

Физика

Научная статья
УДК 532.783

ОПТИМИЗАЦИЯ РАЗМЕРА ДОМЕНОВ В «НАПРЯЖЕННЫХ» ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

Александр Вячеславович Емельяненко*, Дина Владимировна Шмелева

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
физический факультет, Москва, Россия*

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 31.10.2023
Одобрена 12.12.2023
Принята 20.12.2023

Ключевые слова:

полимерно-жидкокристаллические композиты, «напряженные» жидкие кристаллы

АННОТАЦИЯ

Методами молекулярно-статистической физики исследованы распределения ориентационного и трансляционного параметров порядка в полимерно-жидкокристаллических композитах. Рассмотрена модель, в которой композит представляет собой домены жидкого кристалла (ЖК), разделенные плоскими полимерными перегородками. Оценено возмущение ориентационного и трансляционного параметров порядка, которое вызывает произвольная плоская полимерная перегородка в планарно-ориентированном слое ЖК. Оценено эффективное расстояние, на которое распространяется это возмущение. Показано, что оно пропорционально корню квадратному из константы упругости поперечного изгиба ЖК. Показано, что в определенных температурных интервалах полимер может индуцировать более упорядоченную ЖК фазу вблизи себя (смектическую в нематической фазе и нематическую – в фазе изотропной жидкости). В этом случае параметр ориентационного упорядочения ЖК вблизи полимера может быть значительно выше, чем вдали от него, а «возмущение» параметров порядка может распространяться на расстояние до нескольких микрометров с острым пиком на расстоянии порядка одного микрометра. На основе оригинальной теории предложены методы оптимизации размеров доменов в «напряженных» ЖК, получаемых при помощи механического воздействия на полимерно-жидкокристаллические композиты.

DOI:

10.18083/LCApp1.2024.1.60

Для цитирования:

Емельяненко А. В., Шмелева Д. В. Оптимизация размера доменов в «напряженных» жидких кристаллах // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2024 Т. 24, № 1. С. 60–68.

*Адрес для переписки: emel@polly.phys.msu.ru

© Емельяненко А. В., Шмелева Д. В., 2024

Physics

Research Article

OPTIMIZATION OF THE DOMAIN SIZE IN STRESSED LIQUID CRYSTALS

Alexander V. Emelyanenko*, Dina V. Shmeliova

*Lomonosov Moscow State University,
Faculty of Physics, Moscow, Russia*

ARTICLE INFO:

Article history:

Received 31 October 2023
Approved 12 December 2023
Accepted 20 December 2023

Key words:

liquid crystal polymer
composites,
stressed liquid crystals

ABSTRACT

The distributions of orientational and translational order parameters in liquid crystal polymer composites are studied using the methods of molecular-statistical physics. A model is considered in which the composite consists of liquid crystal (LC) domains separated by flat polymer sheets. The perturbation of the orientational and translational order parameters, which is caused by an arbitrary flat polymer sheet in a planar LC layer, is estimated. The effective distance over which this disturbance propagates is estimated. It is shown that it is proportional to the square root of the splay elastic constant of LC. It has been shown that in certain temperature ranges the polymer can induce a more ordered liquid crystal phase near itself (smectic phase inside of nematic phase and nematic phase – inside of isotropic liquid phase). In this case, the orientational order parameter of LC near the polymer can be significantly higher than far from it, and the “perturbation” of the order parameters can propagate over a distance of up to several micrometers with a sharp peak at a distance of the order of one micrometer. Based on the original theory, the methods have been proposed for optimizing the sizes of domains in stressed liquid crystals obtained by mechanical treatment in liquid crystal polymer composites.

DOI:

10.18083/LCAppl.2024.1.60

For citation:

Emelyanenko A. V., Shmeliova D. V. Optimization of the domain size in stressed liquid crystals. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2024, **24** (1), 60–68 (in Russ.).

*Corresponding author: emel@polly.phys.msu.ru

© Emelyanenko A. V., Shmeliova D. V., 2024

Введение

Термин «напряженные жидкие кристаллы» («*stressed liquid crystals*») был предложен в работах [1–4], в которых рассматривались полимерно-жидкокристаллические композиты [5] (с небольшой долей полимера). Сначала происходит сшивка полимерной сетки из мономеров облучением ультрафиолетом в присутствии молекул ЖК в фазе изотропной жидкости (в нагретом состоянии), затем материал охлаждается до комнатных температур и, наконец, производится механический сдвиг

одного из стекол, между которыми находится материал. Молекулы ЖК оказываются при этом в высокоупорядоченном состоянии, а полученные материалы демонстрируют быстрый электрооптический отклик и высокий контраст светопропускания. Электрооптика «напряженных» ЖК (в том числе, с точки зрения дисплейных применений) детально описана в работе [6]. На основе «напряженных» ЖК также были созданы сверхбыстрые адаптивные оптические микролинзы [7] и оптические фазированные решетки для быстрой коррекции волнового фронта [8].

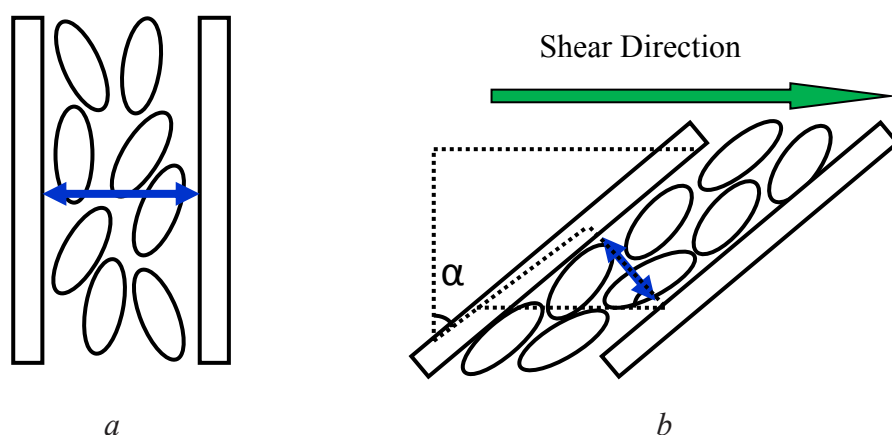


Рис. 1. Фрагмент композита, состоящий из произвольного одного домена ЖК между полимерными перегородками в «ненапряженном» (а) и «напряженном» (б) состояниях. «Напряженное» состояние достигается сдвигом верхнего стекла в направлении зеленой стрелки. В результате сдвига перегородки наклоняются на угол α , а эффективное расстояние между ними (двойная синяя стрелка) сокращается

Fig. 1. A fragment of composite consisting of an arbitrary single LC domain between polymer sheets in the unstressed (a) and stressed (b) states. The stressed state is achieved by shifting the top glass in the direction of the green arrow. As a result of a shear, the sheets are tilted by angle α , and the effective distance between them (double blue arrow) reduces

В работе [4] была рассмотрена модель, в которой полимерно-жидкокристаллический композит представлял собой гексагональные трубки (домены) ЖК, разделенные плоскими полимерными перегородками. На рисунках 1, а, б показан фрагмент композита, состоящий из произвольного одного домена ЖК между полимерными перегородками в «ненапряженном» и «напряженном» состояниях, соответственно. Из сравнения рисунков (а) и (б) следует, что при сдвиге одного из стекол полимерный «каркас» наклоняется на угол α , а эф-

фективное расстояние между наклоненными полимерными перегородками сокращается в $1/\cos(\alpha)$ раз.

В данной работе мы оценим возмущение ориентационного и трансляционного параметров порядка, которое вызывает произвольная плоская полимерная перегородка на планарно-ориентированный слой ЖК вблизи себя. В частности, в рамках молекулярно-статистического подхода мы оценим эффективное расстояние, на которое распространяется это возмущение.

В работе [4] также экспериментально исследован вопрос о том, для доменов каких размеров создание «напряженных» структур ЖК приводит к оптимальному эффекту: существенному повышению ориентационного порядка и улучшению электрооптических и электромеханических свойств. Мы произведем аналогичные оценки, исходя из результатов теории, и покажем, что теоретические результаты полностью согласуются с экспериментальными. Домены различных размеров можно создавать, используя разное время облучения ультрафиолетом образца на стадии полимеризации. Таким образом, умея теоретически предсказывать оптимальные размеры доменов, можно оптимизировать вышеуказанные свойства «напряженных» ЖК.

Распределение Больцмана для молекул неоднородного ЖК

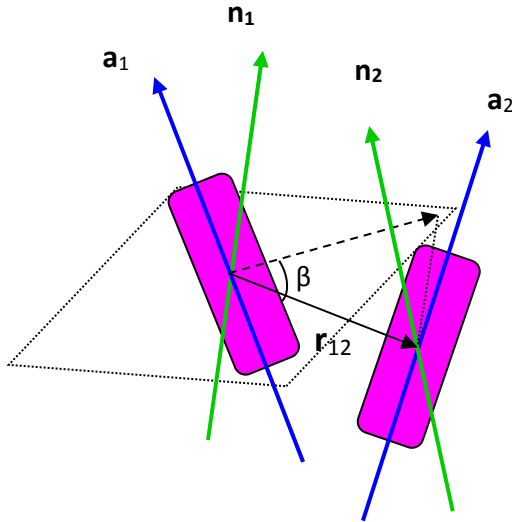


Рис. 2. Взаимное расположение и ориентация двух молекул ЖК. Проекция межмолекулярного вектора \mathbf{r}_{12} на плоскость, перпендикулярную директору \mathbf{n}_1 , показана пунктиром

Fig. 2. Mutual position and orientation of two LC molecules. The projection of intermolecular vector \mathbf{r}_{12} onto the plane perpendicular to the director \mathbf{n}_1 is shown by the dash line

Для количественного описания «напряженной» субмикронной структуры в полимерно-жидкокристаллических композитах введем локальные параметры ориентационного и трансляционного порядка [9–10]:

$$S_\ell(\mathbf{r}) \equiv \int f[(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}] P_\ell(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) d^2 \mathbf{a} \quad (1)$$

$$\sigma_\ell(\mathbf{r}) \equiv V_0 \int \rho[(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}] P_\ell(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}) d^2 \mathbf{u}_{12}$$

где P_ℓ – ℓ -й полином Лежандра, \mathbf{a} – главная молекулярная ось, \mathbf{n} – директор, $\mathbf{u}_{12} = \mathbf{r}_{12}/|\mathbf{r}_{12}|$ – единичный межмолекулярный вектор (рис. 2), V_0 – элементарный объем ЖК (одна молекула и ее ближайшее молекулярное окружение), $f[(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}]$ – ориентационная функция распределения, $\rho[(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}]$ – распределение концентрации для ближайших соседей 2 молекулы 1 (положение каждого соседа описывается вектором \mathbf{u}_{12}). В присутствии полимера функции $f[(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}]$ и $\rho[(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}]$ зависят от координаты \mathbf{r} . Степень трансляционного упорядочения описывается дисперсией [11]:

$$\text{Var}(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}) \equiv \left\langle (\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n})^2 - \langle \mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n} \rangle^2 \right\rangle = \langle (\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n})^4 \rangle - \langle (\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n})^2 \rangle^2$$

$$= \frac{8}{35} \frac{\sigma_4}{\sigma_0} - \frac{4}{9} \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_0} \right)^2 + \frac{8}{63} \frac{\sigma_2}{\sigma_0} + \frac{4}{45} \quad , \quad (2)$$

где σ_0 – среднее число ближайших соседей у каждой молекулы ЖК [частный случай второй строки формулы (1)], которое является постоянным для несжимаемой среды. Дисперсия (2) должна стремиться к нулю в идеальном смектическом слое [12]. Обе функции $f[(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}]$ и $\rho[(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}]$, по сути, являются распределениями Больцмана, так что для ориентационных и трансляционных параметров порядка справедливы следующие рекуррентные соотношения [11]:

$$S_\ell(\mathbf{r}) = I_\ell^f(\mathbf{r}) / I_0^f(\mathbf{r})$$

$$\sigma_\ell(\mathbf{r}) / \sigma_0 = I_\ell^p(\mathbf{r}) / I_0^p(\mathbf{r}) \quad , \quad (3)$$

где интегралы I_ℓ^f и I_ℓ^p определяются следующими выражениями:

$$I_\ell^f(\mathbf{r}) = \int P_\ell(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) \exp\{-U_{MF}[(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}] / k_B T\} d^2 \mathbf{a}$$

$$I_\ell^p(\mathbf{r}) = \int P_\ell(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}) \exp\{-U_{corr}[(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}] / k_B T\} d^2 \mathbf{u}_{12} \quad , \quad (4)$$

где среднее молекулярное поле U_{MF} и корреляционная функция U_{corr} могут быть аппроксимированы следующим образом [11]:

$$U_{MF}[(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}] = U_{MF}^{(0)}[(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}] + \Delta U_{MF}[(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}]$$

$$U_{MF}^{(0)}[(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}] = - \sum_{\ell, L, \lambda} J_{\ell L \lambda}^{(0)} P_\ell(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) \sigma_\ell(\mathbf{r}) S_\lambda(\mathbf{r}) \quad (5)$$

$$U_{corr}[(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}] = - \frac{1}{2} \sigma_0 \sum_{\ell, L, \lambda} J_{\ell L \lambda}^{(0)} S_\ell(\mathbf{r}) P_L(\mathbf{u}_{12} \cdot \mathbf{n}) S_\lambda(\mathbf{r})$$

Первая строка в формуле (5) представляет среднее молекулярное поле, состоящее из однородной части [вторая строка формулы (5)] и добавки $\Delta U_{MF}[(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}]$, связанной с неоднородностью распределения параметров порядка. Третья строка формулы (5) представляет корреляционную функцию. В случае, когда неоднородность параметров порядка возникает в направлении, перпендикулярном директору \mathbf{n} , можем в упрощенном виде записать следующее выражение для неоднородной части среднего поля [13]:

$$\Delta U_{MF}[(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}] = -\frac{1}{6} J_{202}^{(2)} P_2(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) (\sigma_0 - \sigma_2) \nabla^2 S_2(\mathbf{r}). \quad (6)$$

Коэффициенты $J_{\ell L \lambda}^{(0)}$ в формуле (5) и $J_{\ell L \lambda}^{(2)}$ в формуле (6) соответствуют коэффициентам аппроксимации парного молекулярного потенциала сферическими инвариантами [14]:

$$U_{12}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{r}_{12}) = -\sum_{\ell, L, \lambda} J_{\ell L \lambda}(r_{12}) T_{\ell L \lambda}(\mathbf{a}_1, \mathbf{u}_{12}, \mathbf{a}_2) \quad (7)$$

$$J_{\ell L \lambda}^{(i)} \equiv \frac{1}{V_0} \int_0^\infty J_{\ell L \lambda}(r_{12}) r_{12}^{i+2} dr_{12}$$

Уравнения (3)–(6) определяют условие равновесия нематического или смектического ЖК с неоднородным распределением параметров порядка. Добавка $\Delta U_{MF}[(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}]$ к среднему полю, связанная с неоднородностью распределения параметров порядка, представленная формулой (6), мала по сравнению с однородной частью, представленной второй строкой формулы (5). Ее важно использовать только в том случае, когда мы хотим узнать непрерывное изменение параметров порядка в пространстве между точками, находящимися на расстоянии друг от друга, намного превышающем молекулярные размеры. Например, если в какой-то точке пространства находится примесь (в нашем случае – полимер), то, используя формулу (6), можно установить, каким образом она «возмущает» параметры порядка ЖК на далеких расстояниях от себя. Очевидно, эти «возмущения» определяются прямым взаимодействием молекул ЖК с полимером только непосредственно на поверхности полимера, тогда как на далеких расстояниях от него «возмущения» определяются только свойствами самого ЖК – способностью его молекул передавать «возмущения» параметров порядка друг другу, которая описывается коэффициентами

$J_{\ell L \lambda}^{(2)}$. Для решения задачи о распространении «возмущения» параметров порядка в пространстве важно знать их значения непосредственно в том месте, где находится полимер. Для этого нужно пренебречь слагаемым $\Delta U_{MF}[(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}]$, а в первой строке формулы (4) к потенциалу среднего поля добавить эффективный анизотропный потенциал взаимодействия молекулы ЖК с поверхностью полимера (предполагаем, что полимер способствует дополнительному ориентационному упорядочению молекул ЖК, и тогда добавка будет того же знака):

$$U_{MF}^{(0)}[(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}_0] = U_{MF}^{(0)}[(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}_\infty] - \sum_{\ell} J_{\ell}^{surf} P_{\ell}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \quad (8)$$

где \mathbf{r}_0 символизирует точку вблизи полимера, а \mathbf{r}_∞ – точку на большом удалении от него, где параметры порядка практически не возмущены и однородны в пространстве. В формуле (8) добавка к потенциалу, связанная с взаимодействием молекулы ЖК с поверхностью записана в виде аппроксимации полиномами Лежандра, а направление директора \mathbf{n} совпадает с определенным локальным направлением, параллельным поверхности полимера.

Температурные зависимости ориентационного параметра порядка S_2 и дисперсии $\text{Var}(\sin^2 \beta)$ представлены на рис. 3 вдали от полимера [кривые (1)] и непосредственно вблизи полимера [кривые (2)]. Следует отметить, что в целом как S_2 , так и $\text{Var}(\sin^2 \beta)$ отличаются в этих двух случаях. Для общности мы рассмотрели ЖК с таким молекулярным потенциалом, который обеспечивает существование как нематической, так и смектической фазы в некоторых температурных интервалах. В частности, температуры перехода между смектической, нематической и изотропной фазами вблизи полимерной поверхности отличаются от температур перехода вдали от нее. В изотропной фазе ориентационный параметр порядка S_2 равен нулю и $\text{Var}(\sin^2 \beta) = 4/45$ [уровень 4/45, соответствующий подстановке при $\sigma_2=0$ и $\sigma_4=0$ в формулу (2), показан пунктирной линией на рис. 3, b]. При переходе из изотропной фазы в нематическую параметр S_2 изменяется ступенчатым образом и становится отличным от нуля, при этом значение $\text{Var}(\sin^2 \beta)$ немного увеличивается, но кардинально не меняется.

При переходе из нематической фазы в смектическую S_2 также скачкообразно возрастает, а величина $\text{Var}(\sin^2\beta)$ резко уменьшается, что означает, что молекулы имеют сильную тенденцию к образованию слоистой структуры с высоким ориентационным порядком. Вблизи полимерной поверхности как температура перехода из смектической фазы в нематическую, так и температура перехода из нематической фазы в фазу изотропной жидкости

выше, чем вдали от полимерной поверхности, поскольку полимер способствует дополнительному ориентационному упорядочению молекул ЖК, которое, в свою очередь, способствует появлению или улучшению трансляционного упорядочения. Важно отметить тот факт, что в нематическом ЖК вблизи полимерной поверхности может индуцироваться слоистая структура с существенно более высоким параметром ориентационного порядка.

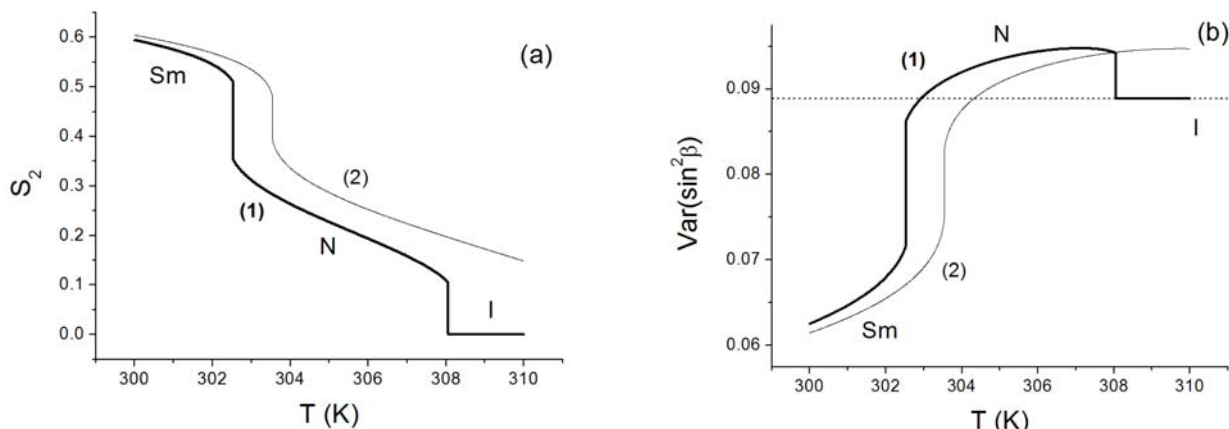


Рис. 3. Температурные зависимости ориентационного параметра порядка S_2 (a) и дисперсии $\text{Var}(\sin^2\beta)$, определяющей трансляционное упорядочение, (b) при $\sigma_0 J_{202}^{(0)}/k_B = 985$ K, $\sigma_0 J_{220}^{(0)}/k_B = \sigma_0 J_{022}^{(0)}/k_B = 916$ K, $\sigma_0 J_{222}^{(0)}/k_B = -1105$ K, $\sigma_0 J_{242}^{(0)}/k_B = -2703$ K и $J_2^{surf}/k_B = 2,4$ K: вдали от полимерной поверхности [кривые (1)] и вблизи полимерной поверхности [кривые (2)]. На рис. (b) пунктиром представлен уровень 4/45, соответствующий отсутствию трансляционного упорядочения

Fig. 3. Temperature dependences of the orientational order parameter S_2 (a) and variance $\text{Var}(\sin^2\beta)$ determining the translational ordering (b) at $\sigma_0 J_{202}^{(0)}/k_B = 985$ K, $\sigma_0 J_{220}^{(0)}/k_B = \sigma_0 J_{022}^{(0)}/k_B = 916$ K, $\sigma_0 J_{222}^{(0)}/k_B = -1105$ K, $\sigma_0 J_{242}^{(0)}/k_B = -2703$ K and $J_2^{surf}/k_B = 2,4$ K: far from the polymer surface [curves (1)] and near the polymer surface [curves (2)]. In figure (b), the dash line represents level 4/45, corresponding to the absence of translational ordering

Градиент параметров ориентационного и трансляционного порядка в неоднородном ЖК

В предыдущем разделе было показано, что параметры ориентационного и трансляционного порядка в полимерно-жидкокристаллических композитах вблизи полимерной поверхности и вдали от нее в целом отличаются, и при определенных условиях (реализации разных ЖК-микрофаз вблизи и вдали от полимерной поверхности) могут быть существенно различны. Рассмотрим распределение параметров порядка внутри полимерно-жидкокристаллического композита.

Первая строка в формуле (3) [с учетом подстановки формул (4)–(6)] является дифференциальным уравнением второго порядка для опреде-

ления функции $S_2(\mathbf{r})$. В случае, когда неоднородность параметров порядка возникает в направлении, перпендикулярном директору \mathbf{n} , достаточно рассмотреть три параметра порядка: $S_2(\mathbf{r})$, $\sigma_2(\mathbf{r})$ и $\sigma_4(\mathbf{r})$. Изначально обе строки формулы (3) не содержат производных функций $\sigma_2(\mathbf{r})$ и $\sigma_4(\mathbf{r})$, поэтому во второй строке формулы (3) [с учетом подстановки формул (4)–(5)] мы пренебрегли вообще какими-либо производными ввиду их малости. Поскольку неоднородная часть среднего поля $\Delta U_{MF}[(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}]$ мала по сравнению с $k_B T$, то экспоненту от $\Delta U_{MF}[(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}), \mathbf{r}]/k_B T$ можно разложить в ряд Тейлора и оставить в разложении только первое ненулевое слагаемое. Тогда из первой строки в формуле (3) [с учетом подстановки формул (4)–(6)] получаем следующее дифференциальное уравнение для определения функции $S_2(\mathbf{r})$:

$$\nabla^2 S_2 = -\frac{6k_B T}{(\sigma_0 - \sigma_2) J_{202}^{(2)}} \frac{S_2 I_{00} - I_{02}}{S_2 I_{02} - I_{22}}, \quad (9)$$

где среднее число ближайших соседей $\sigma_0 \approx 2\pi \approx 6$ – постоянная величина, а трансляционный параметр порядка σ_2/σ_0 определяется алгебраической формулой – второй строкой формулы (3) [с учетом подстановки формул (4)–(5)]. Таким образом, после подстановки формул (3)–(5) в правой части формулы (9) получается алгебраическая функция от S_2 . Интегралы I_{nm} в формуле (9) определяются следующим образом:

$$I_{nm}(\mathbf{r}) \equiv \int_{-1}^1 dt P_n(t) P_m(t) \exp\left\{ \frac{1}{k_B T} \sum_{\ell, L, \lambda} J_{\ell L \lambda}^{(0)} P_\ell(t) \sigma_L(\mathbf{r}) S_\lambda(\mathbf{r}) \right\}, \quad (10)$$

где $t \equiv (\mathbf{a} \cdot \mathbf{n})$. Формула (9) описывает «способность» параметров порядка к распространению внутри неоднородного ЖК в направлении, перпендикулярном к директору. Эта «способность» про-

порциональна величине $(\sigma_0 - \sigma_2) J_{202}^{(2)}$, которая также определяет константу упругости поперечного изгиба K_{11} , в соответствии с результатами работы [11]. Для того чтобы решить дифференциальное уравнение (9), можно использовать следующее тождество:

$$\int \nabla^2 S_2(\mathbf{r}) dS_2(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} [\nabla S_2(\mathbf{r})]^2. \quad (11)$$

Тогда можно понизить порядок дифференциального уравнения (9):

$$\frac{\partial S_2(r)}{\partial r} = - \left\{ \frac{12k_B T}{J_{202}^{(2)}} \int_{S_2(r)}^{S_2(\infty)} \frac{dS_2}{(\sigma_0 - \sigma_2) S_2 I_{02} - I_{22}} \right\}^{1/2}, \quad (12)$$

где для каждого значения S_2 под интегралом величина σ_2/σ_0 однозначно определяется второй строкой формулы (3) [с учетом подстановки формул (4)–(5)].

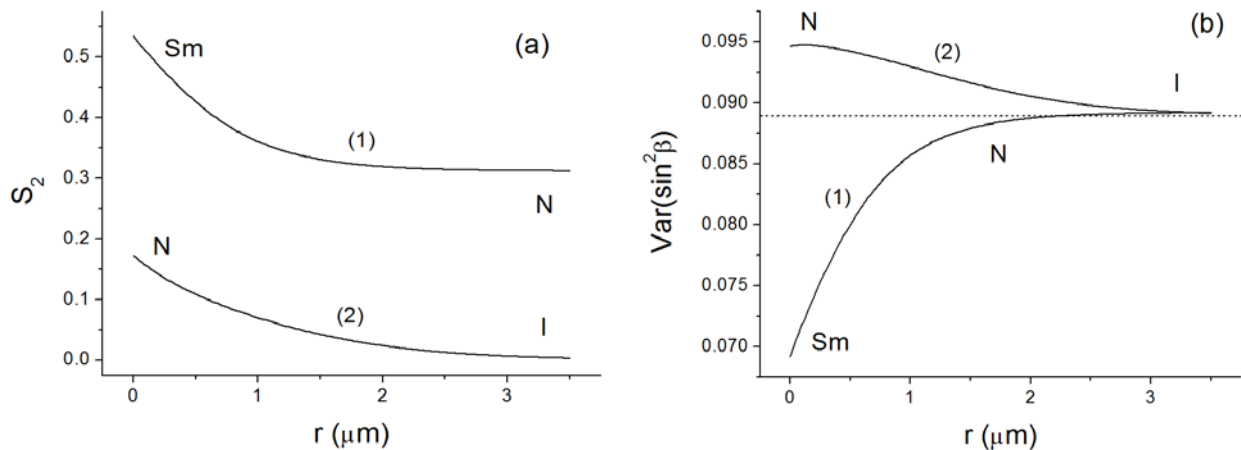


Рис. 4. Зависимости ориентационного параметра порядка $S_2(a)$ и дисперсии $\text{Var}(\sin^2 \beta)$, определяющей трансляционное упорядочение, (b) от расстояния до полимерной поверхности при $\sigma_0 J_{202}^{(0)}/k_B = 985 K$, $\sigma_0 J_{220}^{(0)}/k_B = \sigma_0 J_{022}^{(0)}/k_B = 916 K$, $\sigma_0 J_{222}^{(0)}/k_B = -1105 K$, $\sigma_0 J_{242}^{(0)}/k_B = -2703 K$, $J_2^{\text{surf}}/k_B = 2,4 K$, $\sigma_0 J_{202}^{(2)}/k_B = 51 K \mu\text{m}^2$ и $T = 303 K$ [кривые (1)]; $T = 309 K$ [кривые (2)]. На рис. (b) пунктиром представлен уровень $4/45$, соответствующий отсутствию трансляционного упорядочения

Fig. 4. Dependences of the orientational order parameter $S_2(a)$ and variance $\text{Var}(\sin^2 \beta)$ determining the translational ordering (b) on the distance from polymer surface at $\sigma_0 J_{202}^{(0)}/k_B = 985 K$, $\sigma_0 J_{220}^{(0)}/k_B = \sigma_0 J_{022}^{(0)}/k_B = 916 K$, $\sigma_0 J_{222}^{(0)}/k_B = -1105 K$, $\sigma_0 J_{242}^{(0)}/k_B = -2703 K$, $J_2^{\text{surf}}/k_B = 2,4 K$, $\sigma_0 J_{202}^{(2)}/k_B = 51 K \mu\text{m}^2$ and $T = 303 K$ [curves (1)]; $T = 309 K$ [curves (2)]. In figure (b), the dash line represents level $4/45$, corresponding to the absence of translational ordering

Мы также предполагаем, что вдали от полимера структура ЖК уже близка к однородной, поэтому в уравнении (12) в верхнем пределе используется знак бесконечности. Таким образом, зная параметр ориентационного порядка $S_2(r_0)$ и параметры трансляционного порядка $\sigma_2(r_0)$ и $\sigma_4(r_0)$ вблизи поверхности полимера, можно шаг за шагом решить уравнение (12) для $S_2(r)$ на любом расстоянии r от поверхности полимера. Решения $S_2(r)$ и $\text{Var}(\sin^2\beta)(r)$ при нескольких значениях температуры представлены на рис. 4, *a, b*, соответственно. Следует отметить, что в общем случае параметры порядка распределены в пространстве непрерывно. В частности, структура может непрерывно трансформироваться из смектической в нематическую [кривые (1) на рис. 4, *a, b*] и из нематической в изотропную [кривые (2) на рис. 4, *a, b*]. Рисунок 4 наглядно демонстрирует, что наблюдается явление передачи параметров порядка от полимерной поверхности вглубь ЖК на расстояния, значительно превосходящие размер молекулы ЖК. Это явление происходит, благодаря упругости ЖК, определяемой молекулярным параметром $\mathcal{J}^{(2)}_{202}$. На рис. 4 этот параметр выбран таким образом, чтобы соответствовать константе упругости поперечного изгиба для ЖК 5ЦБ при комнатных температурах.

Выводы

В рамках молекулярно-статистической теории рассмотрено распределение параметров ориентационного и трансляционного порядка в полимерно-жидкокристаллических композитах, в которых полимер является небольшой примесью к ЖК. Рассмотрен случай, когда вблизи полимера молекулы ЖК получают дополнительное ориентационное упорядочение. Показано, что в общем случае параметр ориентационного порядка ЖК возрастает не только в непосредственной близости к полимеру, но и на некотором удалении от него, намного (в сотни и тысячи раз) превышающем размеры молекул ЖК. Происходит это благодаря свойству упругости ЖК. Рассмотрен общий случай, когда ЖК потенциально способен образовывать не только нематическую, но и смектическую фазу. Показано, что в определенных температурных интервалах полимер может индуцировать более упорядоченную фазу ЖК вблизи себя (смектическую в нематике и нематическую в фазе изотропной жидкости). В этом случае явление передачи параметров

порядка от полимерной поверхности вглубь ЖК особенно ярко выражено (параметры порядка возрастают сильнее и передаются на большие расстояния). «Потенциальная способность» образовывать смектическую фазу заключается том, что межмолекулярные потенциалы содержат в себе слагаемые определенной симметрии, которые при некоторой достаточно низкой температуре могут приводить к образованию смектической фазы. Это не означает, что смектическая фаза образуется в реальности в отсутствие примеси полимера. В любом случае смектическая фаза может индуцироваться полимерной примесью вследствие дополнительного ориентационного упорядочения молекул ЖК вблизи полимера. Показано, что параметр ориентационного упорядочения ЖК может быть значительно больше вблизи полимера, чем вдали от него, а «возмущение» параметров порядка может распространяться на расстояние до нескольких микрометров с острым пиком на расстоянии порядка одного микрометра.

Наши теоретические результаты могут служить объяснением недавних экспериментальных работ [1–4], в которых были исследованы так называемые «напряженные» ЖК, полученные сдвигом одного из стекол подложки полимерно-жидкокристаллического композита на расстояние, сопоставимое с расстоянием между стеклами, между которыми находится изучаемый материал. В результате этого сдвига параметр ориентационного порядка существенно возрастает, а электрооптические и электромеханические свойства материала улучшаются. В частности, в работе [4] было показано, что оптимальный эффект достигается при эффективном расстоянии 2 мкм между соседними полимерными перегородками (до сдвига), что соответствует эффективному максимальному расстоянию порядка 1 мкм до каждой перегородки, как раз такому, на котором «возмущение» параметров порядка практически исчезает, согласно нашей теории. В результате сдвига стекла эффективное расстояние между полимерными перегородками сокращается в два раза и более. Из рисунка 4 следует, что, например, сокращение максимального расстояния до полимера с 1 мкм до 0,5 мкм существенным образом влияет на параметр ориентационного порядка в среднем по всему композиту. При изначальном расстоянии менее 0,5 мкм параметр ориентационного порядка высок и до, и после сдвига (мало изменяется при сдвиге), а при

расстоянии 5 мкм и более – мал и до и после сдвига. При расстояниях между полимерными перегородками 10 мкм и более сдвиг стекла практически не меняет характеристики материала.

Все эти результаты полностью (качественно и количественно) согласуются с результатами теории, изложенной в данной работе.

Благодарность: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00391, <https://rscf.ru/project/22-23-00391>.

Acknowledgments: the study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 22-23-00391, <https://rscf.ru/en/project/22-23-00391>.

Список источников / References

1. Glushchenko A., Zhang K., Zhang M., Aoki T., West J.L. Stressed liquid crystals. *Proc. of SPIE*, 2005, **5741**, 64–73. DOI: 10.1117/12.591126.
2. West J.L., Zhang G., Glushchenko A., Reznikov Y. Fast birefringent mode stressed liquid crystal. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**, 031111-1–031111-3. DOI: 10.1063/1.1852720.
3. West J.L., Zhang K., Zhang M., Büyüktanir E., Glushchenko A. Stressed liquid crystals and their application. *Proc. of SPIE*, 2005, **5936**, 59360L-1–59360L-10. DOI: 10.1117/12.618164.
4. Zhang G., Glushchenko A., West J., Smalyukh I., Lavrentovich O. A model of stressed liquid crystals: close-packed, shaped liquid crystal droplets inside a sheared polymer matrix. *Proc. of SPIE*, 2005, **5936**, 593615-1–593615-9. DOI: 10.1117/12.618358.
5. Rudyak V.Yu., Krakhalev M.N., Sutormin V.S., Prishchepa O.O., Zyryanov V.Ya., Liu J.-H., Emelyanenko A.V., Khokhlov A.R. Electrically induced structure transition in nematic liquid crystal droplets with conical boundary conditions. *Phys. Rev. E*, 2017, **96**, 052701 (5 p.). DOI: 10.1103/PhysRevE.96.052701.
6. Melnyk O., Garbovskiy Y., Glushchenko A. Science and technology of stressed liquid crystals: display and non-display applications. *Phase Transitions*, 2017, **90** (8), 773–779. DOI: 10.1080/01411594.2016.1277722.
7. Kurochkin O., Buluy O., Varshal J., Manevich M., Glushchenko A., West J.L., Reznikov Yu., Nazarenko V. Ultra-fast adaptive optical micro-lens arrays based on stressed liquid crystals. *Appl. Phys.* 2018, **124**, 214501-1–214501-6. DOI: 10.1063/1.5057393.
8. Wang B., Zhang G., Glushchenko A., West J.L., Bos P.J., Mc Manamon P.F. Stressed liquid-crystal optical phased array for fast tip-tilt wave front correction. *Appl. Opt.* 2005, **44** (36), 7754–7759. DOI: 10.1364/AO.44.007754.
9. Emelyanenko A.V., Khokhlov A.R. Simple theory of transitions between smectic, nematic, and isotropic phases. *Chem. Phys.*, 2015, **142**, 204905-1–204905-12. DOI: 10.1063/1.4921684.
10. Chausov D.N., Kurilov A.D., Smirnova A.I., Stolbov D.N., Kucherov R.N., Emelyanenko A.V., Savilov S.V., Usol'tseva N.V. Mesomorphism, dielectric permittivity and ionic conductivity of cholesterol tridecylate doped with few-layer graphite fragments. *J. Mol. Liq.*, 2023, **374**, 121139 (10 p.). DOI: 10.1016/j.molliq.2022.121139.
11. Emelyanenko A.V., Filimonova E.S., Khokhlov A.R. Molecular origin of the heterogeneity in the nematic and smectic liquid crystals: Elastic constants, gradients of order parameters, and visualization of small objects. *Phys. Rev. E*, 2021, **103**, 022709 (19 p.). DOI: 10.1103/PhysRevE.103.022709.
12. Emelyanenko A.V., Osipov M.A. Theoretical studies of the structure of intermediate chiral smectic phases with increasing periodicity. *Ferroelectrics*, 2004, **309**, 13–25. DOI: 10.1080/00150190490509719.
13. Emelyanenko A.V., Aya S., Sasaki Y., Araoka F., Ema K., Ishikawa K., and Takezoe H. Two transitions between isotropic and nematic phases in confined liquid crystals. *Phys. Rev. E*, 2011, **84**, 041701 (4 p.). DOI: 10.1103/PhysRevE.84.041701.
14. Blum L., Toruella A.J. Invariant expansion for two-body correlations: Thermodynamic functions, scattering, and the Ornstein-Zernike equation. *Chem. Phys.*, 1972, **56**, 303–310. DOI: 10.1063/1.1676864.

Вклад авторов:

¹Емельяненко А. В. – разработка концепции статьи, проведение исследования, написание текста статьи.

²Шмелева Д. В. – проведение исследования, написание текста статьи, редактирование текста статьи.

Contribution of the authors:

¹Emelyanenko A. V. – development of the paper concept, conducting research, writing the text of the article.

²Shmeliyova D. V. – conducting research, writing the text of the article, editing the text of the article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interests.

¹ORCID: 0000-0002-9771-8523

²ORCID: 0000-0003-3869-8806

Поступила 31.10.2023, одобрена 12.12.2023, принята 20.12.2023
Received 31.10.2023, approved 12.12.2023, accepted 20.12.2023