

Влияние электрического поля на фрустрацию между сегнетоэлектричеством и антисегнетоэлектричеством в смектиках

А. В. Емельяненко

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет,
кафедра физики полимеров и кристаллов. 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.
E-mail: emel@polly.phys.msu.ru

Молекулярно-статистическая теория, описывающая смектические фазы с фрустрацией между сегнетоэлектрической и антисегнетоэлектрической, обобщена на случай присутствия внешнего электрического поля. Показано, что существует два порога по электрическому полю, первый из которых соответствует раскрутке спирали, а второй — разрушению элементарной ячейки фазы с фрустрацией. Проведено сравнение полученных результатов с экспериментальными.

PACS: 61.30.Cz, 64.70.Md.

Ключевые слова: смектик, сегнетоэлектрик, антисегнетоэлектрик, фрустрация.

Статья поступила 10.06.2008, подписана в печать 26.09.2008.

Введение

Как известно из эксперимента, внешнее электрическое поле может в значительной степени менять структуру смектических фаз [1, 2]. В настоящей работе рассматривается воздействие однородного электрического поля на молекулярную систему, изначально находящуюся в одной из смектических фаз с фрустрацией между синклинной и антиклинной фазами. Исследуется процесс раскрутки спирали в различных наклонных смектических фазах во внешнем электрическом поле. Как показывает эксперимент [3], процесс раскрутки спирали не разрушает плоский прототип структуры элементарной ячейки фазы (например антиклинную структуру фазы $Sm-C_A^*$). Также рассмотрен вопрос поведения различных наклонных смектических фаз с раскрученной спиралью при дальнейшем увеличении электрического поля.

Свободная энергия и расчет диаграмм

В работах [4, 5] было показано, что поляризационно зависящая свободная энергия может быть выражена в терминах эффективного взаимодействия локальных полей во всех смектических слоях в пределах фазы с периодом слоев t (в расчете на один слой):

$$F_P = -\frac{1}{t} \chi \sum_{i=0}^{t-1} \sum_{k=0}^{t-1} f_k \mathbf{M}_i \mathbf{M}_{i+k}. \quad (1)$$

В присутствии внешнего электрического поля локальное поле \mathbf{M}_i каждого слоя i принимает следующий вид:

$$\mathbf{M}_i \equiv c_p [\mathbf{n}_i \times \mathbf{k}] + c_f [\mathbf{n}_i \times [\Delta \mathbf{n}_{i\pm 1} \times \mathbf{n}_i]] - \frac{\beta \mu}{4} [\mathbf{n}_i \times [\mathbf{E} \times \mathbf{n}_i]], \quad (2)$$

где \mathbf{k} — нормаль к плоскости смектического слоя, \mathbf{n}_i — директор нематического порядка в слое i , c_p и c_f — пьезоэлектрическая и флексоэлектрическая константы, \mathbf{E} — внешнее однородное электрическое поле и μ — величина поперечного дипольного момента молекулы, который расположен вблизи молекулярного хвоста (обычно химическая группа SN_3 или SF_3). Первые два слагаемых в формуле (2) соответствуют пьезоэлектрической и флексоэлектрической поляризации, а последнее слагаемое — поляризации, наведенной внешним полем. Напишем выражение для локального нематического директора \mathbf{n}_i и вектора электрического поля \mathbf{E} в терминах

угла наклона и азимутального направления локальной плоскости наклона:

$$\mathbf{n}_i = \{\pm \sin \theta \sin \varphi_i, \mp \sin \theta \cos \varphi_i, \cos \theta\}, \quad (3)$$

$$\mathbf{E} = \{E \cos \varphi_E, E \sin \varphi_E, 0\},$$

где для удобства угол φ_i описывает ориентацию нормали к плоскости наклона в i -м слое (два знака, поскольку можно выбрать два направления нормали), и оба угла φ_i и φ_E отсчитываются от некоторой плоскости, параллельной нормали к смектическим слоям k . Знак «плюс» или «минус» будет выбран далее таким образом, чтобы полный угол геликоидального вращения от первого смектического слоя до последнего был для удобства положительным. Считая, что элементарная ячейка фазы, состоящая из t слоев, испытывает еще и слабое геликоидальное вращение, подставляя формулу (3) в формулу (2), интегрируя свободную энергию (1) по углу геликоидального вращения от $-\phi + \phi_0$ до $+\phi + \phi_0$ (где ϕ — половина угла полного поворота геликоида от первой элементарной ячейки до последней, а ϕ_0 — ориентация электрического поля по отношению к нормали к изинговскому прототипу в середине образца), получаем следующее выражение для части свободной энергии, зависящей от электрического поля:

$$\langle F(E) - F(0) \rangle \approx$$

$$\approx -\frac{1}{2\phi} \left[\lambda E \sin \phi \cos \phi_0 + \frac{1}{2} \nu E^2 \sin(2\phi) \cos(2\phi_0) \right] - \kappa E^2, \quad (4)$$

где параметры λ , ν и κ определяются структурой элементарной ячейки конкретной смектической фазы. Функция (4) имеет набор локальных минимумов по углу ϕ . Самый глубокий из них, $\phi = 0$, соответствует полностью раскрученному геликоиду. Заметим, однако, что формула (4) представляет только часть свободной энергии, зависящую от электрического поля. Другая часть, зависящая от эффективного межмолекулярного взаимодействия, была рассчитана в работах [4, 5]. Эта молекулярная часть имеет свой минимум при больших значениях ϕ из-за хиральности молекул. Численный анализ показывает, что в зависимости от величины электрического поля доминирует один из указанных минимумов, а при некотором критическом значении электрического поля происходит фазовый переход первого рода из спирального состояния в раскрученное во всех наклонных

смектических фазах, и этот переход не влияет на саму элементарную ячейку промежуточной фазы.

В случае полностью раскрученной спиральной структуры часть свободной энергии, зависящая от электрического поля, может быть переписана в следующем виде:

$$\langle F(E) - F(0) \rangle_{\text{unw}} \approx -\frac{1}{2} [\lambda E \cos \phi_0 + \nu E^2 \cos(2\phi_0)] - \kappa E^2, \quad (5)$$

соответствующем глобальному минимуму $\phi = 0$ величины (4). Можно показать, что $\lambda > 0$, тогда минимизация свободной энергии (5) по ϕ_0 дает

$$\begin{cases} \phi_0 = 0 & \text{для } \nu > -\frac{\lambda}{4}, \\ \phi_0 = \pm \arccos\left(-\frac{\lambda}{4\nu}\right) & \text{для } \nu < -\frac{\lambda}{4}. \end{cases} \quad (6)$$

При некоторой критической величине электрического поля (см. формулу (6)) может произойти фазовый переход второго рода по повороту плоскости наклона, если $\lambda \neq 0$ и $\nu < 0$. До этого перехода плоскость наклона молекул перпендикулярна направлению электрического поля, а после перехода плоскость наклона постепенно начинает поворачиваться в сторону одного из двух возможных направлений, параллельных электрическому полю (рис. 1, где стрелками показана спонтанная поляризация в слоях).

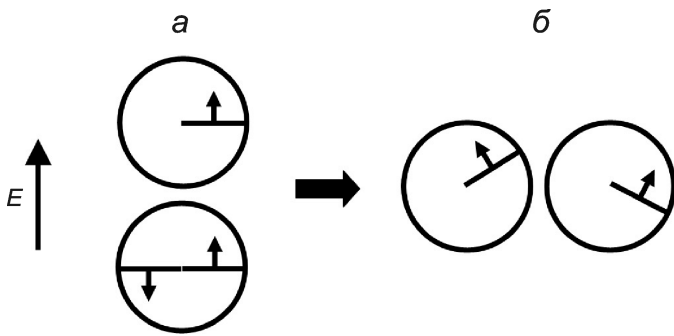


Рис. 1. Ориентация плоскостей наклона в раскрученных фазах $Sm-C^*$ и $Sm-C_A$ при малых значениях электрического поля (а) и в фазе $Sm-C^*$ при больших значениях поля (б)

Непосредственные вычисления параметра ν в фазе $Sm-C^*$ показывают, что он может быть отрицательным, тогда как параметр λ положителен. Следовательно, в нашей модели обязан произойти фазовый переход второго рода по повороту плоскости наклона в фазе $Sm-C^*$ при увеличении электрического поля. Действительно, пока электрическое поле мало, спонтанная поляризация доминирует над индуцированной, и плоскость наклона молекул перпендикулярна направлению поля. В то же время, когда электрическое поле возрастает, индуцированная поляризация становится сравнимой со спонтанной, и плоскость наклона начинает поворачиваться по направлению вдоль поля. В других наклонных смектических фазах, в которых $q_T < 1$ (где q_T определяет количество синклинных упорядочений на период структуры [4, 5]), параметр ν оказывается положительным, поэтому в них оказывается невозможной никакая иная ориентация плоскости наклона, кроме как перпендикулярная направлению электрического поля. При значениях электрического поля, больших некоторого критического, такие фазы начинают проигрывать по энергии фазе $Sm-C^*$ с повернутой плоскостью наклона, и происходит

фазовый переход первого рода, результатом которого является одновременно распаковка элементарной ячейки изначальной фазы (т.е. параметр q_T становится равным единице), а также поворот плоскости наклона. При этом повороты против и по часовой стрелке — равновероятны,

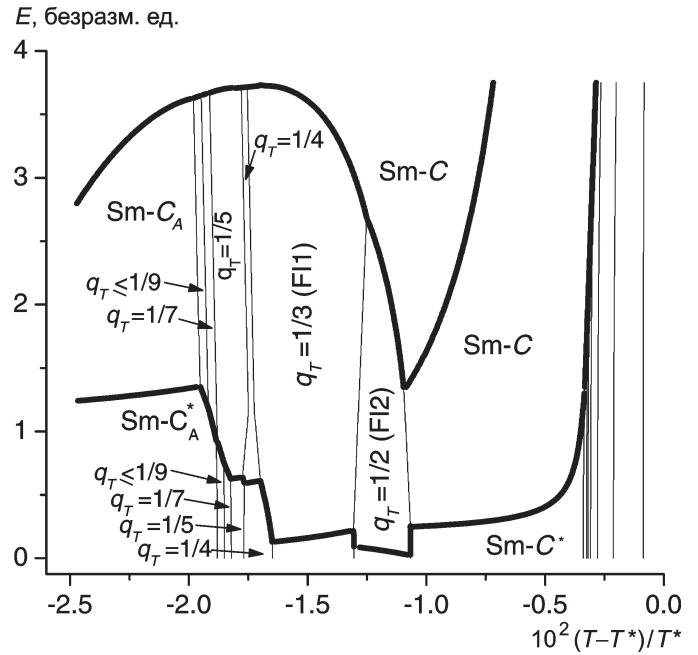


Рис. 2. Теоретическая фазовая диаграмма. Тонкие линии соответствуют переходам между фазами с различными q_T . Толстые линии показывают переход из спирального состояния в раскрученное и переход из состояния с произвольным q_T в состояние с $q_T = 1$ с повернутой плоскостью наклона. T^* — температура перехода в ненаклонную фазу $Sm-A^*$

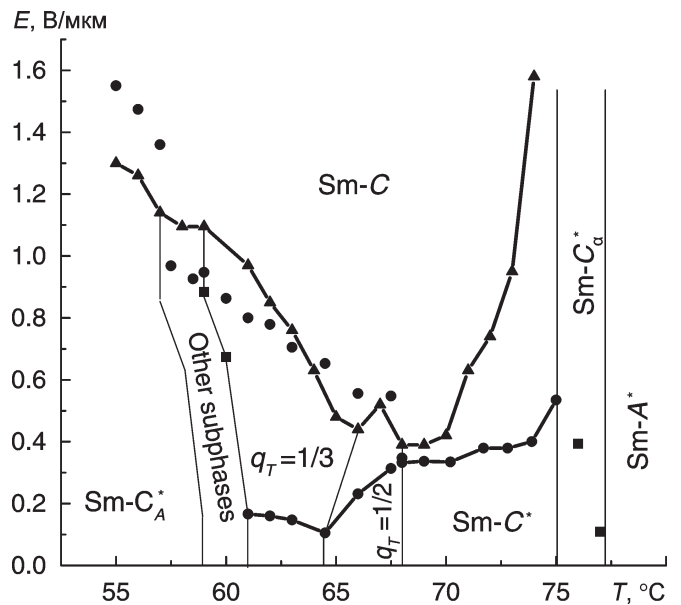


Рис. 3. Экспериментальная фазовая диаграмма, наблюдаемая в планарной ячейке МНРВС толщины 4.75 мкм. Показаны пороги, соответствующие толстым линиям на рис. 2. Кружки соответствуют пикам диэлектрической восприимчивости, а треугольники — порогу динамического переключения цвета двулучепреломления с синего на зеленый на частоте 3 кГц

поэтому в системе должны появиться домены с разными направлениями поворота плоскости наклона относительно направления, перпендикулярного полю, и структура все равно должна быть симметричной относительно этого направления. На рис. 2 соответствующие переходы во всех фазах показаны верхней толстой линией, тогда как нижняя соответствует раскрутке спирали.

На рис. 3 представлена экспериментальная фазовая диаграмма «электрическое поле — температура» для планарной ориентации образца ЖК МНРВС [6], на которой показаны пороги, соответствующие фазовым переходам на рис. 2, измеренные по резким максимумам диэлектрической восприимчивости (маркировка кружками) и по переключению цветов двулучепреломления (маркировка треугольниками), наблюдаемым в точках фазовых переходов. Видно, что профили порогов качественно совпадают с профилями толстых линий на рис. 2.

Заключение

В настоящей работе в рамках молекулярно-статистической физики было исследовано влияние однородного электрического поля на последовательность фаз с фрустрацией между синклинной и антиклинной фазами. Обнаружено существование двух порогов по полю. Первый из них связан с раскруткой спирали, а второй — с разрушением элементарной ячейки фазы и поворотом плоскости наклона молекул. Результаты теории

проверены экспериментально. Между двумя порогами (за исключением нескольких выделенных точек, близких к фазовым переходам по температуре) электрическое поле не меняет значение q_T (линии фазовых переходов идут почти вертикально на диаграмме «электрическое поле — температура»). Наличие двух порогов является важным с точки зрения использования промежуточных двусосных фаз в дисплейных технологиях.

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

Список литературы

1. *Shtykov N.M., Chandani A.D.L., Emelyanenko A.V. et al. // Phys. Rev. E. 2005. 71. P. 021711.*
2. *Chandani A.D.L., Shtykov N.M., Panov V.P. et al. // Phys. Rev. E. 2005. 72. P. 041705.*
3. *Gorecka E., Chandani A.D.L., Ouchi Y. et al. // Japan J. Appl. Phys. 1990. 29. P. 131.*
4. *Емельяненко А.В. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2008. № 6. С. 29.*
5. *Emelyanenko A.V., Fukuda A., Vij J.K. // Phys. Rev. E. 2006. 74. P. 011705.*
6. *Emelyanenko A.V., Pozhidaev E.P., Shtykov N.M., Molkin V.E. // J. of the Society for Information Display. In print.*

Influence of the electric field on the frustration between ferroelectricity and antiferroelectricity in smectics

A. V. Emelyanenko

*Department of Polymer and Crystal Physics, Faculty of Physics, Moscow State University, Moscow 119991, Russia.
E-mail: emel@polly.phys.msu.ru.*

A molecular-statistical theory describing the smectic phases with frustration between ferroelectricity and antiferroelectricity is generalized for the case of the presence of external electric field. It is shown that there exist two threshold values of the electric field. The first one corresponds to the helix unwinding, while the second one corresponds to the destruction of the unit cell of the frustrating phase. The results are compared with the experimental data.

PACS: 61.30.Cz, 64.70.Md.

Keywords: smectic, ferroelectric, antiferroelectric, frustration.

Received 10 June 2008.

English version: *Moscow University Physics Bulletin 1(2009)*

Сведения об авторе

Емельяненко Александр Вячеславович — к.ф.-м.н., ст. научн. сотр.; тел.: 939-10-13, e-mail: emel@polly.phys.msu.ru.