

УДК 537.9+539.6

Геворкян Э.В.*Московский государственный областной университет***ВАРИАЦИОННЫЙ ПОДХОД В ТЕОРИИ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ**

Аннотация. Показана эффективность вариационного подхода в статистической теории жидких кристаллов и, в более общем случае, в теории конденсированного состояния. Развитый подход дает возможность оптимизировать простые модели жидких кристаллов, используя реалистичные межмолекулярные потенциалы.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, вариационные принципы, конденсированное состояние, многочастичные взаимодействия, фазовые переходы.

E. Gevorkyan*Moscow State Regional University***THE VARIATIONAL APPROACH IN THE THEORY OF LIQUID CRYSTALS**

Abstract. The efficiency of the variational approach in the statistical theory of liquid crystals and, in a general case, in the condensed state theory is shown. The developed approach allows us to optimize the simple models of liquid crystals with the help of realistic intermolecular potentials.

Key words: liquid crystals, variational principles, condensed state, many-particle interactions, phase transitions.

Жидкие кристаллы отличаются структурным разнообразием мезофаз и сложным строением и взаимодействием структурных элементов (в частности, мезогенных молекул).

Они представляют собой конденсированные молекулярные системы с ориентационным дальним порядком и неполным трансляционным порядком. В соответствии с этим «структурным» определением их отличительной особенностью является сильная связь трансляционных и внутренних, ориентационных молекулярных переменных. Таким образом, «размерность» статистической задачи как минимум вдвое выше, чем у простых систем.

Поэтому для приближенного теоретического исследования микроскопических (молекулярных) моделей в рамках статистической теории жидкокристаллического состояния и полимезоморфных фазовых переходов

необходим общий универсальный подход. В феноменологической теории такую роль играет метод молекулярного поля. По нашему мнению, в микроскопической теории таким является подход, основанный на статистических вариационных принципах [1; 2].

Среди вариационных принципов статистической физики наиболее универсальным является вариационный принцип Н.Н. Боголюбова. (Формально аналогичный ему в классическом случае принцип Гиббса для энтропии и функции распределения приводит к условному экстремуму и плохо пригоден для поиска и физического обоснования приближений.)

В основе развиваемого вариационного подхода лежит обобщение этого принципа на случай сложных молекулярных систем с трансляционными r_m и внутренними (ориентационными Ω_m , конформационными ζ_m и т.д.) степенями свободы [2]. Важным достоинством этого принципа является то, что в аппроксимирующей модели варьируется непосредственно гамильтониан, описывающий межмолекулярное взаимодействие. Кроме того, он справедлив как для классических, так и для квантовых систем.

Пусть $H(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{N})$ – гамильтониан исходной реалистичной модели жидкого кристалла с внутренними степенями свободы (где $\mathbf{m}=(r_m, \Omega_m, \zeta_m)$), а H_0 – гамильтониан упрощенной точно решаемой «аппроксимирующей» модели (например, с разделяющимися или дискретными переменными и т.п.). Тогда рассмотрим непрерывный функционал энергии Гельмгольца:

$$F[H_0 + A] = -kT \ln \text{Sp} \exp\left(-\frac{H_0 + A}{kT}\right), \quad (1)$$

где $A=H-H_0$, k – постоянная Больцмана, T – температура.

Вторая вариация по оператору A алгебраически неположительна, поскольку

$$\delta_A^2 F[H_0 + A] = -k^{-1} T^{-1} \langle \delta A | \delta A \rangle_{H_0 + A} \leq 0, \quad (2)$$

где $\langle a | b \rangle = \langle ab \rangle - \langle a \rangle \langle b \rangle$ – второй семиинвариант (кумулянт) распределения Гиббса.

Поэтому

$$F[H_0 + A] \leq F[H_0] + \langle A \rangle_0, \quad (3)$$

и, следовательно,

$$F[H] \leq F[H_0] + \langle H - H_0 \rangle_0 . \quad (4)$$

Отсюда также следует двойное неравенство:

$$F[H_0] + \langle H - H_0 \rangle_H \leq F[H] \leq F[H_0] + \langle H - H_0 \rangle_0 = F_M , \quad (5)$$

которое можно использовать для качественной оценки погрешности приближений.

Функционал F_M в правой части этого неравенства является модельной энергией Гельмгольца и его минимум по параметрам аппроксимирующего гамильтониана H_0 при

$$\langle H - H_0 | \delta H_0 \rangle_0 = 0 \quad (6)$$

дает наилучшую аппроксимацию $F[H]$ и, таким образом, определяет приближенное выражение для энергии Гельмгольца исходной молекулярной модели жидкого кристалла.

В классическом случае гамильтонианы $H(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{N})$ и $H_0(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{N})$ в формулах (1)–(6) заменяем на потенциальные энергии $V(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{N})$ и $V_0(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{N})$, а след статистического оператора – на интеграл по конфигурационным переменным и получаем такие же неравенства (3)–(5) для конфигурационных частей энергий Гельмгольца и условие оптимальности (6).

Исходная модель может включать трансляционные, ориентационные, конформационные переменные и трех-, четырехчастичные взаимодействия. В рамках единого вариационного подхода возможно аппроксимировать эту сложную реалистичную модель значительно более простыми «решаемыми» моделями, например, с решеточной пространственной структурой, с дискретным набором возможных ориентаций, с разделением пространственных, конформационных и ориентационных переменных, с эффективным парным взаимодействием и другими. Причем, в каждом случае мы получим лучшую в своем классе моделей аппроксимацию функции Гельмгольца и термодинамических свойств жидкого кристалла. В частности, простейшая аддитивная модель

$$V_0(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{N}) = V_t(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + V_o(\boldsymbol{\Omega}_1, \dots, \boldsymbol{\Omega}_N) + V_c(\boldsymbol{\xi}_1, \dots, \boldsymbol{\xi}_N) \quad (7)$$

соответствует статистической независимости (или «расщеплению») соответствующих переменных, но в этом случае, в отличие от аналогичного

приближения мультипликативности функций распределения (самосогласованного поля), полученные результаты окажутся термодинамически согласованными.

Для общей модели эффективного парного взаимодействия

$$U_{\text{парн}}^{\text{эфф}} = \sum_{i < j} \Phi_2^{\text{эфф}}(\mathbf{i}, \mathbf{j}), \quad (8)$$

$$U_N = \sum_{p=2}^4 \frac{1}{p!} \sum_{i_1 \neq \dots \neq i_p} \Phi_p(\mathbf{i}_1, \dots, \mathbf{i}_p) \quad (9)$$

из (5), (6) находим:

$$F_M[\Phi_2^{\text{эфф}}; \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4] = F[\Phi_2^{\text{эфф}}] + \langle U_N - U_{\text{парн}}^{\text{эфф}} \rangle_{\text{эфф}}, \quad (10)$$

$$\langle U_N - U_{\text{парн}}^{\text{эфф}} | \delta \Phi_2^{\text{эфф}}(\mathbf{i}, \mathbf{j}) \rangle_{\text{эфф}} = 0. \quad (11)$$

Отсюда находим уравнения, определяющие эффективные потенциалы парных межмолекулярных взаимодействий $\Phi_2^{\text{эфф}}(\dots)$, которые наилучшим образом учитывают истинные многочастичные взаимодействия $\Phi_3(\dots)$ и $\Phi_4(\dots)$:

$$\begin{aligned} \Phi_2^{\text{эфф}}(\mathbf{i}, \mathbf{j}) = & \Phi_2(\mathbf{i}, \mathbf{j}) + \frac{1}{\rho_2^{\text{эфф}}(\mathbf{i}, \mathbf{j})} \left(\sum_{i \neq j \neq i_3} \int \Phi_3(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{i}_3) \rho_3^{\text{эфф}}(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{i}_3) d\mathbf{i}_3 + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j \neq i_3 \neq i_4} \int \Phi_p(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{i}_3, \mathbf{i}_4) \rho_p^{\text{эфф}}(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{i}_3, \mathbf{i}_4) d\mathbf{i}_3 d\mathbf{i}_4 \right). \end{aligned} \quad (12)$$

Однако эффективные потенциалы парных межмолекулярных взаимодействий (12), в отличие от истинных (9), зависят от термодинамических параметров состояния и от условий молекулярного окружения. Это значительно усложняет их «калибровку», в особенности при описании фазовых переходов [3].

Для описания жидкокристаллического состояния принципиально важен учет в модели парного взаимодействия отталкивания анизотричных твердых ядер. Попытки ограничиться анизотропным вандерваальсовым притяжением молекул на решетке (классическая модель молекулярного поля Майера–Заупе) для получения согласия с экспериментом требуют константу взаимодействия, более чем на два порядка превышающую реальные значения!

Вариационная теория позволяет учесть отталкивание твердых ядер, взяв систему с таким взаимодействием в качестве базисной.

$$V_0(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{N}) = \sum_{i \neq j} V_{ij}^{\text{тж}} + \sum_i V(i), \quad (13)$$

где твердое ядро аппроксимирующего потенциала $V_{ij}^{\text{тж}}$ должно совпадать или включать в себя ядро исходного реального взаимодействия. Тогда

$$(V(\mathbf{1}) - \Phi(\mathbf{1}))\rho_1^0(\mathbf{1}) = \sum_{p=3}^4 \frac{1}{(p-1)!} \sum_{i_2 \neq \dots \neq i_p \neq 1} \int \Phi_p^{\text{мягк}}(\mathbf{1}, \mathbf{i}_2, \dots, \mathbf{i}_p) \rho_p^0(\mathbf{1}, \mathbf{i}_2, \dots, \mathbf{i}_p) d\mathbf{i}_3 \dots d\mathbf{i}_p, \quad (14)$$

где $\Phi_p^{\text{мягк}}(\dots)$ – «мягкая» часть межмолекулярных потенциалов без твердого ядра.

Таким образом, развитый подход дает возможность оптимизировать простые модели жидких кристаллов, используя реалистичные межмолекулярные потенциалы. Заметим также, что попытка исследования аналогичных молекулярных моделей методом функций распределения приводит к очень громоздким системам уравнений, практически непригодным даже для приближенного численного решения и представляющим, в основном, академический интерес.

В целом, вариационный подход благодаря своей универсальности и эффективности может быть успешно применен для развития теории как жидкокристаллических, так и других конденсированных статистических систем.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Базаров И.П., Геворкян Э.В. Статистическая физика жидких кристаллов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1992. 496 с.
2. Базаров И.П., Геворкян Э.В. Статистическая теория твердых и жидких кристаллов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1983. 496 с.
3. Геворкян Э.В. Многочастичные взаимодействия в физике конденсированного состояния // Вестник Московского государственного областного университета. Серия «Физика – математика». 2013. № 3. С. 45–48.