

15,07

Флексоупругие свойства полярных жидких кристаллов

© М. Илк Сапар¹, А. Нар¹, А.В. Захаров², А.А. Вакуленко²¹ Department of Physics, Faculty of Science, Ege University, Bornova, Izmir, Turkey² Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: avak2vale@mail.ru

(Поступила в Редакцию 6 мая 2010 г.)

В окончательной редакции 17 июня 2010 г.)

Структурные свойства жидких кристаллов (ЖК), такие как параметры порядка, ориентационные, радиальные и прямые корреляционные функции распределения полярных ЖК 4-н-гептилокси-4'-н-цианобифенил (7ОЦБ) и 4-н-гексиллокси-бензилиден-4'-н-аминобензонитрил (ГБАБ), были рассчитаны комбинированием методов численного моделирования и статистической механики. Показано, что расчетные значения как коэффициентов упругости Франка K_i ($i = 1, 2, 3$), соответствующих продольным, вращательным и изгибным деформациям, так и флексоэлектрических коэффициентов e_i ($i = 1, 3$) согласуются с экспериментальными данными для 7ОЦБ. Расчетные значения этих же коэффициентов для ГБАБ публикуются впервые.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 09-02-00010 а).

1. Введение

К настоящему времени рынок технологий с использованием жидкокристаллических дисплеев (ЖКД) оценивается в сотни миллиардов долларов и неуклонно растет так, что сейчас мы имеем дело с ЖКД восьмого поколения [1]. Такой стремительный рост ЖКД-технологий предъявляет жесткие требования к уже существующим жидкокристаллическим (ЖК) материалам и стимулирует создание новых, с заданными оптическими и структурными свойствами. В этой связи роль таких методов исследования, как метод численного моделирования ЖК-материалов с помощью молекулярной динамики (МД) на атомистическом уровне, когда учитывается взаимодействие всех атомов, образующих молекулы ЖК-фазы, необычайно возрастает [2–6], поскольку этот путь позволяет теоретически предсказать структуру ЖК-соединений с заранее заданными оптическими, упругими и диэлектрическими свойствами. Более того, используя результаты численного моделирования ЖК-систем и результаты теоретических исследований, проведенных в рамках статистико-механических подходов, часто удается расширить круг описаний физических свойств этих систем, включая описание флексоэлектрических (ФЭ) и вязких свойств ЖК-материалов [7].

В настоящей работе мы покажем на примере таких полярных ЖК-соединений, как 4-н-гептилокси-4'-н-цианобифенил (7ОЦБ) и 4-н-гексиллокси-бензилиден-4'-н-аминобензонитрил (ГБАБ), как в рамках уже известных теоретических подходов [7] можно описать не только структурные свойства ЖК-соединений, но и такие материальные константы, как коэффициенты упругости (КУ) и флексоэлектрические коэффициенты в широком диапазоне изменения температуры. Следует отметить, что к настоящему времени накоплено немного экспериментальных данных, касающихся упругих и флексоэлек-

трических свойств 7ОЦБ [8,9], и полностью отсутствуют данные, касающиеся ГБАБ.

Отметим, что в полярных ЖК-материалах в ответ на приложенную внешнюю деформацию возникает спонтанная поляризация ЖК-среды, известная как флексоэлектрический эффект [10]. В нематической ЖК (НЖК)-фазе, образованной полярными молекулами, например, в цианобифенилах, в ответ на изгибную и продольную деформации возникает спонтанная поляризация, характеризующаяся вектором \mathbf{P}

$$\mathbf{P} = e_1 \hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \hat{\mathbf{n}} - e_3 \hat{\mathbf{n}} \times \nabla \times \hat{\mathbf{n}}, \quad (1)$$

где $\hat{\mathbf{n}}$ — поле директора, а e_1 и e_3 — два ФЭ-коэффициента. К настоящему моменту времени экспериментальные исследования ФЭ-коэффициентов касаются только нескольких эталонных ЖК-соединений, таких как 4-н-пентил-4'-н-цианобифенил (5ЦБ) [11,12] или 4-н-октилокси-4'-н-цианобифенил (8ОЦБ) [13]. При этом точность этих измерений настолько низка, что не позволяет сделать заключение даже о знаке коэффициента e_3 . В свою очередь теоретические исследования ФЭ-коэффициентов, выполненные в рамках двух статистико-механических подходов [14,15] к описанию таких сильно анизотропных сред, как ЖК-фазы, позволили рассчитать не только величины e_1 и e_3 , но и их знаки для ЖК-соединений 5ЦБ. Обобщение этого подхода на случай других ЖК-соединений сопряжено с проблемой выбора реального межмолекулярного потенциала взаимодействия ЖК-молекул.

Следует отметить, что существует и другой подход к проблеме расчета ФЭ-коэффициентов реальных ЖК-соединений, основанный на комбинировании методов численного моделирования и статистической механики [16]. Это позволяет, во всяком случае для 5ЦБ, сблизить расчетные и измеряемые значения ФЭ-коэффициентов.

В настоящей работе мы провели исследование структурных свойств двух мезогенов, 7ОЦБ и ГБАБ, методами МД, причем межмолекулярное взаимодействие моделировалось с учетом взаимодействия всех атомов, образующих эти молекулы. Полученные в результате численного моделирования ориентационные функции распределения (ОФР) и радиальные функции распределения (РФР) были использованы при расчете как упругих, так и ФЭ-коэффициентов этих ЖК-систем. Причем эти расчеты были проведены с использованием результатов, полученных в рамках статистико-механических подходов, предложенных для описания ЖК-систем [3,7,14–16].

2. Упругие и флексоэлектрические коэффициенты

В недеформированном НЖК молекулы в среднем ориентированы вдоль направления директора $\hat{\mathbf{n}}$ [17]. В случае искажения идеальной конфигурации, вызванной наличием ограничивающих НЖК поверхностей или внешних полей, таких как электрическое или магнитное, ориентация молекул начинает меняться от точки к точке и искажение поля директора $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$ может быть определено с помощью минимизации функционала плотности свободной энергии [17]. В объеме ЖК-фазы этот функционал пропорционален квадрату производной директора и может быть записан в виде [17]

$$f_F = \frac{1}{2} [K_1(\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}})^2 + K_2(\hat{\mathbf{n}} \cdot (\nabla \times \hat{\mathbf{n}}))^2 + K_3(\hat{\mathbf{n}} \times (\nabla \times \hat{\mathbf{n}}))^2], \quad (2)$$

где K_i ($i = 1, 2, 3$) — КУ Франка, соответствующие продольным, вращательным и изгибным деформациям.

В последнее время было предложено несколько микроскопических подходов для описания КУ Франка [3,7,14,18–22], в которых эти коэффициенты были выражены с помощью структурных характеристик нематической фазы, таких как ОФР и прямая корреляционная функция (ПКФ). В наиболее общей форме эти коэффициенты могут быть записаны в виде [18,19]

$$K_1 = \frac{k_B T \rho^2}{2} \int r_x^2 C(\mathbf{r}, \mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j) f'_0(\cos \theta_i) f'_0(\cos \theta_j) e_{i,x} e_{j,x} \times r^2 dr d\Omega d\Omega_i d\Omega_j, \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{k_B T \rho^2}{2} \int r_x^2 C(\mathbf{r}, \mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j) f'_0(\cos \theta_i) f'_0(\cos \theta_j) e_{i,y} e_{j,y} \times r^2 dr d\Omega d\Omega_i d\Omega_j, \quad (4)$$

$$K_3 = \frac{k_B T \rho^2}{2} \int r_z^2 C(\mathbf{r}, \mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j) f'_0(\cos \theta_i) f'_0(\cos \theta_j) e_{i,z} e_{j,z} \times r^2 dr d\Omega d\Omega_i d\Omega_j, \quad (5)$$

где $C(\mathbf{r}, \mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j)$ — ПКФ, $f_0(\cos \theta_i)$ — ОФР, θ — полярный угол между осью z , совпадающей с направлением директора $\hat{\mathbf{n}}$, и длиной осью i -молекулы, $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$,

\mathbf{r}_i и \mathbf{r}_j — радиус-векторы положения центров масс i - и j -молекул, $d\Omega_i = \sin \theta_i d\theta_i d\varphi_i$, $d\Omega = \sin \theta_{ij} d\theta_{ij} d\varphi_{ij}$, θ_i и θ_{ij} , и φ_i и φ_{ij} — полярные и азимутальные углы единичных векторов \mathbf{e}_i и $\mathbf{e} = \mathbf{r}/|\mathbf{r}|$ соответственно. Здесь единичный вектор \mathbf{e}_i определяет ориентацию длинной оси (или диполя) i -молекулы, а единичный вектор \mathbf{e} определяет ориентацию вектора, соединяющего центры масс i - и j -молекул, T — температура, $\rho = N/V$ — плотность системы, k_B — постоянная Больцмана, $f'_0(\cos \theta_i)$ — производная ОФР относительно $\cos \theta_i$.

Существует несколько упрощенных подходов к проблеме вычисления КУ Франка [3,7,20,23], основанных на приближенном вычислении ПКФ, зависящей от ориентации молекул \mathbf{e}_i и \mathbf{e}_j и единичного вектора \mathbf{e} . Например, в подходе [3,7,20] КУ Франка были записаны в виде

$$\frac{K_1}{K} = 1 + \lambda(5 - 9z), \quad (6)$$

$$\frac{K_2}{K} = 1 - \lambda(1 + 3z), \quad (7)$$

$$\frac{K_3}{K} = 1 - 4\lambda(1 - 3z), \quad (8)$$

где $z = (\overline{\cos^4 \theta_i} - \overline{\cos^6 \theta_i}) / (\overline{\cos^2 \theta_i} - \overline{\cos^4 \theta_i})$, $\lambda = \frac{\omega}{2(3-\omega)}$, $\omega = \frac{\gamma^2 - 1}{\gamma^2 + 1}$, а величина $\gamma = \frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}}$ есть отношение длины к ширине ЖК-молекулы. Здесь $K = \frac{1}{3}(K_1 + K_2 + K_3) = BS_2^2 \frac{10S_2 - 24S_4 + 14}{105} \frac{3-\omega}{6\omega}$, а фактор B имеет размерность силы и равен

$$B = 3\pi k_B T \rho^2 \sigma_{\perp}^5 b^2 \omega^3 M_4 \frac{1 + \frac{\omega^2}{14}}{(1 - \omega^2)^2}, \quad (9)$$

$$b = 4\pi \rho \sigma_{\perp}^3 \omega^2 M_2 \frac{1 + \frac{3\omega}{14}}{(1 - \omega^2)^2}, \quad (10)$$

$$\overline{\cos^2 \theta_i} = \frac{2S_2 + 1}{3},$$

$$\overline{\cos^4 \theta_i} = \frac{20S_2 + 8S_4 + 7}{35},$$

$$\overline{\cos^6 \theta_i} = \frac{110S_2 + 72S_4 + 16S_6 + 33}{231}.$$

Безразмерный параметр M_{2L} ($L = 1, 2$) равен

$$M_{2L} = - \int_0^{\infty} dr C(r) r^{2L}, \quad (11)$$

а

$$S_{2L} = \int_0^{\pi} P_{2L}(\cos \theta_i) f_0(\cos \theta_i) \sin \theta_i d\theta_i, \quad (12)$$

является параметрами порядка (ПП) системы степени $2L$. Здесь $P_{2L}(\cos \theta_i)$ ($L = 1, 2, 3$) — полиномы Лежандра четного порядка.

Следует отметить, что мезогенные молекулы, которые образуют 7ОЦБ и ГБАБ, состоят из упругого

полярного ядра, к которому прикреплена одна или несколько гибких углеводородных цепей. Эти молекулы обладают достаточно большими дипольными моментами ($\sim 5D$ [24,25]), направленными практически вдоль длинных осей молекул. В недеформированном состоянии эти молекулы упакованы в НЖК-фазе таким образом, что величина вектора спонтанной поляризации $\mathbf{P} = 0$. Как уже было отмечено во введении, в случае изгибной или продольной деформации ЖК-фазы возникает спонтанная поляризация, которая описывается вектором $\mathbf{P} > 0$ (см. (1)) [10], а величина этого вектора характеризуется двумя ФЭ-коэффициентами e_1 и e_3 .

В наиболее общей форме выражения для ФЭ-коэффициента могут быть записаны в виде [7,14]

$$e_1 = \rho^2 \Delta \int r_x C(\mathbf{r}, \mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j) f'_0(\cos \theta_i) f_0(\cos \theta_j) e_{i,z} \times r^2 dr d\Omega_i d\Omega_j, \quad (13)$$

$$e_3 = \rho^2 \Delta \int r_z C(\mathbf{r}, \mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j) f'_0(\cos \theta_i) f_0(\cos \theta_j) e_{i,x} \times r^2 dr d\Omega_i d\Omega_j, \quad (14)$$

где Δ — величина дипольного момента ЖК-молекулы.

Таким образом, уравнения (6)–(8) и (13)–(14) позволяют вычислить КУ Франка и ФЭ-коэффициенты при наличии ПП S_{2L} ($L = 1, 2, 3$), ОФР $f_0(\cos \theta_j)$ и ПКФ $C(r)$. В то время как расчет ПП представляет собой достаточно простую задачу, вычисления ОФР и РКФ НЖК значительно сложнее.

3. Ориентационная, радиальная и прямая корреляционная функции распределения ЖК-систем

Молекулярно-динамические расчеты двух ЖК-систем были реализованы для случая 128 молекул 7ОЦБ и ГБАБ, помещенных в кубические ячейки таких размеров, чтобы достигались плотности ($\sim 10^3 \text{ kg/m}^3$), соответствующие экспериментальным значениям как для 7ОЦБ, так и для ГБАБ [26]. Анализ траекторий движения 128 молекул был осуществлен с помощью алгоритма RATTLE [27], что позволило следить за траекториями 5000 атомов, образующих эти молекулы, на протяжении 200 ps с шагом по времени в 2 fs. Прямой метод обрезания был использован для расчета электростатического взаимодействия [3,4], а учет алифатических групп CH , CH_2 и CH_3 достигается тем, что они моделировались как простые силовые центры [3,4]. Все константы, необходимые для расчета силовых полей, были заимствованы из работ [28,29]. Система координат, необходимая для расчета траекторий движения молекул ЖК-системы, была задана таким образом, что направление директора $\hat{\mathbf{n}}$ совпадало с направлением максимально-го собственного вектора диагонализированной матрицы $Q_{zz}^{vv'} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} (3 \cos \theta_{zv}^j \cos \theta_{zv'}^j - \delta_{vv'})$, где N — число

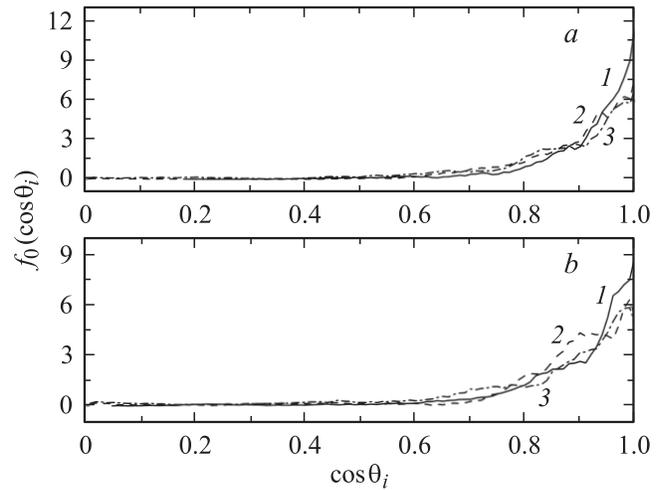


Рис. 1. Ориентационные функции распределения, рассчитанные методом МД для 7ОЦБ при температурах 333 (1), 340 (2), 345 К (3) (a) и для ГБАБ при температурах 345 (1), 353 (2), 360 К (3) (b).

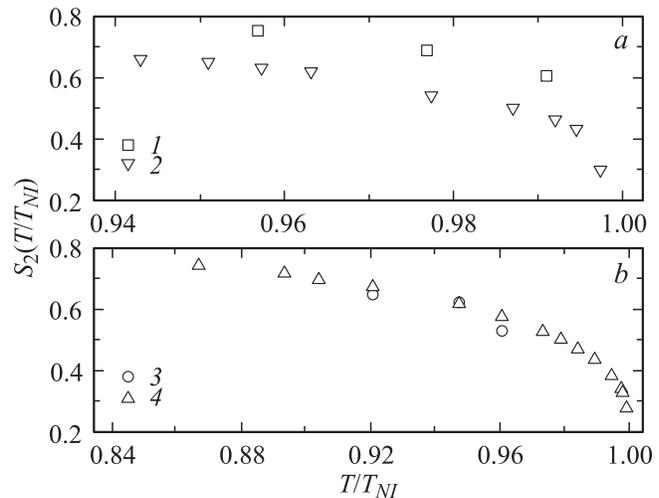


Рис. 2. Температурные зависимости ПП $S_2(T/T_{NI})$. a — для 7ОЦБ: расчет методом МД (1) и экспериментальные данные, полученные оптическими методами [26] (2); b — для ГБАБ: расчет (3) и экспериментальные данные, полученные методом ЯМР [30] (4).

молекул ЖК-фазы, θ_{zv}^j — полярный угол между длинной осью ЖК-молекулы и осью v , зафиксированной в кубической ячейке. Результаты расчета ОФР $f_0(\cos \theta_i)$, полученные с помощью численного МД-моделирования, для двух ЖК-соединений 7ОЦБ при $T = 333, 340$ и 345 K , а также для ГБАБ при $T = 345, 353$ и 360 K , соответствующих НЖК-фазам этих соединений, представлены на рис. 1, a и b. Эти функции содержат всю информацию, касающуюся ориентационных свойств ЖК-системы и, в частности, позволяют рассчитать все ПП $S_{2L}(T)$ ($L = 1, 2, 3$). Температурные зависимости ПП $S_2(T/T_{NI})$ для обоих ЖК-соединений 7ОЦБ и ГБАБ представлены на рис. 2, a (1), и b (3). Здесь $T_{NI}(7\text{ОЦБ}) \sim 347 \text{ K}$

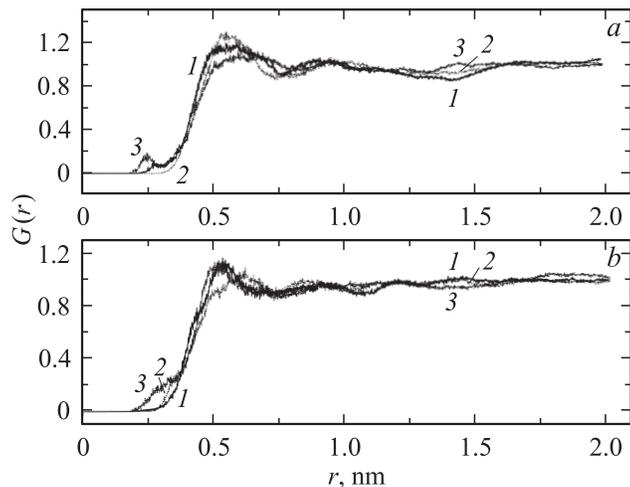


Рис. 3. Радиальные функции распределения молекул 7ОЦБ (а) и 7БАБ (b) в нематической фазе. Значения температур те же, что на рис. 1.

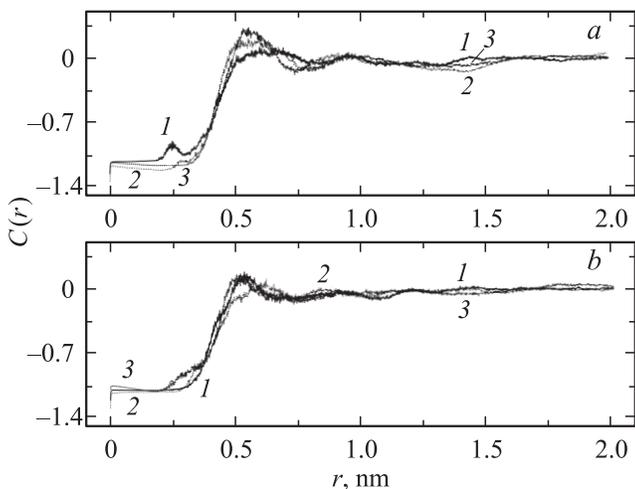


Рис. 4. Радиальные части прямых корреляционных функций распределения молекул 7ОЦБ (а) и 7БАБ (b) в нематической фазе, рассчитанные с помощью уравнений (15). Значения температур те же, что на рис. 1.

и $T_{NI}(\text{ГБАБ}) \sim 373.8 \text{ К}$ — значения температур фазового перехода нематик–изотропное состояние. Следует отметить, что экспериментальные значения ПП S_2 представленные на рис. 2, а (2) и б (4) были получены с помощью оптических [26] и ЯМР [30] методов соответственно и находятся в хорошем согласии с расчетными данными. Методы МД также позволяют нам рассчитать полную корреляционную функцию распределения двух ЖК-молекул $G(\mathbf{r}_i, \mathbf{e}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{e}_j)$ в зависимости от расстояния между центрами масс и ориентаций длинных осей (диполей) этих молекул. Рассмотрим поведение усредненной РФР $G(r) = \int G(\mathbf{r}_i, \mathbf{e}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{e}_j) d\Omega_i d\Omega_j$.

На рис. 3, а и б представлены РФР $G(r)$ двух ЖК-соединений, 7ОЦБ (рис. 3, а) для трех температур 333 (1), 340 (2) и 345 К (3) и 7БАБ (рис. 3, б) также

для трех температур 345 (1), 353 (2) и 360 К (3) соответственно. Поведение $G(r)$ для этих двух ЖК-соединений характеризуется ярко выраженным максимумом на расстоянии $\sim 0.6 \text{ нм}$. Это свидетельствует о том, что предпочтительная упаковка ЖК-молекул в нематической фазе предполагает ориентацию ближайших соседей „бок о бок“ на расстояниях $\sim 0.6 \text{ нм}$, что подтверждается как статистико-механическими расчетами [31], так и экспериментальными исследованиями структуры полярных ЖК-фаз [17].

Далее, располагая РФР $G(r)$, можно рассчитать с помощью уравнения Орнштейна–Цернике

$$C(r_{12}) = G(r_{12}) - 1 - \frac{\rho}{4\pi} \int dr_3 C(r_{13})(G(r_{23}) - 1) \quad (15)$$

радиальную часть ПКФ $C(r)$. На рис. 4, а и б представлены результаты расчетов ПКФ $C(r)$ с помощью уравнения (15) двух ЖК-соединений, 7ОЦБ (рис. 4, а) для трех температур 333 (1), 340 (2) и 345 К (3) и 7БАБ (рис. 4, б) также для трех температур 345 (1), 353 (2) и 360 К (3) соответственно. Теперь мы располагаем всем необходимым, чтобы рассчитать КУ Франка и ФЭ-коэффициенты двух мезогенов 7ОЦБ и 7БАБ в нематической фазе.

4. Результаты вычислений флексоупругих коэффициентов

Вычисление коэффициентов Франка K_i ($i = 1, 2, 3$) с помощью уравнений (6)–(8) требует знания моментов ПКФ M_{2L} ($L = 1, 2$) и ПП S_{2L} ($L = 1, 2, 3$). Первые были рассчитаны с помощью уравнения (11). На рис. 5, а–с и 6 представлены результаты расчета значений K_i

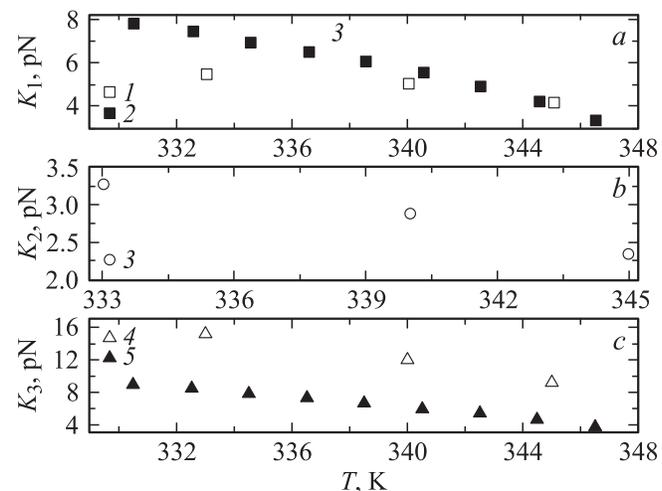


Рис. 5. Температурные зависимости КУ Франка K_i ($i = 1, 2, 3$) для 7ОЦБ, рассчитанные с помощью уравнений (6)–(8) с учетом радиальной части ПКФ, полученной по уравнению (15). а — K_1 , б — K_2 , с — K_3 . 1, 3, 4 — расчетные значения, 2, 5 — экспериментальные данные [8].

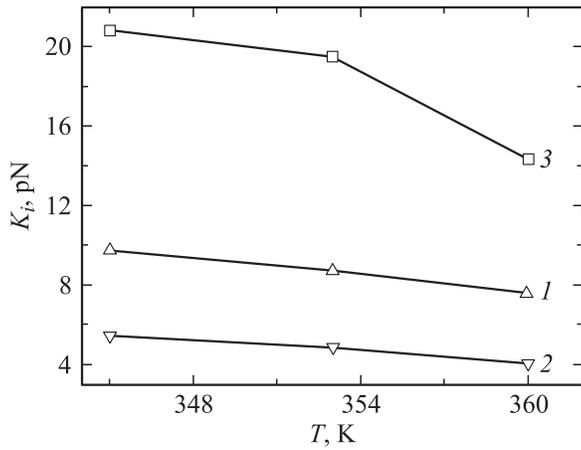


Рис. 6. Температурные зависимости КУ Франка K_i ($i = 1, 2, 3$) для ГБАБ, рассчитанные с помощью уравнений (6)–(8) с учетом радиальной части ПКФ согласно уравнению (15). a — K_1 , b — K_2 , c — K_3 .

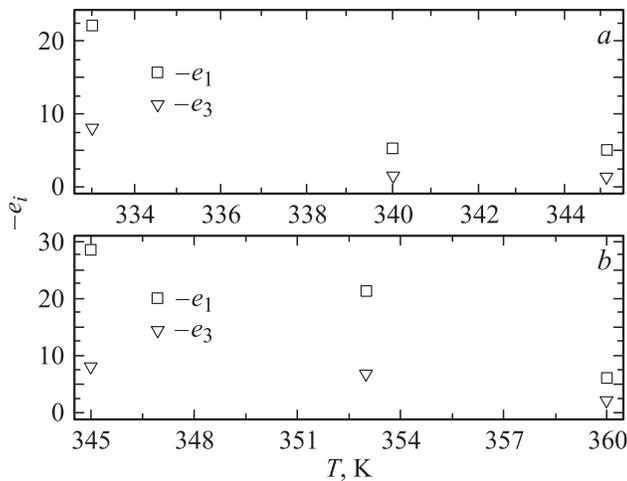


Рис. 7. Температурные зависимости ФЭ-коэффициентов e_i ($i = 1, 3$) для 7ОЦБ (a) и ГБАБ (b), рассчитанные с помощью уравнений (13), (14).

($i = 1, 2, 3$) в температурном интервале, соответствующем нематической фазе как 7ОЦБ, так и ГБАБ. Так, на рис. 5, a – c представлены как расчетные K_i ($i = 1$ – 3), (K_1 — 1, K_2 — 3 и K_3 — 4), так и экспериментальные значения K_i ($i = 1, 3$) (K_1 — 2 и K_3 — 5) цианобифенила 7ОЦБ в широком диапазоне изменения температуры. Принимая во внимание приближенный характер уравнений (6)–(8) и точность экспериментальных измерений ($\sim 40\%$), результаты сравнения для продольной (рис. 5, a) и изгибной (рис. 5, c) мод деформаций следует признать удовлетворительными. Поскольку в настоящий момент отсутствуют экспериментальные данные для другого мезогена, впервые публикуемые результаты для КУ ГБАБ (рис. 6) могут быть использованы при необходимых расчетах.

Расчет ФЭ-коэффициентов e_1 и e_3 требует семикратного интегрирования (см. (13), (14)), которое мо-

жет быть осуществлено только численными методами. Температурные зависимости $e_1(T)$ и $e_3(T)$ для двух ЖК-соединений 7ОЦБ и ГБАБ представлены на рис. 7, a и b соответственно. Результаты расчетов ФЭ-коэффициентов показали, что e_1 ($i = 1, 3 < 0$) на всем интервале изменения температуры, соответствующих нематическим фазам этих ЖК-соединений, при этом их абсолютные величины быстро убывают с ростом температуры $T \rightarrow T_{NI}$. В таблице дано сравнение расчетных и экспериментальных значений $\bar{e} = |e_1 + e_3|/2$, $K = (K_1 + K_3)/2$ и \bar{e}/K для ряда полярных ЖК, таких как 7ОЦБ, 5ЦБ и 4-н-гептил-4'-н-цианобифенил (7ЦБ), при температуре $T_{NI} - T = 7$ К и ГБАБ при температуре $T_{NI} - T = 14$ К. Здесь $T_{NI}(7ОЦБ) \sim 347$ К, $T_{NI}(7ЦБ) \sim 316$ К, $T_{Ni}(5ЦБ) \sim 307$ К и $T_{Ni}(ГБАБ) \sim 373.8$ К.

Результаты сравнения как теоретических, так и экспериментальных данных свидетельствуют о том, что величины ФЭ-коэффициентов $e_i(T)$ ($i = 1, 3$) < 0 для всех полярных ЖК, перечисленных в таблице, за исключением экспериментальных значений этих коэффициентов для 7ОЦБ и 7ЦБ, полученных электрооптическими методами [32]. При этом отношение величин \bar{e}/K для всех указанных выше полярных ЖК колеблется между 0.2 и 0.6 C/Nm.

Далее следует отметить несколько работ, в которых были представлены вычисления ФЭ-коэффициентов для 7ОЦБ и 5ЦБ. Так, в работе [33] с помощью усреднения дипольных вкладов и квадрупольных градиентов в выражении для ОФР, рассчитанной с использованием квантово-механических методов, которые позволили учесть конформационные состояния димеров, удалось рассчитать величины e_i ($i = 1, 3$) для 7ОЦБ при температуре $T_{NI} - T = 7$ К. В случае учета только трансформационных состояний димеров 7ОЦБ оба коэффициента e_i ($i = 1, 3$) ~ 1 pC/m, в то время как учет только гош-конформационных состояний димеров 7ОЦБ дал значения $e_1 \sim -1$ pC/m и $e_3 \sim -5$ pC/m соответственно. В работе [34] величина суммы ФЭ-коэффициентов $e_+ = e_1 + e_3$ для 5ЦБ при температуре $T_{NI} - T = 7$ К была измерена электрооптическим методом и равна $e_+ \approx 1$ pC/m. Независимый теоретический расчет обоих ФЭ-коэффициентов e_i ($i = 1, 3$) показал, что величины этих коэффициентов для 5ЦБ отрицательны в широком

Расчетные и экспериментальные значения \bar{e} , K и \bar{e}/K для ряда полярных ЖК, таких как 7ОЦБ, 7ЦБ, 5ЦБ, при температуре $T_{NI} - T = 7$ К и ГБАБ при температуре $T_{Ni} - T = 14$ К

Жидкие кристаллы		$T_{NI} - T$, К	$\frac{\bar{e}}{K}$, $\frac{C}{Nm}$	K , pN	e , $\frac{pC}{m}$
7ОЦБ	Теория	7	0.68	5.02	3.42
	Эксперимент [32]	7	0.4	4.6	1.8
5ЦБ	Теория	7	0.2	15 [7]	7.95 [16]
	Эксперимент	7	0.63	9.5 [3]	6 [12]
7ЦБ	Эксперимент [32]	7	0.5	4.9	2.4
ГБАБ	Теория	14	0.57	7.57	4.3

диапазоне изменения температур. Все эти обстоятельства указывают на то, что к настоящему времени проблема точного расчета ФЭ-коэффициентов для широкого круга ЖК-соединений еще далека от решения.

5. Заключение

Были исследованы структурные, упругие и флексоэлектрические свойства ряда полярных жидких кристаллов (ЖК), таких как 7ОЦБ и ГБАБ, методом молекулярной динамики, выполненные на атомистическом уровне описания, когда учитывалось взаимодействие всех атомов, обрзующих молекулы этих ЖК-систем. ОФР и РФР, полученные с помощью анализа траекторий 128 молекул образующих 7ЦОБ и ГБАБ ЖК-фазы, помещенные в кубические ячейки таких размеров, чтобы соответствовать экспериментальным значениям плотностей этих мезогенов в нематических фазах, были использованы для расчета ПКФ распределения, а также упругих и флексоэлектрических коэффициентов. При этом КУ и ФЭ-коэффициенты были рассчитаны по формулам, полученным ранее в рамках независимых статистико-механических подходов. Было проведено сравнение расчетных и экспериментальных значений КУ в температурном интервале, соответствующем НЖК-фазе 7ОЦБ. Принимая во внимание приближенный характер уравнений, связывающих КУ со структурными характеристиками нематической фазы, такими как ОФР и ПКФ, и точность экспериментальных измерений продольной и изгибной мод деформаций 7ОЦБ, результаты сравнения следует признать удовлетворительными. Также следует отметить впервые публикуемые значения K_i ($i = 1, 2, 3$) для ГБАБ в широком диапазоне изменений температуры, соответствующем нематической фазе этого мезогена. Также были рассчитаны ФЭ-коэффициенты e_i ($i = 1, 3$) в зависимости от температуры как для 7ОЦБ, так и ГБАБ, а также дан сравнительный анализ результатов расчетов ФЖ-коэффициентов таких полярных ЖК, как 5ЦБ, 7ЦБ 7ОЦБ и ГБАБ, и проведено сравнение расчетных значений ФЭ-коэффициентов с экспериментальными данными, полученными электрооптическими методами.

Все это позволяет сделать заключение, что подход к описанию флексоупругих свойств полярных ЖК, основанный на комбинировании методов численного моделирования и статистической механики, позволит лучше понять природу флексоэлектричества в таких анизотропных средах, как жидкие кристаллы, и будет стимулировать создание новых ЖК-материалов с заданными оптическими и флексоупругими свойствами.

Список литературы

- [1] P. Semenza. *Nat. Photonics* **1**, 267 (2007).
- [2] A.V. Komolkin, A. Laaksonen, A. Maliniak. *J. Chem. Phys.* **101**, 4103 (1994).
- [3] A.V. Zakharov, A. Maliniak. *Euro. Phys. J. E* **4**, 85 (2001).

- [4] M. Ilk Capar, E. Cebe. *Phys. Rev. E* **73**, 061 711 (2006).
- [5] M. Wilson. *Int. Rev. Phys. Chem.* **24**, 421 (2005).
- [6] M. Cifelli, L. De Gaetani, G. Prompolini, A. Tani. *J. Phys. Chem. B* **112**, 9777 (2008).
- [7] A.V. Zakharov. In: *Nuclear magnetic resonance spectroscopy of liquid crystals* / Ed. R.Y. Dong. World Scientific Publishing Co., Singapore (2009). P. 124.
- [8] M.J. Bradshaw, E.P. Raynes, J.D. Bunning, T.E. Faber. *J. de Phys.* **46**, 1513 (1985).
- [9] H.J. Coles, B. Musgrave, M.J. Coles, J. Willmott. *J. Mater. Chem.* **11**, 2709 (2001).
- [10] R.B. Meyer. *Phys. Rev. Lett.* **22**, 918 (1969).
- [11] P.A.M. Murthy, V.A. Raghunathan, N.V. Madhusudana. *Liq. Cryst.* **14**, 483 (1993).
- [12] L.M. Blinov, M.I. Barnik, M. Ozaki, N.M. Shtykov, K. Yoshino. *Phys. Rev. E* **62**, 8091 (2000).
- [13] L.M. Blinov, M.I. Barnik, H. Ohoka, M. Ozaki, K. Yoshino. *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 5011 (2001).
- [14] A.M. Somoza, P. Tarazona. *Mol. Phys.* **72**, 911 (1991).
- [15] A.V. Zakharov, R.Y. Dong. *Euro. Phys. J. E* **6**, 3 (2001).
- [16] A.B. Захаров, А.А. Вакуленко. *Кристаллография* **48**, 738 (2003).
- [17] P.G. de Gennes, J. Prost. *The physics of liquid crystals*. Oxford Univ. Press. Oxford (1995). 400 p.
- [18] A. Poniewierski, J. Stecki. *Mol. Phys.* **38**, 1931 (1979).
- [19] M.D. Lipkin, S.A. Rice, U. Mohanty. *J. Chem. Phys.* **82**, 472 (1985).
- [20] A.V. Zakharov. *Physica A* **175**, 327 (1991).
- [21] J. Steltzer, L. Longa, H. Trebin. *J. Chem. Phys.* **103**, 3098 (1995).
- [22] P.I.C. Teixeira, V.M. Pergamenschchik, T. Sluckin. *Mol. Phys.* **80**, 1339 (1993).
- [23] M.A. Osipov, S. Hess. *Mol. Phys.* **78**, 1191 (1993).
- [24] Ch. Gahwiller. *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1554 (1972).
- [25] K.P. Gueu, E. Megnassan, A. Proutiere. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **132**, 303 (1986).
- [26] M.S. Sen, P. Brahma, S.K. Roy, D.K. Mukherjee, S.B. Roy. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **100**, 327 (1983).
- [27] H.C. Andersen. *J. Comput. Phys.* **52**, 24 (1983).
- [28] S. Hauptmann, T. Mosel, S. Reiling, J. Brickmann. *Chem. Phys.* **208**, 57 (1996).
- [29] C.M. Breneman, K.B. Wiberg. *J. Comput. Chem.* **11**, 361 (1986).
- [30] S. Mijajma, N. Nakamura, H. Chihara. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **89**, 151 (1982).
- [31] A.V. Zakharov, S. Romano, A. Maliniak. *Phys. Rev. E* **60**, R1142 (1999).
- [32] H.J. Coles, B. Musgrave, M.J. Coles, J. Willmott. *J. Mater. Chem.* **11**, 2709 (2001).
- [33] A. Ferrarini, C. Greco, G.R. Luckhurst. *J. Mater. Chem.* **17**, 1039 (2007).
- [34] A. Mazzulla, F. Cinchi, J.R. Sambles. *Phys. Rev. E* **64**, 021 708 (2001).