

РАЗДЕЛ II. ФИЗИКА

УДК: 537.9+539.6

DOI: 10.18384/2310-7251-2016-4-24-31

ИЕРАРХИЯ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ МАСШТАБОВ И ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Геворкян Э.В.

*Московский государственный областной университет
105005, г. Москва, ул. Радио, д. 10а, Российская Федерация*

Аннотация. Показана необходимость учёта промежуточного порядка и спектра времен релаксации в статистической теории жидких кристаллов и, в более общем случае, в теории конденсированного состояния. Рассмотрены простые модели нематических и смектических жидких кристаллов.

Ключевые слова: конденсированное состояние, жидкие кристаллы, промежуточные порядки, времена релаксации, многочастичные взаимодействия.

HIERARCHY OF SPATIAL SCALES AND RELAXATION TIMES IN LIQUID-CRYSTAL SYSTEMS

E. Gevorkyan

*Moscow Region State University
ul. Radio 10a, 105005 Moscow, Russia*

Abstract. We have shown the necessity of accounting for the medium-range order and relaxation times in the statistical theory of liquid crystals and, more generally, in the condensed state theory. Simple models of nematic and smectic liquid crystals are considered.

Keywords: condensed state, liquid crystals, medium-range orders, relaxation times, many-particle interactions.

ВВЕДЕНИЕ

Описание структуры и физических свойств вещества микроскопической и макроскопической теориями различается, как известно, пространственными и

© Геворкян Э.В., 2016.

временными масштабами. Методы экспериментального изучения этих объектов также характеризуются, прежде всего, этими параметрами.

В настоящей работе обсуждаются некоторые трудности теории конденсированного и, в частности, жидкокристаллического состояния, обосновывается необходимость включения в молекулярные модели мезофаз учёта надмолекулярных структур промежуточного порядка и многочастичных взаимодействий.

Иерархия масштабов

В основе статистического метода в теории систем многих частиц лежит фундаментальная гипотеза о существовании иерархии характерных времен и соответствующих пространственных масштабов.

Аналогичный подход используется во многих задачах нелинейной динамики при введении сокращенного описания поведения системы в «медленных» путём усреднения по «быстрым» переменным и основанной на этом теории возмущений.

В классической работе Н.Н. Боголюбова [1] в связи с обоснованием метода равновесных и кинетических функций распределения была сформулирована идея об иерархии времён релаксации, соответствующих стадиям эволюции и описания поведения систем: механической, кинетической и гидродинамической.

Наиболее очевидна и обоснована она в теории газообразного состояния. Так, например, время столкновения частиц $\tau_0 \sim 10^{-12}$ с, радиус взаимодействия $\tau_0 \sim 10^{-10}$ м, среднее время между столкновениями $\tau_0 \sim 10^{-9}$ с, средняя длина свободного пробега $l_0 \sim 3 \cdot 10^{-7}$ м, время макроскопической релаксации T и размеры неоднородности внешних сил или сосуда R . Соответствующие двойные неравенства:

$$\tau_0 \ll t_0 \ll T \quad (1)$$

$$r_0 \ll l_0 \ll R \quad (2)$$

определяют упомянутые выше три стадии.

Кинетическая стадия начинается в процессе «синхронизации» высших функций распределения, которые в результате зависят от времени только через одночастичные функции.

В конденсированных системах ситуация усложняется. Вместо параметров столкновений и пробега используются времена и радиусы корреляции динамических величин. Однако провести строгие оценки сложнее. Тем более, что, по видимому, времена синхронизации высших функций распределения могут быть одного порядка с парной. Возникает проблема малого параметра, по которому можно провести разложение.

Необратимость после механической стадии появляется (в кинетической теории) в результате фазового крупно структурного усреднения или временного усреднения, параметры которых устремляются к нулю после статистического предельного перехода.

По существу, на том же фундаменте стоит равновесная теория Гиббса с гипотезой фазового перемешивания и эргодической гипотезой. Без неё только чу-

довышняя величина времени возврата «защищает» системы многих частиц от неизбежного возврата сколь угодно близко к любому исходному далекому от равновесного состояния.

Частичный отход от ортодоксального метода, основанного на уравнении Лиувилля, позволяющий упростить теорию и феноменологически ввести в неё необратимость, может быть реализован различными способами. Физические основания для этого очевидно есть. Так, структурными элементами в системах многих частиц являются атомы, молекулы и другие устойчивые частицы, имеющие (в отличие от типичных моделей) внутреннюю структуру. Утверждения о том, что влияние этих факторов на эволюцию системы несущественно не выдерживают критики, поскольку характер эволюции как раз необычайно чувствителен именно к этим качествам модели и начальным условиям. Поэтому, если не считать исследование точного уравнения Лиувилля для идеальных моделей самоцелью, то для описания и объяснения экспериментальных данных вполне приемлемы и подходы в духе уравнений Ланжевена и Фоккера – Планка. Заметим, что учёт внутренней структуры частиц приводит также к многочастичным взаимодействиям между ними и зависимости эффективных парных взаимодействий от ближнего порядка.

Упорядоченность конденсированных систем

Долгое время описание упорядоченности конденсированных систем ограничивалось понятиями дальнего и ближнего порядков. В соответствии с этим строится и теория фазовых переходов в таких системах. Пространственная корреляция упорядоченности в системе с дальним порядком распространяется на весь объём, а в системе с ближним порядком убывает экспоненциально с показателем, определяющим соответствующий радиус корреляции.

Однако, давно известны системы, поведение которых не укладывается в эту упрощённую схему. В планарных магнетиках, двумерных кристаллах, в нескольких фазах жидких кристаллов и других корреляционная функция в упорядоченной фазе убывает, хотя и по медленному степенному закону. Причём эти выводы подтверждены как в рамках феноменологических теорий, так и на основе строгих методов статистической физики (см., например, [2]).

Кстати, за открытие топологических фазовых переходов и фаз в таких системах присуждена Нобелевская премия по физике за 2016 год.

В жидкокристаллических системах из-за сильной анизотрии мезогенных молекул, которая имеет принципиальное значение для самого существования мезофаз, даже обычный ближний трансляционный порядок описывается двумя характерными молекулярными размерами, различающимися на порядок. Кроме того, эти системы обладают связанными ориентационным дальним и трансляционным ближним порядками. Некоторые мезофазы (смектики, колончатые дискотики) имеют неполный трансляционный дальний порядок.

В жидких кристаллах трёх типов тепловые флуктуации приводят к неустойчивости традиционного дальнего порядка в статистическом пределе. Это смектики А и С, а также гексатики В.

Для смектика А в рамках континуального приближения находим анизотропные степенные асимптотики парных корреляционных функций смещений слоя $P_u(R, z)$ и плотностей $P_p(R, z)$:

$$P_u = [u(\mathbf{x}) - u(\mathbf{x}')]^2 = \frac{kT}{\pi^2 \sqrt{K_1 B}} \int_0^{z/d} dv \int_0^{R/a} dw \frac{1 - J_0(w) \cos v}{\zeta v^2 + \zeta^{-1} w^2 \left(w^2 + \frac{R^2}{\xi^2} \right)} w, \quad (3)$$

откуда при $\min(\xi, X) \gg \sqrt{\alpha r}$ следует, что:

$$P_u(R, z) = \frac{kT}{4\pi \sqrt{K_1 B}} \left\{ -\text{Ei} \left(-\frac{\zeta}{4} \right) + 2 \ln \frac{R}{2\sqrt{\alpha r}} + 2C + \frac{R^2}{8\xi^2} \left[2 \ln \frac{R}{4\xi} - \text{Ei} \left(-\frac{\zeta}{4} \right) - \frac{4}{\zeta} \exp \left(-\frac{\zeta}{4} \right) + 2C - 1 \right] + \dots \right\} \text{ для } \xi > X; \quad (4)$$

$$P_u(R, z) = \frac{kT}{2\pi \sqrt{K_1 B}} \left\{ \ln \frac{2\xi}{\sqrt{\alpha r}} - \left[\left(\frac{\alpha z}{\xi^2} \right)^2 + \frac{R}{\xi} \right]^{\frac{1}{2}} + \dots \right\} \text{ для } \xi < X, \quad (5)$$

где $J_0(w)$ – функция Бесселя, $\alpha = (K_1/B)^{1/2}$ – глубина проникновения, $\xi = (K_1/B)^{1/2}/H$ – магнитная длина когерентности, $\zeta = R^2/(\alpha z)$, $X^2 = \max(\alpha z, R^2)$,

$W = (d/a^2)(K_1/B)^{1/2}$, $\text{Ei}(x) = \int_{-\infty}^x e^t t^{-1} dt$ – интегральная показательная функция,

$C = 0,5772\dots$

$$\alpha r = a^2 \exp \left[\frac{2}{\pi} \int_0^W \frac{\text{arctg } s}{s} ds \right] \approx a^2 \max(1, W). \quad (6)$$

Как видно из формул (4) и (5), характер сильно анизотропной асимптотики различается внутри и вне пространственной области, определяемой магнитной длиной когерентности. Внутри этой области корреляционная функция имеет характерную для квазиупорядоченных систем с сильно развитыми флуктуациями логарифмическую зависимость. Вне этой области магнитное поле подавляет флуктуации и дальнейший рост корреляционной функции ограничивается величиной

$$P_u = \frac{kT\alpha}{2\pi K_1} \ln \frac{2\xi}{\sqrt{\alpha r}} \quad (7)$$

и её анизотропия уменьшается.

В сверхсильных (экспериментально пока недостижимых) полях $\xi \sim a$ характер асимптотики меняется

$$P_u = \frac{kTW}{\pi^2 \alpha B y^2} \left\{ \ln(1 + y^2) + 2y \arctg y \right\} \quad (8)$$

Учёт ангармонических эффектов практически не ограничивает область применимости формул (4), (5). Соответствующий масштаб $\min(X, \xi) > R^* \sim 10^{10}$ м в принципе не может быть реализован экспериментально.

Степенная зависимость (4) в отсутствие магнитного поля приводит к анизотропному степенному затуханию пространственных колебаний корреляционной функции плотностей:

$$P_p \cong 2|\rho_1|^2 \cos \frac{2\pi}{d} \exp\left(-\frac{2\pi^2}{d^2} P_u\right)$$

с показателем порядка 0,04. Высшие гармоники практически отсутствуют, поскольку их показатели пропорциональны квадрату номера. Это проявляется в понижении статистического порядка берегового максимума и появлении анизотропной степенной особенности в структурном факторе и качественно соответствует экспериментам по рентгеновской дифракции высокого разрешения в смектике А.

Как мы видим на примере смектических жидких кристаллов, кроме молекулярного и макроскопического (лабораторного) масштабов имеется целый ряд характерных размеров, покрывающих этот диапазон, а иногда и выходящих за его пределы (для экспериментально ненаблюдаемых эффектов).

Большой интерес в этой связи представляет также структура аморфных систем, не имеющих дальнего порядка.

Например, в металлических стёклах сложного состава анализ данных рентгеновской дифракции и спектроскопии поглощения рентгеновских лучей и математического моделирования структуры методами Монте-Карло и молекулярной динамики показал сосуществование ближнего атомного порядка и промежуточного кластерного порядка [4]. Интересно, что неоднородная деформация может влиять на промежуточный порядок в этих стеклах.

Таким образом, не только в системах пониженной размерности, но и в сложных конденсированных системах, таких как термотропные, лиотропные и полимерные жидкие кристаллы, а также в аморфных веществах необходимо многоуровневое описание структуры в нескольких пространственных масштабах. То есть, в их молекулярных моделях наряду с традиционными ближним и дальним порядками следует рассматривать промежуточные пространственные структуры.

Сиботактические группы Стюарта, рои Бозе и Цветкова, кластеры, агрегаты, ассоциаты и другие подобные термины, используемые в разное время для словесного описания ближнего порядка, могут быть отнесены и к промежуточному порядку.

Молекулярные модели жидких кристаллов

Исторически первая примитивная модель нематика была предложена Бозе в начале прошлого века, и её содержание сводилось к констатации существования

больших невзаимодействующих кластеров (роев) из $N_0 \sim 10^4$ одинаковым образом ориентированных молекул. Предполагалось, что различные рои ориентированы по-разному и при тепловом движении они изменяют ориентацию как единое целое. В дальнейшем эта модель была полностью отвергнута и заменена континуальной теорией и теорией молекулярного поля.

Рассмотрим самую популярную и простую модель Майера-Заупе. В ней нематик моделируется системой тонких жёстких стержней, закреплённых на шарнирах в узлах простой кубической решётки. Взаимодействие ограничивается анизотропной частью дисперсионного диполь-дипольного притяжения.

Модель молекулярного поля качественно описывает дальний ориентационный порядок и нематико-изотропный фазовый переход первого рода.

Как было показано нами ранее [3], модель и приближение можно значительно усовершенствовать вариационным методом.

Здесь же заметим, что для получения качественного согласия с экспериментом в этой модели анизотропную часть дисперсионного взаимодействия приходится завышать примерно в 200 раз по сравнению с квантовомеханическими расчётами.

В рамках обсуждаемого подхода естественно модифицировать модель Майера-Заупе, закрепив на решётке не отдельные молекулы, а сферические кластеры из порядка $10^2 - 10^3$ молекул. Внутри кластера ориентационный ближний порядок и энергию оценить, учитывая отталкивание анизометричных твёрдых ядер и только изотропную часть дисперсионного притяжения. Такая модифицированная модель значительно ближе к реальности, чем исходная.

Теоремы сложения для сферических функций позволяют связать параметры ориентационного порядка жидкого кристалла с параметрами подсистем. Так, параметр ориентационного дальнего порядка Цветкова $Q = \langle P_2(\cos\vartheta) \rangle$ (здесь $P_2(\dots)$ полином Лежандра) в такой модели оказывается равен произведению надкластерного и внутрикластерного параметров

$$Q = Q_{\text{int}} \cdot Q_{\text{ext}}.$$

Подобную процедуру можно использовать для других, более сложных молекулярных моделей, включающих несколько уровней описания структуры.

Заметим, что даже в такой упрощённой модели структуры нематика есть три пространственных масштаба. Это поперечный a и продольный d молекулярные размеры для ближнего трансляционного порядка и размер L ориентационного кластера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в молекулярно-статистической теории жидкокристаллического состояния перспективной представляется разработка полуфеноменологических моделей с несколькими пространственным и временными уровнями описания, рассчитанными на соответствующий диапазон экспериментальных данных.

Экспериментальные методы исследования структуры и динамики жидких кристаллов покрывают широкий диапазон пространственно-временных параметров. Это и изучение ближнего порядка рентгеноструктурным анализом и тонких слоев оптикой, и резонансные методы. Для изучения объёмных жидкокристаллических образцов, свободных от искажений ориентационной структуры ограничивающими поверхностями, наиболее эффективны ультразвуковая и диэлектрическая спектроскопии в магнитном поле. Их результаты подтверждают наличие во всех фазах жидких кристаллов сложного и очень широкого спектра времён структурной релаксации.

Эти данные могут быть использованы как для «калибровки» моделей, так и для проверки теории.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.-Л.: ОГИЗ, Государственное издательство теоретико-технической литературы, 1946. 119 с.
2. Базаров И.П., Геворкян Э.В. Статистическая физика жидких кристаллов. М.: Изд-во Московского университета. 1992. 496 с.
3. Геворкян Э.В. Вариационный подход в теории жидких кристаллов // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-Математика. 2015. № 3. С. 30–34.
4. Sheng H. W., Luo W. K., Alamgir F. M., Bai J. M., Ma E. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses // Nature. 2006. Vol. 439. pp. 419–425.

REFERENCES

1. Bogolyubov N.N. Problemy dinamicheskoi teorii v statisticheskoi fizike [Problems of dynamic theory in statistical physics]. M.-L., OGIZ, Gosudarstvennoe izdatel'stvo teoretiko-tekhnicheskoi literatury, 1946. 119 p.
2. Bazarov I.P., Gevorkyan E.V. Statisticheskaya fizika zhidkikh kristallov [Statistical physics of liquid crystals]. M., Izd-vo Moskovskogo universiteta, 1992. 496 p.
3. Gevorkyan E.V. Variatsionnyi podkhod v teorii zhidkikh kristallov [Variational approach to the theory of liquid crystals] // Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta. Seriya: Fizika-Matematika [Bulletin of Moscow Region State University. Series: Physics and Mathematics]. 2015. no. 3. pp. 30–34.
4. Sheng H. W., Luo W. K., Alamgir F. M., Bai J. M., Ma E. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses // Nature. 2006. Vol. 439. pp. 419–425.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Геворкян Эдвард Вигенович – доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры общей физики, Московский государственный областной университет;
e-mail: gevev@rambler.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Edvard Gevorkyan – doctor of physical and mathematical sciences, professor, professor of the Department of Physics at the Moscow Region State University;
e-mail: gevev@rambler.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Геворкян Э.В. Иерархия пространственных масштабов и времен релаксации в жидкокристаллических системах // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-математика. 2016. № 4. С. 24–31.
DOI: 10.18384/2310-7251-2016-4-24-31.

BIBLIOGRAPHIC REFERENCE

E. Gevorkyan Hierarchy of spatial scales and relaxation times in liquid-crystal systems // Bulletin of Moscow Region State University. Series: Physics and Mathematics. 2016. no. 4. pp. 24–31.
DOI: 10.18384/2310-7251-2016-4-24-31.