

УДК 537.9+539.6

DOI: 10.18384/2310-7251-2018-4-28-35

К СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Геворкян Э.В.

Московский государственный областной университет
141014, Московская область, г. Мытищи, ул. Веры Волошиной, д. 24,
Российская Федерация

Аннотация. Работы выдающегося физика-теоретика, лауреата Ленинской премии, профессора Московского университета А. А. Власова «О вибрационных свойствах электронного газа...», в которых было представлено кинетическое уравнение самосогласованного поля для плазмы, оказали большое влияние на развитие статистической физики в целом. Идеи приближения самосогласованного поля широко используются в физике конденсированного состояния. В данной статье рассматривается современная статистическая физика жидких кристаллов, основанная на методе функций распределения (или статистических операторов комплексов молекул) и вариационных принципах. Обсуждаются особенности структуры, иерархия масштабов, спонтанное нарушение симметрии, концепция квазисредних, фазовые переходы, роль многочастичных взаимодействий и вопросы моделирования жидкокристаллического состояния.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, вариационные принципы, корреляционные функции, многочастичные взаимодействия, спонтанное нарушение симметрии.

ON STATISTICAL THEORY OF LIQUID CRYSTALS

E. Gevorkyan

Moscow Region State University,
ul. Very Voloshinoi 24, 141014 Mytishchi, Moscow region, Russian Federation

Abstract. The papers of outstanding theoretical physicist, Lenin Prize winner, Moscow State University professor, A.A. Vlasov – “About vibrational properties of an electron gas...”, where the kinetic self-consistent field equation for plasma was presented, had a great influence on the development of statistical physics in general. The ideas of self-consistent field approximation are widely used in condensed state physics. Modern statistical physics of liquid crystals based on the distribution function (or statistical operators of molecular complexes) method and variational principles is considered. The features of the structure, the hierarchy of scales, the spontaneous symmetry break, the quasi-averaged conception, the role of many-particle interactions and phase transitions, and the problems of liquid crystal state simulation are discussed.

Key words: liquid crystals, variational principles, correlation functions, many-particle interactions, spontaneous symmetry break.

Идеи приближения самосогласованного поля и коллективных переменных широко используются в физике «мягкого» конденсированного состояния. Одним из наиболее интересных видов такого состояния являются жидкие кристаллы. С точки зрения агрегатного состояния жидкие кристаллы сочетают текучесть, свойственную жидкостям, с анизотропией физических свойств, свойственной твёрдым кристаллам. С микроскопической, структурной точки зрения они характеризуются ориентационным дальним порядком и неполным трансляционным дальним порядком, то есть, проще говоря, отсутствием трёхмерной кристаллической решётки.

В настоящей работе обсуждаются особенности применения методов современной молекулярно-статистической теории к сложным жидкокристаллическим системам с внутренними степенями свободы, и обосновывается необходимость включения в молекулярные модели мезофаз учёта надмолекулярных структур промежуточного порядка и многочастичных взаимодействий.

Приближения самосогласованного поля

Приближение самосогласованного поля (или его феноменологический аналог, приближение молекулярного (среднего) поля) лежит в основе подавляющего большинства работ по теории жидких кристаллов, начиная с классических моделей Майера–Заупе, Гуссенса, Мак Миллана и Мейера.

В методе функций распределения это приближение соответствует мультипликативности функций распределения или, иначе говоря, обращению в ноль парных корреляционных функций (оно позволяет найти внутреннюю энергию системы).

Эти функции, как известно, вводятся как функциональные производные от производящего статистического интеграла и его логарифма. Однако прямая подстановка найденных таким образом одночастичных функций в свободную энергию Гельмгольца приводит к термодинамически несогласованным результатам. Поэтому для её корректного определения проще и более последовательно использовать вариационный подход [2], основанный на вариационном принципе Н.Н. Боголюбова.

Важным достоинством этого принципа является то, что в нём варьируется гамильтониан молекулярной модели, аппроксимирующий межмолекулярное взаимодействие. Кроме того, он справедлив как для классических, так и для квантовых систем. Приближению самосогласованного поля при таком подходе соответствует аддитивность аппроксимирующего гамильтониана (или потенциальной энергии системы).

Пусть $U(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{N})$ – потенциальная энергия исходной молекулярной модели жидкокристаллической системы с многочастичными взаимодействиями и внутренними степенями свободы (ориентационными Ω_m , конформационными ζ_m и т.д., где $\mathbf{m} = (\mathbf{r}_m, \Omega_m, \zeta_m)$), а U_0 – потенциальная энергия упрощённой точно решаемой «аппроксимирующей» модели (например, с эффективными парными взаимодействиями или с разделяющимися или дискретными переменными и т.п.). Тогда, из выпуклости непрерывного функционала конфигурационной свободной энергии Гельмгольца следует двойное неравенство

$$F[U_0] + \langle U - U_0 \rangle_H \leq F[U] \leq F[U_0] + \langle U - U_0 \rangle_0 = F_M, \quad (1)$$

которое можно использовать для аппроксимации точной энергии $F[H]$ и для качественной оценки погрешности приближений.

Минимум функционала модельной конфигурационной энергии Гельмгольца F_M (в правой части этого неравенства) по параметрам аппроксимирующей потенциальной энергии системы $U_0(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{N})$ даёт наилучшую аппроксимацию $F[U]$ и определяет её приближенное выражение для исходной микроскопической модели жидкого кристалла. Условие минимума имеет вид

$$\langle U - U_0 | \delta U_0 \rangle_0 = 0 \quad (2)$$

где $\langle A | B \rangle_0 = \langle AB \rangle_0 - \langle A \rangle_0 \langle B \rangle_0$ – второй семиинвариант аппроксимирующего распределения Гиббса.

Конкретные реализации приближения самосогласованного поля различаются способом расщепления (то есть видом аддитивной формулы для $U_0(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{N})$) и усреднения по трансляционным и конформационным переменным, а также использованием ортогональных разложений для потенциалов (например, по сферическим функциям).

Многочастичные и эффективные парные взаимодействия

Многочастичные межмолекулярные взаимодействия играют важную роль в статистической физике жидких кристаллов. Без их учёта, в той или иной форме, трудно рассчитывать на объяснение структуры мезофаз. Для мезогенных молекул вклад анизотропных многочастичных взаимодействий в полную энергию не следует рассматривать как малую поправку к парным. При сравнении энергий конкурирующих структур парный и многочастичный вклады одного порядка, поскольку последний сильнее зависит от структуры. Заметим, что такие взаимодействия между молекулами являются следствием их внутренней структуры и появляются после исключения соответствующих «внутренних переменных». Так, даже взаимодействие концевых углеводородных цепей с жёсткими частями соседних молекул может порождать многочастичные взаимодействия в соответствующей этой системе модели твёрдых ядер.

Дальнодействующие трёхчастотные дисперсионные диполь-диполь-дипольные взаимодействия Аксельрода – Теллера (третий порядок теории возмущений) для мезогенных молекул отличаются сильной анизотропией, связанной с анизотропией трёх динамических дипольных поляризуемостей $\alpha_k(i\omega)$. Заметим, что на малых расстояниях этот потенциал, очевидно, нуждается в модификации из-за очевидной неприменимости мультипольного разложения.

Для ближнего порядка важнее короткодействующие многочастичные обменные силы первого порядка. Для их расчёта на самых малых расстояниях вместо теории возмущений используется вариационный метод. Модельный трёхчастичный потенциал таких взаимодействий можно удовлетворительно аппроксимировать экспоненциальной формулой

$$\Phi_3^{\text{exch}}(\Omega_1, \mathbf{r}_1, \Omega_2, \mathbf{r}_2, \Omega_3, \mathbf{r}_3) = A(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) \exp\{-\{r_{12} + r_{23} + r_{31}\}/a\}, \quad (3)$$

где Ω_i – угловые аргументы геометрического фактора A , в системе координат, связанной с треугольником $\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2\mathbf{r}_3$ центров масс молекул, r_{ij} – его стороны, a – поперечный размер молекул.

Для описания реальных систем в рамках упрощённой модели парного межмолекулярного взаимодействия потенциалы таких взаимодействий следует считать эффективными. То есть полагать, что они неявным образом включают в себя многочастичные взаимодействия. Однако такой подход сложно реализовать последовательно.

Для такой модели эффективного парного взаимодействия

$$U_{\text{pair}}^{\text{eff}} = \sum_{i < j} \Phi_2^{\text{eff}}(\mathbf{i}, \mathbf{j}); \quad U_N = \sum_{p=2}^n \frac{1}{p!} \sum_{i_1 \neq \dots \neq i_p} \Phi_p(\mathbf{i}_1, \dots, \mathbf{i}_p), \quad (4)$$

из (1), (2) находим

$$F_M[\Phi_2^{\text{eff}}; \Phi_2, \dots, \Phi_n] = F[\Phi_2^{\text{eff}}] + \langle U_N - U_{\text{pair}}^{\text{eff}} \rangle_{\text{eff}}, \quad (5)$$

$$\langle U_N - U_{\text{pair}}^{\text{eff}} | \delta \Phi_2^{\text{eff}}(\mathbf{i}, \mathbf{j}) \rangle_{\text{eff}} = 0. \quad (6)$$

Отсюда получим эффективные потенциалы парных межмолекулярных взаимодействий $\Phi_2^{\text{eff}}(\dots)$, которые наилучшим образом учитывают многочастичные взаимодействия $\Phi_3(\dots)$, ..., $\Phi_n(\dots)$

$$\begin{aligned} \Phi_2^{\text{eff}}(\mathbf{i}, \mathbf{j}) = & \Phi_2(\mathbf{i}, \mathbf{j}) + \frac{1}{\rho_2^{\text{eff}}(\mathbf{i}, \mathbf{j})} \left(\sum_{i \neq j \neq i_3} \int \Phi_3(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{i}_3) \rho_3^{\text{eff}}(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{i}_3) d\mathbf{i}_3 + \dots + \right. \\ & \left. + \frac{1}{(n-2)!} \sum_{i \neq j \neq i_3 \neq i_4 \dots \neq i_n} \int \Phi_n(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{i}_3, \mathbf{i}_4, \dots, \mathbf{i}_n) \rho_n^{\text{eff}}(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{i}_3, \mathbf{i}_4, \dots, \mathbf{i}_n) d\mathbf{i}_3 d\mathbf{i}_4 \dots d\mathbf{i}_n \right). \quad (7) \end{aligned}$$

Однако, эффективные потенциалы парных межмолекулярных взаимодействий (7), в отличие от истинных, зависят от термодинамических параметров состояния и от структуры ближнего порядка. Это затрудняет их «калибровку» и практически делает такую модель непригодной для корректного количественного описания фазовых переходов [2]. Для этого необходимо учитывать трёх- и четырёхчастичные потенциалы в явном виде.

Жидкокристаллические структуры, нарушение симметрии, иерархия масштабов

При обосновании метода равновесных и кинетических функций распределения Н.Н. Боголюбовым [1] была сформулирована идея об иерархии времён релаксации, соответствующих стадиям эволюции и описания поведения статистических систем: механической, кинетической и гидродинамической.

Например, для газа это время столкновения, среднее время между столкновениями и время макроскопической релаксации. Этому соответствуют и про-

странственные масштабы: радиус взаимодействия (размер) молекул, среднее расстояние между ними, средняя длина свободного пробега, ... и, наконец, макроскопические размеры неоднородности внешних сил или сосуда.

В жидких кристаллах, как и в других конденсированных системах, молекулярные времена и размеры выравниваются. Их отношения уже не являются такими малыми параметрами, как в газе. Причём, вместо параметров столкновений и пробега используются времена и радиусы корреляции динамических величин.

Классическое описание упорядоченности конденсированных систем ограничивается 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, поведение нескольких фаз жидких кристаллов (как и целого ряда двумерных систем) не укладывается в эту упрощённую схему. В жидких кристаллах трёх типов тепловые флуктуации приводят к неустойчивости традиционного трансляционного дальнего порядка в статистическом пределе. Это смектики А и С, а также гексатики В.

В них корреляционная функция в упорядоченной фазе убывает, хотя и не экспоненциально, а по медленному степенному закону. В то же время более слабый, дальний порядок ориентации связей в таких системах устойчив. Причём эти выводы сделаны в рамках феноменологических теорий. Их подтверждение на основе строгих методов статистической физики для смектических жидких кристаллов встречает определённые трудности (см. [3]). Классификация смектиков, очевидно, требует учёта асимптотики внутри- и межслоевых корреляций. Ценную информацию для этого дают эксперименты по рентгеновской дифракции высокого разрешения [4–7].

Кроме того, в жидкокристаллических системах из-за обязательной для них сильной анизотрии мезогенных молекул, даже обычный ближний трансляционный порядок описывается двумя характерными молекулярными размерами, различающимися на порядок. Эти системы обладают связанными ориентационным дальним и трансляционным ближним порядками. Кстати, шаг спирали холестерических жидких кристаллов вполне можно отнести к масштабу «промежуточного», а не ближнего или дальнего порядка.

Ещё один принципиальный вопрос статистической теории связан с описанием фазовых переходов в жидких кристаллах. Возможны такие структурные изменения ближнего порядка, при которых симметрия дальнего порядка, то есть системы в целом, не изменяется. Подобные превращения давно обнаружены экспериментально в полярных органических соединениях. Там при образовании димеров появляются повторные нематические мезофазы, нарушающие их традиционную последовательность на фазовой диаграмме.

Изменения структуры ближнего порядка могут происходить постепенно, и тогда они будут соответствовать размытым переходам. Но в таких сложных молекулярных системах, как жидкие кристаллы (и особенно их смеси и растворы,

бимезогенные соединения), вполне возможны резкие перестройки, приводящие, например, к фазовым переходам нематик – нематик. При этом может происходить разрыв или образование новых водородных связей как внутри молекул, так и между ними. Энергия ван-дер-ваальсовых взаимодействий, как и энергия теплового движения молекул, имеет порядок нескольких кДж/моль. Энергия водородных связей несколько больше: от 8 до 40 кДж/моль. Поэтому при комнатной температуре вероятны перестройки только наиболее слабых связей, имеющих наименьшее время жизни. Воздействие на жидкий кристалл лазерного излучения соответствующей частоты может индуцировать такую перестройку.

Последнее время интенсивно изучаются ТВ-нематики (“Twist-Bend”) и другие сходные модулированные мезофазы [8–11]. Это необычные закрученные мезофазы, образованные ахиральными «бананообразными» молекулами. Ось вращения директора в них, в отличие от обычной холестерической спирали, не ортогональна ему. Шаг этой спирали также соответствует «промежуточному» масштабу. Интерес вызывает то, что спиральная структура возникает в результате нарушения зеркальной симметрии ближнего порядка. Конфигурация пары таких молекул, отвечающая плотной упаковке с минимальным свободным объёмом, очевидно, имеет два эквивалентных хиральных энергетических минимума, «правый и левый». Зеркально симметричная конфигурация соответствует большей энергии и образует барьер между ними. Случайный выбор затем распространяется на макроскопические области, домены или на весь жидкий кристалл, и приводит к спонтанному нарушению их симметрии.

В соответствии с общей концепцией квазисредних [1] для описания нарушения симметрии используется процедура снятия вырождения состояния статистического равновесия. Вводится снимающий вырождение потенциал, который по окончании расчета устремляется к нулю. Заметим, что только в приближении самосогласованного поля это происходит «автоматически» при введении этого поля, имеющего необходимую симметрию.

Заключение

Таким образом, развитый подход позволяет оптимизировать традиционные модели мезофаз (например, с дискретным трансляционным и ориентационным распределением), используя реалистичные и многочастичные межмолекулярные потенциалы, отражающие внутреннюю структуру молекул.

Описание мезофаз и фазовых структурных превращений на основе макроскопической симметрии и параметра дальнего порядка нуждается в уточнении. Более подробная классификация должна включать характер анизотропной пространственной асимптотики корреляционных функций в дальнем, промежуточном и ближнем порядках (масштабах). А уже эти первичные характеристики определяют макроскопическую симметрию фаз и фазовые переходы. В такой широкой системе найдут своё место и рассмотренные выше сильнофлуктуирующие системы с неустойчивым традиционным дальним порядком, аморфные структуры, квазикристаллы, модулированные и другие новые структуры. Это также поможет усовершенствовать традиционную классификацию фазовых

переходов Эренфеста. Перспективной также представляется разработка простых полуфеноменологических моделей жидкокристаллического состояния с несколькими пространственными и временными уровнями описания.

Статья поступила в редакцию 26.09.2018 г.

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.: Издательство Московского университета, 1992. 496 с.
3. Базаров И.П., Геворкян Э.В. Статистическая теория твердых и жидких кристаллов. М.: Издательство Московского университета, 1983. 496 с.
4. Геворкян Э.В. Многочастичные взаимодействия в физике конденсированного состояния // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-математика. 2013. № 3. С. 45–48.
5. Als-Nielsen J., Christensen F., Pershan P.S. Smectic-A Order at the Surface of a Nematic Liquid Crystal: Synchrotron X-Ray Diffraction // Physical Review Letters. 1982. Vol. 48. Iss. 16. P. 1107.
6. Gramsbergen E.F., Als-Nielsen J., de Jeu W.H. Smectic-A1-to-nematic phase transition: X-ray diffraction of the bulk and comparison with surface structure // Physical Review A. 1988. Vol. 37. Iss. 4. P. 1335–1340.
7. Als-Nielsen J., McMorrow D. Elements of Modern X-ray Physics; Second Edition. West Sussex, UK: John Wiley & Sons Ltd, 2011. 434 p.
8. Dozov I. On the spontaneous symmetry breaking in the mesophases of achiral banana-shaped molecules // Europhysics Letters. 2001. Vol. 56. No 2. P. 247–253.
9. A Comparison of the Conformational Distributions of the Achiral Symmetric Liquid Crystal Dimer CB7CB in the Achiral Nematic and Chiral Twist-Bend Nematic Phases / Emsley J.W., Lelli M., Lesage A., Luckhurst G.R. // The Journal of Physical Chemistry B. 2013. Vol. 117 (21). P. 6547–6557.
10. Mandle R.J. The Shape of Things to Come: The Formation of Modulated Nematic Mesophases at Various Length Scales // Chemistry. A European Journal. 2017. Vol. 23. Iss. 37. P. 8771–8779.
11. Spontaneously modulated chiral nematic structures of flexible bent-core liquid crystal dimers / Salili S.M., Ribeiro de Almeida R.R., Challa P.K., Sprunt S.N., Gleeson J.T., Jáklí A. // Liquid Crystals. 2017. Vol. 44. Iss. 1. P. 160–167.

REFERENCES

1. Bogolyubov N.N. *Problemy dinamicheskoi teorii v statisticheskoi fizike* [Problems of dynamic theory in statistical physics]. Moscow, Leningrad, OGIZ, Gosudarstvennoe izdatel'stvo teoretiko-tekhnicheskoi literatury Publ., 1946. 119 p.
2. Bazarov I.P., Gevorkyan E.V. *Statisticheskaya fizika zhidkikh kristallov* [Statistical physics of liquid crystals]. Moscow, Moscow University Publ., 1992. 496 p.
3. Bazarov I.P., Gevorkyan E.V. *Statisticheskaya teoriya tverdykh i zhidkikh kristallov* [Statistical theory of solid and liquid crystals]. Moscow, Moscow University Publ., 1983. 496 p.
4. Gevorkyan E.V. [Many-particle interactions in condensed state physics]. In: *Vestnik*

- Moskovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta. Seriya: Fizika-matematika* [Bulletin of Moscow Region State University. Series: Physics and Mathematics], 2013, no. 3, pp. 45–48.
5. Als-Nielsen J., Christensen F., Pershan P.S. Smectic-A Order at the Surface of a Nematic Liquid Crystal: Synchrotron X-Ray Diffraction. In: *Physical Review Letters*, 1982, vol. 48, iss. 16, pp. 1107.
 6. Gramsbergen E.F., Als-Nielsen J., de Jeu W.H. Smectic-A1-to-nematic phase transition: X-ray diffraction of the bulk and comparison with surface structure. In: *Physical Review A*, 1988, vol. 37, iss. 4, pp. 1335–1340.
 7. Als-Nielsen J., McMorro D. *Elements of Modern X-ray Physics; Second Edition*. West Sussex, UK, John Wiley & Sons Ltd Publ., 2011. 434 p.
 8. Dozov I. On the spontaneous symmetry breaking in the mesophases of achiral banana-shaped molecules. In: *Europhysics Letters*, 2001, vol. 56, no 2, pp. 247–253.
 9. Emsley J.W., Lelli M., Lesage A., Luckhurst G.R. A Comparison of the Conformational Distributions of the Achiral Symmetric Liquid Crystal Dimer CB7CB in the Achiral Nematic and Chiral Twist-Bend Nematic Phases. In: *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, vol. 117 (21), pp. 6547–6557.
 10. Mandle R.J. The Shape of Things to Come: The Formation of Modulated Nematic Mesophases at Various Length Scales. In: *Chemistry. A European Journal*, 2017, vol. 23, iss. 37, pp. 8771–8779.
 11. Salili S.M., Ribeiro de Almeida R.R., Challa P.K., Sprunt S.N., Gleeson J.T., Jáklí A. Spontaneously modulated chiral nematic structures of flexible bent-core liquid crystal dimers. In: *Liquid Crystals*, 2017, vol. 44, iss. 1, pp. 160–167.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Геворкян Эдвард Вигенович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей физики Московского государственного областного университета;
e-mail: gevev@rambler.ru.

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Edward V. Gevorkyan – Doctor in Physical and Mathematical Sciences, Professor at the Department of General Physics, Moscow Region State University;
e-mail: gevev@rambler.ru.

ПРАВИЛЬНАЯ ССЫЛКА НА СТАТЬЮ

Геворкян Э.В. К статистической теории жидких кристаллов // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-Математика. 2018. № 4. С. 28–35.

DOI: 10.18384/2310-7251-2018-4-28-35

FOR CITATION

Gevorkyan E.V. On Statistical Theory of Liquid Crystals. In: *Bulletin of Moscow Region State University. Series: Physics and Mathematics*, 2018, no. 4, pp. 28–35.

DOI: 10.18384/2310-7251-2018-4-28-35