

УДК 532.783

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФРУСТРАЦИИ МЕЖДУ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВОМ И АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВОМ В СМЕКТИКАХ

А. В. Емельяненко

(кафедра физики полимеров и кристаллов)

E-mail: emel@polly.phys.msu.ru

**Развита молекулярно-статистическая теория, описывающая смектические фазы с фрустрацией между сегнетоэлектрической и антисегнетоэлектрической. В рамках молекулярной модели оценены параметры среднего поля, отвечающие за формирование сложных смектических фаз с большими периодами. Построена общая фазовая диаграмма и оценен шаг спирали во всех фазах. Проведено сравнение полученных результатов с экспериментальными.**

### Введение

Молекулы жидких кристаллов зачастую обладают дипольными моментами, однако упорядочение этих дипольных моментов, которое могло бы привести к появлению спонтанной поляризации не удавалось обнаружить в течение долгого времени. Согласно механизму, предложенному Мейером [1] и позже детально исследованному в работах [2], в наклонных смектиках [3], состоящих из хиральных молекул, должна возникать спонтанная поляризация в направлении, перпендикулярном к локальной плоскости наклона молекул. Последующие исследования сегнетоэлектрических жидких кристаллов привели в 1989 г. к обнаружению антисегнетоэлектричества в антиклинной структуре ЖК МНРОВС [4], в котором спонтанная поляризация меняла знак от слоя к слою. Далее исследовался вопрос о фрустрации между антиклинной антисегнетоэлектрической фазой  $Sm-C_A^*$  и синклинной сегнетоэлектрической фазой  $Sm-C^*$ . На рис. 1 приведены возможные варианты такой фрустрации, где параметр  $q_T$  [5] определяет количество синклинных упорядочений на период структуры. Фактически, эта фрустрация выражается в возможности существования большого набора двусосных промежуточных фаз между фундаментальными фазами  $Sm-C_A^*$  и  $Sm-C^*$ .

### Статистическая теория наклонных смектических состояний

Рассмотрим идеальный смектик, в котором центры масс молекул расположены строго в плоскостях своих слоев, а длинные оси молекул строго сонаправлены с директором слоя (т. е. нематический порядок тоже идеален). Кроме того, будем считать, что угол наклона  $\theta$  директора в каждом слое — один и тот же и не зависит от других степеней свободы, что подтверждается многочисленными экс-

периментами. В каждом слое такого идеального смектика есть только одна степень свободы в отношении ориентации директора  $\mathbf{n}$  — азимут  $\varphi$ , определяющий его ориентацию по конусу вокруг нормали к смектическому слою  $\mathbf{k}$ , а также одна степень свободы в отношении ориентации  $\psi$  каждой отдельной двусосной молекулы вокруг ее длинной оси, совпадающей с директором  $\mathbf{n}$  (рис. 2). В каждом слое эти две степени свободы в общем случае влияют друг на друга, а также на аналогичные степени свободы в других слоях. Чтобы установить эту взаимосвязь, нужно проминимизировать свободную энергию системы независимо по всем степеням свободы.

Свободная энергия смектика может быть записана в следующем виде:

$$F = \rho k_B T \sum_{i=1}^N \int f_i(\psi_1) \ln f_i(\psi_1) d\psi_1 - \frac{1}{2} \rho^2 k_B T \sum_{i,j=1}^N \int f_i(\psi_1) f_j(\psi_2) g_{ij}(\mathbf{r}_\perp) \times \left[ \exp\left(-\frac{U_{ij}}{k_B T}\right) - 1 \right] d^2 \mathbf{r}_\perp d\psi_1 d\psi_2, \quad (1)$$

где  $N$  — полное число смектических слоев,  $\rho$  — поверхностная плотность молекул в слое,  $f_i(\psi)$  — функция распределения ориентации  $\psi$  короткой оси  $\boldsymbol{\mu}$  молекулы, расположенной в слое  $i$ ,  $U_{ij}$  — полный потенциал взаимодействия молекулы 1, расположенной в слое  $i$  и молекулы 2, расположенной в слое  $j$ , функция  $g_{ij}(\mathbf{r}_\perp)$  описывает позиционные корреляции между молекулами 1 и 2, и вектор  $\mathbf{r}_\perp$  есть проекция межмолекулярного вектора  $\mathbf{r}$  на плоскость смектического слоя. Первое слагаемое в формуле (1) есть ориентационная энтропия, а второе — внутренняя энергия системы. Потенциалы  $U_{ij}(\psi_1, \psi_2, \mathbf{r})$ , участвующие в формуле (1), состоят из электростатических и дисперсионных взаимодей-

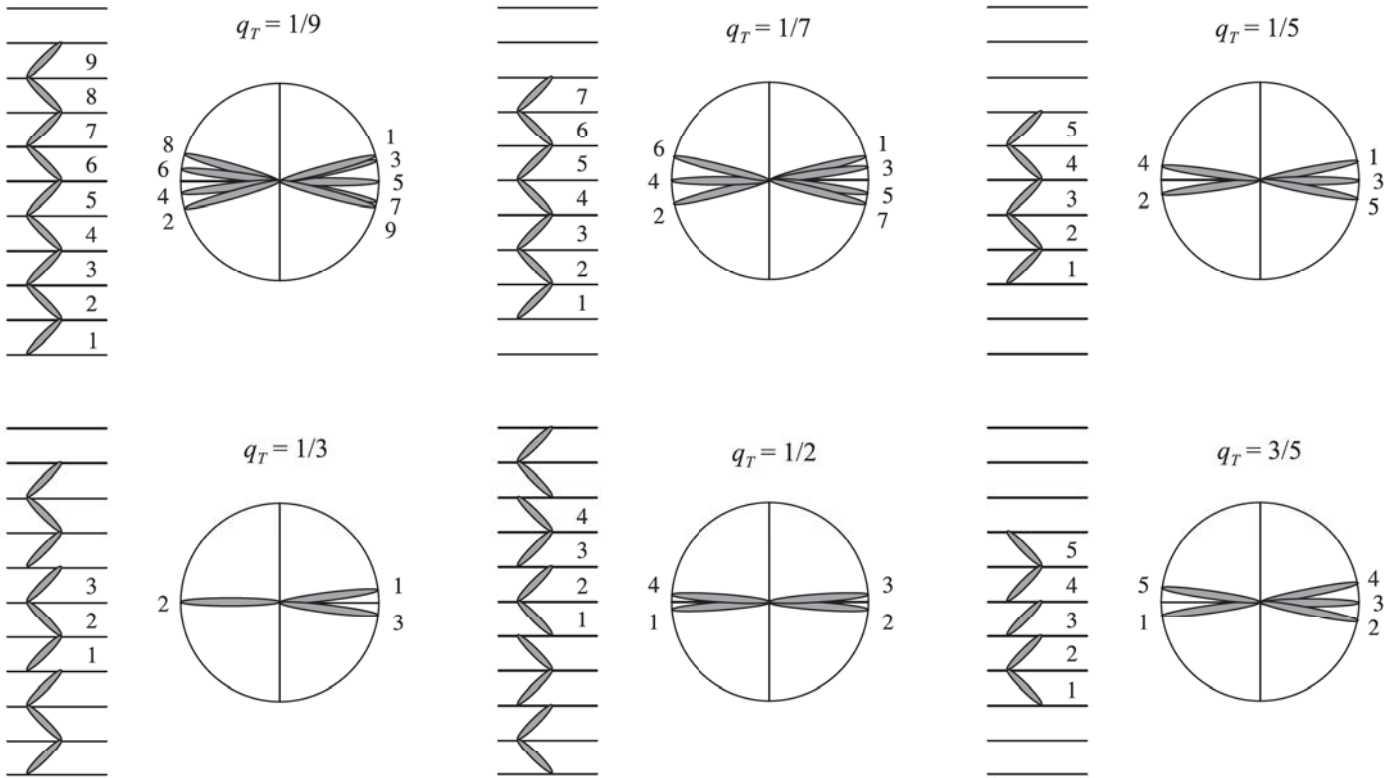


Рис. 1. Фазы с фрустрацией между синклинным и антиклинным состояниями

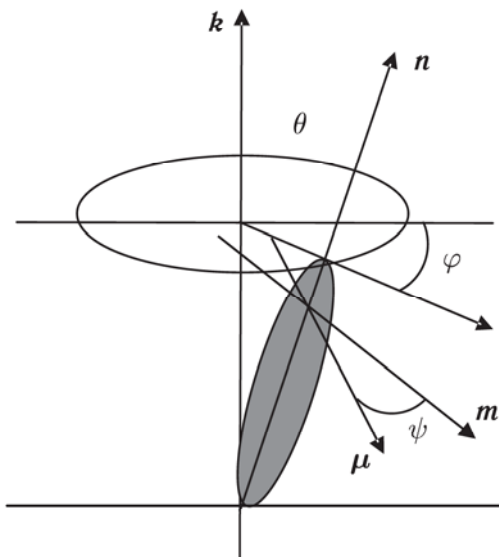


Рис. 2. Степени свободы двуосной молекулы в идеальном смектике

ствий. Известно, что молекулы, участвующие в формировании сложных смектических фаз, обладают поперечными хвостовыми дипольными моментами (т. е. перпендикулярными длинным осям своих молекул). Предположим, что поперечный молекулярный диполь  $\mu_i$  расположен в одном из молекулярных хвостов, одноосный квадрупольный момент (т. е. симметричный по отношению к вращению молекулы вокруг ее главной оси:  $q_{\alpha\beta}^{(i)} \equiv Q(n_\alpha^{(i)} n_\beta^{(i)} - 1/3\delta_{\alpha\beta})$ , где  $n_\alpha^{(i)}$  и  $n_\beta^{(i)}$  — проекции нематического директора  $\mathbf{n}_i$

в слое  $i$  на некоторые координатные оси  $\alpha$  и  $\beta$ ) расположен в центре молекулы, и ориентации молекул «вверх» и «вниз» равновероятны. В свободной энергии достаточно учесть только диполь-дипольное и диполь-квадрупольное взаимодействия молекул. Дисперсионное взаимодействие можно представить в следующей феноменологической форме:

$$U_{ij}^{\text{disp}} = \text{const} + v_1 P_2(\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_{i\pm 1}) + v_3 \cos^2 \theta(\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_{i\pm 1}) + v_5 (\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_{i\pm 1})(\mathbf{k} \cdot [\mathbf{n}_i \times \mathbf{n}_{i\pm 1}]), \quad (2)$$

где мы подразумеваем, что угол наклона молекул  $\theta$  — один и тот же во всех слоях. В формуле (2)  $P_2$  есть второй полином Лежандра, слагаемое  $v_1$  известно как квадрупольный,  $v_3$  — как дипольный, и  $v_5$  — как хиральный вклады. Подставляя дисперсионное, диполь-дипольное и диполь-квадрупольное взаимодействия в свободную энергию (1), минимизируя последнюю по ориентационной функции распределения  $f_i(\psi)$  и вводя понятие поляризации слоя

$$\mathbf{P}_i = \rho \int_0^{2\pi} \mu_i f_i(\psi) d\psi, \quad (3)$$

получаем следующую трехдиагональную систему уравнений для определения векторов поляризации:

$$(\hat{\mathbf{I}} - \hat{\mathbf{g}}_0)\mathbf{P}_i + \hat{\mathbf{g}}_1(\mathbf{P}_{i-1} + \mathbf{P}_{i+1}) = -\rho\mu\mathbf{M}_i, \quad (4)$$

где тензоры второго ранга  $\hat{\mathbf{g}}_0$  и  $\hat{\mathbf{g}}_1$  определяют диполь-дипольную корреляцию молекул в одном и том же и в соседних смектических слоях соот-

ветственно, а вектор  $\mathbf{M}_i$  играет роль локального молекулярного поля

$$\mathbf{M}_i \equiv c_p [\mathbf{n}_i \times \mathbf{k}] + c_f [\mathbf{n}_i \times [\Delta \mathbf{n}_{i\pm 1} \times \mathbf{n}_i]]. \quad (5)$$

Здесь коэффициенты  $c_p$  и  $c_f$  — соответственно пьезоэлектрическая и флексоэлектрическая константы. Решая систему уравнений (4) относительно векторов поляризации (3), получаем эффективное дальное действие, способное создать сложные фазы с фрустрацией, а свободная энергия в терминах распределения ориентаций директоров нематического порядка имеет следующий вид (в расчете на одну молекулу):

$$\begin{aligned} \frac{t[F - F_0(\theta)]}{\rho N k_B T} = & \left( \frac{3}{2} v_1 - \frac{\mu_{\text{eff}}^4}{16 \cos^6 \theta} \right) \sum_{i=0}^{t-1} (\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_{i+1})^2 + \\ & + \left( v_3 + \frac{3\mu_{\text{eff}}^4}{8 \cos^6 \theta} \right) \cos^2 \theta \sum_{i=0}^{t-1} (\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_{i+1}) + \\ & + v_5 \sum_{i=0}^{t-1} (\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_{i+1}) (\mathbf{k} \cdot [\mathbf{n}_i \times \mathbf{n}_{i+1}]) - \hat{\chi} \sum_{i=0}^{t-1} \sum_{k=0}^{t-1} \hat{f}_k \mathbf{M}_i \mathbf{M}_{i+k}, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $t$  — период предполагаемой смектической структуры,  $\mu_{\text{eff}} \equiv \mu / \sqrt{k_B T^* d^3}$  — эффективный безразмерный диполь (размерные параметры  $T^*$  и  $d$  имеют смысл температуры перехода в ненаклонную фазу Sm-A и ширины молекулы, соответственно),  $\hat{\chi}$  — тензор локальной диэлектрической восприимчивости и  $\hat{f}_k$  — последовательность тензорных коэффициентов, возникающая в результате решения векторного уравнения (4) и приводящая к эффективному дальнему действию. В формуле (6) первые три слагаемых представляют собой поляризационно независимое взаимодействие между молекулами в соседних слоях, а четвертое слагаемое есть эффективное дальнедействующее взаимодействие, возникающее за счет поляризационно зависящей свободной энергии.

Теперь остается проминимизировать свободную энергию (6) по самому распределению нематического директора от слоя к слою. Выражая ориентацию директора в слое  $i$  в терминах азимутального угла  $\varphi_i$ , угла наклона  $\theta$  (см. рис. 2) и раскрывая для начала первые три слагаемых в формуле (6), получаем

$$\begin{aligned} \frac{t[F - F_0(\theta)]}{\rho N k_B T} = & b \sin^4 \theta \sum_{i=0}^{t-1} \cos^2 \varphi_{i,i+1} + \\ & + \frac{a}{4} \sin^2 2\theta \sum_{i=0}^{t-1} \cos \varphi_{i,i+1} + c \sin^2 \theta \sum_{i=0}^{t-1} \sin \varphi_{i,i+1} - \\ & - \hat{\chi} \sum_{i=0}^{t-1} \sum_{k=0}^{t-1} \hat{f}_k \mathbf{M}_i \mathbf{M}_{i+k}, \end{aligned} \quad (7)$$

где

$$a \equiv 3v_1 + v_3 + \frac{\mu_{\text{eff}}^4}{4 \cos^6 \theta}, \quad b \equiv \frac{3}{2} v_1 - \frac{\mu_{\text{eff}}^4}{16 \cos^6 \theta}, \quad c \equiv v_5.$$

Заметим, что последние два слагаемых в формуле (7) малы по сравнению с первыми двумя, которые определяют, является ли смектическая структура примерно синклинной ( $\varphi_{i,i+1} \approx 0$ ) или примерно антиклинной ( $\varphi_{i,i+1} \approx \pi$ ). Например, в работе [6] обсуждалось, что чаще всего параметры  $v_1$  и  $3v_1 + v_3$  отрицательны. Таким образом, в отсутствие поляризационных эффектов фаза Sm-C\* предпочтительна, когда дипольный момент  $\mu_{\text{eff}}$  мал, тогда как антиклинная фаза Sm-C<sub>A</sub>\* предпочтительна, когда дипольный момент  $\mu_{\text{eff}}$  велик. Фазовый переход из Sm-C\* в Sm-C<sub>A</sub>\* может произойти с увеличением угла наклона  $\theta$ . Если же дипольный момент очень велик или коэффициент  $3v_1 + v_3$  положителен, то может произойти непосредственный переход из Sm-A\* в Sm-C<sub>A</sub>\*. Введем приведенный диполь  $\mu_{\text{eff}}^4 / |4(3v_1 + v_3)|$ , регулирующий тенденцию «синклинность–антиклинность» на молекулярном уровне, и рассмотрим фазовую диаграмму «температура — приведенный диполь».

Аппроксимируем зависимость угла наклона  $\theta$  от температуры следующей формулой [5], отражающей экспериментальные наблюдения:

$$\sin^2 \theta = - \frac{\alpha \tilde{T}}{2(B_0 + B_1 \tilde{T})},$$

где  $\tilde{T} \equiv (T - T^*) / T^*$  — относительное отклонение от температуры  $T^*$  перехода в ненаклонную Sm-A\* фазу,  $\alpha > 0$ ,  $B_0 > 0$  и  $B_1 < 0$ . Отношение  $-B_1 / B_0$  регулирует «скорость» насыщения угла наклона, а отношение  $-\alpha / (2B_1)$  соответствует квадрату синуса угла насыщения.

Раскрывая также последнее слагаемое в формуле (7) с учетом формулы (5) и минимизируя свободную энергию численно по периоду  $t$  и по последовательности азимутальных углов  $\varphi_i$  с учетом периодических граничных условий, получаем фазовую диаграмму, представленную на рис. 3, а, на которой жирная кривая разделяет антиклинную фазу Sm-C<sub>A</sub>\*, двусосные промежуточные фазы (см. рис. 1), синклинную фазу Sm-C\* и так называемую одноосную промежуточную фазу Sm-C<sub>α</sub>\*, обладающую той же симметрией, что и фаза Sm-C\*, но в которой шаг спирали составляет всего несколько смектических слоев. В фазах Sm-C<sub>A</sub>\* и Sm-C<sub>α</sub>\* параметр  $p_{\text{sl}}$  обозначает шаг спирали, а тонкие линии не являются границами фаз, а только примерно разделяют области с указанными  $p_{\text{sl}}$ , тогда как сама периодичность меняется непрерывно.

Стрелки показывают направление возрастания шага спирали в фазе Sm-C<sub>α</sub>\*. Двусосные промежуточные фазы обозначены величинами  $q_T$ , равными доле синклинных упорядочений в одной элементарной ячейке из  $t$  смектических слоев. Наиболее широ-

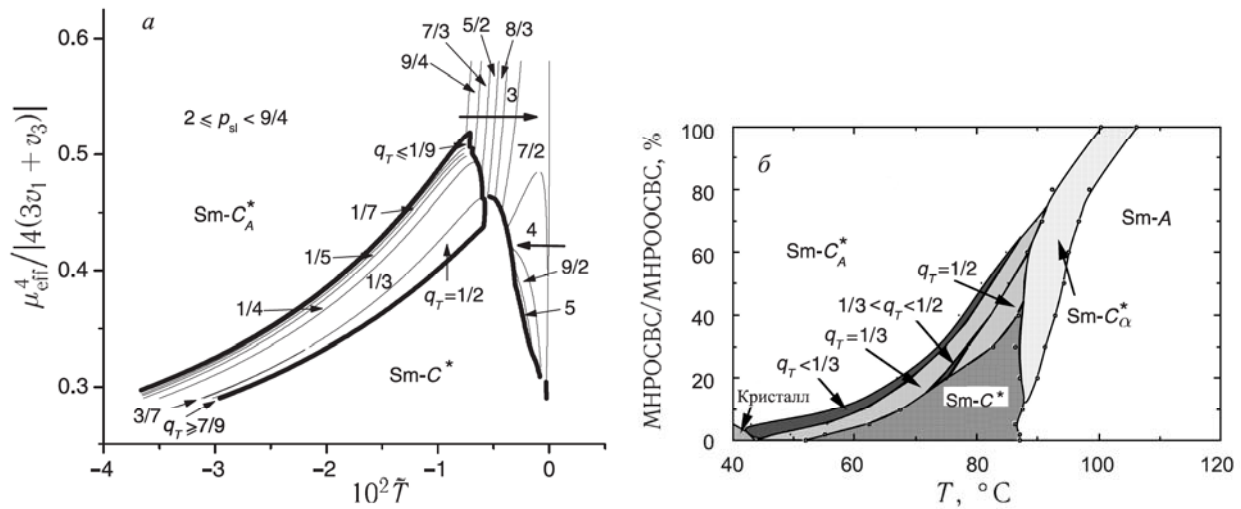


Рис. 3. Теоретическая (а) и экспериментальная (б) фазовые диаграммы

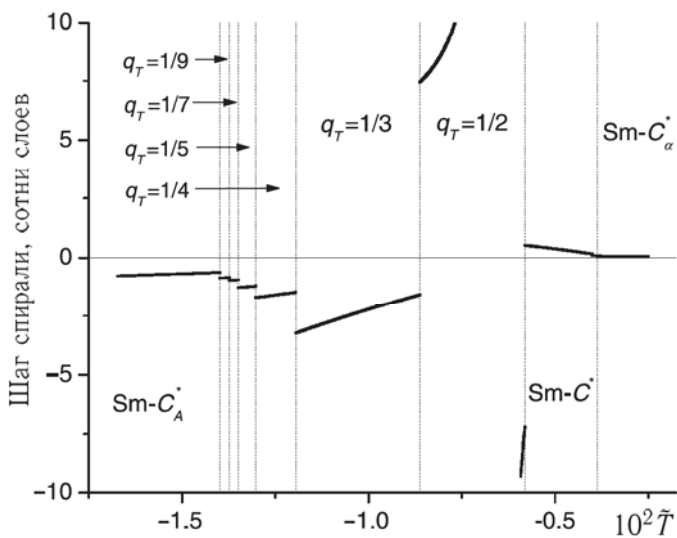


Рис. 4. Шаг спирали в различных фазах как функция температуры

кими по температуре промежуточными фазами оказываются  $Sm-C_A^*(1/3)$  и  $Sm-C_A^*(1/2)$ , что соответствует экспериментальным данным [7, 8]. Вся фазовая диаграмма, представленная на рис. 3, а очень похожа на экспериментальную фазовую диаграмму, представленную на рис. 3, б [9], где молекулы двух веществ МНРОСВС и МНРООСВС, скорее всего, имеют разные значения приведенного дипольного момента.

Шаг спирали в каждой наклонной смектической фазе представлен на рис. 4 как функция температуры. Обычно шаг спирали в фазах  $Sm-C^*$  и  $Sm-C_A^*$  имеет разные знаки (направления вращения противоположны), в промежуточных фазах со значением  $q_T \leq 1/3$  направление вращения такое же, как в антисегнетоэлектрике  $Sm-C_A^*$ , но шаг спирали больше. Наконец, в промежуточной фазе  $Sm-C_A^*(1/2)$  геликоидальное вращение очень слабое (шаг спирали может расходиться). Эволюция шага спирали очень похожа на экспериментальную, например, из работы [7] для ЖК 100ТВВВ1М7.

### Заключение

В настоящей работе была построена наиболее общая фазовая диаграмма, содержащая максимально возможное число известных фундаментальных и промежуточных наклонных смектических состояний (включая одноосные и двуосные), а также рассчитан шаг спирали во всех фазах. Результаты получены исходя из молекулярно-статистической теории, в основу которой положена простая молекулярная модель, имеющая вполне определенные параметры, такие как дипольный и квадрупольный моменты. Диаграмма и температурная зависимость шага спирали демонстрируют хорошее совпадение с экспериментальными результатами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 08-03-90009) и Миннауки РФ (грант МК-2004.2008.2).

### Литература

1. Meyer R.B., Liebert L., Strzelecki L., Keller P. // J. Phys. 1975. **36**. P. L69.
2. Pikin S.A., Indenbom V.L. // Ferroelectrics. 1978. **20**. P. 151.
3. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. М., 1977.
4. Chandani A.D.L., Ouchi Y., Takezoe H. et al. // Japan J. Appl. Phys. 1989. **28**. P. L1261.
5. Emelyanenko A.V., Fukuda A., Vij J.K. // Phys. Rev. E. 2006. **74**. P. 011705.
6. Osipov M.A., Fukuda A. // Phys. Rev. E. 2000. **62**. P. 3724.
7. Musevic I., Skarabot M., Heppke G., Nguyen H.T. // Liq. Cryst. 2002. **29**. P. 1565.
8. Johnson P.M., Olson D.A., Pankratz S. et al. // Phys. Rev. Lett. 2000. **84**. P. 4870.
9. Isozaki T., Fujikawa T., Takezoe H. et al. // Phys. Rev. B. 1993. **48**. P. 13439.

Поступила в редакцию  
10.06.2008