}_{12}, \mathbf{a}_2)$ , чтобы в свободной энергии оказались сразу вторая и четвёртая степени скалярного произведения  $(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n})$ , конкурирующие между собой. Попутно возникла необходимость учесть асимметричные сферические инварианты,  $J_{220} T_{220}(\mathbf{a}_1, \mathbf{u}_{12}, \mathbf{a}_2)$  и  $J_{022} T_{022}(\mathbf{a}_1, \mathbf{u}_{12}, \mathbf{a}_2)$ , поскольку теперь при усреднении они также оказываются зависящими от смектических параметров порядка, которые не вводились в обычной теории перехода из изотропной жидкости в нематик.

Подставляя рекуррентные соотношения (6.19)–(6.20) в формулу (6.5), получаем следующее выражение для элементарной свободной энергии:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F}{\sigma_0^2} = \text{const} + \frac{1}{2} J_{202} S_2^2 + \frac{1}{2} (J_{220} + J_{022}) S_2 \frac{\sigma_2}{\sigma_0} + J_{222} S_2^2 \frac{\sigma_2}{\sigma_0} \\ + J_{242} S_2^2 \frac{\sigma_4}{\sigma_0} - \frac{k_B T}{\sigma_0} \ln I_0^{(S)} - \frac{k_B T}{\sigma_0} \ln I_0^{(\sigma)} \end{aligned} \quad (6.21)$$

в котором присутствуют только параметры порядка из формулы (6.19) и интегралы из формулы (6.20). Поскольку численные

решения уравнений (6.19)–(6.20) подразумевают наличие фазовых переходов первого рода, то формула (6.21) может быть использована для сравнения свободных энергий в различных состояниях, одновременно удовлетворяющих минимуму свободной энергии (6.21), т.е. рекуррентным соотношениям (6.19)–(6.20).

На Рис. 6.7–6.11 приведены типичные зависимости параметра нематического порядка  $S_2$  и дисперсии квадрата угла  $\beta$  [формула (6.16)], характеризующей смектический порядок, от температуры, согласно решению уравнений (6.19)–(6.20). На Рис. 6.7 показан случай, когда происходит два фазовых перехода первого рода: из изотропной фазы в нематическую и из нематической в смектическую. Для получения решения, приведённого на Рис. 6.7, использовались следующие значения аппроксимационных коэффициентов в формуле (6.20):  $J_{220} = J_{022} = 0.9 J_{202}$ ,  $J_{222} = -1.1 J_{202}$ ,  $J_{242} = -2.8 J_{202}$ , где коэффициент  $J_{202}$  играет роль нормировочного коэффициента, регулирующего значение температуры перехода из нематической фазы в изотропную  $T_{NI}$ . Большие отрицательные значения коэффициентов  $J_{222}$  и особенно  $J_{242}$  создают возможность сосуществования нескольких решений уравнений для параметров порядка (6.20), часть из которых соответствуют устойчивому равновесию системы (минимум свободной энергии), а часть – неустойчивому (максимум свободной энергии). О наличии смектической фазы при температурах ниже обоих фазовых переходов можно судить по значению  $\text{Disp}(\sin^2 \beta)$  которое резко падает при переходе из нематической фазы и стремится к нулю при дальнейшем уменьшении температуры,

тогда как параметр смектического порядка  $S_2$  стремится к единице. Второй тип поведения параметров порядка приведён на Рис. 6.8, когда переход из изотропной фазы в нематическую становится фазовым переходом второго рода, а переход из нематической фазы в смектическую по-прежнему остаётся фазовым переходом первого рода. При этом температурный разрыв между этими двумя переходами увеличивается по сравнению со случаем, приведённым на Рис. 6.7. Такое решение реализуется при значении коэффициентов  $J_{220} = J_{022} = 0.9 J_{202}$ ,  $J_{222} = -3 J_{202}$ ,  $J_{242} = -2 J_{202}$ , где по сравнению с предыдущим случаем сильно увеличен по модулю коэффициент  $J_{222}$  и слегка уменьшен по модулю коэффициент  $J_{242}$ . Если оба коэффициента  $J_{222}$  и  $J_{242}$  одинаковы и не сильно велики по модулю ( $J_{220} = J_{022} = 0.9 J_{202}$ ,  $J_{222} = J_{242} = -2 J_{202}$ ), то наблюдается третий тип поведения параметров порядка, приведённый на Рис. 6.9, где переход из нематической фазы в смектическую также перестаёт быть переходом первого рода и становится непрерывным. Наконец, на Рис. 6.10 и 6.11 показаны два предельных случая, когда наблюдается только переход из изотропной фазы в нематическую без последующего перехода в смектическую, и, наоборот, когда сразу происходит переход из изотропной фазы в смектическую, минуя нематическую, соответственно. В случае, приведённом на Рис. 6.10, все коэффициенты, кроме  $J_{202}$ , равны нулю, что в точности приводит к решению, соответствующему теории Майера-Заупе для параметра нематического порядка  $S_2$ . При этом все смектические параметры порядка  $\sigma_\ell$  равны нулю при любой температуре, что

приводит к постоянству дисперсии  $\sin^2 \beta$ , а значит, смектическая фаза, которая требует уменьшения этой дисперсии, отсутствует. В случае, приведённом на Рис. 6.11 ( $J_{220} = J_{022} = 0.9 J_{202}$ ,  $J_{222} = -0.9 J_{202}$ ,  $J_{242} = -2.8 J_{202}$ ), наоборот, корреляция плотности наступает при более высоких температурах, чем корреляция ориентации длинных молекулярных осей как таковых, но последняя индуцируется корреляцией плотности, и смектическая фаза наступает одновременно с возникновением нематического упорядочения. Итак, различия в фазовых переходах на Рис. 6.7–6.11 объясняются различиями в соотношениях между аппроксимационными коэффициентами для эффективного межмолекулярного потенциала. Чтобы почувствовать эти различия, в следующем разделе будет рассмотрена модель дисперсионного взаимодействия удлинённых молекул и будут выявлены характерные симметричные особенности взаимодействия молекул, связанные с различием в аксиальных соотношениях жёстких молекулярных ядер. В рамках этих различий будут прокомментированы возможности фазовых последовательностей, показанных на Рис. 6.7–6.11.



## 6.3 Оценка коэффициентов аппроксимации эффективного потенциала сферическими инвариантами.

### 6.3.1 Подход к описанию.

Для того чтобы наиболее правдоподобно оценить коэффициенты аппроксимации эффективного потенциала сферическими инвариантами, необходимо сначала выяснить их физический смысл. Для этого рассмотрим геометрию молекул, представленную на Рис. 6.3.

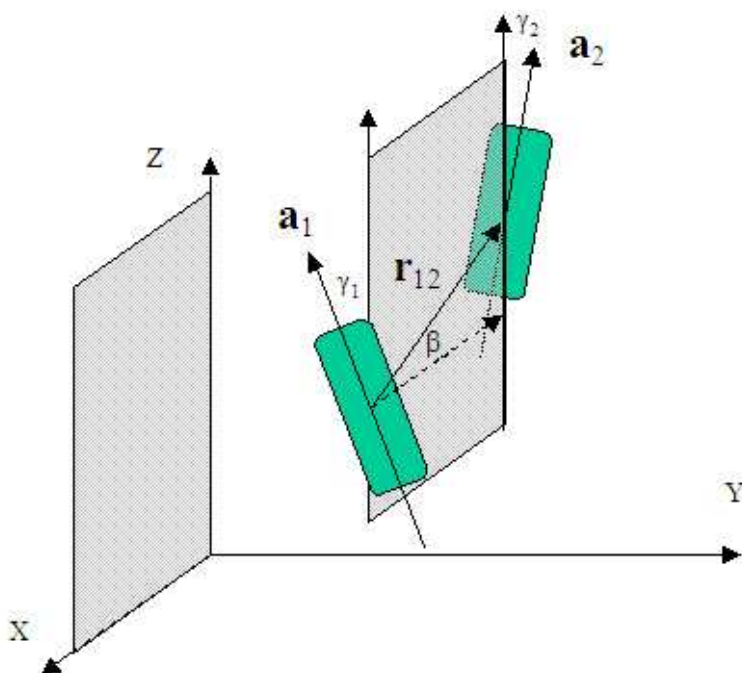


Рис. 6.3: Геометрия двух молекул, принимаемая во внимание при оценке коэффициентов аппроксимации эффективного потенциала сферическими инвариантами.

Для того чтобы сузить набор существенно важных для оценки конфигураций, исключим возможность максимально невыгодной

деформации поперечного изгиба, рассмотренной отдельно в главе 5, т.е. примем во внимание только те ориентации главных молекулярных осей  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ , которые параллельны плоскости  $YZ$ , перпендикулярной к плоскости  $XZ$ , в которой лежит межмолекулярный вектор  $\mathbf{r}_{12}$ . При таком ограничении ориентации векторов  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  и  $\mathbf{u}_{12}$  можно задать всего тремя углами  $\beta$ ,  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  [Рис. 6.3], а сами векторы  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  и  $\mathbf{u}_{12}$  записываются в системе координат  $XYZ$  следующим образом:

$$\begin{aligned}\mathbf{u}_{12} &= \{\cos \beta, 0, \sin \beta\} \\ \mathbf{a}_1 &= \{0, -\sin \gamma_1, \cos \gamma_1\} \\ \mathbf{a}_2 &= \{0, \sin \gamma_2, \cos \gamma_2\}\end{aligned}\quad (6.22)$$

где угол  $\beta$  описывает отклонение межмолекулярного вектора  $\mathbf{r}_{12}$  от оси  $X$  в плоскости  $XZ$ , а углы  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  описывают отклонения молекулярных осей  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$  от оси  $Z$  в плоскости  $YZ$ , соответственно. Поскольку ни одна из двух молекул ничем не выделена, то ещё упростим конфигурацию, положив  $\gamma_1 = \gamma_2 \equiv \gamma/2$ , и тогда для скалярных произведений, участвующих в сферических инвариантах, будем иметь:  $(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{a}_1) = (\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{a}_2) = \sin \beta \cos \frac{\gamma}{2}$  и  $(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2) = \cos \gamma$ . Заметим, что для оценки анизотропии потенциала в работе [109] была сразу произведена оценка второй производной потенциала по углу  $\gamma$  между главными молекулярными осями в положении бок-о-бок ( $\beta = 0$ ). Такой подход был обоснован тем, что нас мало интересуют ориентации главных осей, далёкие от параллельной, и основным фактором оценки анизотропии потенциала скорее является его убывание по модулю в окрестности параллельной ориентации, что как раз и выражается второй производной по углу  $\gamma$ . Воспользуемся

здесь той же самой идеей, но учтём возможность произвольной ориентации межмолекулярного вектора, допустив различные значения угла  $\beta$ . Кроме того, нас теперь должна интересовать степень изменения самого потенциала при изменении  $\beta$ , что также можно было бы выразить второй производной потенциала по  $\beta$  при различных  $\gamma$ , воспользовавшись аналогией углов  $\beta$  и  $\gamma$  в смысле выражения убывания потенциала при изменении двух допустимых степеней свободы. Эффективно это сводится к разложению самого потенциала и его второй производной по  $\gamma$  в ряд Тейлора по малому параметру  $\beta$ :

$$-\frac{1}{d^3} \hat{U}_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{u}_{12}) \Big|_{\gamma=0} \approx I_0 + I_2 \sin^2 \beta + I_4 \sin^4 \beta \quad ,$$

$$\frac{1}{d^3} \frac{\partial^2 \hat{U}_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{u}_{12})}{\partial \gamma^2} \Big|_{\gamma=0} \approx I_0'' + I_2'' \sin^2 \beta \quad , \quad (6.23)$$

где в самом потенциале мы учли не только слагаемые, пропорциональные  $\sin^2 \beta$ , но и слагаемые, пропорциональные  $\sin^4 \beta$ , поскольку при удалении от идеального смектического порядка становятся важны взаимные расположения молекул с большим значением угла  $\beta$ . Деление на  $d^3$ , где  $d$  – диаметр цилиндрической части молекулы, введено для исключения размерности длины из аппроксимации, поскольку  $\hat{U}_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{u}_{12})$  есть интеграл по расстоянию (6.7).

В качестве модели рассмотрим эффективный потенциал взаимодействия двух сфероцилиндров [Рис. 6.3]:

$$U_{12}^{ef} = k_B T \Theta(\mathbf{r}_{12} - \boldsymbol{\xi}_{12}) + [1 - \Theta(\mathbf{r}_{12} - \boldsymbol{\xi}_{12})] U_{12} \quad , \quad (6.24)$$

где  $U_{12}$  – полный потенциал взаимодействия молекул 1 и 2, а  $\Theta(\mathbf{r}_{12} - \boldsymbol{\xi}_{12})$  – ступенчатая функция, описывающая стерические

эффекты, равная единице, если межмолекулярное расстояние  $r_{12}$  меньше расстояния соприкосновения молекул  $\xi_{12}$ , и равная нулю в противном случае. В качестве полного потенциала  $U_{12}$  рассмотрим дисперсионное взаимодействие (глава 4), центры которого равномерно распределены вдоль осей цилиндрических частей молекул:

$$U_{12} = - \int_{-\ell/2}^{\ell/2} dt_1 \int_{-\ell/2}^{\ell/2} dt_2 \frac{J_0 d^4}{\rho_{12}^6(t_1, t_2)} \quad , \quad (6.25)$$

где  $\ell$  – длина цилиндрической части молекулы, параметры  $t_1$  и  $t_2$  характеризуют положение центров взаимодействия на осях молекул 1 и 2, соответственно, оба равные нулю в серединах своих молекул, и, наконец, константа  $J_0$  характеризует силу дисперсионного взаимодействия. Размерный фактор  $d^4$  здесь по тем же причинам, что и в формуле (6.23).

### 6.3.2 Разложение по степеням угла $\beta$ интеграла от эффективного потенциала по межмолекулярному расстоянию.

Вектор  $\boldsymbol{\rho}_{\pm}(t_1, t_2)$ , соединяющий точку  $t_1$  первой молекулы и точку  $t_2$  второй молекулы, может быть записан в следующем виде:

$$\boldsymbol{\rho}_{12}(t_1, t_2) = \mathbf{r}_{12} + t_2 \mathbf{a}_2 - t_1 \mathbf{a}_1 \quad . \quad (6.26)$$

Зная координаты векторов  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  и  $\mathbf{u}_{12}$  [формула (6.22)], можем записать для квадрата вектора  $\boldsymbol{\rho}_{12}$ :

$$\rho_{12}^2 = r_{12}^2 + (t_2 - t_1)^2 + 2 r_{12} (t_2 - t_1) \sin \beta \cos \frac{\gamma}{2} + 2 t_1 t_2 (1 - \cos \gamma) \quad . \quad (6.27)$$

Введём новые переменные  $t_- \equiv t_2 - t_1$  и  $t_+ \equiv t_2 + t_1$ . В этих переменных полное взаимодействие при  $\gamma = 0$  может быть переписано следующим

образом:

$$\begin{aligned}
U_{12}\Big|_{\gamma=0} &= -2 \int_0^\ell dt_- \int_0^{\ell-t_-} dt_+ \left\langle \frac{J_0 d^4}{\rho_{12}^6(t_-, t_+)} \right\rangle \Big|_{\gamma=0} \\
&= -2 \int_0^\ell dt_- \int_0^{\ell-t_-} dt_+ \left\langle \frac{J_0 d^4}{[r_{12}^2 + t_-^2 + 2 r_{12} t_- \sin \beta]^3} \right\rangle, \quad (6.28)
\end{aligned}$$

где угловые скобки обозначают чётную часть подинтегрального выражения по обеим переменным  $t_-$  и  $t_+$ . Раскладывая подинтегральное выражение в ряд Тейлора по углу  $\beta$  и оставляя только чётные слагаемые по  $t_-$  и  $t_+$  и беря интеграл по  $t_+$ , получаем:

$$\begin{aligned}
U_{12}\Big|_{\gamma=0} \approx -2 J_0 d^4 \int_0^\ell dt_- (\ell - t_-) \left\{ \frac{1}{[r_{12}^2 + t_-^2]^3} + \frac{24 r_{12}^2 t_-^2 \sin^2 \beta}{[r_{12}^2 + t_-^2]^5} \right. \\
\left. + \frac{240 r_{12}^4 t_-^4 \sin^4 \beta}{[r_{12}^2 + t_-^2]^7} \right\}. \quad (6.29)
\end{aligned}$$

Поскольку все подинтегральные выражения в формуле (6.29) резко убывают с увеличением  $t_-$ , то формально можем заменить верхний предел интегрирования на бесконечность, и тогда окончательно получаем:

$$\begin{aligned}
U_{12}(r_{12})\Big|_{\gamma=0} \approx -\frac{1}{2} J_0 \left( \frac{d}{r_{12}} \right)^4 \left\{ \left( \frac{3\pi}{4} \frac{\ell}{r_{12}} - 1 \right) + \left( \frac{15\pi}{8} \frac{\ell}{r_{12}} - 4 \right) \sin^2 \beta \right. \\
\left. + \left( \frac{105\pi}{32} \frac{\ell}{r_{12}} - 8 \right) \sin^4 \beta \right\}. \quad (6.30)
\end{aligned}$$

В конечном итоге, нас интересует аппроксимация интеграла от эффективного потенциала по расстоянию (6.7). Из определения (6.24) следует, что на расстояниях больших, чем расстояние соприкосновения молекул  $\xi_{12}$ , эффективный потенциал при  $\gamma = 0$  определяется выражением (6.30), тогда как на расстояниях меньше  $\xi_{12}$  эффективный потенциал равен  $k_B T$ . Подставляя разложение (6.30) в формулу (6.24) и интегрируя полученное выражение по

межмолекулярному расстоянию в соответствии с формулой (6.7), получаем следующее разложение для интеграла от эффективного потенциала по расстоянию между молекулами:

$$\begin{aligned} \frac{1}{d^3} \hat{U}_{12}^{ef} \Big|_{\gamma=0} &\approx \frac{1}{3} k_B T \left( \frac{\xi_{12}}{d} \right)^3 - \frac{1}{2} J_0 \left( \frac{d}{\xi_{12}} \right) \left\{ \left( \frac{3\pi}{8} \frac{\ell}{\xi_{12}} - 1 \right) \right. \\ &\left. + \left( \frac{15\pi}{16} \frac{\ell}{\xi_{12}} - 4 \right) \sin^2 \beta + \left( \frac{105\pi}{64} \frac{\ell}{\xi_{12}} - 8 \right) \sin^4 \beta \right\} . \end{aligned} \quad (6.31)$$

Поскольку в разложении (6.31) присутствует расстояние соприкосновения молекул  $\xi_{12}$ , оценим это расстояние для различных значений угла  $\beta$ . Нетрудно понять, что для геометрии, представленной на Рис. 6.3, расстояние соприкосновения молекул не зависит от угла  $\gamma$  между их длинными осями и определяется формулой

$$\xi_{12} = \frac{d}{\cos \beta} . \quad (6.32)$$

В формуле (6.31) присутствуют следующие степени параметра  $\xi_{12}$ :

$$\begin{aligned} \frac{1}{3} \xi_{12}^3 &\approx d^3 \left( \frac{1}{3} + \frac{1}{2} \sin^2 \beta + \frac{5}{8} \sin^4 \beta \right) , \\ \xi_{12}^{-1} &\approx d^{-1} \left( 1 - \frac{1}{2} \sin^2 \beta - \frac{1}{8} \sin^4 \beta \right) , \\ \xi_{12}^{-2} &= d^{-2} (1 - \sin^2 \beta) . \end{aligned} \quad (6.33)$$

Подставляя разложения (6.33) в формулу (6.31), окончательно получаем:

$$\begin{aligned} \frac{1}{d^3} \hat{U}_{12}^{ef} \Big|_{\gamma=0} &\approx \frac{1}{3} k_B T - \frac{1}{2} J_0 \left( \frac{3\pi}{8} \frac{\ell}{d} - 1 \right) \\ &+ \left[ \frac{1}{2} k_B T - \frac{1}{2} J_0 \left( \frac{9\pi}{16} \frac{\ell}{d} - \frac{7}{2} \right) \right] \sin^2 \beta \\ &+ \left[ \frac{5}{8} k_B T - \frac{1}{2} J_0 \left( \frac{45\pi}{64} \frac{\ell}{d} - \frac{47}{8} \right) \right] \sin^4 \beta . \end{aligned} \quad (6.34)$$

Таким образом, согласно определению (6.23) имеем:

$$I_0 = -\frac{1}{3} k_B T + \left( \frac{3\pi}{16} \frac{\ell}{d} - \frac{1}{2} \right) J_0 ,$$

$$\begin{aligned}
I_2 &= -\frac{1}{2} k_B T + \left( \frac{9 \pi \ell}{32 d} - \frac{7}{4} \right) J_0 \quad , \\
I_4 &= -\frac{5}{8} k_B T + \left( \frac{45 \pi \ell}{128 d} - \frac{47}{16} \right) J_0 \quad .
\end{aligned}
\tag{6.35}$$

### 6.3.3 Разложение по степеням угла $\beta$ второй производной по углу $\gamma$ интеграла от эффективного потенциала по межмолекулярному расстоянию.

Из формулы (6.25) с учётом симметрии модели относительно  $\gamma = 0$  и  $\beta = 0$  следует:

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial^2 U_{12}}{\partial \gamma^2} \right|_{\gamma=0} &= 3 \int_{-\ell/2}^{\ell/2} dt_1 \int_{-\ell/2}^{\ell/2} dt_2 \frac{J_0 d^4}{\rho_{12}^8(t_1, t_2)} \left. \frac{\partial^2 \rho(t_1, t_2)}{\partial \gamma^2} \right|_{\gamma=0} \\
&= 6 \int_{-\ell/2}^{\ell/2} dt_1 \int_{-\ell/2}^{\ell/2} dt_2 \frac{J_0 d^4}{\rho_{12}^8(t_1, t_2)} \Big|_{\gamma=0} t_1 t_2 \quad .
\end{aligned}
\tag{6.36}$$

Вводя переменные  $t_- \equiv t_2 - t_1$  и  $t_+ \equiv t_2 + t_1$ , так же как и в предыдущем подразделе, можем переписать формулу (6.36) следующим образом:

$$\left. \frac{\partial^2 U_{12}}{\partial \gamma^2} \right|_{\gamma=0} = 3 J_0 d^4 \int_0^{\ell} dt_- \int_0^{\ell-t_-} dt_+ \left\langle \frac{t_+^2 - t_-^2}{[r_{12}^2 + t_-^2 + 2 r_{12} t_- \sin \beta]^4} \right\rangle \quad ,
\tag{6.37}$$

где угловые скобки обозначают чётную часть подынтегрального выражения по обоим переменным  $t_-$  и  $t_+$ . Раскладывая подынтегральное выражение в ряд Тейлора по углу  $\beta$  и оставляя только чётные слагаемые по  $t_-$  и  $t_+$  и беря интеграл по  $t_+$ , получаем:

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial^2 U_{12}}{\partial \gamma^2} \right|_{\gamma=0} &\approx J_0 d^4 \int_0^{\ell} dt_- (\ell^3 - 3 \ell^2 t_- + 2 t_-^3) \\
&\times \left\{ \frac{1}{[r_{12}^2 + t_-^2]^4} + \frac{40 r_{12}^2 t_-^2 \sin^2 \beta}{[r_{12}^2 + t_-^2]^6} \right\} \quad .
\end{aligned}
\tag{6.38}$$

Поскольку все подынтегральные выражения в формуле (6.38) резко убывают с увеличением  $t_-$ , то формально можем заменить верхний

предел интегрирования на бесконечность, и тогда окончательно получаем:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 U_{12}(r_{12})}{\partial \gamma^2} \right|_{\gamma=0} &\approx \frac{1}{2} J_0 \left( \frac{d}{r_{12}} \right)^4 \left\{ \left[ \frac{5\pi}{16} \left( \frac{\ell}{r_{12}} \right)^3 - \left( \frac{\ell}{r_{12}} \right)^2 + \frac{1}{3} \right] \right. \\ &\quad \left. + \left[ \frac{35\pi}{32} \left( \frac{\ell}{r_{12}} \right)^3 - 6 \left( \frac{\ell}{r_{12}} \right)^2 + \frac{8}{3} \right] \sin^2 \beta \right\} . \end{aligned} \quad (6.39)$$

Из определения (6.24) следует, что на расстояниях больших, чем расстояние соприкосновения молекул  $\xi_{12}$ , вторая производная от эффективного потенциала по  $\gamma$  при  $\gamma = 0$  определяется выражением (6.39), тогда как на расстояниях меньше  $\xi_{12}$  она равна нулю. Подставляя разложение (6.39) в формулу (6.24) и интегрируя полученное выражение по межмолекулярному расстоянию в соответствии с формулой (6.7), получаем следующее разложение для второй производной по  $\gamma$  при  $\gamma = 0$  интеграла от эффективного потенциала по расстоянию между молекулами:

$$\begin{aligned} \frac{1}{d^3} \left. \frac{\partial^2 \hat{U}_{12}}{\partial \gamma^2} \right|_{\gamma=0} &\approx \frac{1}{2} J_0 \left( \frac{d}{\xi_{12}} \right) \left\{ \left[ \frac{5\pi}{64} \left( \frac{\ell}{\xi_{12}} \right)^3 - \frac{1}{3} \left( \frac{\ell}{\xi_{12}} \right)^2 + \frac{1}{3} \right] \right. \\ &\quad \left. + \left[ \frac{35\pi}{128} \left( \frac{\ell}{\xi_{12}} \right)^3 - 2 \left( \frac{\ell}{\xi_{12}} \right)^2 + \frac{8}{3} \right] \sin^2 \beta \right\} . \end{aligned} \quad (6.40)$$

В формуле (6.40) присутствуют следующие степени параметра  $\xi_{12}$ :

$$\begin{aligned} \xi_{12}^{-1} &\approx d^{-1} \left( 1 - \frac{1}{2} \sin^2 \beta \right) , \\ \xi_{12}^{-3} &\approx d^{-3} \left( 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \beta \right) , \\ \xi_{12}^{-4} &\approx d^{-4} (1 - 2 \sin^2 \beta) , \end{aligned} \quad (6.41)$$

Подставляя разложения (6.41) в формулу (6.40), окончательно получаем:

$$\frac{1}{d^3} \left. \frac{\partial^2 \hat{U}_{12}}{\partial \gamma^2} \right|_{\gamma=0} \approx \frac{1}{2} J_0 \left\{ \left[ \frac{5\pi}{64} \left( \frac{\ell}{d} \right)^3 - \frac{1}{3} \left( \frac{\ell}{d} \right)^2 + \frac{1}{3} \right] \right.$$



$$+ \left[ \frac{15 \pi}{128} \left( \frac{\ell}{d} \right)^3 - \frac{3}{2} \left( \frac{\ell}{d} \right)^2 + \frac{5}{2} \right] \sin^2 \beta \} . \quad (6.42)$$

Таким образом, согласно определению (6.23) имеем:

$$\begin{aligned} I_0'' &= \left[ \frac{5 \pi}{128} \left( \frac{\ell}{d} \right)^3 - \frac{1}{6} \left( \frac{\ell}{d} \right)^2 + \frac{1}{6} \right] J_0 , \\ I_2'' &= \left[ \frac{15 \pi}{256} \left( \frac{\ell}{d} \right)^3 - \frac{3}{4} \left( \frac{\ell}{d} \right)^2 + \frac{5}{4} \right] J_0 . \end{aligned} \quad (6.43)$$

### 6.3.4 Связь разложения по степеням $\beta$ со сферическими инвариантами.

Расписывая аккуратно сферические инварианты, участвующие в аппроксимации (6.17)–(6.18), с учётом записи (6.22) векторов  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  и  $\mathbf{u}_{12}$ , а также дифференцируя все инварианты два раза по углу  $\gamma$ , сравнивая получающиеся выражения с разложением (6.23) и приводя подобные члены, получаем:

$$\begin{aligned} J_{202} &= -\frac{1}{9} I_2 + \frac{4}{45} I_4 + \frac{1}{3} I_0'' + \frac{2}{9} I_2'' , \\ J_{220} &= J_{022} = \frac{7}{18} I_2 + \frac{2}{9} I_4 - \frac{1}{9} I_2'' , \\ J_{222} &= -\frac{1}{9} I_2 + \frac{8}{63} I_4 + \frac{2}{9} I_2'' , \\ J_{242} &= \frac{8}{35} I_4 . \end{aligned} \quad (6.44)$$

Используя полученные выражения (6.35) и (6.43), можем записать:

$$\begin{aligned} J_{202}/J_0 &= \frac{5 \pi}{192} \left( \frac{\ell}{d} \right)^3 - \frac{2}{9} \left( \frac{\ell}{d} \right)^2 + \frac{4}{15} , \\ J_{220}/J_0 = J_{022}/J_0 &= -\frac{1}{3} \frac{k_B T}{J_0} - \frac{5 \pi}{768} \left( \frac{\ell}{d} \right)^3 + \frac{1}{12} \left( \frac{\ell}{d} \right)^2 + \frac{3 \pi \ell}{16 d} - \frac{53}{36} , \\ J_{222}/J_0 &= -\frac{1}{42} \frac{k_B T}{J_0} + \frac{5 \pi}{384} \left( \frac{\ell}{d} \right)^3 - \frac{1}{6} \left( \frac{\ell}{d} \right)^2 + \frac{3 \pi \ell}{224 d} + \frac{25}{252} , \\ J_{242}/J_0 &= -\frac{1}{7} \frac{k_B T}{J_0} + \frac{9 \pi \ell}{112 d} - \frac{47}{70} . \end{aligned} \quad (6.45)$$

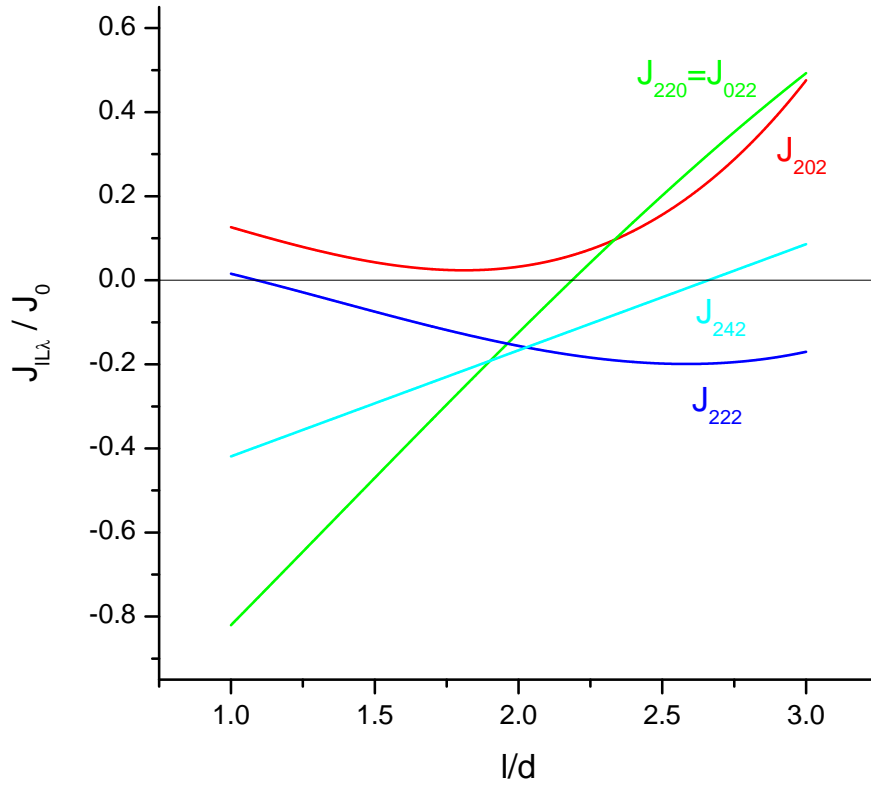


Рис. 6.4: Коэффициенты аппроксимации потенциала сферическими инвариантами в зависимости от аксиального соотношения молекулы.

Из зависимостей параметров порядка от температуры можем оценить порядок величин коэффициентов  $J_{202}$ ,  $J_{220}$ ,  $J_{022}$ ,  $J_{222}$  и  $J_{242}$ . Все они по модулю оказываются порядка  $5 \div 10 k_B T$  при температурах, при которых наблюдаются интересующие нас фазовые переходы. Таким образом, в формуле (6.45) сферические вклады (первые слагаемые во второй, третьей и четвёртой строках) должны быть существенно меньше по модулю, чем дисперсионные вклады (остальные слагаемые), и ими можно пренебречь. Пренебрегая сферическими вкладами, получаем зависимости коэффициентов  $J_{202}$ ,  $J_{220}$ ,  $J_{022}$ ,  $J_{222}$  и  $J_{242}$  от аксиального соотношения молекулы  $l/d$ , приведённые на Рис. 6.4. Видно, что в диапазоне  $l/d = 2 \div 2.5$  получается неплохое

качественное совпадение коэффициентов аппроксимации с теми, которые были использованы для получения зависимостей параметров порядка, приведённых на Рис. 6.8 и 6.9. Коэффициенты  $J_{202}$ ,  $J_{220}$  и  $J_{022}$  действительно получились положительными, а коэффициенты  $J_{222}$  и  $J_{242}$  – отрицательными, как и во всех случаях, рассмотренных на Рис. 6.7–6.11. Заметим, что рассмотренная здесь модель дисперсионного взаимодействия, равномерно распределённого вдоль длинных осей молекул, является довольно грубой. Если жёсткие молекулярные ядра имеют форму сфероцилиндров, то для полного аксиального отношения к величине  $\ell/d$ , отложенной на горизонтальной оси на Рис. 6.4, нужно добавить единицу, соответствующую размерам двух полусфер, замыкающих сфероцилиндр, чтобы получить реальное аксиальное соотношение для жёсткого ядра. Кроме того, реальные молекулы скорее всего имеют не совсем равномерное распределение центров дисперсионного взаимодействия по всей длине жёсткого ядра, а более сосредоточенное в его центре. Наконец, мы не учли электростатическое мультипольное взаимодействие, которое обычно также присутствует в системе реальных молекул. Возможно поэтому мы не смогли получить точное количественное решение для всех случаев, приведённых на Рис. 6.7–6.11, в рамках нашей модели. Тем не менее, качественное соотношение получается правильным даже в рамках такой упрощённой модели. Для более детального исследования нужно специальным образом оценить реальное взаимодействие конкретных молекул и построить на его основе аппроксимацию (6.23), и затем из неё получить аппроксимацию (6.15).

## 6.4 Переход Sm-A – Sm-C: происхождение наклона

### 6.4.1 Общие соображения

Для того чтобы в смектике возник наклон директора нематического порядка относительно нормали к плоскости смектического слоя, необходимо, чтобы межмолекулярные векторы  $\mathbf{u}_{ij}$  имели несимметричное распределение относительно плоскости, перпендикулярной к директору нематического порядка. В терминах Рис. 6.3 и формулы (6.22) это означает, что угол  $\beta$  должен иметь ненулевое среднее значение, а для этого в потенциале парного взаимодействия должны появиться слагаемые, пропорциональные нечётным степеням  $\sin \beta$ . В предыдущих разделах мы предполагали, что такие слагаемые отсутствуют. Рассматривая полную ортогональную систему сферических инвариантов, которыми может быть аппроксимирован любой реальный потенциал, мы приходим к выводу, что такими слагаемыми могут быть только хиральные сферические инварианты. Более того, поскольку возникновение наклона в смектических слоях обычно не связано с наличием геликоида вращения нематического директора, то логично предположить, что к наклону приводит хиральность, связанная с двуосностью молекул, которая проявляется во взаимодействии молекул внутри каждого смектического слоя, а не в соседних слоях.

### 6.4.2 Обобщение теории на случай двуосных молекул

С учётом распределения ориентаций двуосных молекул вокруг их главных осей  $\mathbf{a}$ , задаваемой единственным углом  $\psi$ , свободная энергия (6.1) может быть переписана в следующем виде:

$$\begin{aligned}
 F = & k_B T \int \int \int d^3 \mathbf{r} d^2 \mathbf{a} d \psi \rho(\mathbf{r}) f((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \psi) \ln \left[ \rho(\mathbf{r}) f((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \psi) \right] \\
 & + \frac{1}{2} \int \int \int \int \int \int d^3 \mathbf{r}_1 d^2 \mathbf{a}_1 d \psi_1 d^3 \mathbf{r}_2 d^2 \mathbf{a}_2 d \psi_2 \rho(\mathbf{r}_1) f((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}), \psi_1) \\
 & \times \rho(\mathbf{r}_2) f((\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}), \psi_2) U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \psi_1, \mathbf{a}_2, \psi_2, \mathbf{r}_{12}) \quad . \quad (6.46)
 \end{aligned}$$

Используя условие нормировки

$$\int \int d^2 \mathbf{a} d \psi f((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \psi) = 1 \quad (6.47)$$

и условие нормировки (6.4), приходим к следующей формуле для элементарной свободной энергии:

$$\begin{aligned}
 \Delta F = & k_B T \oint_{\mathbf{a}_1 \parallel \mathbf{a}_2 \parallel \mathbf{n}} d^2 \mathbf{u}_{12} \rho(\boldsymbol{\xi}_{12}) \ln \rho(\boldsymbol{\xi}_{12}) \\
 & + k_B T \sigma_0 \int \int d^2 \mathbf{a} d \psi f((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \psi) \ln f((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \psi) \\
 & + \frac{1}{2} \sigma_0 \int \int \int \int \int d^3 \mathbf{r}_{12} d^2 \mathbf{a}_1 d \psi_1 d^2 \mathbf{a}_2 d \psi_2 \rho(\mathbf{r}_{12}) f((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}), \psi_1) \\
 & \times f((\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}), \psi_2) U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \psi_1, \mathbf{a}_2, \psi_2, \mathbf{r}_{12}) \quad , \quad (6.48)
 \end{aligned}$$

аналогичной формуле (6.5), минимизация которого по функциям распределения  $f((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \psi)$  и  $\rho(\mathbf{r})$  с учётом условий нормировки (6.47) и (6.4) приводит к следующей системе уравнений:

$$\begin{aligned}
 f((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}), \psi_1) = & \frac{1}{I_f} \exp \left\{ - \frac{1}{k_B T} \int \rho(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}) \left[ \int \int f((\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}), \psi_2) \right. \right. \\
 & \left. \left. \times \hat{U}_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \psi_1, \mathbf{a}_2, \psi_2, \mathbf{u}_{12}) d^2 \mathbf{a}_2 d \psi_2 \right] d^2 \mathbf{u}_{12} \right\} \\
 \rho(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}) = & \frac{\sigma_0}{I_\rho} \exp \left\{ - \frac{1}{2} \frac{\sigma_0}{k_B T} \int \int \int \int f((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}), \psi_1) f((\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}), \psi_2) \right.
 \end{aligned}$$

$$\times \hat{U}_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \psi_1, \mathbf{a}_2, \psi_2, \mathbf{u}_{12}) d^2 \mathbf{a}_1 d\psi_1 d^2 \mathbf{a}_2 d\psi_2 \} \quad (6.49)$$

где  $\rho(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n})$  вводится как плотность на расстоянии соприкосновения двух молекул, длинные оси которых параллельны друг другу и директору  $\mathbf{n}$  (для простоты плотность предполагается не зависящей от ориентации коротких осей), а нормировочные интегралы  $I_f$  и  $I_\rho$  определяются следующим образом:

$$I_f = \int \int \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \int \rho(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}) \left[ \int \int f((\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}), \psi_2) \hat{U}_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \psi_1, \mathbf{a}_2, \psi_2, \mathbf{u}_{12}) \times d^2 \mathbf{a}_2 d\psi_2 \right] d^2 \mathbf{u}_{12} \right\} d^2 \mathbf{a}_1 d\psi_1$$

$$I_\rho = \int \exp \left\{ -\frac{1}{2} \frac{\sigma_0}{k_B T} \int \int \int \int f((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}), \psi_1) f((\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}), \psi_2) \times \hat{U}_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \psi_1, \mathbf{a}_2, \psi_2, \mathbf{u}_{12}) d^2 \mathbf{a}_1 d\psi_1 d^2 \mathbf{a}_2 d\psi_2 \right\} d^2 \mathbf{u}_{12} \quad (6.50)$$

где

$$\hat{U}_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \psi_1, \mathbf{a}_2, \psi_2, \mathbf{u}_{12}) \equiv \int_0^\infty U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \psi_1, \mathbf{a}_2, \psi_2, \mathbf{r}_{12}) r_{12}^2 dr_{12} \quad . \quad (6.51)$$

Введём для каждой молекулы два направления  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$ , взаимно ортогональные друг другу и оба ортогональные главному направлению  $\mathbf{a}$ . Предположим, что короткие молекулярные оси  $\mathbf{b}$  имеют тенденцию упорядочиваться вдоль некоторого локального направления  $\mathbf{m}$ , перпендикулярного директору  $\mathbf{n}$ . Будем считать, что угол отклонения вектора  $\mathbf{b}$  от вектора  $\mathbf{m}$  и есть  $\psi$ . Кроме основного нематического параметра порядка, который с учётом двуосности вводится следующим образом [ср. с формулой (6.10)]

$$S_2 \equiv \int \int f((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \psi) P_2(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) d^2 \mathbf{a} d\psi \quad , \quad (6.52)$$

где  $P_2$  – полином Лежандра второй степени, введём также параметр двуосного упорядочения:

$$\begin{aligned} D &\equiv \int \int f((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \psi) \cos(2\psi) d^2\mathbf{a} d\psi \\ &= \int \int f((\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \psi) \{P_2(\mathbf{b} \cdot \mathbf{m}) - P_2(\mathbf{c} \cdot \mathbf{m})\} d^2\mathbf{a} d\psi \quad . \end{aligned} \quad (6.53)$$

Наконец, введём смектические параметры порядка  $\sigma_\ell$  согласно формуле (6.11).

Допустим, что локальное двуосное упорядочение вызывается взаимодействием коротких молекулярных осей между собой. В таком случае к аппроксимации (6.15) для эффективного потенциала, написанной до усреднения по межмолекулярному расстоянию, добавим два сферических инварианта, соответственно, описывающих нехиральное и хиральное взаимодействия коротких молекулярных осей:

$$\begin{aligned} \Delta U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \psi_1, \mathbf{a}_2, \psi_2, \mathbf{r}_{12}) &= -Q_{202}(r_{12}) \left\{ P_2(\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_2) \right. \\ &\quad \left. - P_2(\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{c}_2) + P_2(\mathbf{c}_1 \cdot \mathbf{c}_2) - P_2(\mathbf{c}_1 \cdot \mathbf{b}_2) \right\} \\ -Q_{212}(r_{12}) &\left\{ (\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_2) ([\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2] \cdot \mathbf{u}_{12}) - (\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{c}_2) ([\mathbf{b}_1 \times \mathbf{c}_2] \cdot \mathbf{u}_{12}) \right. \\ &\quad \left. + (\mathbf{c}_1 \cdot \mathbf{c}_2) ([\mathbf{c}_1 \times \mathbf{c}_2] \cdot \mathbf{u}_{12}) - (\mathbf{c}_1 \cdot \mathbf{b}_2) ([\mathbf{c}_1 \times \mathbf{b}_2] \cdot \mathbf{u}_{12}) \right\} \quad , \end{aligned} \quad (6.54)$$

где коэффициенты  $Q_{202}(r_{12})$  и  $Q_{212}(r_{12})$  зависят от расстояния между молекулами. Поскольку в выражении (6.54) длинные молекулярные оси не участвуют, то в интегралах (6.49) и (6.50) переменные интегрирования  $\mathbf{a}_i$  и  $\psi_i$  ( $i = 1, 2$ ) разделяются. Поэтому, если пренебречь хиральным слагаемым  $Q_{212}(r_{12})$  в формуле (6.54), то для основного параметра нематического порядка  $S_2$  и для чётных параметров смектического порядка  $\sigma_2$  и  $\sigma_4$  по-прежнему будут

справедливы рекуррентные соотношения (6.19)–(6.20). Кроме того добавится аналогичное соотношение для двуосного параметра порядка. Чтобы его получить, используем известное свойство сферических инвариантов и определение параметров двуосного порядка (6.53). Получаем следующую аппроксимацию для двуосной части выражения, стоящего в квадратных скобках первого уравнения системы (6.49):

$$\begin{aligned} & \int \int f((\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}), \psi_2) \Delta \hat{U}_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \psi_1, \mathbf{a}_2, \psi_2, \mathbf{u}_{12}) d^2 \mathbf{a}_2 d\psi_2 \\ &= -Q_{202} D \left\{ P_2(\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{m}) - P_2(\mathbf{c}_1 \cdot \mathbf{m}) \right\} = -Q_{202} D \cos(2\psi_1) \quad . \quad (6.55) \end{aligned}$$

Используя свойство сферических инвариантов ещё раз, а также определение смектических параметров порядка (6.11), получаем следующую аппроксимацию для всего интеграла в первом уравнении системы (6.49):

$$\begin{aligned} & - \int \rho(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}) \left[ \int \int f((\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}), \psi_2) \Delta \hat{U}_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \psi_1, \mathbf{a}_2, \psi_2, \mathbf{u}_{12}) d^2 \mathbf{a}_2 d\psi_2 \right] d^2 \mathbf{u}_{12} \\ &= Q_{202} \sigma_0 D \cos(2\psi_1) \quad .(6.56) \end{aligned}$$

Подставляя аппроксимации (6.56) в первые строки формул (6.49) и (6.50), домножая обе части первого уравнения в формуле (6.49) на  $\cos(2\psi_1)$  и интегрируя обе части уравнения по углу  $\psi_1$  и по всем возможным ориентациям вектора  $\mathbf{a}_1$ , получаем следующее рекуррентное соотношение для параметра двуосного упорядочения:

$$D = \frac{1}{I_0^{(D)}} \int_0^{2\pi} d\psi \cos(2\psi) \exp \left\{ \frac{\sigma_0}{k_B T} Q_{202} D \cos(2\psi) \right\} \quad , \quad (6.57)$$

где нормировочный интеграл  $I_0^{(D)}$  определяется следующим выражением:

$$I_0^{(D)} \equiv \int_0^{2\pi} d\psi \exp \left\{ \frac{\sigma_0}{k_B T} Q_{202} D \cos(2\psi) \right\} \quad . \quad (6.58)$$



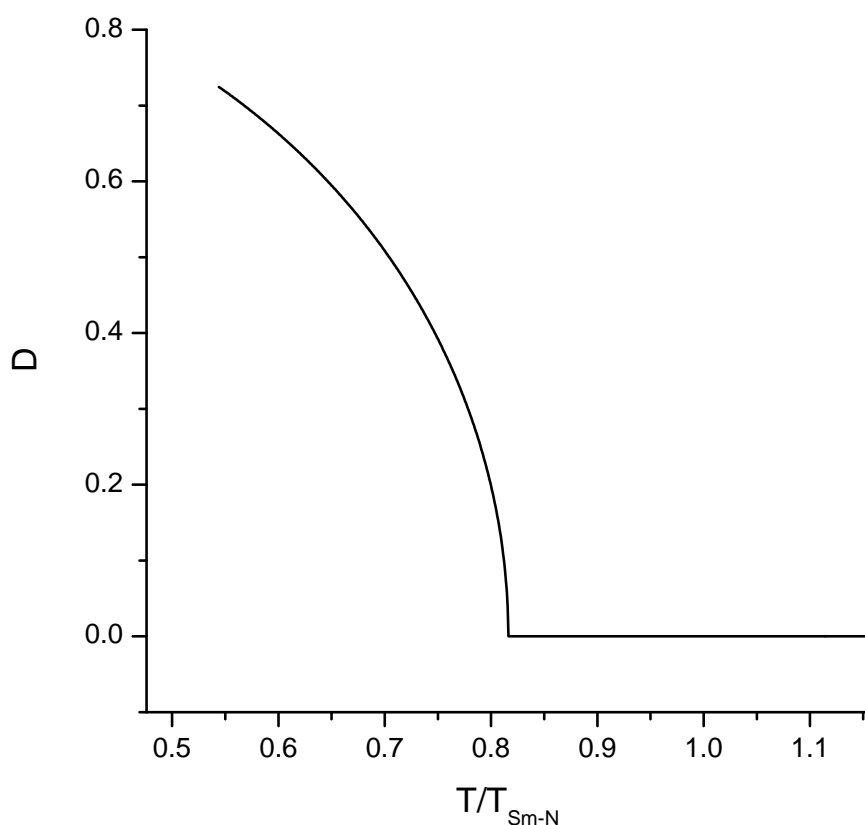


Рис. 6.5: Зависимость параметра двуосного упорядочения молекул от температуры.

Уравнение (6.57) может быть решено численно, откуда получается зависимость параметра порядка  $D$  от температуры, представленная на Рис. 6.5. Из этой зависимости видно, что в отличие от возникновения основного упорядочения в нематиках [Рис. 6.10(а)], которое, как правило, является фазовым переходом первого рода, возникновение двуосного упорядочения в смектиках является фазовым переходом второго рода.

В ходе решения рекуррентных уравнений (6.19) и (6.57) могут возникать несколько решений, соответствующие различным минимумам свободной энергии. Поэтому, как обычно, необходимо получить общее выражение для свободной энергии в терминах параметров порядка, аналогичное формуле (6.21). Для этого, как

и в предыдущем разделе, нужно расписать энтропийные слагаемые в формуле (6.48) с учётом найденных решений (6.49)–(6.50) для функций распределения и выделить из них слагаемые, связанные с наличием двуосного упорядочения. Тогда окончательно получаем:

$$\frac{\Delta(\Delta F)}{\sigma_0^2} = \frac{1}{2} Q_{202} D^2 - \frac{k_B T}{\sigma_0} I_0^{(D)}, \quad (6.59)$$

где параметр двуосного упорядочения  $D$  определяется формулой (6.57), нормировочный интеграл  $I_0^{(D)}$  определяется формулой (6.58), и где мы опустили все слагаемые, написанные в основной части свободной энергии (6.21), не связанные с двуосностью.

### 6.4.3 Кручение вектора $\mathbf{m}$ как причина возникновения наклона в смектиках

Из теории двуосных нематиков [109] известно, что к упорядочению коротких осей может приводить как эффективное взаимодействие коротких молекулярных осей между собой, так и взаимодействие коротких осей с длинными, причём последний эффект доминирует, поскольку длинные оси сами упорядочены в гораздо большей степени, чем короткие. Однако также известно, что двуосное упорядочение в нематиках в целом явление слабое, почти не наблюдаемое в природе (за исключением систем молекул с изогнутым ядром, рассмотренных в главе 4), и здесь мы попросту не будем принимать его во внимание. В смектиках такое упорядочение также слабо, хотя именно оно отвечает за образование фазы  $\text{Sm-C}_\alpha^*$ . Здесь речь пойдёт о дополнительном локальном двуосном упорядочении молекул, директор которого  $\mathbf{m}$  может испытывать геликоидальное вращение, а значит исчезать в

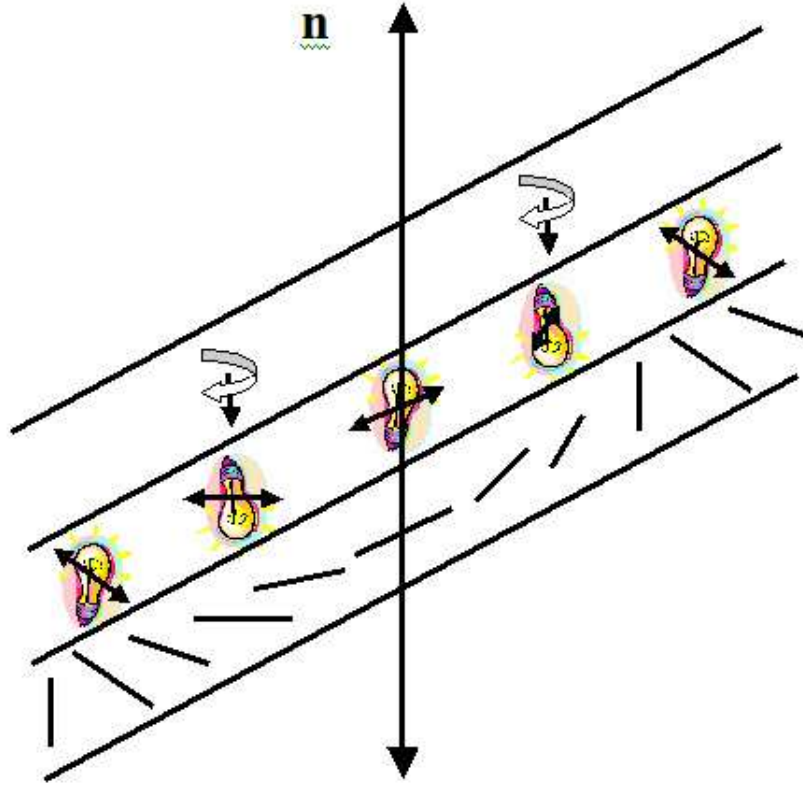


Рис. 6.6: Кручение вектора  $\mathbf{m}$  как причина возникновения наклона в смектиках.

среднем.

Для того чтобы получить выражение для свободной энергии в терминах параметров порядка, аналогичное (6.21), но учитывающее также энергию деформации кручения вектора  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ , усредним потенциал (6.54), не пренебрегая кручением:

$$\begin{aligned}
 & - \int \int \int \int f((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}), \psi_1) f((\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}), \psi_2) \Delta U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \psi_1, \mathbf{a}_2, \psi_2, \mathbf{u}_{12}) d^2 \mathbf{a}_1 d \psi_1 d^2 \mathbf{a}_2 d \psi_2 \\
 & = Q_{202}(r_{12}) D^2 P_2(\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2) + Q_{212}(r_{12}) D^2 (\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2) ([\mathbf{m}_1 \times \mathbf{m}_2] \cdot \mathbf{u}_{12}) \quad (6.60)
 \end{aligned}$$

где  $\mathbf{m}_1$  – ориентация вектора  $\mathbf{m}$  в точке 1, а  $\mathbf{m}_2$  – ориентация вектора  $\mathbf{m}$  в точке 2. Предположим, что вектор  $\mathbf{m}$  испытывает регулярное вращение вокруг директора  $\mathbf{n}$  при изменении координаты  $Z$ , направленной вдоль директора  $\mathbf{n}$  (Рис. 6.6). Тогда комбинации

векторов во второй строке формулы (6.60) могут быть переписаны следующим образом:

$$\begin{aligned}
P_2(\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2) &= \frac{3}{4} \cos(2q \Delta z) + \frac{1}{4} = \frac{3}{4} \cos(2q r_{12} (\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n})) + \frac{1}{4} \\
&\approx 1 - \frac{3}{2} q^2 r_{12}^2 (\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n})^2 + \dots, \\
(\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2) ([\mathbf{m}_1 \times \mathbf{m}_2] \cdot \mathbf{u}_{12}) &= \frac{1}{2} (\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}) |\sin(2q \Delta z)| \\
= \frac{1}{2} (\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}) |\sin(2q r_{12} (\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}))| &\approx q r_{12} (\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n})^2 \operatorname{sgn}(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}) - \dots, \quad (6.61)
\end{aligned}$$

где для определённости направление  $\mathbf{n}$  выбрано сонаправленным с векторным произведением  $[\mathbf{m}_1 \times \mathbf{m}_2]$ , функция  $\operatorname{sgn}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{u}_{12})$  равна единице, если  $(\mathbf{n} \cdot \mathbf{u}_{12}) > 0$ , и равна минус единице в обратном случае, и где  $q$  – волновое число.

Подставляя разложения (6.61) в формулу (6.60), производя интегрирование выражения (6.60) по межмолекулярному расстоянию  $r_{12}$ , которое мы в данном подразделе, в отличие от предыдущих, вынуждены были отложить напоследок, пользуясь при этом методом перевала, считая вращение вектора  $\mathbf{m}$  медленно меняющейся с расстоянием функцией по сравнению с коэффициентами  $Q_{202}(r_{12})$  и  $Q_{212}(r_{12})$ , получаем:

$$\begin{aligned}
& - \int \int \int \int \int f((\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}), \psi_1) f((\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n}), \psi_2) \Delta U_{12}^{ef}(\mathbf{a}_1, \psi_1, \mathbf{a}_2, \psi_2, \mathbf{u}_{12}) \\
& \quad \times d^2 \mathbf{a}_1 d\psi_1 d^2 \mathbf{a}_2 d\psi_2 r_{12}^2 dr_{12} \\
& = D^2 Q_{202}^{(0)} - \frac{3}{2} q^2 (\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n})^2 D^2 Q_{202}^{(2)} + q (\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n})^2 \operatorname{sgn}(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}) D^2 Q_{212}^{(1)} \quad (6.62)
\end{aligned}$$

где мы используем следующее обозначение:

$$Q_{\ell L \lambda}^{(k)} \equiv \int_0^\infty Q_{\ell L \lambda}(r_{12}) r_{12}^{2+k} dr_{12} \quad . \quad (6.63)$$

Добавляя выражение (6.62) к выражению в фигурных скобках во втором равенстве формулы (6.49), домножая полученную конструкцию на  $P_\ell(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n})$  и производя интегрирование по всем ориентациям вектора  $\mathbf{u}_{12}$ , получаем вместо формулы (6.20) для интегралов  $I_\ell^{(\sigma)}$ , участвующих в рекуррентных соотношениях (6.19) для параметров  $\sigma_\ell$ , следующее новое выражение:

$$I_\ell^{(\sigma)} = \int_{-1}^1 P_\ell(x) \exp \left\{ \frac{1}{2} \frac{\sigma_0}{k_B T} \left[ (J_{220} + J_{022} + J_{222} S_2) S_2 P_2(x) \right. \right. \\ \left. \left. \left( -q^2 Q_{202}^{(2)} + \frac{2}{3} q \operatorname{sgn}(x) Q_{212}^{(1)} \right) D^2 P_2(x) + J_{242} S_2^2 P_4(x) \right] \right\} dx \quad . \quad (6.64)$$

Заметим, что слагаемое, пропорциональное величине  $Q_{212}^{(1)} D^2$ , в формуле (6.64) принципиально позволяет получить ненулевое значение параметра  $\sigma_1/\sigma_0$ , что означает неэквивалентность углов  $+\beta$  и  $-\beta$  (Рис. 6.3) с точки зрения свободной энергии молекулярной системы. Пока величина  $Q_{212}^{(1)} D^2$  равна нулю, каждая молекулярная пара с равной вероятностью выбирает одно из значений  $+\beta$  или  $-\beta$ , и в среднем система оказывается симметричной относительно директора  $\mathbf{n}$ , что фактически является фазой Sm-A. Как только величина  $Q_{212}^{(1)} D^2$  становится отличной от нуля, каждая молекулярная пара предпочитает выбрать определённый знак угла  $\beta$ , что фактически является фазой Sm-C. Из зависимости параметра двуосного упорядочения  $D$  от температуры, представленной на Рис. 6.5, видно, что наклон в смектике должен происходить при достижении критической температуры, при которой параметр  $D$  становится отличным от нуля. При этом в системе обязано присутствовать кручение вектора  $\mathbf{m}$ , вдоль которого локально упорядочиваются

короткие молекулярные оси. Разумно предположить, что это кручение слабое, и тогда сам параметр  $\sigma_1/\sigma_0$  получится малым. Тем самым, он фактически работает как “спусковой крючок”, который даёт системе сигнал для начала выстраивания в наклонную структуру. Несмотря на то, что параметр  $\sigma_1/\sigma_0$  вслед за параметром  $D$  не имеет разрыва в точке фазового перехода из Sm-A в Sm-C, фактический угол наклона не определяется значением параметра  $\sigma_1/\sigma_0$ , а скорее определяется тем, какая часть системы находится в наименьшем минимуме по  $\beta$ , а какая по-прежнему находится во втором минимуме, который соответствует углу  $\beta$  с обратным знаком. Заметим, что разница между этими двумя минимумами очень мала, а значит флуктуации способны поддерживать нахождение значительной части системы во втором минимуме. При уменьшении температуры второй минимум становится всё более невыгодным, и система постепенно переходит в основной минимум, а угол наклона при этом достигает насыщения, значение которого определяется параметром  $\sigma_2/\sigma_0$  [формула (6.12)]. Таким образом, в рамках равновесной теории, изложенной здесь, мы не можем классифицировать переход из Sm-A в Sm-C как фазовый переход второго рода, а скорее должны классифицировать его как полупереход первого рода, когда система сначала перманентно находится в состоянии фазового равновесия (пока  $D = 0$ ), а затем переходит в одну из фаз, определяемую знаком величины  $Q_{212}^{(1)} D^2$ . Близость двух минимумов, соответствующих противоположному знаку наклона, существенно размывает этот полупереход, что делает переход похожим на переход второго рода. Более детальный анализ

этого процесса требует привлечения флуктуационной теории, которая не рассматривается в данной работе. В защиту предлагаемой здесь гипотезы нужно отметить, что насыщение угла наклона после перехода из Sm-A в Sm-C всегда происходит очень быстро, когда температура меняется всего на несколько градусов. Это вызывает сомнение, что происходит равновесный переход второго рода.

Для нахождения значений  $\sigma_1/\sigma_0$  и  $\sigma_2/\sigma_0$  из формулы (6.19), где интегралы  $I_\ell^{(\sigma)}$  определяются теперь формулой (6.64), требуется подстановка параметров  $S_2$ , и  $D$ , которые сами зависят от  $\sigma_1/\sigma_0$  и  $\sigma_2/\sigma_0$ . Предполагая малость параметра  $\sigma_1/\sigma_0$  (состоятельность этого предположения будет проверена самим решением), можем считать, что интегралы  $I_\ell^{(S)}$ , участвующие в рекуррентных соотношениях (6.19) для параметров  $S_\ell$  по-прежнему определяются формулой (6.20), а также остаются в силе формулы (6.57)–(6.58) для определения параметра  $D$ .

Наконец, для подстановки в формулу (6.64) требуется волновое число  $q$ . Оно может быть получено следующим образом. Формула (6.62) представляет собой усреднённую по ориентации молекул хиральную добавку к свободной энергии, приходящуюся на пару соприкасающихся молекул с ориентацией межмолекулярного вектора  $\mathbf{u}_{12}$ . Проминимизировав её по  $q$ , получаем:

$$|q| = \frac{1}{3} \frac{|Q_{212}^{(1)}|}{Q_{202}^{(2)}} . \quad (6.65)$$

Типичные зависимости получающихся параметра нематического порядка  $S_2$ , дисперсии  $\sin^2 \beta$ , полярности наклона  $\sigma_1/\sigma_0$ , а также среднеквадратичного угла  $\beta$ , следующего из соотношения (6.12), от температуры приведены на Рис. 6.12 (a)–(d), соответственно.

Параметры взаимодействия подобраны таким образом, чтобы сначала возникала смектическая фаза [резкое уменьшение дисперсии квадрата угла  $\beta$  при резком возрастании параметра нематического порядка  $S_2$ ], но при этом значение параметра  $\sigma_1/\sigma_0$  всё ещё остаётся равным нулю, что означает существование ненаклонной фазы Sm-A. При дальнейшем уменьшении температуры система приходит в ещё одну критическую точку, в которой параметр  $\sigma_1/\sigma_0$  становится отличным от нуля, что означает переход в наклонную смектическую фазу Sm-C. Если увеличивать значение двуосного взаимодействия  $Q_{202}$ , то точка перехода Sm-A–Sm-C будет смещаться в сторону более высоких температур и рано или поздно окажется правее точки перехода из нематика в смектик. В этом случае из нематической фазы сразу будет возникать наклонная смектическая фаза, минуя ненаклонную. Из Рис. 6.12 (с) также видно, что параметр  $\sigma_1/\sigma_0$  везде остаётся очень маленьким, что делает минимумы  $+\beta$  и  $-\beta$  близкими и приводит к размытию фазового полуперехода первого рода по наклону молекул, о котором говорилось выше. Из Рис. 6.12 (d) также следует, что среднеквадратичный угол  $\beta$ , соответствующий насыщению угла наклона, очень слабо зависит от температуры, и тем самым весь процесс наклона молекул сводится к перераспределению молекул между двумя минимумами  $+\beta$  и  $-\beta$ , что должно быть описано в рамках флуктуационной теории.



## 6.5 Основные выводы главы

В данной главе впервые было показано, что переход из нематической фазы в смектическую, также как и возникновение наклона в смектической фазе, можно описать в рамках единой теории среднего поля. В отличие от предыдущих подходов, в которых ошибочно используется приближение периодичности межмолекулярного потенциала в пространстве, в данной работе симметрия потенциала задаётся строго в соответствии с симметрией молекул ЖК, в частности, потенциал монотонно убывает по модулю с удалением молекул друг от друга. Возникновение смектических слоёв в нашей модели обусловлено упорядочением близлежащих молекул в положении бок-о-бок.

В рамках такого подхода описаны различные сценарии эволюции молекулярной системы при изменении температуры. Показано, что переход из нематической фазы в смектическую может быть переходом первого рода или непрерывным, а также может отсутствовать вовсе. Тип поведения молекулярной системы определяется исключительно симметрией межмолекулярного потенциала. Для установления степени проявления различных симметричных особенностей взаимодействия молекул, таких как сопротивление увеличению угла между главными молекулярными осями, реакция на сдвиг соседних молекул из положения бок-о-бок, а также всевозможные комбинации этих двух локальных деформаций, эффективный межмолекулярный потенциал был аппроксимирован сферическими инвариантами. В результате, в самосогласованные уравнения среднего поля вошли несколько

параметров, имеющих прозрачный физический смысл. Эти параметры были оценены в рамках простой модели сфероцилиндров с равномерно распределёнными центрами дисперсионного взаимодействия. В рамках такой модели было показано, каким образом можно оценить все параметры среднего поля. В зависимости от аксиального соотношения молекул, эти параметры соотносятся друг с другом по-разному, но в типичном диапазоне аксиальных соотношений для жёсткого молекулярного ядра получаются коэффициенты, при которых возможен переход из нематической фазы в смектическую как первого рода, так и непрерывный. Самое главное достоинство предложенного нами подхода – это возможность описания серии фазовых переходов в жидких кристаллах при изменении температуры, стартуя из молекулярной модели. До сих пор такая возможность существовала только для описания перехода из изотропной фазы в нематическую в рамках подхода, основанного на теории Майера-Заупе. В данной работе этот подход был обобщён на случай других переходов.

Также в данной главе была предложена новая модель для описания возникновения наклона в смектических фазах. Она основана на двуосном упорядочении молекул жидкого кристалла, а также на кручении директора двуосного упорядочения. Было показано, что только хиральные слагаемые в межмолекулярном потенциале принципиально способны создать структуры, не имеющие цилиндрическую симметрию относительно директора нематического порядка. Наличие таких хиральных слагаемых создаёт неэквивалентность двух противоположных смещений соседних

молекул из положения бок-о-бок, что в конечном итоге приводит к сосредоточению всех соседних молекул попарно только в одном из минимумов свободной энергии – ситуации, соответствующей насыщению угла наклона.

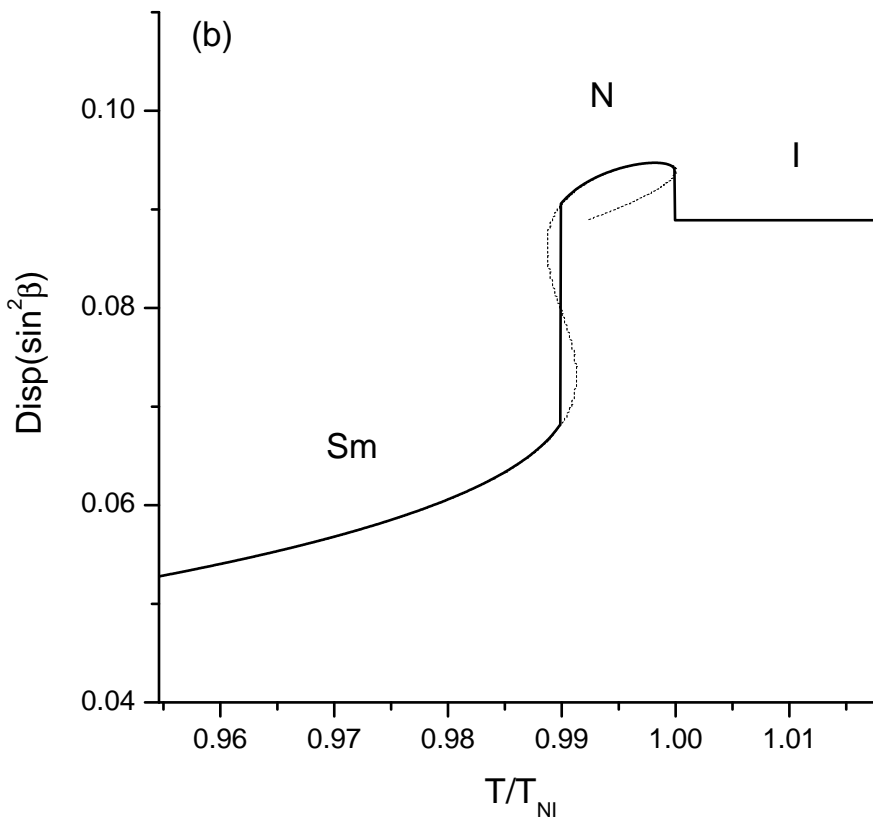
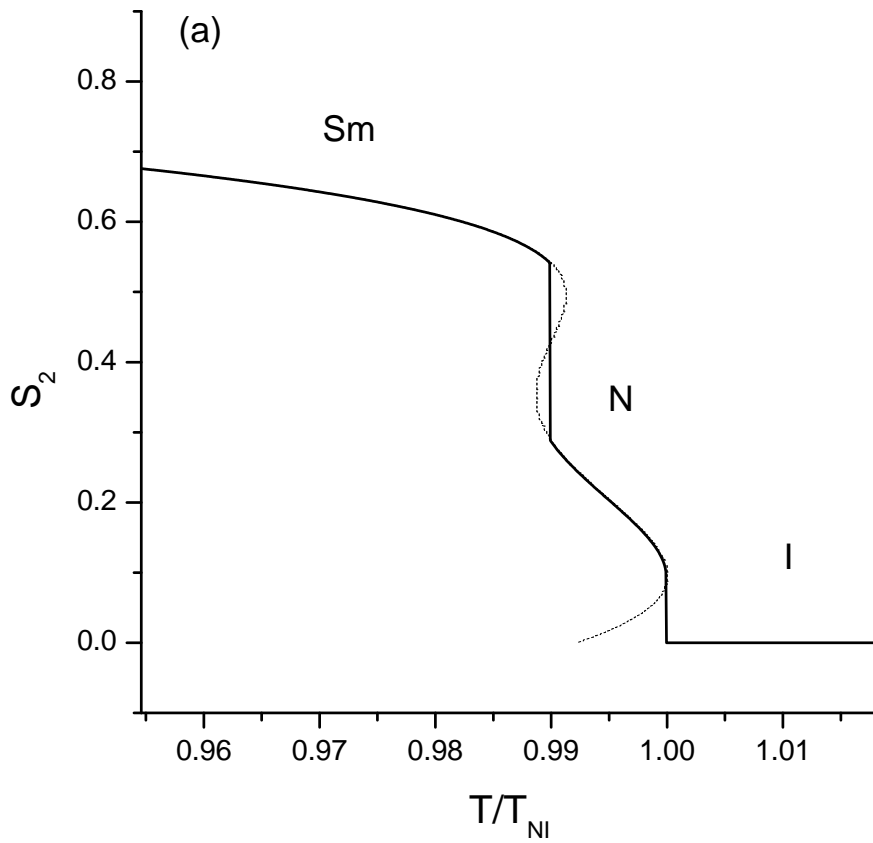


Рис. 6.7: Нематический порядок и дисперсия межмолекулярных направлений при  $J_{220} = J_{022} = 0.9 J_{202}$ ,  $J_{222} = -1.1 J_{202}$ ,  $J_{242} = -2.8 J_{202}$ .

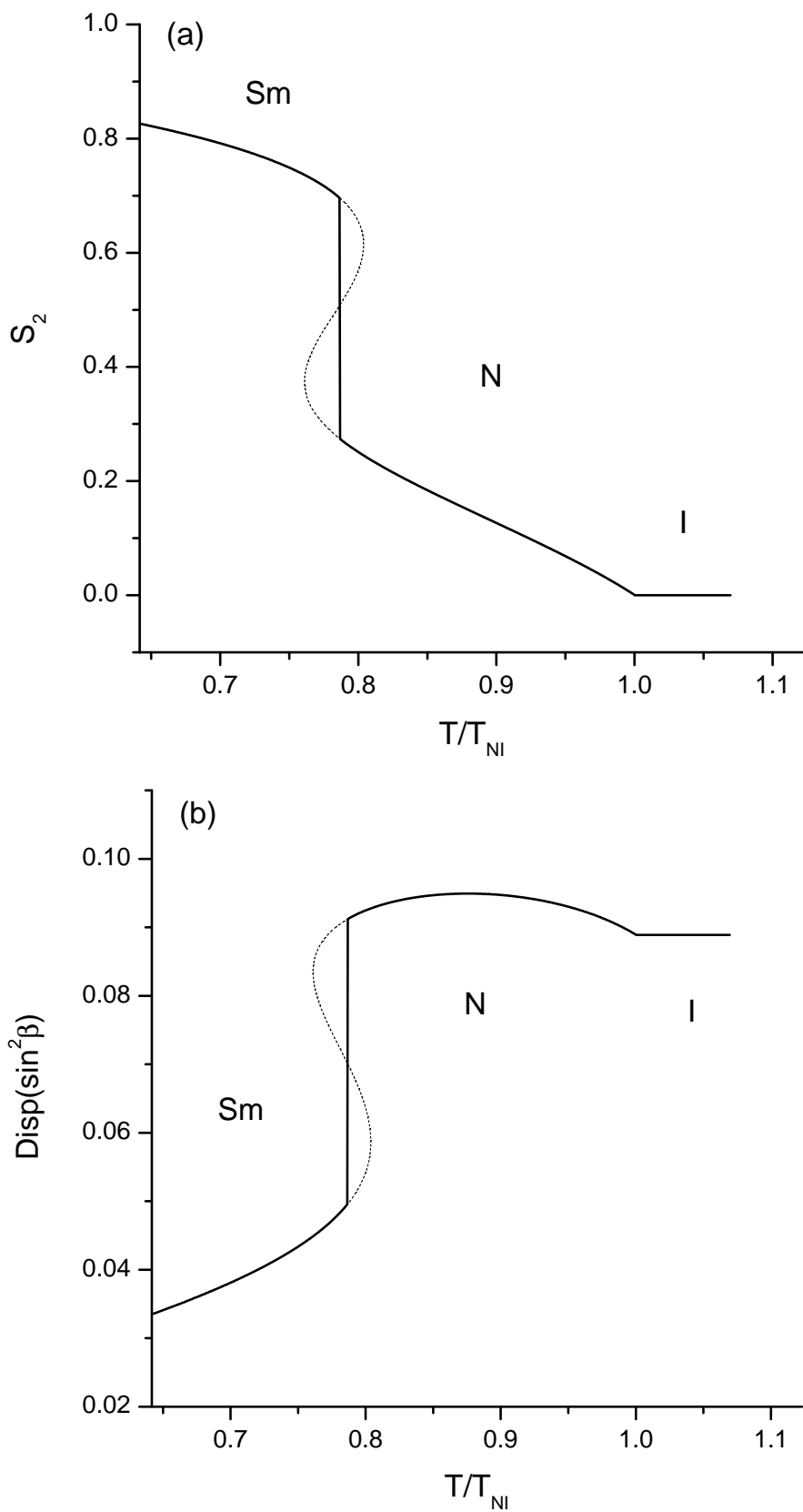


Рис. 6.8: Нематический порядок и дисперсия межмолекулярных направлений при  $J_{220} = J_{022} = 0.9 J_{202}$ ,  $J_{222} = -3 J_{202}$ ,  $J_{242} = -2 J_{202}$ .

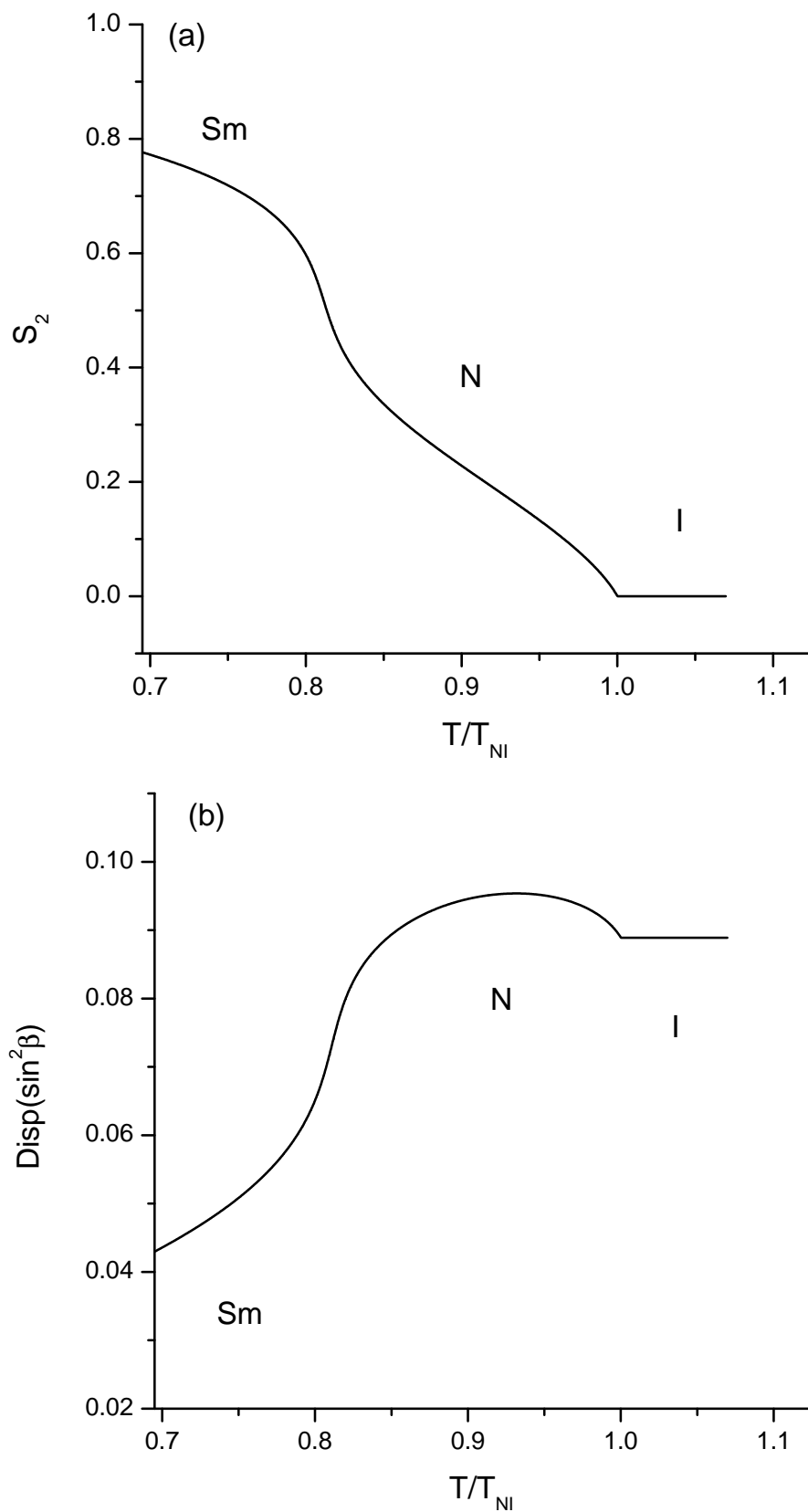


Рис. 6.9: Нематический порядок и дисперсия межмолекулярных направлений при  $J_{220} = J_{022} = 0.9 J_{202}$ ,  $J_{222} = J_{242} = -2 J_{202}$ .

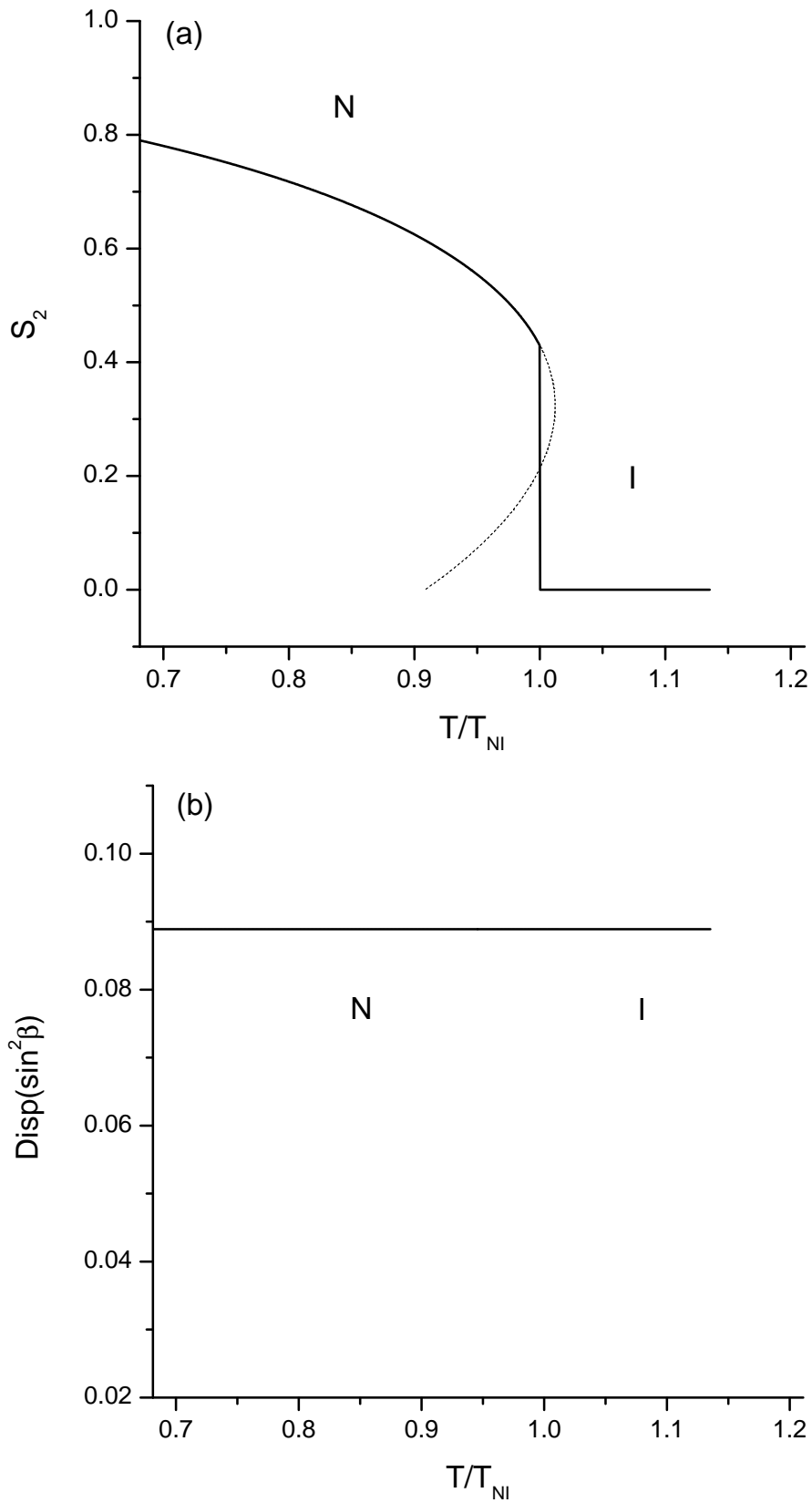


Рис. 6.10: Нематический порядок и дисперсия межмолекулярных направлений при  $J_{220} = J_{022} = J_{222} = J_{242} = 0$ .

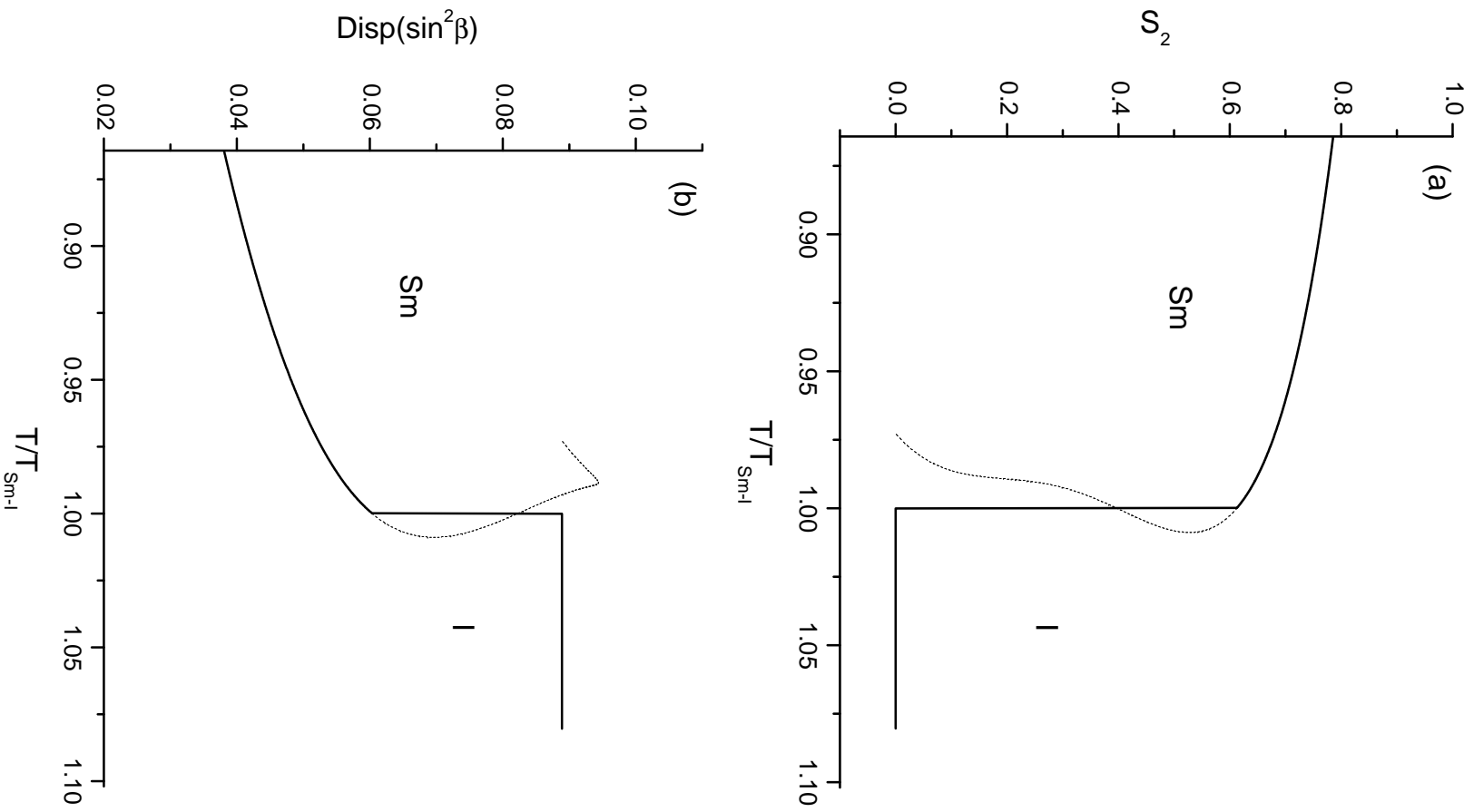


Рис. 6.11: Нематический порядок и дисперсия межмолекулярных направлений при  $J_{220} = J_{022} = 0.9 J_{202}$ ,  $J_{222} = -0.9 J_{202}$ ,  $J_{242} = -2.8 J_{202}$ .



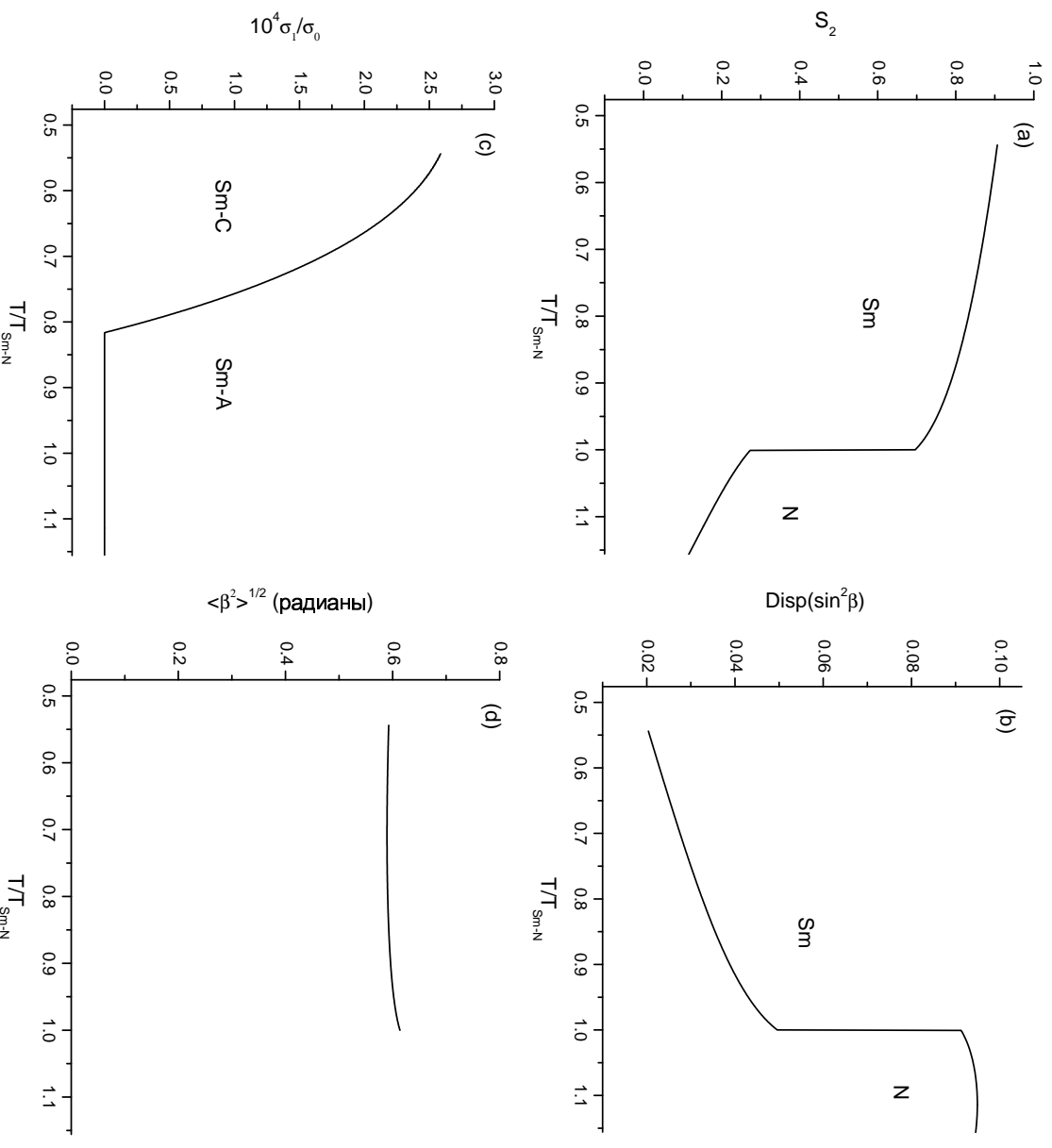


Рис. 6.12: Нематический порядок (a), дисперсия межмолекулярных направлений (b), полярность распределения межмолекулярных направлений по отношению к нематическому директору (c) и среднеквадратичный угол смещения молекул (насыщение угла наклона) (d) при  $J_{220} = J_{222} = 0.9 J_{202}$ ,  $J_{222} = -3 J_{202}$ ,  $J_{242} = -2 J_{202}$ ,  $Q_{202} = Q_{222} = 0.4 J_{202}$ ,  $Q_{212} = 0.1 J_{202}$

## Глава 7

# Экспериментальная проверка основных положений данной работы. Практическая значимость результатов

### 7.1 Подтверждение существования новых двуосных промежуточных фаз, предсказанных в данной работе

#### 7.1.1 Постановка эксперимента

Были изучены вещества, химические формулы которых представлены на Рис. 7.1. Как известно, хиральные молекулы могут быть левой и правой закрутки, причём обе из них являются химически стабильными. В нашем случае исследовалось чистое вещество 12BIMF10 левой закрутки, смесь правых и левых молекул МНРВС, а также бинарная смесь левых 12BIMF10 и левых МНРВС. Известно, что макроскопический шаг спирали в ЖК 12BIMF10 намного

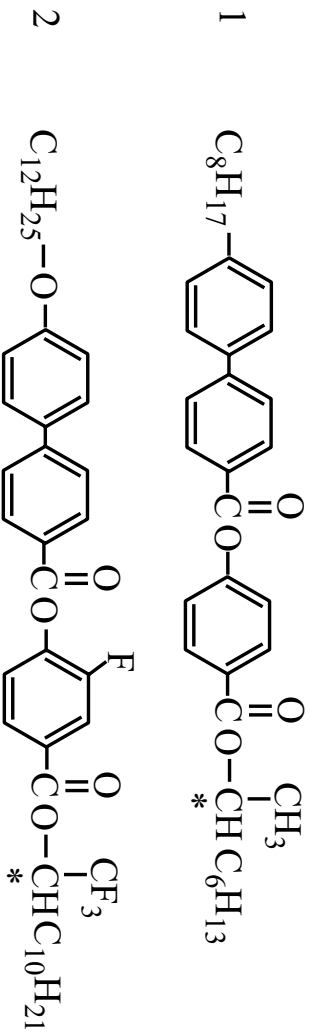


Рис. 7.1: Химическая структура изучаемых смектиков: (1) МНРВС; (2) 12ВІМF10.

меньше, чем в ЖК МНРВС [16, 124]. Более того, левые молекулы 12ВІМF10 и левые молекулы МНРВС создают макроскопические спирали разного знака. Образцы были сначала приготовлены в виде свободно подвешенных плёнок толщиной от 30 до 50 мкм. Плёнки помещались в терморегулируемый с точностью  $\pm 0.01$  °С нагреватель. Изменения текстур при изменении температуры наблюдались при помощи поляризационно-оптического микроскопа. Также измерялось селективное отражение от плёнок при помощи спектрометра, способного различать цвета в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра. Затем были собраны гомеотропные ячейки (Рис. 7.2) толщиной 25 мкм для измерения двулучепреломления и оптического вращения. Ячейки представляли из себя ЖК, помещённый между двумя плоско-параллельными стёклами с двумя ITO (Indium Tin Oxide) электродами на концах для создания электрического поля вдоль плоскости стёкол. Зазор между электродами был 180 мкм. Для создания гомеотропной ориентации образца (когда смектические слои параллельны плоскостям стёкол) поверхности стёкол покрывались карбоксилато-хромистым полимерным соединением (silmonolane), для чего выдерживались

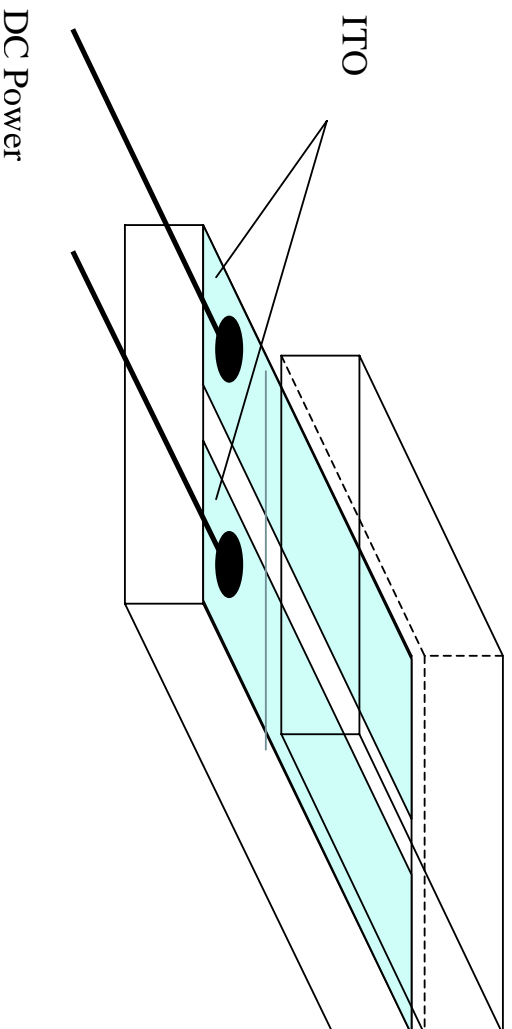


Рис. 7.2: Ячейка для измерения двулучепреломления.

при температуре  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 30 минут. В ячейку помещался образец ЖК, находящийся при высокой температуре в изотропной фазе. Ячейка медленно охлаждалась до перехода в фазу Sm-A, после чего помещалась в тот же самый терморегулируемый элемент, что и свободно подвешенные плёнки. Гомеотропная ориентация проверялась при помощи поляризационно-оптического микроскопа.

Оптическое вращение измерялось при помощи фотоэластического модулятора (PEM), Рис. 7.3 [22]. В качестве источника света использовался гелий-неоновый лазер с длиной волны  $632.8\text{ нм}$  и мощностью 2 мВт. Преобразователь сигнала SCU-90 усиливает ток, поступающий с фотодиода, и затем разделяет его по напряжению на постоянный ( $V_{DC}$ ) и переменный ( $V_{AC}$ ). Универсальный измерительный прибор (multimeter) измеряет напряжение постоянного тока ( $V_{DC}$ ), а двухканальный усилитель (lock-in amplifier) измеряет амплитуду первой и второй гармоник переменного тока ( $V_{1\Omega}$  и  $V_{2\Omega}$ , соответственно). В правой системе координат ( $x$ ,  $y$ , и  $z$ )

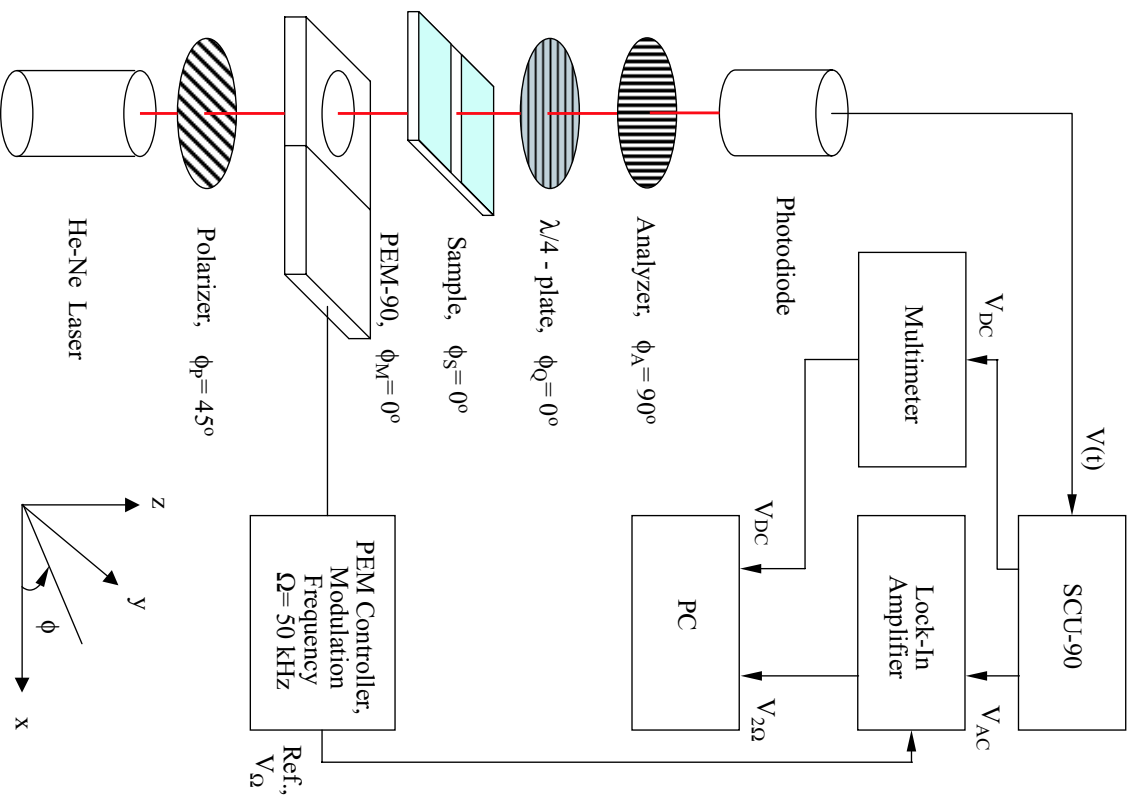


Рис. 7.3: Установка для измерения оптического вращения. Электрическое поле прикладывается перпендикулярно оси  $y$ .

ось  $z$  перпендикулярна смектическому слою, а электрическое поле прикладывалось вдоль оси  $y$ . Используя метод матриц Джонса, определим состояние поляризации света, прошедшего через оптическую систему. Оси поляризатора (P), фотоэластического модулятора (M), образца (S), пластинки  $\lambda/4$  (QW) и анализатора (A) составляют углы  $\varphi_P = 45^\circ$ ,  $\varphi_M = 0^\circ$ ,  $\varphi_S = 0^\circ$ ,  $\varphi_{QW} = 0^\circ$ ,  $\varphi_A = 90^\circ$  с осью  $x$ , соответственно. Матрицы Джонса соответствующих оптических

ЭЛЕМЕНТОВ ИМЕЮТ ВИД:

$$\mathbf{P} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{M} = \begin{pmatrix} \exp(i\Phi_M) & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix};$$

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}; \quad \mathbf{Q} = \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix};$$

и

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (7.1)$$

Здесь  $\Phi_M = A_0 \cos(\Omega t)$  – фазовая задержка фотоэластического модулятора, а  $\alpha$  – угол оптического вращения образца. Вектор электрического поля световой волны, прошедшей через оптическую систему,  $\mathbf{E}_T$ , записывается следующим образом:

$$\mathbf{E}_T = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \\ \times \begin{pmatrix} \exp(i\Phi_M) & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \mathbf{E}_I \\ = \frac{1}{2} (\cos \alpha + \sin \alpha \cdot \exp(i\Phi_M)) \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \mathbf{E}_I, \quad (7.2)$$

где  $\mathbf{E}_I$  – вектор электрического поля падающей световой волны. Интенсивность прошедшего света может быть представлена следующим выражением:

$$I = \mathbf{E}_T^* \cdot \mathbf{E}_T = \frac{I_0}{4} [1 + \sin 2\alpha \cos \Phi_M] \\ = \frac{I_0}{4} [1 + \sin 2\alpha \cos(A_0 \cos \Omega t)]$$

$$= \frac{I_0}{4} [1 + \sin 2\alpha J_0(A_0) - 2 \sin 2\alpha J_2(A_0) \cos 2\Omega t], \quad (7.3)$$

где  $I_0 = \mathbf{E}_1^* \cdot \mathbf{E}_1$  – интенсивность падающего света, а  $J_0(A_0)$  и  $J_2(A_0)$  – функции Бесселя. Если подстроить амплитуду модуляции таким образом, чтобы было  $J_0(A_0) = 0$ , т.е.  $A_0 = 2.405$ , то можно записать следующую формулу для угла оптического вращения

$$\alpha = -\frac{1}{2} \sin^{-1} \left( \frac{V_{2\Omega}}{\sqrt{2} J_2(A_0) V_{DC}} \right) \quad (7.4)$$

где  $J_2(A_0) = 0.432$ . Чувствительность данного метода к оптическому вращению – менее  $4.0 \times 10^{-5}$  градуса.

Похожим образом измерялось двулучепреломление в гомеотропных ячейках. Установка для измерения двулучепреломления представлена на Рис. 7.4, где отсутствует пластинка  $\lambda/4$  и немного по-другому ориентированы оптические оси составляющих элементов. А именно, оси поляризатора, фотоэластического модулятора и анализатора составляют углы  $\phi_P = 45^\circ$ ,  $\phi_M = 0^\circ$  и  $\phi_A = -45^\circ$  по отношению к оси  $x$ , соответственно. Установка чувствительна к фазовой задержке благодаря двулучепреломлению образца  $\Delta n = n_x - n_y$ ,

$$\gamma = 2\pi(d/\lambda)\Delta n, \quad (7.5)$$

где  $d$  – толщина образца. Чувствительность установки – менее  $\Delta n \sim 10^{-6}$ .

Для расчёта двулучепреломления также используем метод матриц Джонса. Состояние поляризации монохроматического света, прошедшего через поляризатор, записывается следующим образом:

$$\mathbf{E}_1 = \begin{pmatrix} E_{1x} \\ E_{1y} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (7.6)$$

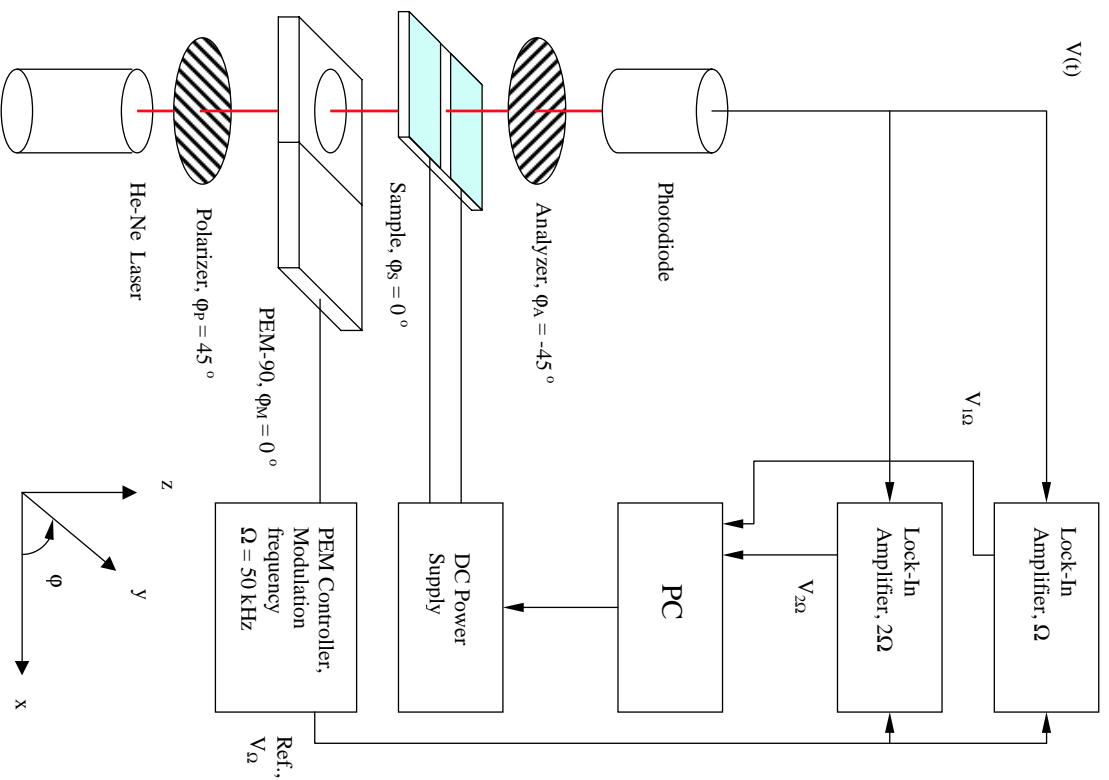


Рис. 7.4: Установка для измерения двулучепреломления. Электрическое поле прикладывается перпендикулярно оси  $y$ .

Фотоэластический модулятор производит фазовую задержку  $\delta$  между компонентами световой волны вдоль осей  $x$  и  $y$ , соответственно  $E_x$  и  $E_y$ , которые, следовательно, могут быть записаны в следующем виде:

$$\mathbf{E}_2 = \begin{pmatrix} E_{2x} \\ E_{2y} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \exp(i\delta) \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (7.7)$$



Образец ЖК добавляет задержку  $\gamma$ , и на выходе из него получаем:

$$\mathbf{E}_3 = \begin{pmatrix} E_{3x} \\ E_{3y} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \exp\{i(\delta + \gamma)\} \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (7.8)$$

Поскольку оптическая ось анализатора перпендикулярна оси поляризатора, только световая волна, соответствующая второму слагаемому в выражении

$$\mathbf{E}_4 = \begin{pmatrix} E_{4x} \\ E_{4y} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} [1 + \exp\{i(\delta + \gamma)\}] \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} [1 - \exp\{i(\delta + \gamma)\}] \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (7.9)$$

доходит до светодиода. Следовательно, интенсивность света, фиксируемая светодиодом, равна

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{4} |1 - \exp\{i(\delta + \gamma)\}|^2. \quad (7.10)$$

Поскольку фазовая задержка, производимая фотоэластическим модулятором, пропорциональна прикладываемому напряжению,

$$\delta = \delta_0 \sin(\omega t), \quad (7.11)$$

где  $\delta_0$  – константа, то формула (7.10) раскладывается по функциям Бесселя следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{I}{I_0} = & \frac{1}{2} \{1 + J_0(\delta_0) \cos \gamma - 2J_1(\delta_0) \sin \gamma \sin(\omega t) \\ & + 2J_2(\delta_0) \cos \gamma \sin(2\omega t) + \dots\}. \end{aligned} \quad (7.12)$$

Если приложить напряжение к фотоэластическому модулятору таким образом, что  $J_0(\delta_0) = 0$ , то второе слагаемое в формуле (7.12)

равно нулю. При этом третье и четвертое слагаемые пропорциональны напряжениям  $V_{1\Omega}$  и  $V_{2\Omega}$ , подаваемым с двухканального усилителя. В этом случае из формулы (7.5) получаем

$$\Delta n_L = \frac{\lambda}{2\pi d} \tan^{-1} \left\{ \frac{J_2(\delta_0)V_{1\Omega}}{J_1(\delta_0)V_{2\Omega}} \right\}. \quad (7.13)$$

**7.1.2 Характерные рисунки контуров двулучепреломления на фазовой диаграмме “электрическое поле – температура”**

Для того чтобы отличить типичные промежуточные фазы  $\text{Sm-C}_A^*(1/3)$ ,  $\text{Sm-C}_A^*(1/2)$ , и  $\text{Sm-C}_\alpha^*$  в предыдущих работах [125] использовались коноскопические рисунки, полученные в присутствии электрического поля. Позже в нескольких работах использовались методы диалектрической спектроскопии и измерения и оптического вращения. Эти методы довольно просты и удобны для констатации наличия промежуточных фаз как таковых, но не позволяют с такой же лёгкостью различить эти промежуточные фазы между собой. В работах [20, 21] нами было показано, что при помощи установки, описываемой здесь и представленной на Рис. 7.4, можно отличить фазу  $\text{Sm-C}^*$  от промежуточной одноосной фазы  $\text{Sm-C}_\alpha^*$  по характерным рисункам контуров (линий постоянства) двулучепреломления на фазовой диаграмме  $E-T$  (электрическое поле – температура). Аналогичным образом мы можем установить характерные рисунки контуров двулучепреломления для антисегнетоэлектрической фазы  $\text{Sm-C}_A^*$  и для двуосных промежуточных фаз  $\text{Sm-C}_A^*(1/3)$  и  $\text{Sm-C}_A^*(1/2)$  (Рис. 7.5). В работе [125] сообщалось, что

в чистом (правом или левом) ЖК МНРВС наблюдается следующая последовательность наклонных смектических фаз:  $\text{Sm-C}_A^*-\text{Sm-C}_A^*(1/3)-\text{Sm-C}_A^*(1/2)-\text{Sm-C}_\alpha^*$ . В то же время, в смеси правых и левых молекул МНРВС в весовом соотношении 93/7 в эту последовательность добавляется  $\text{Sm-C}^*$ , и, таким образом, она выглядит как  $\text{Sm-C}_A^*-\text{Sm-C}_A^*(1/3)-\text{Sm-C}_A^*(1/2)-\text{Sm-C}^*-\text{Sm-C}_\alpha^*$ . Эти последовательности легко распознаются на Рис. 7.5. Двухлучепреломление и оптическое вращение, представленные как функции температуры в отсутствии электрического поля в нижней части Рис. 7.5, отражают фазовые переходы и изменение структуры в пределах фаз. Небольшая аномалия в районе 72°C на Рис. 7.5 (а) говорит о присутствии дополнительной промежуточной фазы, о которой будет сказано ниже.

Как уже говорилось, гораздо больше информации мы можем почерпнуть из контуров двухлучепреломления, приведённых в верхней части Рис. 7.5. Когда приложенное электрическое поле велико, геликоид раскручивается во всех фазах, после чего контуры двухлучепреломления идут почти параллельно оси  $E$ . В частности, это означает, что электроклинный эффект мал, и угол наклона молекул  $\theta$  определяется, в основном, температурой  $T$  и почти не зависит от электрического поля  $E$ . В одноосной промежуточной фазе  $\text{Sm-C}_\alpha^*$  существует порог по электрическому полю, после которого она переходит в фазу  $\text{Sm-C}$  без геликоида. Этот порог довольно высок, но становится ниже при уменьшении температуры, поскольку при этом шаг спирали в фазе  $\text{Sm-C}_\alpha^*$  становится больше.

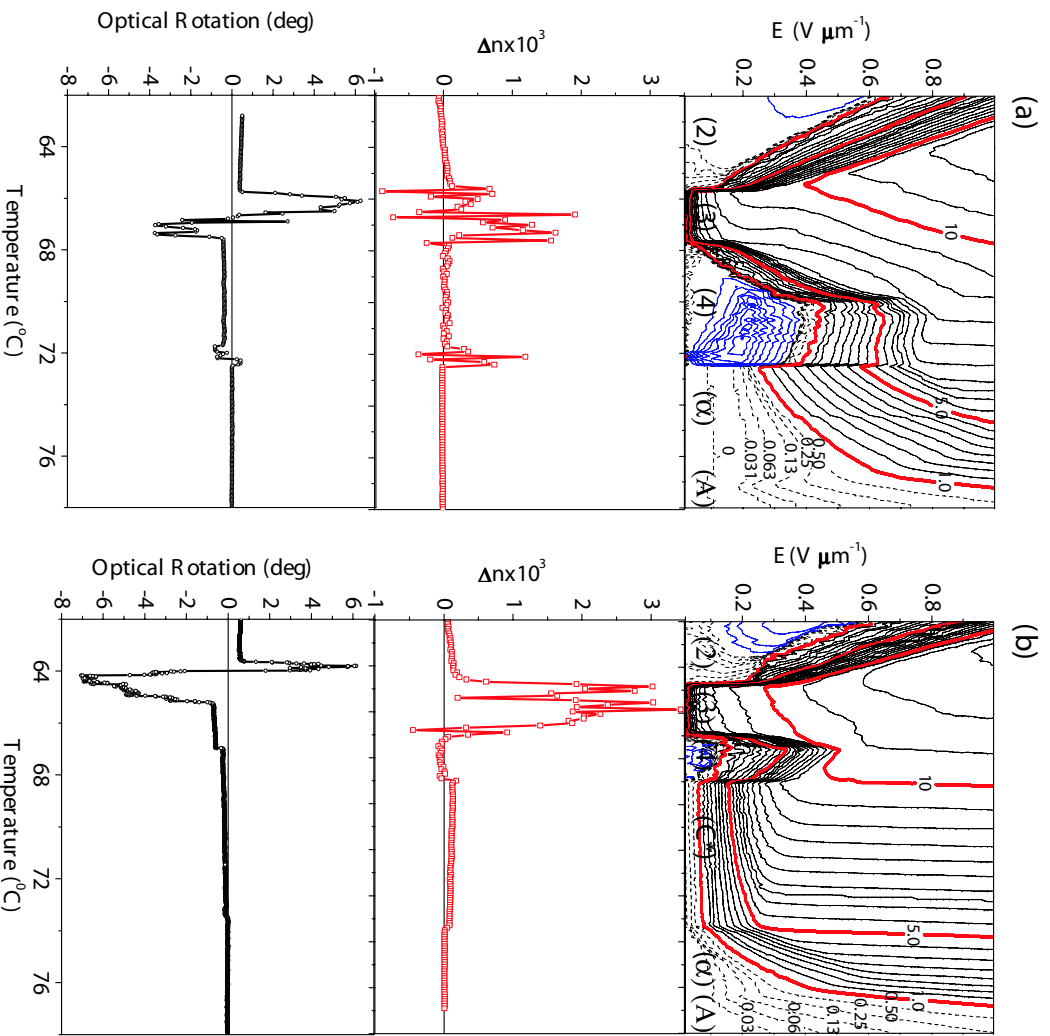


Рис. 7.5: Линии постоянства двулучепреломления (верхние графики), наблюдаемые в процессе остывания 25-микронной гомеотропной ячейки (а) чистого МНРФС левой закрутки и (б) смеси правого и левого МНРФС в равном соотношении 98/7 в присутствии электрического поля. В нижней части рисунка приведены температурные зависимости двулучепреломления и оптического вращения в отсутствие электрического поля. Сплошные линии постоянства двулучепреломления проведены с интервалом  $0.5 \times 10^{-3}$ , а в некоторых местах проведены дополнительные пунктирные линии с меньшим интервалом. Цифры в скобках под диаграммами обозначают число спектрических слоев в элементарных ячейках промежуточных двuosных фаз, а  $\alpha$ ,  $C$  и  $A$  обозначают фазы  $Sm-C^*$ ,  $Sm-C^*$  и  $Sm-A^*$ , соответственно.

В температурном интервале чуть левее фазы  $Sm-A$  наблюдается “провал” контуров двулучепреломления, и его экстраполяция к нулевому полю свидетельствует о наличии фазового перехода между  $Sm-A$  и  $Sm-C^*_\alpha$ . Пороги по раскрутке, более или менее выраженные, наблюдаются также в фазах  $Sm-C^*_A$ ,  $Sm-C^*_A(1/3)$ ,  $Sm-C^*_A(1/2)$  и  $Sm-C^*$ .

Отличительной особенностью фаз с чётными элементарными ячейками,  $Sm-C^*_A$  и  $Sm-C^*_A(1/2)$ , является обратный знак

двулучепреломления в геликоидальном состоянии по отношению к знаку двулучепреломления в состоянии с раскрученной спиралью (синие контуры на Рис. 7.5). В главе 3 нами было показано, что такое поведение может быть связано с тем, что полный оборот геликоида в них кратен шагу спирали, тогда как в фазах с нечётными элементарными ячейками,  $\text{Sm-C}_A^*(1/3)$  и  $\text{Sm-C}^*$ , он кратен примерно половине шага спирали. После раскрутки спирали двулучепреломление становится одного знака во всех фазах, что означает одинаковость плоскости наклона во всех фазах.

В работах [11, 17, 125] сообщалось о принципиальной возможности существования дополнительных двусонных промежуточных фаз,  $FlI$  и  $FlN$ , соответственно, слева и справа от  $\text{Sm-C}_A^*(1/3)$ , которые в нашей иерархии должны соответствовать  $\text{Sm-C}_A^*(0 < q_T < 1/3)$  и  $\text{Sm-C}_A^*(1/3 < q_T < 1/2)$ . О существовании фазы  $\text{Sm-C}_A^*(1/2 < q_T < 1)$  упоминалось, в частности, в работах [63, 126–128]. Согласно работе [125], фаза  $\text{Sm-C}_A^*(1/3 < q_T < 1/2)$  может простираться в диапазоне 50 мК (0.05°C) и более. Мы попытались идентифицировать некоторые дополнительные промежуточные фазы при помощи контуров двулучепреломления на диаграмме  $E-T$ , поскольку это также согласуется с теорией, изложенной в данной работе. Что касается фазы  $\text{Sm-C}_A^*(1/2 < q_T < 1)$ , то мы можем наблюдать некую особенность в чистом ЖК МНРВС в процессе остывания при помощи поляризационно-оптического микроскопа. Эта же особенность видна на температурных зависимостях двулучепреломления и оптического вращения на Рис. 7.5 чуть левее фазы  $\text{Sm-C}_A^*$ .

Принимая это во внимание, мы задались целью найти такое вещество, в котором в сравнительно широком температурном интервале существовали бы другие двuosные промежуточные фазы, отличные от общеизвестных фаз  $\text{Sm-C}_A^*(1/3)$  и  $\text{Sm-C}_A^*(1/2)$ . Доказать существование новых промежуточных фаз можно при помощи непосредственного наблюдения цветов селективного отражения благодаря геликоидальной структуре. По сути дела, в работе [127] уже сообщалось о существовании необычной фазы в чистом веществе 12BIMF10, в которой, в частности, происходит селективное отражение в видимой области спектра. Для того чтобы установить, является ли эта фаза дополнительной к фазам  $\text{Sm-C}_A^*(1/3)$  и  $\text{Sm-C}_A^*(1/2)$ , мы попытаемся получить более полную фазовую диаграмму  $E-T$  путём смешивания ЖК 12BIMF10 с ЖК МНРВС, в котором существование фаз  $\text{Sm-C}_A^*(1/3)$  и  $\text{Sm-C}_A^*(1/2)$  является уже установленным фактом.

### **7.1.3 Доказательство существования новой двuosной промежуточной фазы, не являющейся $\text{Sm-C}_A^*(1/3)$ и $\text{Sm-C}_A^*(1/2)$**

Мы пронаблюдали текстуры толстых (50 мкм) свободно подвешенных плёнок смесей левых молекул 12BIMF10 и левых молекул МНРВС. Микрофотографии этих текстур, сделанные при ступенчатом уменьшении температуры, представлены на Рис. 7.6. Несмотря на то, что мы использовали один и тот же нагревательный элемент с регулятором, последовательность структур в свободно подвешенных плёнках оказалась слегка сдвинутой по температуре по сравнению с гомеотропными ячейками. Точность по температуре была менее

$\pm 5$  мК ( $\pm 0.005^\circ\text{C}$ ), но при этом температура всё равно оказывалась распределённой неравномерно по плёнке, что хорошо видно из Рис. 7.6. Но здесь мы, наоборот, воспользуемся этой неоднородностью. На Рис. 7.6 (а) мы можем видеть зелёное кольцо от брегговского отражения благодаря геликидальной структуре в некоторой промежуточной фазе в чистом ЖК 12В1МГ10. Ширина зелёного кольца соответствует примерно 10 мК ( $0.01^\circ\text{C}$ ). Используя контуры двулучепреломления для ЖК 12В1МГ10, приведённые на Рис. 7.7 (а), и сравнивая их с контурами для ЖК МНРВС, приведёнными на Рис. 7.5, фазовая диаграмма которого известна, заключаем, что более высокотемпературная фаза внутри зелёного кольца –  $\text{Sm-C}_A^*$ , а более низкотемпературная фаза снаружи –  $\text{Sm-C}_D^*$ . Текстуры с обеих сторон зелёного кольца – одномерно тёмные, тогда как само зелёное кольцо обладает некоторой неоднородностью. То, что зелёное кольцо не соответствует фазам  $\text{Sm-C}_A^*(1/2)$  и  $\text{Sm-C}_A^*(1/3)$ , наблюдаемым в МНРВС, а соответствует новой промежуточной фазе  $\text{Sm-C}_A^*(0 < q_T < 1/3)$ , легко показать, смещивая 12В1МГ10 и МНРВС [Рис 7.6 (b)–(e) и Рис. 7.7 (b)–(c)].

Поскольку ЖК МНРВС имеет более длинный шаг спирали, чем ЖК 12В1МГ10, то смешивание приводит к сдвигу селективного отражения в предполагаемой новой фазе  $\text{Sm-C}_A^*(0 < q_T < 1/3)$  из зелёной области спектра в красную, а также к возникновению фазы  $\text{Sm-C}_A^*(1/3)$  при  $E=0$  в смеси [12В1МГ10]/[МНРВС]=97.5/2.5 по весу. На Рис. 7.6 (b3) и (b4) мы можем непосредственно наблюдать последовательность фаз  $\text{Sm-C}_A^*-\text{Sm-C}_A^*(0 < q_T < 1/3)-\text{Sm-C}_A^*(1/3)-\text{Sm-C}_\alpha^*$ ,

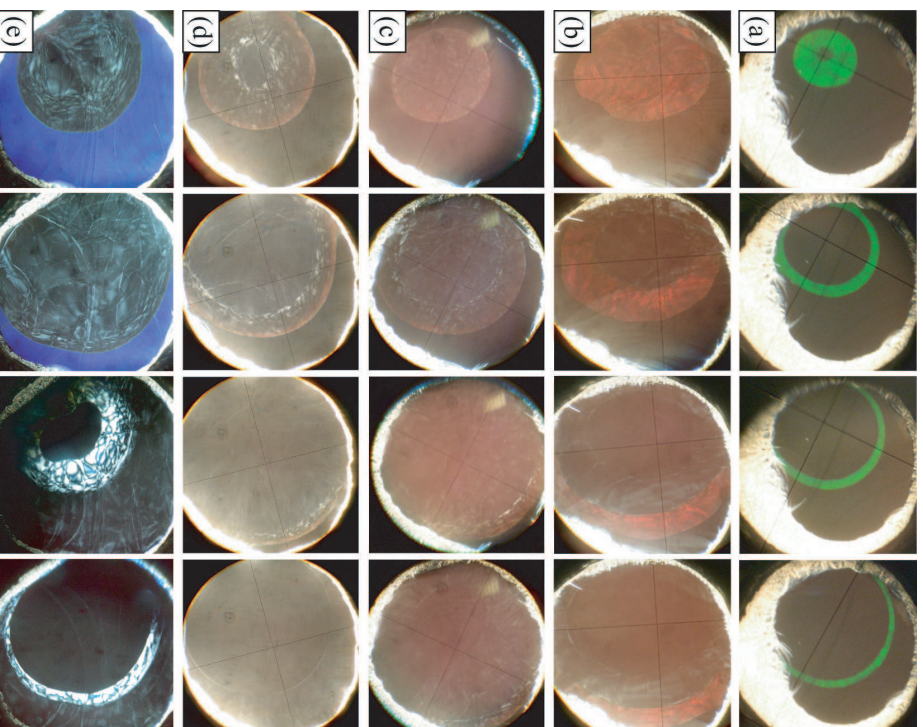


Рис. 7.6: Микрофотографии при нескольких температурах при охлаждении свободно подвешенных плёнок смесей левых молекул 12ВМГ10 и левых молекул МНРВС: (а) 100%, (b) 97.5%, (c) 95%, (d) 92, и 85% 12ВМГ10 по весу. Значения температур в °С слева (1) направо (4): (а) 55,18, 55.20, 55.30, и 55.40; (b) 56.20, 56.50, 56.70 и 56.90; (c) 57.70, 58.30, 58.70 и 58.80; (d) 59.00, 59.30, 59.50 и 59.80; (e) 62.00, 62.50, 63.00, и 63.40. На каждой фотографии температура справа ниже, чем слева, приближенно на  $0.5^{\circ}\text{C}$ , поскольку нагреватель был расположен слева. На Рис. (а) зелёное кольцо соотвечствует расположению новой фазы  $\text{Sm-C}_A^*(0 < qT < 1/3)$ , снаружи которой располагается фаза  $\text{Sm-C}_A^*$  а внутри –  $\text{Sm-C}_\alpha^*$ . На Рис. (b) красное кольцо –  $\text{Sm-C}_A^*(0 < qT < 1/3)$ , снаружи которого –  $\text{Sm-C}_A^*$ , а внутри – сначала  $\text{Sm-C}_A^*(1/3)$ , а затем –  $\text{Sm-C}_\alpha^*$ . На Рис. (c) и (d) фаза  $\text{Sm-C}_A^*(0 < qT < 1/3)$  становится бело-розовым пятном. На Рис. (e) фиолетовый участок – фаза  $\text{Sm-C}_A^*$ , а внутри должна быть сначала  $\text{Sm-C}_A^*(0 < qT < 1/3)$ , а затем  $\text{Sm-C}_A^*(1/3)$ , хотя граница между ними видна не отчетливо. С увеличением температуры фиолетовый цвет сдвигается наружу, а внутри возникает фаза  $\text{Sm-C}_A^*(1/2)$  в виде сетчатого кольца, внутри которого располагается сначала  $\text{Sm-C}_A^*(1/3)$ , а затем  $\text{Sm-C}_\alpha^*$ .

распределённую в пространстве благодаря градиенту температур от более низкой снаружи красного кольца к более высокой – внутри. Довольно однородная текстура фазы  $\text{Sm-C}_\alpha^*$  находится в центре, обладающем самой высокой температурой, а слегка шероховатая текстура между фазой  $\text{Sm-C}_\alpha^*$  и красным кольцом ( $\text{Sm-C}_A^*(0 < qT < 1/3)$ ) – фаза  $\text{Sm-C}_A^*(1/3)$ . Спектры пропускания плёнок 100%, 97.5% и 95% смесей 12ВМГ10 и МНРВС для света, падающего на плёнку под углом  $20^{\circ}$ , приведённые на Рис. 7.8, имеют небольшие минимумы,



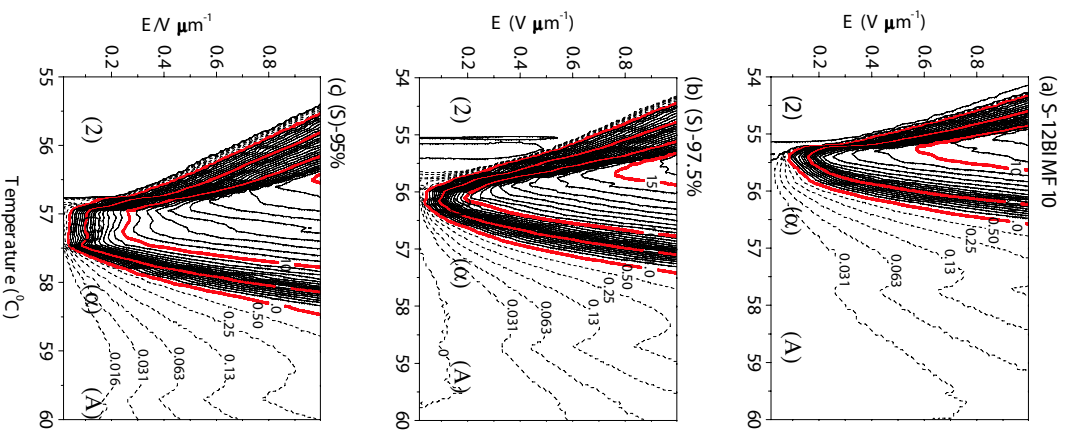


Рис. 7.7: Двухлучепреломление в смеси 12ВМГ10 и МНРВС (оба левой закрутки) в процессе остывания: (а) 100%, (б) 97.5%, и (с) 95% 12ВМГ10 по весу. Столбчатые линии постоянного двухлучепреломления проведены с интервалом  $0.5 \times 10^{-4}$ , а также некоторые дополнительные пунктирные линии проведены с более мелким шагом. Пифры в круглых скобках обозначают число смектических слоев в элементарной ячейке фазы, а  $\alpha$  и  $A$  обозначают  $\text{Sm-C}_\alpha^*$  и  $\text{Sm-A}$ , соответственно.

соответствующие селективному отражению на длинах волн 541, 642 и 740 нм при 55.20°C, 56.70°C и 58.7°C, соответственно.

Для того чтобы исследовать фазовую последовательность более тщательно, мы измерили оптическое вращение, а также построили фазовые диаграммы  $E-T$  с контурами двухлучепреломления как при охлаждении, так и при нагревании гомеотропных ячеек толщиной 25 мкм. Перед тем как прикладывать электрическое поле, мы сначала измерили оптическое вращение и двухлучепреломление при

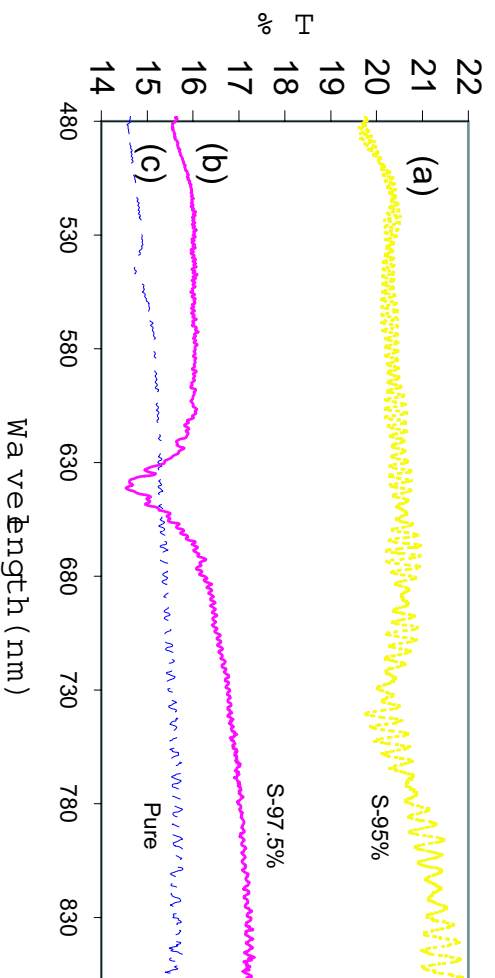


Рис. 7.8: Спектры пропускания света, падающего под углом  $20^\circ$  на свободно подвешенные плёнки смесей левых молекул 12BIMF10 и левых молекул МНРВС: (a) 100%, (b) 97.5%, (c) 95% 12BIMF10 по весу.

охлаждения и нагревании со скоростью 10 мК/мин ( $0.01^\circ\text{C}/\text{мин}$ ).  
 Временная константа двухканального усилителя была выбрана равной 1 секунде. Затем мы измерили двулучепреломление в присутствии электрического поля, изменяя электрическое поле на 100 шагов при каждой температуре. Температура изменялась со скоростью  $0.01^\circ\text{C}/\text{мин}$  или меньше. Для того чтобы дать системе прийти в равновесие, в каждой точке по полю образец выдерживался в течение 1 минуты, перед тем как поле менялось дальше. Результаты измерений приведены на Рис. 7.9.

В фазе  $\text{Sm-C}_A^*$  макроскопический шаг спирали оказывается слишком коротким, чтобы селективное отражение попадало в видимую область спектра. Это приводит к довольно однородной текстуре в соответствующем месте на Рис. 7.6, а также к почти нулевому сигналу оптического вращения на Рис. 7.9. Во всяком случае, оно гораздо меньше, чем в фазах  $\text{Sm-C}_A^*(0 < q\Gamma < 1/3)$  и  $\text{Sm-C}_A^*(1/3)$ .

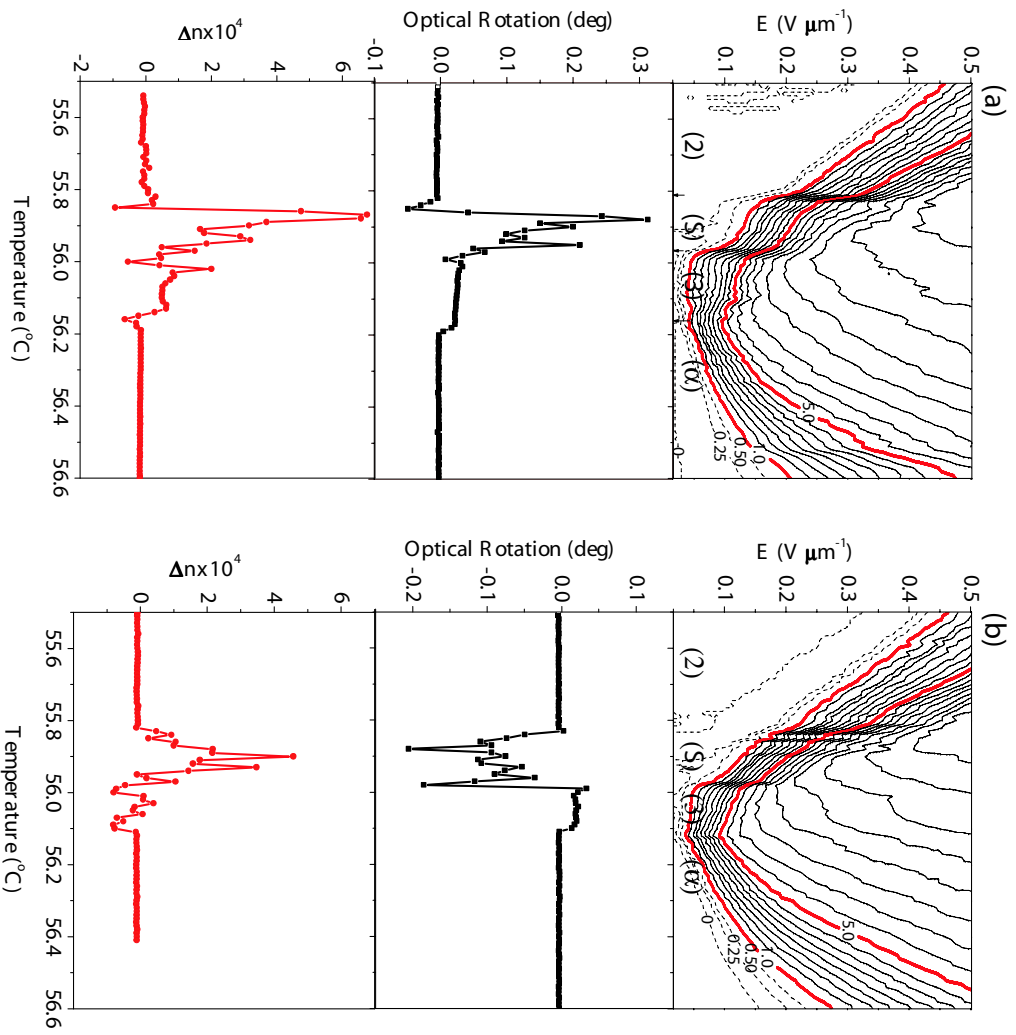


Рис. 7.9: Двугрешепломление и оптическое вращение (в расчёте на один мкм толщины образца), измеренные в процессе (а) охлаждения и (б) нагревания 25-микронной ромбоэдричной ячейки, содержащей смесь 97.5/2.5 (по весу) левых молекул 12B1M/P10 и левых молекул МНРВС. Существование новой промежуточной фазы,  $\text{Sm-C}_A^*$  ( $0 < qT < 1/3$ ), явно видно в обоих процессах. Сплошные линии постоянства двугрешепломления проведены с интервалом  $0.5 \times 10^{-4}$ , а в некоторых местах проведены дополнительные пунктирные линии с меньшим шагом. Цифры в скобках обозначают число смежных слоев в элементарной ячейке фазы, а  $\alpha$  и  $\Delta$  обозначают  $\text{Sm-C}_A^*$  и  $\text{Sm-A}$ , соответственно.

Тогда самое, очевидно, справедливо и для одноосной промежуточной фазы  $\text{Sm-C}_A^*$ . Несмотря на некоторые различия, оба Рис. 7.9 (а) и (б) убеждают нас в существовании дополнительной двuosной промежуточной фазы  $\text{Sm-C}_A^*$  ( $0 < qT < 1/3$ ) чуть левее фазы  $\text{Sm-C}_A^*$  ( $1/3$ ) при  $E=0$ . Селективное отражение в новой фазе  $\text{Sm-C}_A^*$  ( $0 < qT < 1/3$ ) в смеси почти совпадает с длиной волны света гелий-неонового лазера (633 нм). Поскольку геликоидальная структура может меняться из-за поверхностных эффектов в свободно подвешенных плёнках,

то селективное отражение может слегка меняться. Фактически, процессы охлаждения и нагрева делают длину волны отражённого света чуть больше и чуть меньше 633 нм, соответственно, поэтому оптическое вращение на Рис. 7.9 (а) и (б) в новой промежуточной фазе оказывается положительным и отрицательным, соответственно. Поверхностные эффекты также могут вызывать шум на сигнале оптического вращения, соответствующем красному свету. Когда длина волны света, используемого для измерения сигнала оптического вращения почти совпадает с длиной волны отражённого света, мощность сигнала существенным образом зависит от длины волны отражённого света, так что поверхностных эффектов может быть достаточно для появления шума.

Таким образом, мы установили, что в смеси [12ВМГ10]/[МНРВС] = 97.5/2.5 существует дополнительная двусная промежуточная фаза,  $\text{Sm-C}_A^*(0 < qT < 1/3)$ , между фазами  $\text{Sm-C}_A^*$  и  $\text{Sm-C}_A^*(1/3)$ . Она располагается чуть левее фазы  $\text{Sm-C}_A^*(1/3)$  по температуре, и на фазовой диаграмме  $E-T$  выглядит как часть фазы  $\text{Sm-C}_A^*$ . Однако пока мы не в состоянии достоверно определить структуру этой фазы. Возможно, этому впоследствии помогут наши исследования различных характеристик, приведённые ниже. Как уже упоминалось, мы измеряли зависимость двулучепреломления от величины электрического поля при разных температурах. На Рис. 7.10 приведены несколько таких зависимостей для значений температур между 56.00 °С и 55.76 °С с шагом 20 мК. Две пунктирные красные линии представляют зависимость двулучепреломления

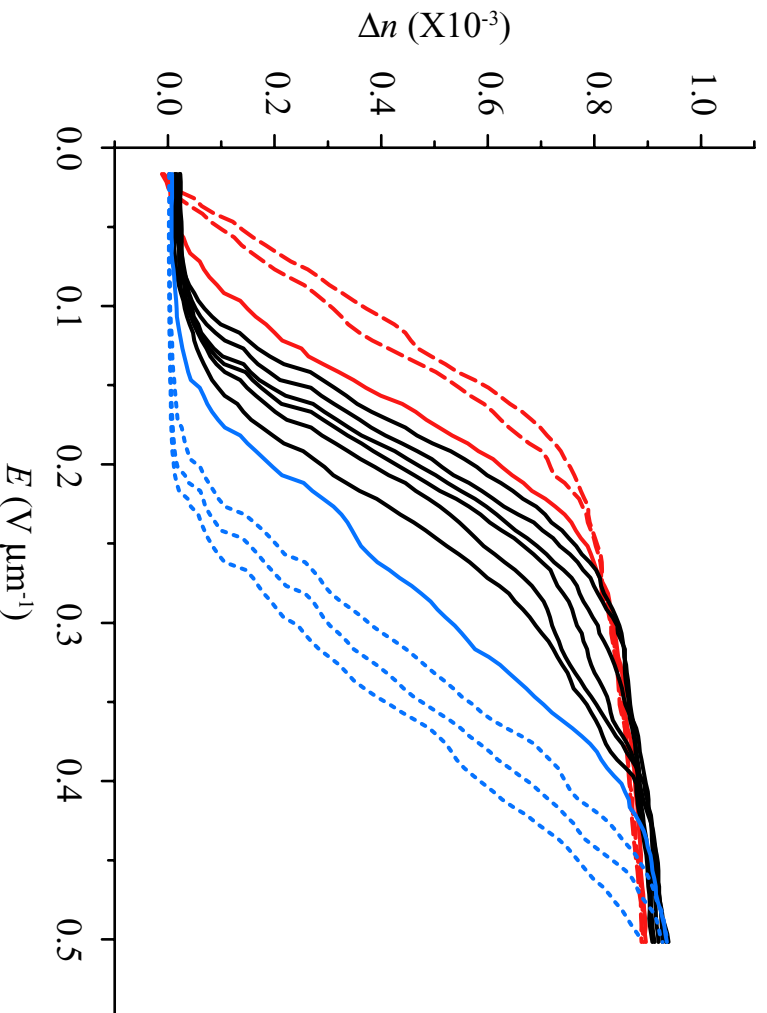
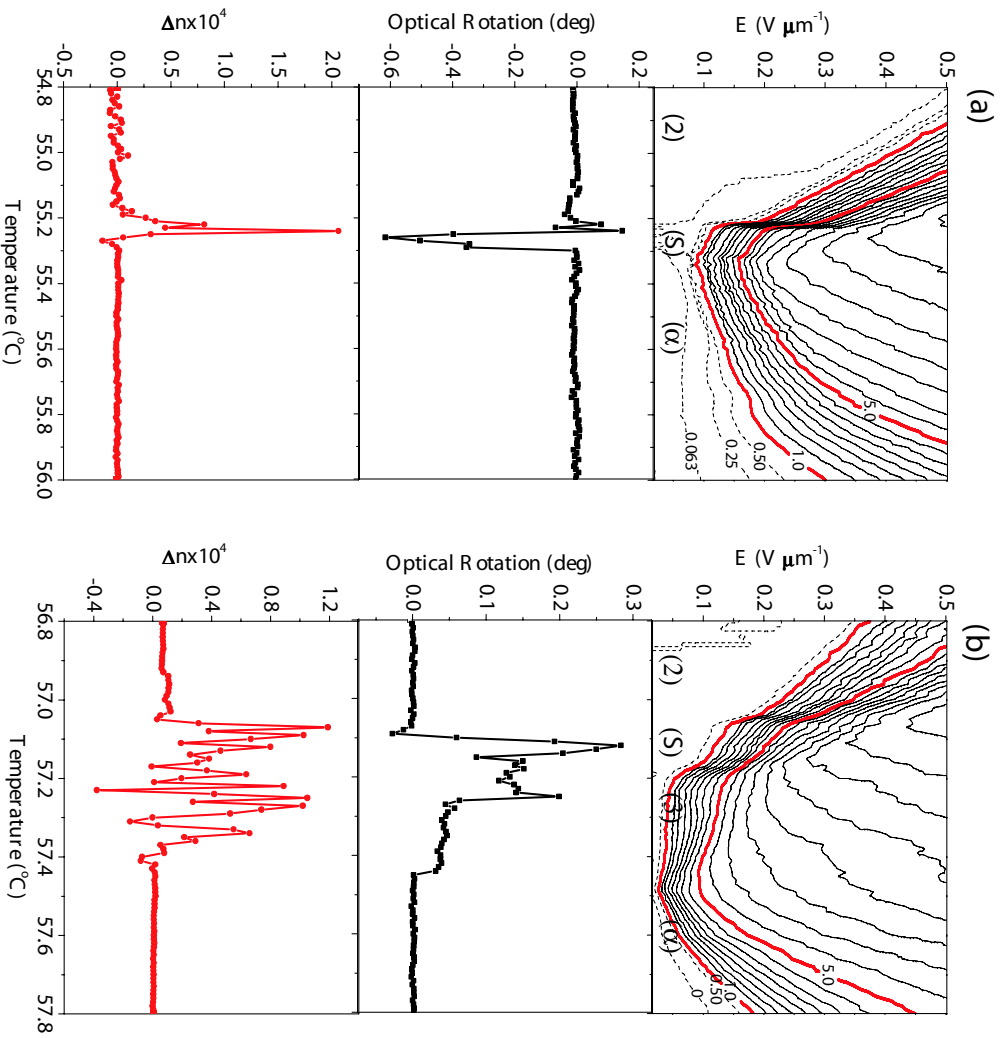


Рис. 7.10: Зависимость двулучепреломления от приложенного электрического поля для разных значений температур в диапазоне 55.76–56.00 °С с шагом 20 мК (0.02 °С) в смеси 97.5/2.5 по весу 12ВМГ10 и МНРВС. Сплошные чёрные линии соответствуют новой фазе Sm- $C_A^*$  ( $0 < qT < 1/3$ ), красные пунктирные линии соответствуют фазе Sm- $C_A^*(1/3)$ , синие пунктирные линии соответствуют фазе Sm- $C_A^*$ .

от электрического поля при температурах 56.00 °С и 55.98 °С, при которых наблюдается фаза Sm- $C_A^*(1/3)$ . Видно, что порог по раскрутке спирали почти отсутствует, и двулучепреломление возрастает с увеличением электрического поля сразу вблизи значения  $E = 0$ . Три синие пунктирные линии представляют зависимость двулучепреломления от электрического поля при температурах 55.80, 55.78 и 55.76 °С, при которых наблюдается фаза Sm- $C_A^*$ . Видно, что в этой фазе существует сравнительно большой порог по раскрутке спирали. Между температурами 55.96 °С и 55.82 °С все шесть сплошных чёрных линий принадлежат новой фазе Sm- $C_A^*(0 < qT < 1/3)$

и демонстрируют небольшой порог по раскрутке спирали, который уменьшается при удалении от фазы  $\text{Sm-C}_A^*$ . Таким образом, новая промежуточная фаза представляется регулярной составляющей некоторой последовательности промежуточных фаз с разными значениями  $qT$ , о которых говорилось в предыдущих главах.



**Рис. 7.11:** Двухтемпературное и оптическое вращение (в расчёте на один мкм толщины образца), измеренные в процессе охлаждения 25-микронной гомеорной ячейки, содержащей (а) чистый ЖК 12V1MPT10 и (б) смесь 12V1MPT10 и MNPVC в соотношении 95/5 (по весу). Суффиксирование новой промежуточной фазы,  $\text{Sm-C}_A^*$  ( $0 < qT < 1/3$ ), явно видно в обоих случаях. Сплошные линии представляют двухтемпературные измерения с интервалом  $0.5 \times 10^{-4}$ , а в некоторых местах проведены дополнительные пунктирные линии с меньшим шагом. Цифры в скобках обозначают число смектических слоев в элементарной ячейке фазы, а  $\alpha$  и  $\Delta$  обозначают  $\text{Sm-C}_\alpha^*$  и  $\text{Sm-A}$ , соответственно.

Согласно нашей теории, изложенной в предыдущих главах (также изложено в работе [56]), наиболее вероятными кандидатурами на роль новой промежуточной фазы являются  $\text{Sm-C}_A^*(1/4)$  и  $\text{Sm-C}_A^*(1/5)$ ,

которые должны располагаться по температуре сразу левее фазы  $Sm-C_A^*(1/3)$ . Как следует из микрофотографий, изображённых на Рис. 7.6, в случае чистого ЖК 12В1МГ10 селективное отражение в новой двуслойной промежуточной фазе переходит из красной в зелёную область спектра, а фаза  $Sm-C_A^*(1/3)$  исчезает. Двухлучепреломление и оптическое вращение было изучено в чистом 12В1МГ10, а также в смеси [12В1МГ10]/[МНРВС] = 95/5, а результаты представлены на Рис. 7.11.

#### 7.1.4 Обсуждение результатов раздела

Если обобщить результаты главы 2, то между синглинной и антиглинной смектическими фазами гипотетически возможна бесконечная последовательность промежуточных двуслойных фаз, в которых часть смектических слоёв имеет приблизительно синглинное упорядочение, а часть – приблизительно антиглинное (Рис. 7.12). Двуслойные промежуточные фазы характеризуются параметром  $qt$ , равным среднему числу синглинных упорядочений в элементарной ячейке фазы. Здесь мы должны подчеркнуть, что синглинность и антиглинность смектических слоёв в промежуточных фазах наблюдается лишь приблизительно, поскольку благодаря хиральности молекул плоскости наклона в различных смектических слоях не строго совпадают. Тем не менее, для любой промежуточной фазы можно выделить некоторую плоскость, относительно которой азимутальные отклонения директоров в разных слоях симметричны и невелики. На Рис. 7.12 – это плоскость листа. Эту плоскость принято

называть плоскостью изинговского прототипа промежуточных фаз. Действительно, в этой плоскости возможны лишь две ориентации директора в каждом слое. Существует ещё одно ограничение на существование промежуточных фаз, следующее непосредственно из теоретических вычислений, – это их антисимметричность относительно середины элементарной ячейки (жирные точки на Рис. 7.12). Учитывая это ограничение, приходим к выводу, что возможна только одна фаза, характеризуемая конкретным числом  $qT$ . Набор возможных двусосных промежуточных фаз (не являющийся полным) приведён на Рис. 7.12, где жёлтым цветом обозначены молекулы в пределах одной элементарной ячейки фазы.

Однако на реальной фазовой диаграмме (Рис. 2.9 и 2.10) в широком температурном диапазоне существует лишь несколько промежуточных фаз, а диапазон существования остальных резко убывает с удалением от фазы  $S_{\text{m}}-C_{\text{A}}^*(1/3)$  в обе стороны. По сути дела, до сих пор было достоверно известно о существовании только двух промежуточных фаз:  $S_{\text{m}}-C_{\text{A}}^*(1/3)$  и  $S_{\text{m}}-C_{\text{A}}^*(1/2)$ . В данной главе мы покажем, что в сравнительно широком диапазоне может ещё существовать по крайней мере одна фаза,  $S_{\text{m}}-C_{\text{A}}^*(0 < qT < 1/3)$ .

Проведём простейший анализ того, какие молекулярные параметры могут способствовать существованию этой новой фазы. Для анализа воспользуемся фазовой диаграммой, представленной на Рис. 2.11, на которой переменными являются температура и эффективный квадрупольный момент молекулы. Мы можем констатировать, что наиболее подходящим по всем параметрам случаем, в котором



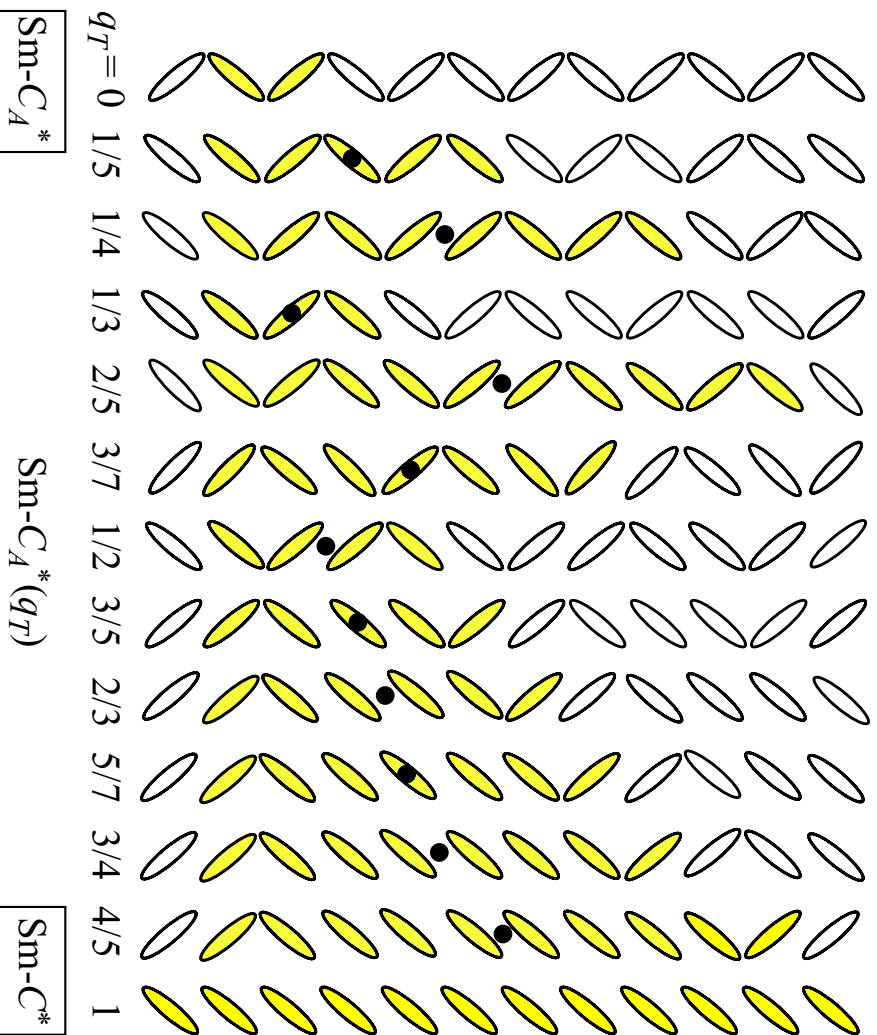


Рис. 7.12: Возможная последовательность двусосных промежуточных фаз. Фазы обозначены  $\text{Sm-C}_A^*(q_T)$ , где  $q_T = [F]/([A] + [F])$  характеризует долю синглиннных упорядочений в системе. Жирная точка – центр элементарной ячейки фазы, относительно которого она антисимметрична. Молекулы в пределах одной элементарной ячейки обозначены жёлтым цветом.

наблюдается сравнительно широкая по температуре дополнительная промежуточная фаза  $\text{Sm-C}_A^*(0 < q_T < 1/3)$ , является случай большого квадрупольного момента. Действительно, в чистом веществе 12В1МФ10, которое в данном разделе является предметом основного исследования, наблюдается последовательность фаз, похожая на ту, которая обозначена длинной синей стрелкой на Рис. 2.11. В этой последовательности отсутствуют типичные промежуточные фазы  $\text{Sm-C}_A^*(1/3)$  и  $\text{Sm-C}_A^*(1/2)$ , но присутствует другая промежуточная

фаза, которая при смешивании 12ВІМF10 с МНРВС оказывается слева от появляющихся фаз  $\text{Sm-C}_A^*(1/3)$  и  $\text{Sm-C}_A^*(1/2)$  по температуре. Если действительно ЖК 12ВІМF10 обладает повышенным квадратупольным моментом, то смешивание его с ЖК МНРВС должно эффективно понижать средний квадратупольный момент на молекулу, что согласно диаграмме на Рис. 2.11 должно приводить к появлению сначала фазы  $\text{Sm-C}_A^*(1/3)$ , а затем и к появлению  $\text{Sm-C}_A^*(1/2)$ , что и наблюдается на микрофотографиях на Рис. 7.6.

Итак, мы подтвердили существование новой двуслойной промежуточной фазы, отличающейся от уже известных промежуточных фаз с элементарными ячейками 3 и 4 смектической слоя. Эта новая фаза с точки зрения общей иерархии должна наблюдаться между фазами  $\text{Sm-C}_A^*(0)$  и  $\text{Sm-C}_A^*(1/3)$ , но в конкретном веществе 12ВІМF10 другие (известные) двуслойные промежуточные фазы отсутствуют, и поэтому новая фаза наблюдается непосредственно между фундаментальными фазами  $\text{Sm-C}_A^*$  и  $\text{Sm-C}^*$ . Это подтверждается измерениями селективного отражения, двулучепреломления и оптического вращения. Если ЖК 12ВІМF10 смешать с небольшой долей ЖК МНРВС, то диапазон существования двуслойных промежуточных фаз расширяется, шаг спирали в них возрастает, и появляются обычные двуслойные промежуточные фазы  $\text{Sm-C}_A^*(1/3)$  и  $\text{Sm-C}_A^*(1/2)$  справа от новой фазы по температуре. В новой промежуточной фазе существует порог по раскрутке спирали в электрическом поле, который, однако, меньше, чем в обычной антисегнетоэлектрической фазе  $\text{Sm-C}_A^*$ .

Поведение новой промежуточной фазы в электрическом поле, в целом, отлично от поведения обычных промежуточных фаз с элементарными ячейками 3 и 4 смектических слоев, и согласно нашим теоретическим представлениям новая фаза, скорее всего, является фазой  $\text{Sm-C}_A^*(1/4)$  с элементарной ячейкой 8 смектических слоев. В присутствии электрического поля эта фаза может трансформироваться в следующую фазу  $\text{Sm-C}_A^*(1/5)$  с элементарной ячейкой 5 смектических слоев (диаграмма на Рис. 3.11).

## **7.2 Электроуправляемое двулучепреломление.**

### **Перспективы применения сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических жидких кристаллов в дисплейной технике.**

#### **7.2.1 Вводные замечания**

За несколько лет исследования хиральных смектических материалов мы смогли выявить многие особенности формирования различных смектических фаз, а также объяснить влияние внешнего электрического поля на полную последовательность фаз [19, 50, 21, 22, 56]. Хиральные наклонные смектики представляют собой последовательность смектических фаз, которые отклоняются друг от друга распределением ориентаций плоскостей наклона молекул от одного смектического слоя к другому. Эта последовательность включает в себя фундаментальные фазы  $\text{Sm-C}_A^*$ ,  $\text{Sm-C}^*$  и  $\text{Sm-A}^*$ , промежуточные двусосные фазы, наблюдаемые между фазами

$\text{Sm-C}_A^*$  и  $\text{Sm-C}^*$  [Рис. 1.8], а также одноосную промежуточную фазу  $\text{Sm-C}_\alpha^*$ , наблюдаемую между фазами  $\text{Sm-C}^*$  и  $\text{Sm-A}^*$  [Рис. 1.9], имеющую ту же симметрию, что и  $\text{Sm-C}^*$ , но с гораздо более коротким шагом спирали. Каждая наклонная смектическая фаза обладает элементарной периодичностью в несколько смектических слоёв. Как видно из Рис. 1.8, двусные промежуточные фазы не являются плоскими, но в то же время отклонения плоскостей наклона во всех смектических слоях от некоторой заданной плоскости (изинговского прототипа) невелики. Изинговский прототип (Рис. 7.12) состоит из набора синклинных и антиклинных молекулярных пар. В пределах одного элементарного периода (элементарной ячейки) каждой фазы синклинны и антиклинны упорядочены распределены согласно определённом закону. Для распознавания каждой фазы мы используем параметр  $q_T$ , равный доле синклинных упорядочений в элементарной ячейке [17, 18]. При этом мы учитываем также отклонения структуры фаз от плоского изинговского прототипа. Параметр  $q_T$  изменяется от нуля в антиклинной фазе  $\text{Sm-C}_A^*$  до единицы в синклинной фазе  $\text{Sm-C}^*$ . В дополнение, в каждой фазе существует великоцидальное вращение от одной элементарной ячейки к другой, период которого (шаг спирали) составляет сотни смектических слоёв. В одноосной промежуточной фазе  $\text{Sm-C}_\alpha^*$  существует только один тип периодичности – шаг спирали, который, однако, много меньше шага спирали в двусных фазах и в фазе  $\text{Sm-C}^*$  и скорее ближе к размерам элементарной ячейки в двусных промежуточных фазах.

В данном разделе экспериментально будет изучено влияние однородного электрического поля на планарные ячейки (когда плоскости смегтических слоёв ортогональны подложкам), заполненные различными хиральными смегтическими фазами. Будут выявлены важные оптические свойства ЖК, связанные с изменением структуры фаз под действием электрического поля в такой конфигурации. Особое внимание будет уделено эффектам модуляции структуры антисегнетоэлектрической и двусосных промежуточных фаз в электрическом поле. Модуляция структуры фаз влечёт за собой формирование различных цветов двулучепреломления, которое может быть полезно в дисплейных технологиях.

## 7.2.2 Наблюдение двух порогов по электрическому полю в наклонных смегтических фазах методом измерения статической диэлектрической восприимчивости

Одна из термодинамических характеристик ЖК, которая будет изучена в данном разделе, это тензор диэлектрической восприимчивости  $\hat{\chi}$ , который по определению удовлетворяет следующему уравнению:

$$\hat{\chi}(\mathbf{E}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\partial \mathbf{P}(\mathbf{E})}{\partial \mathbf{E}}, \quad (7.14)$$

где  $\mathbf{P}$  – поляризация диэлектрика в присутствии электрического поля. Измерения составляющей поляризации вдоль приложенного электрического поля методом интегрирования токов переполаризации, а также вычисление диагонального элемента диэлектрической восприимчивости вдоль этого направления согласно выражению (7.14),



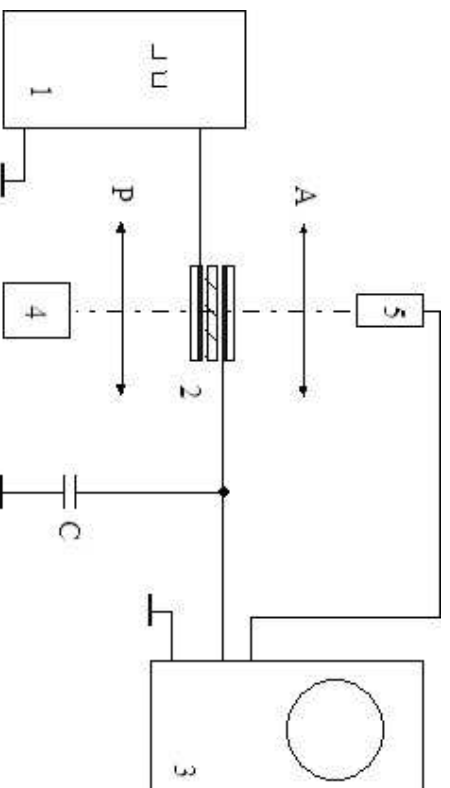


Рис. 7.14: Экспериментальная установка для измерения поляризации: генератор сигнала заданной формы (1), ячейка ЖК (2), цифровой осциллограф (3), источник света (4), фотоприёмник (5), конденсатор для интегрирования токов переполаризации (С), анализатор (А), поляризатор (Р).

с присутствием спонтанной поляризации в системе. Амплитуда, связанная с присутствием индуцированной поляризации, легко выделяемая на общем фоне, не принималась в расчёт.

Для измерения статической диэлектрической восприимчивости в зависимости от приложенного электрического поля использовался ЖК МНРВС [Рис. 7.1 (1)], обладающий антисегнетоэлектрической фазой  $Sm-C_A^*$ , двумя двусосными промежуточными фазами ( $Sm-C_A^*(1/3)$  и  $Sm-C_A^*(1/2)$ ), которые в литературе иногда обозначают  $FI1$  и  $FI2$  [10, 16]), сегнетоэлектрической фазой  $Sm-C^*$  и одноосной промежуточной фазой  $Sm-C_\alpha^*$ . Эти зависимости измерялись во всех наблюдаемых фазах [Рис. 7.15–7.17]. В основных двусосных промежуточных фазах  $Sm-C_A^*(1/3)$  и  $Sm-C_A^*(1/2)$  были зарегистрированы два острых пика диэлектрической восприимчивости [Рис. 7.16, на котором изображена зависимость диэлектрической восприимчивости от приложенного электрического поля при

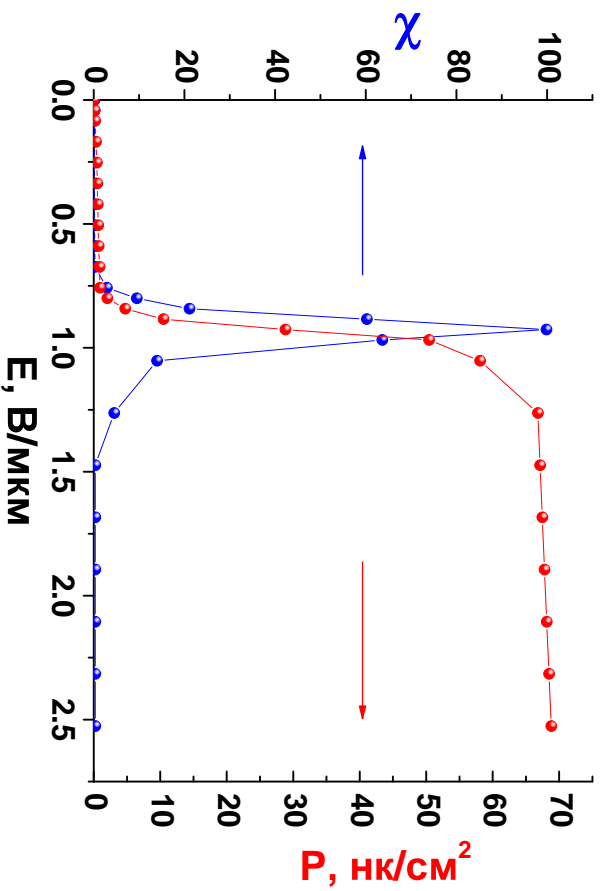


Рис. 7.15: Зависимость поляризации и диэлектрической восприимчивости от приложенного электрического поля в фазе  $Sm-C_A^*$  ( $T = 59^\circ C$ ) в планарной ячейке ЖК МНРВС толщиной 4,75 мкм.

63°C, когда в ЖК МНРВС наблюдается промежуточная фаза  $Sm-C_A^*(1/3)$ . В отличие от двусных промежуточных фаз, в антисегнетоэлектрической  $Sm-C_A^*$  и в предполагаемых дополнительных промежуточных фазах (предыдущий раздел), которые очень близки к фазе  $Sm-C_A^*$ , наблюдается только второй пик [Рис. 7.15]. В сегнетоэлектрической фазе  $Sm-C^*$ , наоборот, наблюдается только первый пик [Рис. 7.17].

Как мы знаем из нашей теории (глава 3), первый пик на графике зависимости диэлектрической восприимчивости от приложенного электрического поля связан с процессом раскрутки спирали, тогда как второй пик связан с разрушением элементарной ячейки фазы и формированием синглинной фазы  $Sm-C$ . Поэтому значение диэлектрической восприимчивости  $\chi_{helix}$  при  $E = 0$ , в основном,



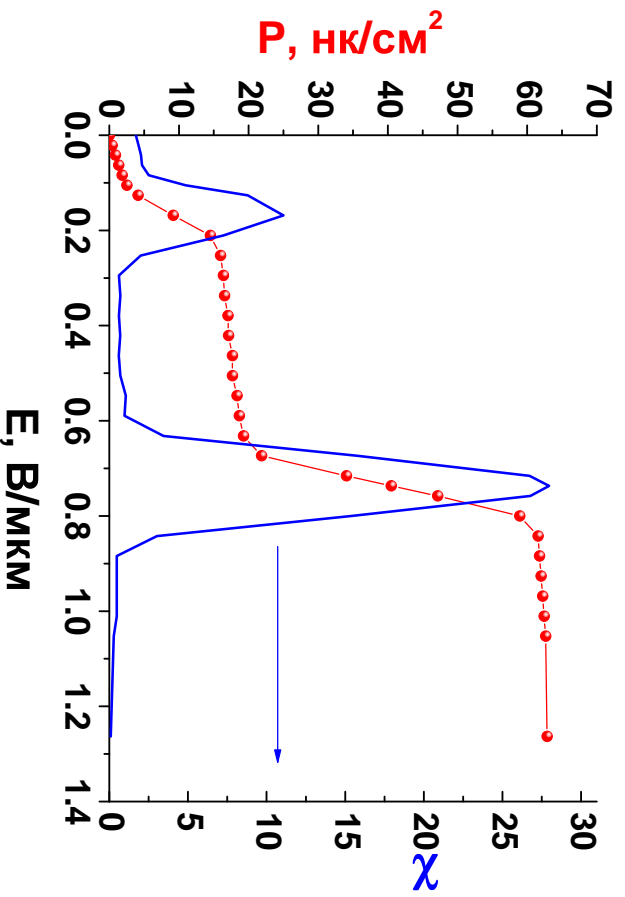


Рис. 7.16: Зависимость поляризации и диэлектрической восприимчивости от приложенного электрического поля в двуслойной промежуточной фазе  $S_{m-C^*}(1/3)$  ( $T = 63^\circ C$ ) в планарной ячейке ЖК МНРВС толщиной 4.75 мкм.

отражает диэлектрические свойства геликоида, тогда как значение диэлектрической восприимчивости  $\chi_{\text{up,cell}}$  в середине плато между двумя пиками на Рис. 7.15–7.17, в основном, отражает диэлектрические свойства элементарной ячейки фазы. Температурные зависимости этих двух величин представлены на Рис. 7.18 для ЖК МНРВС, откуда мы можем почерпнуть информацию о температурах переходов между различными наклонными смектическими фазами, а также о некоторых свойствах этих фаз. Например, максимумы на обеих кривых на Рис. 7.18 соответствуют температурам, при которых одна из структурных подсистем (геликоид или элементарная ячейка) наиболее подвержена воздействию электрического поля. Так, переходы между фазами с различными значениями параметра  $qT$  должны соответствовать максимумам величины  $\chi_{\text{up,cell}}$ , тогда как переходы между фазами

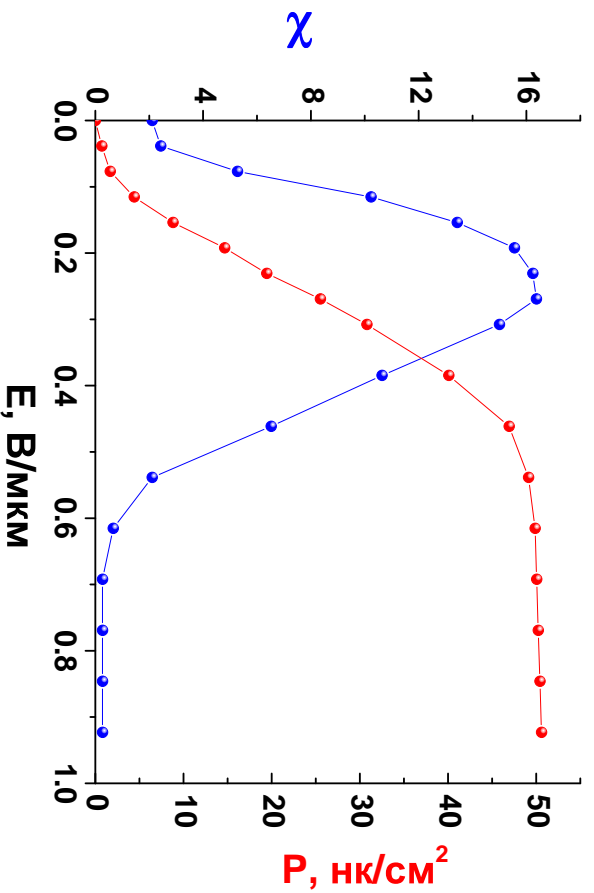


Рис. 7.17: Зависимость поляризации и диэлектрической восприимчивости от приложенного электрического поля в фазе Sm-C\* ( $T = 71^\circ C$ ) в планарной ячейке ЖК МНРВС толщиной 4,75 мкм.

с различными значениями шага спирали должны соответствовать максимумам величины  $\chi_{helix}$ . В области существования двuosных промежуточных фаз при переходе от одной фазе к другой меняются как элементарная ячейка, так и шаг спирали, поэтому всем этим переходам соответствуют максимумы на обеих кривых  $\chi_{up,cell}$  и  $\chi_{helix}$ . По-другому обстоит дело при переходе между одноосными фазами Sm-C\* и Sm-C $_{\alpha}$ \*, при котором наблюдается только максимум на кривой  $\chi_{helix}$ , потому что элементарная ячейка в обеих фазах состоит из одного смектической слоя. Наконец, при переходе из антисегнетоэлектрической фазы Sm-C $_A$ \* в одну из двuosных промежуточных фаз, наоборот, не наблюдается максимум на кривой  $\chi_{helix}$ , а само значение  $\chi_{helix}$  стремится к нулю, потому что объёмная спонтанная поляризация в фазе Sm-C $_A$ \* тождественно равна нулю как

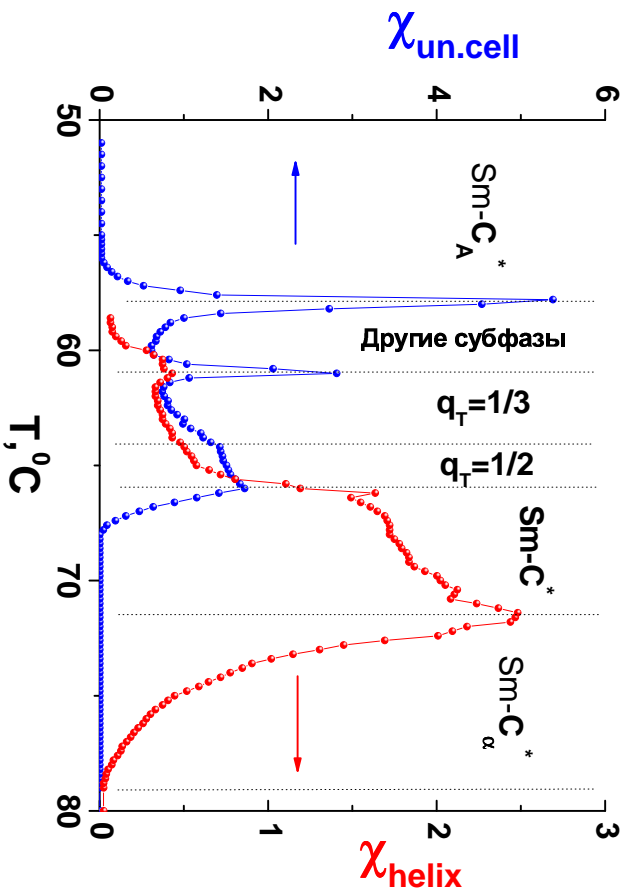


Рис. 7.18: Температурная зависимость диэлектрической восприимчивости геликоида (красная линия) и элементарной ячейки (синяя линия) в 40-микронной планарной ячейке ЖК МНРВС.

в геликоидальном, так и в раскрученном состояниях.

### 7.2.3 Наблюдение двух порогов по электрическому полю в наклонных смектических фазах методом измерения двулучепреломления

Другая термодинамическая величина, которая измерялась в нашем эксперименте в зависимости от приложенного электрического поля  $E$ , это двулучепреломление  $\Delta n$ . Геометрия ячейки ЖК была выбрана, как в работе [131], в которой спектр пропускания  $T(\lambda)$  наклонного смектика, помещённого между скрещёнными поляризатором и анализатором, записывается в следующем виде:

$$T(\lambda) = \sin^2(4\theta) S(\lambda) G(\lambda) \sin^2 \frac{\pi \Delta n(\lambda, E) d}{\lambda}, \quad (7.16)$$

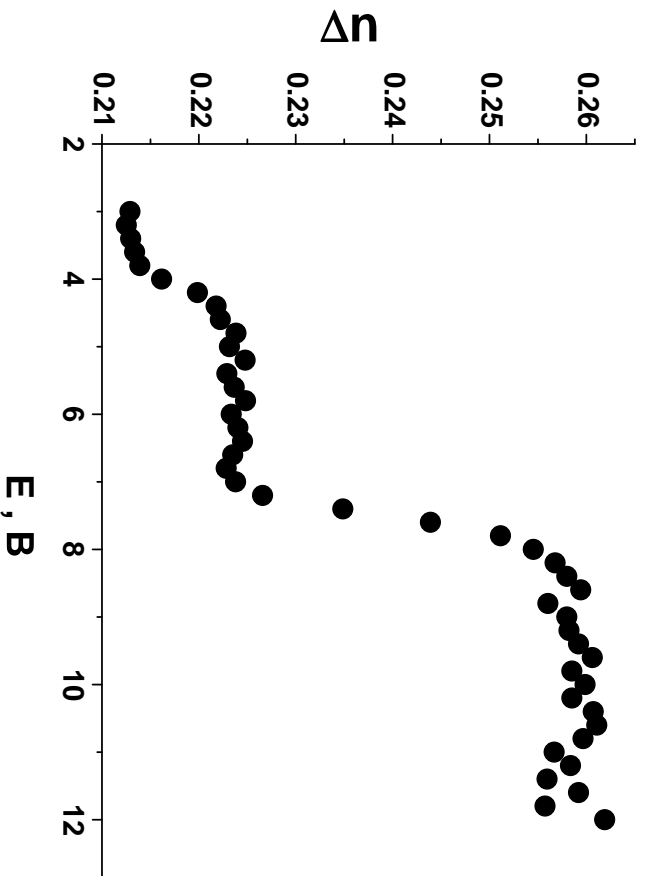


Рис. 7.19: Зависимость двулучепреломления от приложенного напряжения при  $T = 66^\circ\text{C}$  в 16-микронной планарной ячейке ЖК МНРВС для длины волны света  $\lambda = 0.63$  мкм. Частота приложенного напряжения – 3 КГц.

где  $S(\lambda)$  – спектр падающего света,  $G(\lambda)$  – спектральная чувствительность фотоприёмника, и  $\lambda$  – длина волны проходящего света. Таким образом, спектр пропускания зависит от приложенного электрического поля. Два порога по электрическому полю, о которых говорилось в предыдущем подразделе, могут быть зарегистрированы в любой наклонной смектической фазе при помощи непосредственного наблюдения цветов двулучепреломления, если эти цвета принадлежат видимой области спектра. В противном случае пороги всё равно могут быть зарегистрированы фотоприёмником [Рис. 7.14]. Из формулы (7.16) следует, что спектр пропускания существенным образом зависит от толщины образца  $d$ . В частности, в работе [131] было показано, что толщина образца может быть выбрана оптимальным образом, чтобы спектр имел резкие максимумы на



Рис. 7.20: Скачкообразное изменение цвета в 16-микронной планарной ячейке ЖК МНРВС при  $T = 66^\circ C$  при напряжении примерно 8 В. Частота приложенного напряжения – 3 кГц.

разных длинах волн в видимой области ниже первого порога, между двумя порогами и выше второго порога. Угол наклона молекул, присутствующий в формуле (7.16), вычисляется при помощи стандартной процедуры, описанной в работе [132]. Подставляя измеренные значения угла наклона  $\theta$  в формулу (7.16) и используя белый падающий свет  $S(\lambda) = 1$  и равномерно принимающий фотоприёмник  $G(\lambda) = 1$ , можно оценить двулучепреломление  $\Delta n(\lambda, E)$ . К ячейке прикладывалось высокочастотное (3 кГц) электрическое поле. Зависимость двулучепреломления  $\Delta n$  от амплитуды этого поля в планарной ячейке МНРВС толщиной 16 мкм на длине волны  $\lambda = 0.63$  мкм при температуре  $T = 66^\circ C$ , при которой наблюдается промежуточная фаза  $\text{Sm-C}_A^*(1/2)$ , представлена на Рис. 7.19. На этом рисунке отчётливо видно, что двулучепреломление в двуслойной промежуточной фазе испытывает два скачка по полю. Так же как и диэлектрическая восприимчивость (предыдущий подраздел),

двулучепреломление испытывает один скачок при раскрутке спирали, а другой – при разрушении элементарной ячейки фазы в пользу фазы  $Sm-C$ . В работе [131] было показано, что выбор соотношения  $\Delta n d/\lambda$  между 1/2 и 2 обеспечивает наилучшее разделение цветов. Согласно этому правилу, в ЖК МНРВС только один скачок двулучепреломления попадает в видимую область спектра, а второй автоматически выпадает из этой области. Два цвета, между которыми происходит переключение, зависят от толщины образца [формула (7.16)]. В частности, в 16-микронной планарной ячейке МНРВС цвет переключается с зелёного на оранжевый примерно при напряжении 8 В [Рис. 7.20], что соответствует второму порогу переключения, при котором разрушается элементарная ячейка фазы. Систематизируя наши теоретические и экспериментальные знания, нам удалось приготовить новый наклонный смектик, в котором оба скачка двулучепреломления переключают цвета в видимой области спектра. Детали будут изложены в подразделе 7.2.5.

#### **7.2.4 Причина скачкообразного изменения двулучепреломления в наклонных смектиках**

Как мы уже заметили, двулучепреломление в ЖК МНРВС испытывает два скачка по электрическому полю (Рис. 7.19). Однако в данном конкретном веществе только второй порог соответствует изменению цвета в видимой области спектра. Тем не менее, оба порога регистрируются измерениями различных макроскопических параметров, таких как диэлектрическая восприимчивость и

гл. (подраздел 7.2.3). Экспериментальная фазовая диаграмма “Электрическое поле – Температура” для планарного образца МНРВС толщиной 4.75 мкм в процессе охлаждения представлена на Рис. 3.12 главы 3. Эта диаграмма соответствует измерениям, описанным в данной главе. Две красные линии, соединяющие красные кружки, представляют собой два порога статической диэлектрической восприимчивости, о которых шла речь в подразделе 7.2.3, а синяя линия, соединяющая синие треугольники, представляет собой второй порог двулучепреломления, который регистрировался непосредственному изменению цвета в переменном поле. Из Рис. 3.12, в частности, следует, что наименьшие пороги наблюдаются в двуосных промежуточных фазах.

В главе 3 теоретически было изучено влияние однородного электрического поля на всю последовательность наклонных смектических фаз. Теоретическая фазовая диаграмма представлена на Рис. 3.11. На ней видно, что в большинстве наклонных смектических фаз действительно наблюдаются два порога, которые хорошо совпадают с экспериментальными порогами, представленными на Рис. 3.12.

Согласно теории, построенной в главе 3, первый порог наблюдается из-за скачкообразной раскрутки геликоида, после которой плоскости наклона молекул во всех смектических слоях становятся перпендикулярными к направлению электрического поля. В большинстве случаев раскрутка геликоида не разрушает элементарную ячейку фазы, как это было замечено в работах [15,

80–83]. Причина раскрутки геликоида – конкуренция между энергией среднего молекулярного поля и энергией электрического поля. Энергия молекулярного поля может быть записана в терминах теории упругости:

$$\frac{1}{N} F_0 \sim -K_{22} \cos^2 \Delta\varphi - K_{33} \cos \Delta\varphi - k_2 \sin \Delta\varphi \quad , \quad (7.17)$$

где  $\Delta\varphi$  – угол азимутального вращения плоскости наклона от слоя к слою, а коэффициенты  $K_{22}$ ,  $K_{33}$ , и  $k_2$  – константа упругости кручения, константа упругости продольного изгиба и псевдоскаляр, описывающий спонтанное кручение, соответственно. Из формулы (7.17) видно, что среднее молекулярное поле способствует образованию геликоида в случае хиральных молекул. Энергия электрического поля (глава 3) записывается в следующем виде:

$$\frac{1}{N} F(E) = -\frac{1}{N \Delta\varphi} \sin\left(\frac{N \Delta\varphi}{2}\right) \left\{ \lambda E + \nu E^2 \cos\left(\frac{N \Delta\varphi}{2}\right) \right\} - \kappa E^2 \quad , \quad (7.18)$$

где  $N$  – полное число смектических слоев в системе, а коэффициенты  $\lambda$ ,  $\nu$  и  $\kappa$  зависят от молекулярной структуры. В частности, складываемое, пропорциональное  $\lambda$ , описывает влияние электрического поля на спонтанную поляризацию, а складываемые, пропорциональные  $\nu$  и  $\kappa$ , описывают взаимодействие индупцированных поляризаций в различных смектических слоях. Из формулы (7.18) видно, что электрическое поле способствует раскрутке спирали. Рис. 3.2 главы 3 демонстрирует зависимость энергии электрического поля от угла геликоидального вращения, а Рис. 3.3 демонстрирует сумму среднего молекулярного поля и энергии электрического поля в зависимости от угла геликоидального вращения. На Рис. 3.3 присутствуют два



минимума, один из которых происходит из энергии электрического поля, а другой – из энергии среднего молекулярного поля. При увеличении электрического поля левый минимум становится глубже, и происходит фазовый переход первого рода по раскрутке геликоида.

Второй порог возможен благодаря переориентации плоскости наклона фазы из положения, перпендикулярного направлению поля, в одном из двух направлений: по полю и против него, так что система разбивается на домены двух типов (глава 3). Этот поворот одновременно вызывает разрушение элементарной ячейки  $\text{Sm-C}_A^*$ , а также элементарных ячеек двусосных промежуточных фаз. Причину переориентации плоскости наклона в фазе  $\text{Sm-C}$  можно понять, если рассмотреть взаимодействие векторов поляризации в соседних смектических слоях. Поскольку выше первого порога геликоидальная структура уже отсутствует, флексоэлектрическая поляризация отсутствует, и полная поляризация в каждом смектическом слое  $i$  может быть записана следующим образом:

$$\mathbf{P}_i \sim -\epsilon_p [\mathbf{n}_i \times \mathbf{k}_0] + \frac{1}{4} \beta \mu [\mathbf{n}_i \times [\mathbf{E} \times \mathbf{n}_i]] \quad , \quad (7.19)$$

где первое слагаемое есть спонтанная пьезоэлектрическая поляризация, а второе слагаемое – поляризация, индуцированная электрическим полем. Параметр  $\epsilon_p$  есть пьезоэлектрическая константа материала,  $\mu$  – величина поперечного диполя молекулы,  $\beta = 1/(k_B T)$ , где  $k_B$  – константа Больцмана, и  $T$  – температура (главы 2 и 3). Из формулы (7.19) следует, что пьезоэлектрическая поляризация всегда перпендикулярна локальной плоскости наклона.

Поэтому при небольших значениях внешнего электрического

поля, благодаря взаимодействию спонтанной поляризации с электрическим полем, плоскость наклона молекул ориентируется перпендикулярно направлению электрического поля. В то же время, индуцированная поляризация [второе слагаемое в формуле (7.19)] безразлична к ориентации плоскости наклона молекул, но должна быть перпендикулярной к локальному директору нематического порядка (поскольку полярного нематического упорядочения не наблюдается) и должна лежать в плоскости пересечения нематического директора и вектора электрического поля (поскольку она не связана с хиральностью молекул, а значит тройка векторов  $\mathbf{n}$ ,  $\mathbf{E}$  и индуцированной поляризации должна иметь плоскость симметрии).

Когда величина электрического поля возрастает, индуцированная поляризация становится сравнимой с пьезоэлектрической. В этой ситуации плоскость наклона предпочитает ориентироваться таким образом, чтобы минимизировать энергию взаимодействия векторов поляризации различных типов в соседних смектических слоях. Свободная энергия произвольной смектической фазы без геликоида может быть записана в следующем виде (глава 3):

$$\frac{1}{N} F(E) = -\frac{1}{2} \{ \lambda E \cos \varphi_0 + \nu E^2 \cos(2\varphi_0) \} - \kappa E^2, \quad (7.20)$$

где  $\varphi_0$  – ориентация нормали к плоскости наклона по отношению к направлению электрического поля, а параметры  $\lambda$ ,  $\nu$  и  $\kappa$  – те же самые, что и в формуле (7.18). Параметр  $\lambda$ , описывающий влияние электрического поля на спонтанную поляризацию, положителен по определению (глава 3), тогда как параметр  $\nu$ , описывающий эффекты взаимодействия индуцированных

поляризации, может быть различного знака в зависимости от фазы. В фазе  $Sm-C$  параметр  $\nu$  отрицателен, и поэтому плоскость наклона испытывает переориентацию по полю или пролив поля с равной вероятностью, поскольку при такой переориентации предпочтительные взаимодействия типа ”голова-хвост” между нормальными к смектическому слою проекциями индуцированной поляризации возрастают, а нежелательные взаимодействия типа ”бок-о-бок” между продолжными к смектическому слою проекциями индуцированной поляризации убывают (Рис. 3.1). Этот процесс переориентации является фазовым переходом второго рода, начинающимся в критической точке  $E^* = -\lambda/(4\nu)$  (синяя линия на Рис. 3.11). В высокочастотном переменном поле этот переход почему-то становится фазовым переходом первого рода, и мы пока не знаем этому причину. В фазе  $Sm-C_A$  и в двусосных промежуточных фазах параметр  $\nu$  положителен, и процесс переориентации сам по себе не выгоден. Однако переориентированная фаза  $Sm-C$  оказывается выгоднее любой непереориентированной фазы, и поэтому при некотором значении электрического поля (даже в низкочастотном поле) происходит фазовый переход первого рода из изначальной фазы в переориентированную фазу  $Sm-C$ , которая состоит из правого и левого доменов (верхняя красная линия на рис. 3.11).

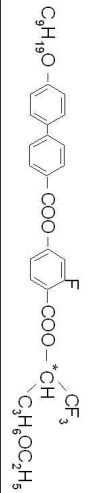
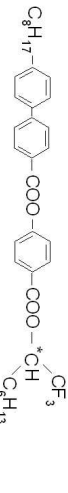
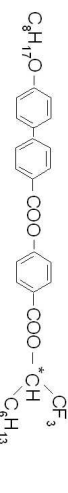
| Химическая формула  | % по весу |
|---|-----------|
|  | 41.7      |
|  | 38.5      |
|  | 19.8      |

Рис. 7.21: Смесь ЖК, обладающая двuosными промежуточными фазами в широком температурном интервале, в котором наблюдаются несколько цветов двулучепреломления при различных напряжениях.

### 7.2.5 Создание нового смектического ЖК, способного создавать три цвета двулучепреломления, переключаемые электрическим полем

Мы постарались использовать наличие двух порогов по электрическому полню в наклонных смектических жидких кристаллах, о которых шла речь в предыдущих подразделах, для формирования трёх цветов двулучепреломления. Для этого была приготовлена смесь [133], в которой сегнетоэлектрическая, антисегнетоэлектрическая и двuosные промежуточные фазы наблюдаются в широком температурном интервале (химические формулы приведены на Рис. 7.21). Эта смесь обладает свойством переключения трёх цветов двулучепреломления в видимой области спектра при переходе через два порога по электрическому полню. Таким образом, на основе данного материала может быть создана ячейка дисплея, в которой реализуются различные цвета при приложении разных уровней напряжений. Само переключение цветов происходит на пороговых

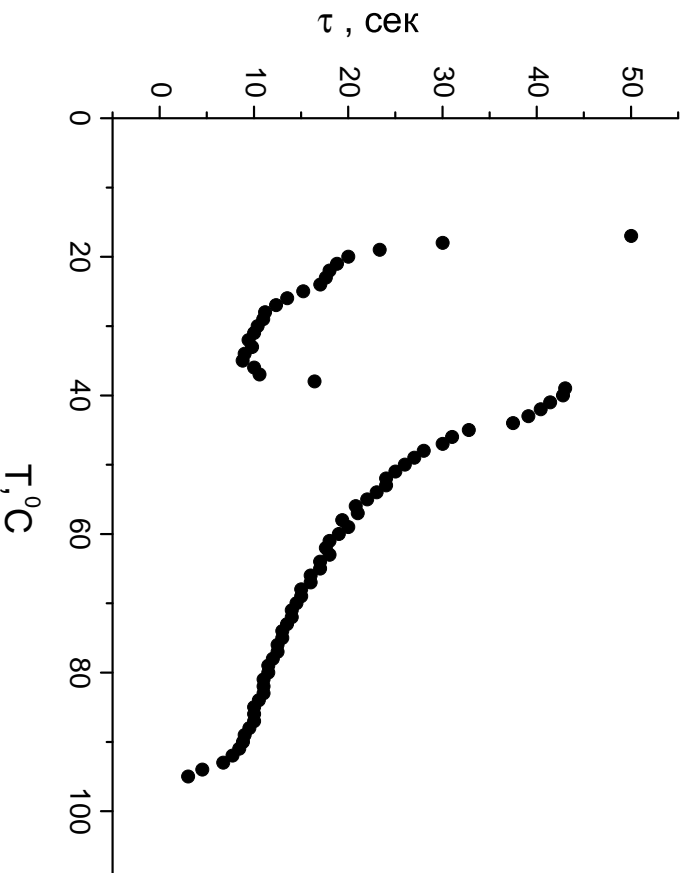


Рис. 7.22: Время электрооптического отклика в 4.75-микронной ячейке смеси в приложенном поле 2.6 В/мкм при нагревании.

значениях напряжения с быстротой в несколько микросекунд, которая не достигалась прежде (зависимость времени отклика от температуры приведена на Рис. 7.22). Для формирования цветов не требуются светофильтры, поскольку цвет создаётся за счет дисперсии двулучепреломления в самой ячейке жидкого кристалла. Из Рис. 7.22 следует, что наименьшие времена электрооптического отклика (около 8 микросекунд) достигаются в области двусонных промежуточных фаз (между 20 и 40°C). Детальная структура промежуточных фаз, наблюдаемых в данной смеси, по-прежнему остаётся под вопросом, хотя она вряд ли отличается от общих теоретических предсказаний, представленных на Рис. 1.8. В то же время, температурный диапазон существования двусонных промежуточных фаз (около 20°C) – существенно шире, чем в ЖК МНРВС (где он составляет 10°C),

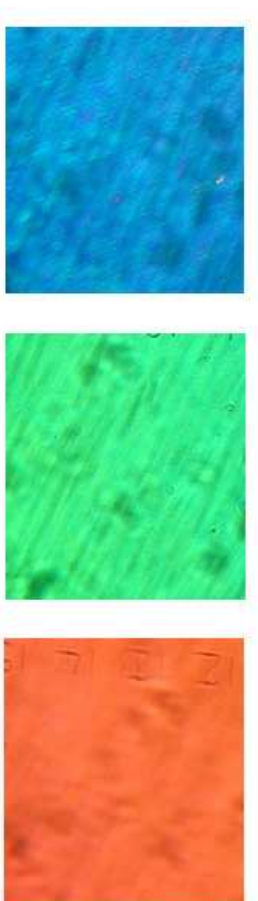
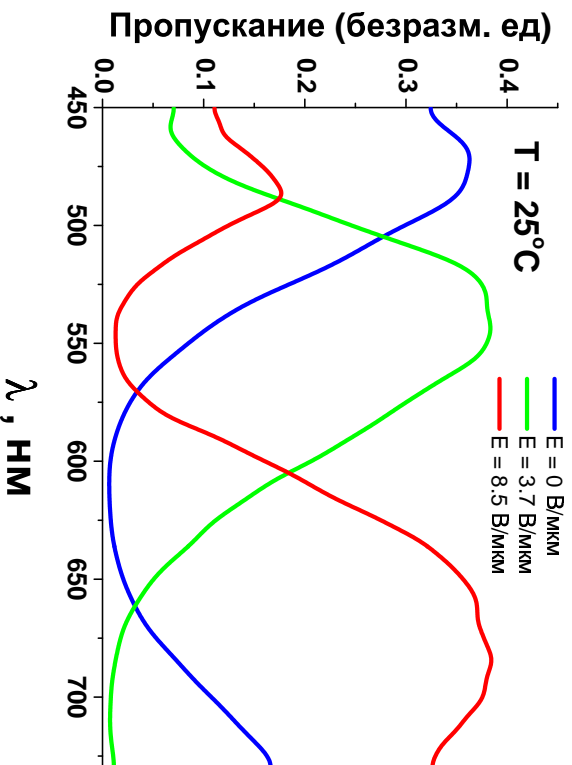


Рис. 7.23: (а) Спектры пропускания в созданной смеси; (б) Фотографии 4,75-микронной планарной ячейки смеси, помещённой между скрепленными поляризатором и анализатором: 0 В/мкм (левая); 3.7 В/мкм (средняя); 8.5 В/мкм (правая).

и мы считаем, что этот интервал ещё может быть расширен. Кроме того, температурный интервал существования промежуточных фаз в приговленной смеси существенно образом смещён в сторону комнатных температур по сравнению с ЖК МНРВС. Спектры пропускания созданной смеси в планарной ячейке толщиной 4,75 мкм, помещённой между скрепленными поляризатором и анализатором, при  $T=25^{\circ}\text{C}$  представлены на Рис. 7.23 (а). Спектры пропускания были измерены при помощи спектрометра “Ocean Optics”. При переходе

через пороги цвета переключаются с синего сначала – на зелёный, а затем – на красный при различных уровнях напряжения на ячейке [Рис. 7.23 (b)].

### **7.3 Заключениельные замечания**

В ходе проверки нашей теории мы заметили, что наклонные смектические материалы могут быть использованы для создания дисплеев нового поколения, в которых переключение цветов достигается за счёт самого жидкого кристалла, а не за счёт светофильтров. Переключение происходит скачкообразно при переходе напряжения через два пороговых уровня. Наличие двух порогов объясняется фазовыми переходами в поле. Переходы данного типа не наблюдаются в нематических жидких кристаллах, на которых основано производство современных дисплеев. В нематиках цвета двулучепреломления всегда меняются непрерывным образом, и поэтому их нельзя использовать для формирования цветного изображения. Наилучший эффект (наименьшие пороговые поля и наибольшая скорость переключения) достигается в двуосных промежуточных фазах. Первый переход соответствует раскрутке геликоида в каждой конкретной фазе без разрушения её элементарной ячейки, тогда как второй переход, наоборот, соответствует разрушению элементарной ячейки фазы в пользу двулучомерной структуры фазы *Sm-C*.

# Основные результаты и выводы диссертации

1. Создана молекулярно-статистическая теория смектиков, учитывающая как поляризационные эффекты, так и эффекты, не связанные с наличием в системе поляризации.
2. Впервые предложен единый подход к описанию широкого класса жидкокристаллических фаз в рамках теории среднего поля. Среднее молекулярное поле получено самосогласованным образом – путём усреднения модельного межмолекулярного потенциала по ансамблю близлежащих молекул.
3. Предложен универсальный способ оценки модельного межмолекулярного потенциала путём аппроксимации *реального* межмолекулярного потенциала сферическими инвариантами. Это позволило не только качественно описать многие макроскопические явления на основе симметрии молекул, но и дать количественную оценку тому или иному эффекту для конкретных веществ, а также предсказать новые явления.
4. Выявлены механизмы, отвечающие за формирование антисегнетоэлектрической фазы  $S_{m-C^*}_D$ , двuosных промежуточных фаз, сегнетоэлектрической фазы  $S_{m-C^*}$  и одноосной промежуточной фазы  $S_{m-C^*}_\alpha$ , а также особенности,



- отвечающие за формирование той или иной фазы при различных значениях температуры и электрического поля.
5. Установлено, что комбинация пьезоэффекта и флексоэффекта вызывает формирование двусосных промежуточных фаз между фазами  $Sm-C_A^*$  и  $Sm-C^*$ , тогда как неполярное двусосное упорядочение молекул вызывает формирование одноосной промежуточной фазы  $Sm-C_a^*$  между  $Sm-C^*$  и  $Sm-A^*$ .
6. Впервые получены структуры полного набора двусосных промежуточных смектических фаз, наблюдаемых между синглинной сегнетоэлектрической  $Sm-C^*$  и антиглинной антисегнетоэлектрической  $Sm-C_A^*$  фазами, а также одноосной промежуточной фазы, наблюдаемой между синглинной сегнетоэлектрической фазой  $Sm-C^*$  и ненаклонной фазой  $Sm-A^*$ . Впервые получены аналитические выражения для шага спирали во всех этих фазах.
7. Изучено влияние внешнего электрического поля на всю последовательность наклонных смектических фаз, оценены пороги по раскрутке спирали в электрическом поле, описана ориентация плоскостей наклона в раскрученных смектических фазах во внешнем поле. Выявлен новый пороговый эффект, связанный с поворотом плоскости наклона во внешнем поле.
8. Оценено двулучепреломление в различных наклонных смектических фазах в спиральном состоянии во внешнем электрическом поле. Показано, что в фазах с чётным периодом

- знак двулучепреломления в геликоидальном состоянии должен быть противоположен знаку двулучепреломления в фазах с нечётным периодом.
9. Показано, что вещества, состоящие из нехиральных молекул с изогнутым ядром, имеют тенденцию сразу образовывать наклонную смектическую фазу, минуя ненаклонную, и в этой фазе должна быть спонтанная поляризация.
10. Предложены способы оценки констант упругости и вращательной вязкости, исходя из реальных межмолекулярных взаимодействий для конкретных жидких кристаллов. Понятия констант упругости и вращательной вязкости обобщены на случай фаз с дискретным изменением директора от слоя к слою: антисегнетоэлектрической фазы и промежуточных смектических фаз. Оценено время переключения между различными смектическими фазами.
11. Предложена новая молекулярно-статистическая теория, описывающая переход из нематической фазы в смектическую, а также образование наклонной смектической фазы из ненаклонной или из нематической.
12. Основные результаты теории проверены экспериментально. Предложен оригинальный способ использовать сегнетоэлектрические и антисегнетоэлектрические жидкие кристаллы в технологии создания дисплеев без цветных

фильтров, используя тот факт, что в этих веществах возможна серия пороговых явлений, при которых меняются цвета двулучепреломления. Таким образом, появляется возможность не только использовать жидкие кристаллы для включения определённых пикселей, но для того чтобы пропускать свет только на определённой длине волны в зависимости от величины приложенного электрического поля. Это существенно упростит технологию изготовления дисплеев и в перспективе позволит создать компактный энергоберегающий быстродействующий дисплей нового поколения.

# Литература

- [1] Meyer, R.V. Ferroelectric liquid crystals / R.V. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller // J. Phys. Lett. – 1975. – V. 36. – №3. – P. 69–72.
- [2] Meyer, R.V. Ferroelectric liquid crystals: A review? / R. V. Meyer // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1977. – V. 40. – P. 33–48.
- [3] Де Жен, П. Физика жидких кристаллов / П. Де Жен. – М.: Мир, 1977. – 400 с.
- [4] Meyer, R.V. Piezoelectric effects in liquid crystals / R.V. Meyer // Phys. Rev. Lett. – 1969. – V. 22. – №18. – P. 918–921.
- [5] Pikin, S.A. Piezoeffects and ferroelectric phenomena in smectic liquid crystals / S.A. Pikin, V.L. Indenbom // Ferroelectrics – 1978. – V. 20. – P. 151–153.
- [6] Инденбом, В.Л. Термодинамические состояния и симметрия жидких кристаллов / В.Л. Инденбом, С.А. Пикин // УФН. – 1978. – Т. 125. – №6. – С. 251–276.
- [7] Ferroelectric Liquid Crystals / под. ред. Г. Goodby. New York: Gordon and Breach, 1992. – 215 с.
- [8] Dahl, I. Elastic and flexoelectric properties of chiral smectic-C phase and symmetry considerations on ferroelectric liquid-crystal cells /

- I. Dahl, S.T. Lagerwall // Ferroelectrics – 1984. – V. 58. – P. 215–243.
- [9] Osipov, M.A. Dipolar and quadrupolar ordering in ferroelectric liquid crystals / M.A. Osipov, S.A. Pikin // J. Phys. (France) II. – 1995. – V. 5. – №8. -P. 1–10.
- [10] Johnson, P.M. Structure of the liquid-crystal ferrielectric phases as determined by ellipsometry / P.M. Johnson, D.A. Olson, S. Pankratz, T. Nguyen, J. Goodby, M. Hird, C.C. Huang // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V. 84. – №21. – P. 4870–4873.
- [11] Fukuda, A. Antiferroelectric chiral smectic liquid crystals / A. Fukuda, Y. Takamishi, T. Isozaki, K. Ishikawa, H. Takezoe // J. Mater. Chem. – 1994. – V. 4. – №7. – P. 997–1016.
- [12] Cady, A. Orientational ordering in the chiral smectic- $C_{FI}^*$  liquid crystal phase determined by resonant polarized x-ray diffraction / A. Cady, J.A. Pitney, R. Pindak, L.S. Matkin, S.J. Watson, H.F. Gleeson, P. Cluzeau, P. Barois, A.-M. Levelut, W. Caliebe, J.W. Goodby, M. Hird, C.C. Huang // Phys. Rev. E. – 2001. – V. 64. – №5. – P. 050702-1–050702-4.
- [13] Chandani, A.D.L. Novel phases exhibiting tristable switching / A.D.L. Chandani, Y. Uuchi, H. Takezoe, A. Fukuda, K. Terashima, K. Furukawa, A. Kishi // Jpn. J. Appl. Phys. – 1989. – V. 28. – P. L1261–L1264.
- [14] Chandani, A.D.L. Antiferroelectric chiral smectic phases responsible for the tristable switching in MHPBOC / A.D.L. Chandani,

- E. Gorecka, Y. Uchi, H. Takezoe, A. Fukuda // Jpn. J. Appl. Phys. – 1989. – V. 28. – P. L1265–L1268.
- [15] Gorecka, E. Molecular orientational structures in ferroelectric, ferroelectric and antiferroelectric smectic liquid crystal phases as studied by conoscope observation / E. Gorecka, A.D.L. Chandani, Y. Uchi, H. Takezoe, A. Fukuda // Jpn. J. Appl. Phys. –1990. – V. 29. – №1. – P. 131–137.
- [16] Okabe, N. Reentrant antiferroelectric phase in 4-(1-Methylheptyloxy-carbonyl)phenyl 4'-Octylbiphenyl-4-Carboxylate / N. Okabe, Y. Suzuki, I. Kawamura, T. Isozaki, H. Takezoe, A. Fukuda // Jpn. J. Appl. Phys. –1992. V. 31. – P. L793–L796.
- [17] Isozaki, T. Competition between ferroelectric and antiferroelectric interactions stabilizing varieties of phases in binary mixtures of smectic liquid crystals / T. Isozaki, T. Fujikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, T. Hagiwara, Y. Suzuki, I. Kawamura // Jpn. J. Appl. Phys. – 1992. – V. 31. – P. L1435–L1438.
- [18] Isozaki, T. Devil's staircase formed by competing interactions stabilizing the ferroelectric smectic- $C^*$  phase and the antiferroelectric smectic- $C_A^*$  phase in liquid crystalline binary mixtures. / T. Isozaki, T. Fujikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, T. Hagiwara, Y. Suzuki, I. Kawamura // Phys. Rev. B. – 1993. V. 48. – №18. – P. 13439–13450.
- [19] Emelyanenko, A.V. Theoretical model for the discrete flexoelectric effect and a description for the sequence of intermediate smectic phases

- with increasing periodicity / A.V. Emelyanenko, M.A. Osipov // *Phys. Rev. E.* – 2003. – V. 68. – №5. – P. 051703-1–051703-16.
- [20] Panov, V.P. Self-assembled uniaxial and biaxial multilayer structures in chiral smectic liquid crystals frustrated between ferro- and antiferroelectricity / V.P. Panov, N.M. Shtykov, A. Fukuda, J.K. Vij, Y. Suzuki, R.A. Lewis, M. Hird, J.W. Goodby // *Phys. Rev. E.* – 2004. – V. 69. – №6. – P. 060701-1–060701-4.
- [21] Shtykov, N.M. Two kinds of smectic alpha subphases in a liquid crystal and their relative stability dependent on the enantiomeric excess as elucidated by electric-field-induced birefringence experiment / N.M. Shtykov, A.D.L. Chandani, A.V. Emelyanenko, A. Fukuda, J.K. Vij // *Physical Review E.* – 2005. – V. 71. – №2. – P. 021711-1–021711-12.
- [22] Chandani, A.D.L. Discrete flexoelectric polarizations and biaxial subphases with periodicities other than three and four layers in chiral smectic liquid crystals frustrated between ferroelectricity and antiferroelectricity / A.D.L. Chandani, N.M. Shtykov, V.P. Panov, A.V. Emelyanenko, A. Fukuda, J.K. Vij // *Physical Review E.* – 2005. – V. 72. – №4. – P. 041705-1–041705-13.
- [23] Laux, V. Helicity of Sm- $C_\alpha^*$  phase / V. Laux, N. Isaert, H.T. Nguyen. P. Cluzeau, C. Destradre // *Ferroelectrics.* – 1996. – V. 179. – P. 25–31.
- [24] Laux, V. Helicity of Sm- $C_\alpha^*$  phase and its variations in a thionbenzoate series / V. Laux, N. Isaert, G. Joly, H.T. Nguyen // *Liq. Cryst.* – 1999. – V. 26. – №3. – P. 361–373.

- [25] Laux, V. Evidence for three typical behaviours of the helicity in the Sm- $C_\alpha^*$  phase from recent benzoate ester series / V. Laux, N. Isaert, V. Faye, H.T. Nguyen // *Liq. Cryst.* – 2000. – V. 27. – P. 81–88.
- [26] Mach, P. Structural characterization of various chiral smectic-C phases by resonant x-ray scattering / P. Mach, R. Pindak, A.-M. Levelut, P. Barois, H.T. Nguyen, C.C. Huang, L. Furenlid // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – V. 81. – №5. – P. 1015–1018.
- [27] Mach, P. Structures of chiral smectic-C mesophases revealed by polarization-analyzed resonant x-ray scattering / P. Mach, R. Pindak, A.-M. Levelut, P. Barois, H.T. Nguyen, H. Baltes, M. Hird, K. Toyne, A. Seed, J.W. Goodby, C.C. Huang, L. Furenlid // *Phys. Rev. E.* – 1999. – V. 60. – №6. – P. 6793–6802.
- [28] Schlauf, D. Structure of the chiral smectic- $C_\alpha^*$  phase / D. Schlauf, Ch. Bahr, H.T. Nguyen // *Phys. Rev. E.* – 1999. – V. 60. – №6. – P. 6816–6825.
- [29] Johnson, P.M. Optical reflectivity and ellipsometry studies of the Sm- $C_\alpha^*$  phase / P.M. Johnson, S. Pankratz, P. Mach, H.T. Nguyen, C.C. Huang // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – V. 83. – №20. – P. 4073–4076.
- [30] Olson, D.A. Optical studies of the smectic- $C_\alpha^*$  phase layer structure in free-standing films / D.A. Olson, S. Pankratz, P.M. Johnson, A. Cady, H.T. Nguyen, C.C. Huang // *Phys. Rev. E.* – 2001. – V. 63. – №6. P. 061711-1–061711-8.



- [31] Cady, A. Dramatic effect of an additional  $CH_2$  group on the temperature variation of the  $Sm-C_\alpha^*$  short helical pitch / A. Cady, D.A. Olson, X.F. Han, H.T. Nguyen, C.C. Huang // Phys. Rev. E. – 2002. – V. 65. – №3. – P. 030701-1–030701-4.
- [32] Cady, A. Optical characterization of a nanoscale incommensurate pitch in a new liquid-crystal phase / A. Cady, X.F. Han, D.A. Olson, H. Orihara, C.C. Huang // Phys. Rev. Lett. – 2003. – V. 91. – №12. P. 125502-1–125502-4.
- [33] Orihara, H. Observation of the soft-mode condensation in the  $Sm-A-Sm-C_\alpha^*$  phase transition by nonlinear dielectric spectroscopy / H. Orihara, A. Fajar, V. Bourny // Phys. Rev. E. – 2002. – V. 65. – №4. – P. 040701-1–040701-4.
- [34] Fajar, A. Nonlinear dielectric spectroscopy in the  $Sm-A-Sm-C_\alpha^*$  phase transition / A. Fajar, H. Murai, H. Orihara // Phys. Rev. E. – 2002. – V. 65. – №4. – P. 041704-1–041704-9.
- [35] Levelut, A.-M. Tensorial x-ray structure factor in smectic liquid crystals / A.-M. Levelut, B. Pansu // Phys. Rev. E. – 1999. – V. 60. – №6. – P. 6803–6815.
- [36] Akizuki, T. Molecular orientational structures with macroscopic helix in antiferroelectric liquid crystal subphases / T. Akizuki, K. Miyachi, Y. Takamishi, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda // Jpn. J. Appl. Phys. – 1999. – V. 38. – P. 4832–4837.
- [37] Johnson, P.M. Ellipsometric studies of synclinic and anticlinic arrangements in liquid crystal films / P.M. Johnson, D.A. Olson, S.

- Pankratz, Ch. Bahr, J.W. Goodby, C.C. Huang *Phys. Rev. E.* – 2000. – V. 62. – №6. – P. 8106–8113.
- [38] Beaubois, F. Optical rotatory power in tilted smectic phases / F. Beaubois, J.P. Marcerou, H.T. Nguyen, J.C. Rouillon / *Eur. Phys. J. E.* – 2000. – V. 3. – P. 273–281.
- [39] Shtykov, N.M. Field-induced phase transitions in an antiferroelectric liquid crystal using the pyroelectric effect / N.M. Shtykov, J.K. Vij, R.A. Lewis, M. Hird, J.W. Goodby // *Phys. Rev. E.* – 2000. – V. 62. – №2. – P. 2279–2287.
- [40] Shtykov, N.M. Optical rotatory power of different phases of an antiferroelectric liquid crystal and implications for models of structure / N.M. Shtykov, J.K. Vij, H.T. Nguyen // *Phys. Rev. E.* – 2001. – V. 63. – №5. – P. 051708-1–051708-7.
- [41] Matkin, L. S. Resonant x-ray scattering study of the antiferroelectric and ferrielectric phases in liquid crystal devices / L.S. Matkin, S.J. Watson, H.F. Gleeson, R. Pindak, J. Pitney, P.M. Johnson, C.C. Huang, P. Barois, A.-M. Levelut, G. Srajer, J. Pollmann, J.W. Goodby, M. Hird // *Phys. Rev. E.* – 2001. – V. 64. – №2. – P. 021705-1–021705-6.
- [42] Musevic, I. Optical rotation and structure of ferrielectric smectic phases / I. Musevic, M. Skarabot // *Phys. Rev. E.* – 2001. – V. 64. – №5. – P. 051706-1–051706-7.
- [43] Hirst, L. S. Interlayer structures of the chiral smectic liquid crystal phases revealed by resonant x-ray scattering / L.S. Hirst, S.J. Watson,

- H.F. Gleeson, P. Cluzeau, P. Barois, R. Pindak, J. Pitney, A. Cady, P.M. Johnson, C.C. Huang, A.-M. Levelut, G.Srajter, J. Pollmann, W. Caliebe, A. Seed, M.R. Herbert, J.W. Goodby, M. Hird // Phys. Rev. E. – 2002. – V. 65. – №4. – P. 041705-1–041705-10.
- [44] Musevic, I. Temperature dependence of the helical period in the ferroelectric smectic phases of MHPOBC and 10OTBBB1M7 / I. Musevic, M. Skarbot, G. Heppke, H.T. Nguyen // Liq. Cryst. – 2002. – V. 29. – №12. – P. 1565–1568.
- [45] Lagerwall, J.P.F. On the phase sequence of antiferroelectric liquid crystals and its relation to orientational and translational order / J.P.F. Lagerwall, P. Rudquist, S.T. Lagerwall // Liq. Cryst. – 2003. – V. 30. – №4. – P. 399–414.
- [46] Panov, V.P. Optical rotatory power, biaxiality, and models of chiral tilted smectic phases / V.P. Panov, J.K. Vij, N.M. Shtykov, S.S. Seomun, D.D. Parghi, M. Hird, J.W. Goodby // Phys. Rev. E. – 2003. – V. 68. – №2. – P. 021702-1–021702-10.
- [47] Bruinsma, R. Fluctuation forces and the Devil's staircase of ferroelectric smectic  $C^*$ 's / R. Bruinsma, J. Prost // J. Phys. II (France). – 1994. – V. 4. – P. 1209–1219.
- [48] Cepic, M. Flexoelectricity and piezoelectricity: the reason for the rich variety of phases in antiferroelectric smectic liquid crystals / M. Cepic, B. Zeks // Phys. Rev. Lett. – 2001. – V. 87. – №8. – P. 085501-1–085501-4.

- [49] Cepic, M. Theoretical and experimental study of the intermediate Sm- $C_{FI2}^*$  and the Sm- $C_{FI1}^*$  phases in antiferroelectric liquid crystals / M. Cepic, E. Gorecka, D. Pocięcha, B. Zeks, H.T. Nguyen // J. Chem. Phys. – 2002. – V. 117. – №4. – P. 1817–1826.
- [50] Emelyanenko, A.V. Theoretical studies of the structure of intermediate chiral smectic phases with increasing periodicity / A.V. Emelyanenko, M.A. Osipov // Ferroelectrics. – 2004. – V. 309. – P. 13–25.
- [51] Fukuda, A. Fluctuation forces stabilizing two kinds of staircases in chiral tilted fluid smectics frustrated between ferro- and antiferroelectricity / A. Fukuda, H. Hakoï, M. Sato, M.A. Osipov // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2003. – V. 398. – P. 169–187.
- [52] Osipov, M.A. Synclinic and anticlinic ordering in frustrated smectics / M.A. Osipov, A. Fukuda, H. Hakoï // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2003. – V. 402. - P. 9–30.
- [53] Osipov, M.A. Molecular model for the anticlinic smectic- $C_A$  phase / M.A. Osipov, A. Fukuda // Phys. Rev. E. – 2000. – V. 62. – №3. – P. 3724–3735.
- [54] Song, J.-K. Temperature-induced sign reversal of biaxiality observed by conoscopy in some ferroelectric Sm- $C^*$  liquid crystals / J.-K. Song, A.D.L. Chandani, A. Fukuda, J.K. Vij, I. Kobayashi, A.V. Emelyanenko // Physical Review E. – 2007. – V. 76. – P. 011709-1–011709-13.

- [55] De Vries, A. Experimental evidence concerning two different kinds of smectic C to smectic A transitions / A. De Vries // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1977. – V. 41L. – P. 27–31.
- [56] Emelyanenko, A.V. Theory of the intermediate tilted smectic phases and their helical rotation / A.V. Emelyanenko, A. Fukuda, J.K. Vij // *Physical Review E.* – 2006. – V. 74. – №1. – P. 011705-1–011705-17.
- [57] Емельяненко, А.В. Исследование фрустрации между сегнетоэлектричеством и антисегнетоэлектричеством в смектиках / А.В. Емельяненко // *Вестн. Моск. Ун-та. Физ. Астрон.* – 2008. – №6. – С. 29–32.
- [58] Blum, L. Invariant expansion for two-body correlations: thermodynamic functions, scattering, and the Ornstein-Zernike equation / L. Blum, A.J. Torricella // *J. Chem. Phys.* – 1972. – V. 56. – №1. – P. 303–310.
- [59] Van Der Meer, B.W. A molecular-statistical theory of the temperature-dependent pitch in cholesteric liquid crystals / B.W. Van Der Meer, G. Vertogen, A.J. Dekker, J.G.J. Ypma // *J. Chem. Phys.* – 1976. – V. 65. – №10. – P. 3935–3943.
- [60] Vaupotic, N. Effect of optical purity on phase sequence in antiferroelectric liquid crystals / N. Vaupotic, M. Cepic // *Phys. Rev. E.* – 2005. – V. 71. – №4. – P. 041701-1–041701-7.
- [61] Cruz, C.D. Synthethis and mesomorphic properties of a new chiral series with anticlinic and TGB phases / C.D. Cruz, J.C. Rouillon,

- J.P. Marcerou, N. Isaert, H.T. Nguyen // *Liq. Cryst.* – 2001. – V. 28. – №1. – P. 125–137.
- [62] Panarin, Yu.P. Observation and investigation of the ferroelectric subphase with high  $qT$  parameter / Yu.P. Panarin, O.E. Kalinovskaya, J.K. Vij, J.W. Goodby // *Phys. Rev. E.* – 1997. – V. 55. – №4. – P. 4345–4353.
- [63] Jorgensen, W.L. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids / W.L. Jorgensen, D.S. Maxwell, J. Tirado-Rives // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V. 118. – №45. – P. 11225–11236.
- [64] Jorgensen, W.L. Development of an all-atom force field for heterocycles. Properties of liquid pyridine and diazenes / W.L. Jorgensen, N.A. McDonald // *J. Mol. Structure Theochem.* – 1998. – V. 424. – P. 145–155.
- [65] Jorgensen, W.L. Development of an all-atom force field for heterocycles. Properties of liquid pyrrole, furan, diazoles, and oxazoles / W.L. Jorgensen, N.A. McDonald // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102. – P. 8049–8059.
- [66] Rizzo, R.C. OPLS all-atom model for amines: resolution of the amine hydration problem / R.C. Rizzo, W.L. Jorgensen // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121. – P. 4827–4836.
- [67] Watkins, E.K. Perfluoroalkanes: conformational analysis and liquid-state properties from AB Initio and Monte Carlo calculations / E.K.

- Watkins, W.L. Jorgensen // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – V. 105. – P. 4118–4125.
- [68] Kaminski, G.A. Evaluation and reparametrization of the OPLS-AA force field for proteins via comparison with accurate quantum chemical calculations on peptides / G.A. Kaminski, R.A. Friesner, J.Tirado-Rives, W.L. Jorgensen // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105. – P. 6474–6487.
- [69] Sun, H. A phenomenological theory of ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals based on a discrete model / H. Sun, H. Orihara, Y. Ishibashi // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1993. – V. 62. – №8. – P. 2706–2718.
- [70] Wang, X.Y. Freedericksz transition in antiferroelectric liquid crystals and cooperative motion of smectic layers / X.Y. Wang, T. Kyu, A.M. Rudin, P.L. Taylor // *Phys. Rev. E.* – 1998. – V. 58. – №5. – P. 5919–5922.
- [71] Qian, T. Field-induced phase transitions in antiferroelectric liquid crystals / T. Qian, P. L. Taylor // *Phys. Rev. E.* – 1999. – V. 60. – №3. – P. 2978–2984.
- [72] Roy, A. A chiral axial next nearest neighbour xy-model for antiferroelectric liquid crystals / A. Roy, N.V. Madhusudana // *Eur. Phys. J. E.* – 2000. – V. 1. – №4. – P. 319–336.
- [73] Parry-Jones, L.A. Field-driven helix unwinding in antiferroelectric liquid crystal cells / L.A. Parry-Jones, S.J. Elston // *Phys. Rev. E.* – 2001. – V. 63. – №5. – P. 050701-1–050701-4.

- [74] Parry-Jones, L.A. Importance of quadrupolar ordering in antiferroelectric liquid crystal devices / L.A. Parry-Jones, S.J. Elston // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 79. – №13. – P. 2097–2099.
- [75] Rovsek, B. Devil's staircase and harmless staircase in the smectic- $C^*_\alpha$  phase in an electric field / B. Rovsek, M. Seric, B. Zeks // *Phys. Rev. E.* – 2004. – V. 70. – №4. – P. 041706-1–041706-4.
- [76] Dolganov, P.V. Field-induced structures and transitions in chiral antiferroelectric liquid crystals / P.V. Dolganov, V.M. Zhilin // *Phys. Rev. E.* – 2008. – V. 77. – №3. – P. 031703-1–031703-6.
- [77] Emelyanenko, A.V. Influence of the electric field on the sequence of (anti)ferroelectric smectic phases: molecular-statistical approach / A.V. Emelyanenko // *Physical Review E*, в печати.
- [78] Емельяненко, А.В. Влияние электрического поля на фрустрацию между сегнетоэлектричеством и антисегнетоэлектричеством в смектиках / А.В. Емельяненко // *Вестн. Моск. Ун-та. Физ. Астрон*, в печати.
- [79] Емельяненко, А.В. Сложные смектичские фазы: пороговые явления и перспективы их использования / А.В. Емельяненко // *Доклады Академии наук.* – 2008. – Т. 423. – №2. – С. 178–180.
- [80] Moritake, H. DC-bias-field-induced dielectric relaxation in antiferroelectric phase of TFMNPOVC / H. Moritake, M. Ozaki, K. Yoshino // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1993. – V. 32. – P. L1432–L1435.



- [81] Hiraoka, K. Dielectric relaxation modes in the antiferroelectric smectic  $C_A^*$  phase / K. Hiraoka, H. Takezoe, A. Fukuda // *Ferroelectrics*. – 1993. – V. 147. – P. 13–25.
- [82] Panarin, Yu. The investigation of the relaxation processes in antiferroelectric liquid crystals by broad band dielectric and electro-optic spectroscopy / Yu. Panarin, O. Kalinovskaya, J.K. Vij // *Liq. Cryst.* – 1998. – V. 25. – №2. – P. 241–252.
- [83] Buivydas, M. Collective and non-collective excitations in antiferroelectric and ferroelectric liquid crystals studied by dielectric relaxation spectroscopy and electro-optic measurements / M. Buivydas, F. Gouda, S. Lagerwall, G. Andersson, B. Stebler, J. Bomelburg, G. Herrke, B. Gestblom // *Liq. Cryst.* – 1997. – V. 23. – №5. – P. 723–739.
- [84] Suwa, S. Helix unwinding process in a short-pitch ferroelectric liquid crystal mixture / S. Suwa, H. Hoshi, Y. Takamishi, K. Ishikawa, H. Takezoe, B. Zeks // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2003. – V. 42. – P. 1335–1337.
- [85] Suwa, S. Helix unwinding process in the chiral smectic C phase of MPOBC as observed by conoscopy / S. Suwa, Y. Takamishi, H. Hoshi, K. Ishikawa, H. Takezoe // *Liq. Cryst.* – 2003. – V. 30. – №4. – P. 499–505.
- [86] Чандрасекар, С. Жидкие кристаллы / С. Чандрасекар. – М.: Мир, 1980. – 344 с.

- [87] Ferroelectric Liquid Crystals. Principles, Properties and Applications: сб. ст. – Gordon and Breach Sci. Publ., 1992.
- [88] Lagerwall, S. Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals / S. Lagerwall. – Weinheim: Wiley-VCH, 1999.
- [89] Niori, T. Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules / T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, J. Mater. Chem. – 1996. – V. 6. – №7. – P. 1231–1233.
- [90] Link, D.R. Spontaneous formation of macroscopic chiral domains in a fluid smectic phase of achiral molecules / D.R. Link, G. Natale, R. Shao, J.E. MacLennan, N.A. Clark, E. Korblova, D.M. Walba // Science. – 1997. – V. 278. – P. 1924–1927.
- [91] Pelzl, G. Banana-shaped compounds – a new field of liquid crystals / G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog // Adv. Mater. – 1999. – V. 11. – №9. – P. 707–724.
- [92] Schroder, M.W. Evidence for a polar biaxial  $SmA$  phase ( $CP_A$ ) in the sequence  $SmA-CP_A-B_2$  / M.W. Schroder, S. Diele, N. Panckenko, W. Weissflog, G. Pelzl, // J. Mater. Chem. – 2002. – V. 12. – P. 1331–1334.
- [93] Lansac, Y. Phase behavior of bent-core molecules / Y. Lansac, P.K. Maiti, N.A. Clark, M.A. Glaser // Phys. Rev. E. – 2003. – V. 67. – №1 – P. 011703-1–011703-6.
- [94] Emelyanenko, A.V. Origin of spontaneous polarization, tilt, and chiral structure of smectic liquid-crystal phases composed of bent-core

- molecules: A molecular model / A.V. Emelyanenko, M.A. Osipov // Physical Review E. – 2004. – V. 70. – №2. – P. 021704-1–021704-8.
- [95] Brand, H.R. Macroscopic properties of smectic  $C_G$  liquid crystals / H.R. Brand, P.E. Cladis, H. Pleiner // Eur. Phys. J. B. – 1998. – V. 6. – P. 347–353.
- [96] Jakli, A. Uniform textures of smectic liquid-crystal phase formed by bent-core molecules / A. Jakli, S. Rauch, D. Lotzsch, G.Heppke // Phys. Rev. E. – 1998. – V. 57. – №6. – P. 6737–6740.
- [97] Heppke, G. Electric-field-induced chiral separation in liquid crystals / G. Heppke, A. Jakli, S. Rauch, H. Sawade // Phys. Rev. E. – 1999. – V. 60. – №5. – P. 5575–5579.
- [98] Eremin, A. Experimental evidence for  $Sm-C_G \rightarrow Sm-CP$  polymorphism in fluorinated bent-shaped mesogens / A. Eremin, S. Diele, G. Pelzl, H. Nadasi, W. Weissflog // Phys. Rev. E. – 2003. – V. 67. – №2. – P. 021702-1–021702-8.
- [99] Rauch, S. Ferroelectric-chiral–antiferroelectric-racemic liquid crystal phase transition of bent-shape molecules / S. Rauch, P. Bault, H. Sawade, G. Heppke, G.G. Nair, A. Jakli // Phys. Rev. E. – 2002. – V. 66. – №2. – P. 021706-1–021706-5.
- [100] Osipov, M.A. Molecular origin of ferroelectricity in induced smectic  $C^*$  liquid crystalline phases / M.A. Osipov, H. Stegemeer, A. Sprick // Phys. Rev. E. – 1996. – V. 54. – №6. – P. 6387–6403.

- [101] Osipov, M.A. Molecular theory of ferroelectric ordering in enantiomeric mixtures of smectic  $C^*$  liquid crystals / M.A. Osipov, D. Guillon // Phys. Rev. E. – 1999. – V. 60. – №6. – P. 6855–6863.
- [102] Watanabe, J. Antiferroelectric smectic liquid crystal formed by achiral twin dimer with two mesogenic groups linked by alkylene spacer / J. Watanabe, T. Niori, S.W. Choi, Y. Takanishi, H. Takezoe // Jpn. J. Appl. Phys. – 1998. – V. 37. – P. L401–L403.
- [103] Watanabe, J. Smectic mesophase properties of dimeric compounds. II. Distinct formation of smectic structures with antiferroelectric ordering and frustration / J. Watanabe, T. Izumi, T. Niori, M. Zennyoji, Y. Takanishi, H. Takezoe // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2000. – V. 346. – P. 77–86.
- [104] Eremin, A. Experimental evidence for an achiral orthogonal biaxial smectic phase without in-plane order exhibiting antiferroelectric switching behavior / A. Eremin, S. Diele, G. Pelzl, H. Nadasi, W. Weissflog, J. Salfetnikova, H. Kresse // Phys. Rev. E. – 2001. – V. 64. – №5. – P. 051707-1–051707-6.
- [105] Jakli, A. Evidence for triclinic symmetry in smectic liquid crystals of bent-shape molecules / A. Jakli, D. Krueker, H. Sawade, G. Heppke // Phys. Rev. Lett. – 2001. – V. 86. – №25. – P. 5715–5718.
- [106] Sekine, T. Origin of helix in achiral banana-shaped molecular systems / T. Sekine, T. Niori, M. Sone, J. Watanabe, S.W. Choi, Y. Takanishi, H. Takezoe // Jpn. J. Appl. Phys. – 1997. – V. 36. – P. 6455–6463.

- [107] Thisayukta, J. Distinct formation of a chiral smectic phase in achiral banana-shaped molecules with a central core based on a 2,7-dihydroxynaphthalene unit / J. Thisayukta, Y. Nakayama, S. Kawachi, H. Takezoe, J. Watanabe // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – V. 122. – №31. – P. 7441–7448.
- [108] Thisayukta, J. Study on helical structure of the  $B_4$  phase formed from achiral banana-shaped molecules / J. Thisayukta, H. Takezoe, J. Watanabe // Jpn. J. Appl. Phys. – 2001. – V. 40. – P. 3277–3287.
- [109] Emelyanenko, A. V. Analytical description for the chiral nematic state in terms of molecular parameters / A. V. Emelyanenko // Physical Review E. – 2003. – V. 67. – №3. – P. 031704-1–031704-25.
- [110] Емельяненко, А.В. Методика расчёта констант упругости наклонного смектика / А.В. Емельяненко // Вестник ЮУрГУ. Серия “Математика, физика, химия”. – 2008. – №22. – Вып. 11. – С. 38–42.
- [111] Emelyanenko, A. V. Influence of dimerization on the nematic-isotropic phase transition in strongly polar liquid crystals / A. V. Emelyanenko, M. A. Osipov // Liquid Crystals. – 1999. – V. 26. – №2. – P. 187–199.
- [112] Емельяненко, А.В. Переход из нематической фазы в изотропную в полярных жидких кристаллах. I. Статистическая теория / А.В. Емельяненко, М.А. Осипов // Кристаллография. – 2000. – Т. 45. – №3. – С. 549–557.
- [113] Емельяненко, А.В. Переход из нематической фазы в изотропную в полярных жидких кристаллах. II. Роль дисперсионного

- взаимодействия / А.В. Емельяненко, М.А. Осипов // Кристаллография. – 2000. – Т. 45. – №3. – С. 558–563.
- [114] Емельяненко, А.В. Molecular theory of helical sense inversions in chiral nematic liquid crystals / А.В. Емельяненко, М.А. Osipov, D.A. Dummur // Physical Review E. – 2000. – V. 62. – №2. – P. 2340–2352.
- [115] Kobayashi, K. On the theory of translational and orientational melting with application to liquid crystals / K. Kobayashi // Phys. Lett. – 1970. – V. 31A. – №3. – P. 125–126.
- [116] Kobayashi, K. Theory of translational and orientational melting with application of liquid crystals / K. Kobayashi // J. Phys. Soc. Jap. – 1970. – V. 29. – №1. – P. 101–105.
- [117] Kobayashi, K. Theory of translational and orientational melting with application to liquid crystals / K. Kobayashi // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1971. – V. 13. – №2. – P. 137–148.
- [118] McMillan, W.L. Simple molecular model for the smectic A phase of liquid crystals / W.L. McMillan // Phys. Rev. – 1971. – V. A4. – №3. – P. 1238–1246.
- [119] McMillan, W.L. Simple molecular theory of the smectic C phase / W.L. McMillan // Phys. Rev. – 1972. – V. A8. – №4. – P. 1921–1929.
- [120] Maier, W. / A simple molecular-statistical theory of the nematic liquid crystalline phase. I. / W. Maier, A. Saupe // Z. Naturforsch. – 1959. – V. 14A. – №10. – P. 882–889.

- [121] Maier, W. A simple molecular-statistical theory of the nematic liquid crystalline phase. II. / W. Maier, A. Saure // Z. Naturforsch. – 1960. – V. 15A. – №4. – P. 287–292.
- [122] Емельяненко, А.В. Единая теория фазовых переходов в жидких кристаллах / А.В. Емельяненко // Доклады Академии наук. – 2008. – Т. 423. – №3. – С. 328–330.
- [123] Емельяненко, А.В. Теория перехода из нематического состояния в смектическое / А.В. Емельяненко // Вестник ЮУрГУ. Серия “Математика, физика, химия” – 2008. – №22. – Вып. 11. – С.43–49.
- [124] Matsumoto, T. A novel property caused by frustration between ferroelectricity and antiferroelectricity and its application to liquid crystal displays — frustoelectricity and V-shaped switching / T. Matsumoto, A. Fukuda, M. Johno, Y. Motoyama. T. Yui, S.-S. Seomun, M. Yamashita // J. Mater. Chem. – 1999. – V. 9. – P. 2051–2080.
- [125] Isozaki, T. Devil’s staircase and racemization in antiferroelectric liquid crystals / T. Isozaki, H. Takezoe, A. Fukuda, Y. Suzuki, I. Kawamura // J. Mater. Chem. – 1994. – V. 4. – №2. – P. 237–243.
- [126] Hatano, J. Phase sequence in smectic liquid crystals having fluorophenyl group in the core / J. Hatano, Y. Hanakai, H. Furue, H. Uehara, S. Saito, K. Murashiro // Jpn. J. Appl. Phys. – 1994. – V. 33. – P. 5498–5502.
- [127] Itoh, K. Devil’s staircase between antiferroelectric  $SC_A^*$  and ferroelectric  $SC^*$  phases in liquid crystals observed in free-standing

- films under temperature gradients / K. Itoh, M. Kabe, K. Miyachi, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda // *J. Mater. Chem.* – 1997. – V. 7. – №3. – P. 407–416.
- [128] Panarin, Yu.P. An investigation of the field-induced subphases in antiferroelectric liquid crystals. / Yu.P. Panarin, H. Xu, S.T. MacLughadha, J.K. Vij, A.J. Seed, M. Hird, J.W. Goodby // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1995. – V. 7. – P. L351–L360.
- [129] Sawyer, C.B. Rochelle salt as a dielectric / C.B. Sawyer, C.H. Tower // *Phys. Rev.* – 1930. – V. 55. – P. 269–273.
- [130] Vaksman, V.M. Measurement of ferroelectric liquid crystal parameters / V.M. Vaksman, Yu.P. Panarin // *Mol. Mat.* – 1992. – V. 1. – P. 147–154.
- [131] Pozhidaev, E.P. Achromatic bistable FLC light modulator / E.P. Pozhidaev, Yu.P. Panarin, M.I. Varnik // *Journal of the Society for Information Display.* – 1991. – V. 32. – №4. – P. 393–394.
- [132] Осгровский, Б.И. Линейный электрооптический эффект в хиральных смектических  $C^*$  жидких кристаллах / Б.И. Осгровский, В.Г. Чигринов // *Кристаллография.* – 1980. – Т. 25. – С. 322–331.
- [133] Emelyanenko, A.V. Antiferroelectric and ferroelectric liquid crystal display: electrically controlled birefringence color switch as a new mode / A.V. Emelyanenko, E.P. Pozhidaev, N.M. Shtyukov, V.E. Molkin // *Journal of the Society for Information Display.* – 2008. – V. 16. – №8. – P. 811–818.



Выражаю глубокую благодарность Алексею Ремовичу Хохлову, в лабораторию к которому я пришёл на третьем курсе, и который с тех пор оказывает всемерную поддержку; Михаилу Алексеевичу Осипову, под руководством которого я защитил кандидатскую диссертацию; Евгению Павловичу Пожидяеву, Анастасию Викторовичу Казначееву, Николаю Михайловичу Штыкову, благодаря которым стали возможными экспериментальные работы по изучению оптических свойств сегнетоэлектрических жидких кристаллов; моим коллегам Владимиру Юрьевичу Рудяку и Владимиру Евгеньевичу Молькину, которые помогли мне в работе; сотрудникам кафедры физики полимеров и кристаллов физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова за полезные консультации и обсуждения.