

УДК 548

*С. А. Пикин*

## **О СУЩЕСТВОВАНИИ МОДУЛИРОВАННОЙ ФЛЕКСОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ В СМЕКТИКАХ С**

### **ABOUT EXISTENCE OF MODULATED FLEXOELECTRIC STRUCTURE IN SMECTICS C**

Учреждение Российской академии наук Институт кристаллографии  
им. А. В. Шубникова РАН  
119333 Москва, Ленинский проспект, 59. E-mail: pikin@ns.crys.ras.ru

*Показано, что необходимыми условиями существования и наблюдения периодических флексоэлектрических модуляций в смектиках С являются достаточно малая диэлектрическая анизотропия, достаточно большой наклон молекул, планарная исходная ориентация смектического слоя, относительно невысокий порог по электрическому полю. Приведены сравнения с другими механизмами возникновения модулированных структур в смектиках.*

**Ключевые слова:** *смектическая фаза С, модулированная флексоэлектрическая структура, пороговое электрическое поле, ширина доменов, наклон молекул в смектическом слое.*

*It is shown that the necessary conditions for existence and observation of the periodic flexoelectric modulations in smectics C are the planar initial orientation of smectic layer, rather small dielectric anisotropy, high inclination of molecules, relatively low threshold in the electric field. Comparisons with other mechanisms of the advent of modulated structures in smectics are done.*

**Key words:** *smectic C phase, modulated flexoelectric structure, threshold electric field, width of domains, inclination of molecules in the smectic layer.*

### **Введение**

В конце 60-х годов прошлого века Л. К. Вистинь и А. П. Капустин [1] обнаружили четкие полосчатые домены в смектической фазе, которые авторы сравнивали с электрогидродинамическими доменами в нематиках. Тогда о природе доменов в смектиках ничего не было известно, и авторы неявно допускали её электрогидродинамическую причину, но отмечали необычность поведения полосчатых доменов в тонком слое смектика при приложении электрического поля. Во-первых, бросалась в глаза разная зависимость ширины таких полос от толщины нематического и смектического слоёв: в смектике эта ширина была на порядок меньше, чем в нематике. Порог образования доменов по напряженности электрического поля в смектике был на порядок выше, чем в нематике. Кроме того, с возрастанием напряженности поля в несколько раз увеличивалась ширина доменов, причем их ориентация становилась более однородной на разных

участках слоя. К сожалению, в работе ничего не говорилось об исходной ориентации смектической фазы и граничных условиях, отмечалась лишь её конфокальная текстура.

Вместе с тем, в литературе неоднократно упоминалось о роли исходной ориентации ЖК-слоя в образовании доменной структуры в различных фазах, в частности исследовалась роль наклона молекул в исходном слое, ориентированном определенным образом [1 – 4]. Указанная полосчатая текстура объяснялась диэлектрическим механизмом образования доменов [4], который аналогичен их образованию в магнитном поле [5 – 7] и образованию волнистости слоя смектика при действии его механического растяжения [8 – 10]. Характерными особенностями этих текстур являются зависимости пороговых воздействий (полей или деформаций) и ширины доменов от толщины слоя смектика  $d$  обратно пропорционально степени  $d^{1/2}$ . Другой особенностью диэлектрического механизма является зависимость соответствующего порога пропорционально  $\varepsilon_a^{-1/2}$  от диэлектрической анизотропии  $\varepsilon_a$ , т. е. порог обращается в бесконечность при  $\varepsilon_a = 0$ .

Напомним, что для электрогидродинамических модуляций эти зависимости обратно пропорциональны  $d$ . Такие же зависимости от толщины слоя характерны для модулированной флексоэлектрической структуры в планарном нематике [11], но, напротив, значение  $\varepsilon_a = 0$  благоприятно для её возникновения, а возрастание  $|\varepsilon_a|$  возможно только до определенного предела. Эксперимент [12] подтверждает это заключение. В настоящей работе исследуется возможность образования модулированной флексоэлектрической текстуры в смектике С, которая характеризуется своеобразными зависимостями пороговых характеристик от перечисленных параметров и угла наклона молекул  $\theta$  в слое. Такой спонтанный наклон в фазе С может способствовать возникновению этой текстуры.

### Модель расчета модулированной флексоэлектрической структуры в смектике

Исходным является выражение для свободной энергии

$$F = \int \left\{ \frac{1}{2} \left[ K_1 (\operatorname{div} \vec{n})^2 + K_2 (\vec{n} \operatorname{rot} \vec{n})^2 + K_3 [\vec{n} \operatorname{rot} \vec{n}]^2 - \frac{\varepsilon_a}{4\pi} (\vec{E} \vec{n})^2 \right] - f_1 (\vec{E} \vec{n}) \operatorname{div} \vec{n} - f_2 (\vec{E} (\vec{n} \vec{\nabla}) \vec{n}) + a\theta^2 + \frac{1}{2} b\theta^4 \right\} dV, \quad (1)$$

где  $K_i$  – константы упругости,  $\varepsilon_a$  – диэлектрическая анизотропия,  $f_1$  и  $f_2$  – флексоэлектрические коэффициенты,  $\theta$  – угол между директором  $\mathbf{n}$  и вектором электрического поля  $\mathbf{E}$ ,  $a$  и  $b$  – феноменологические коэффициенты, которые определяют существование наклона молекул в смектической фазе С. Для простоты используется одноконстантное приближение: все  $K_i = K$ ; спонтанный угол  $\theta_0$  в фазе С есть  $\theta_0 = \sqrt{|a|/b}$ , если коэффициент  $a$  отрицателен, а граничные условия свободны; переход смектик А – смектик С может быть непрерывным, а переход из нематика в смектик С – скачкообразным (в этом случае параметр  $|a|$  конечен в точке фазового перехода). В действительности, на границах слоя условия для директора  $\mathbf{n}$  могут быть жесткими, так что в узком слое вблизи границ угол  $\theta$  быстро изменится до значения  $\theta_0$  в глубине слоя.

В общем случае  $\theta_0 = \theta_0(z)$ , где координата  $z$  отсчитывается вдоль оси, перпендикулярной к поверхности слоя. При приложении поля вдоль оси  $z$  угол  $\theta$  есть функция  $\theta(y, z) = \theta_0(z) + \theta'(y, z)$ , где координата  $y$  лежит в плоскости смектического слоя, и вдоль неё осуществляется возможная модуляция. Вдоль другой оси  $x$  слой однороден, а наклон молекул на угол  $\theta$  происходит в плоскости  $xz$ . В плоскости  $xy$  директор отклоняется на малый угол  $\varphi(y, z)$ . Уравнения для малых поправок  $\theta'(y, z)$  и  $\varphi(y, z)$  при разной ориентации слоя находятся из (1) путём минимизации свободной энергии и записываются в следующем виде.

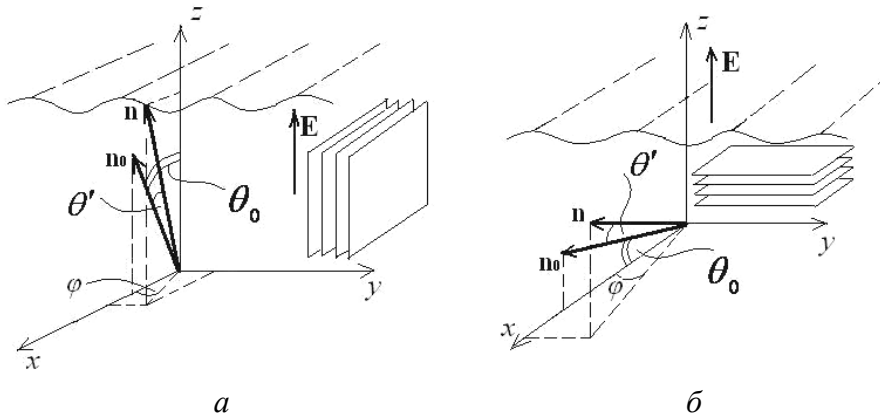


Рис. Флексоэлектрические модуляции смектика С при различной исходной ориентации молекул в слое. Показаны возмущения полярного и азимутального углов под воздействием электрического поля при исходной ориентации директора  $\mathbf{n}_0$  в плоскости  $xz$ , домены (обозначены штриховыми линиями) ориентированы вдоль оси  $x$ , модуляции происходят вдоль оси  $y$ , поле приложено вдоль нормали  $z$  к поверхности плёнки (плоскость  $xy$ ).  
 а – гомеотропная ориентация, смектические плоскости  $xy$  параллельны поверхности плёнки;  
 б – планарная ориентация, смектические плоскости  $xz$  перпендикулярны поверхности плёнки

При гомеотропной ориентации смектика С (рис. а) уравнения для возмущений  $\theta'$  и  $\varphi$  приобретают вид:

$$K \left( \frac{\partial^2 \varphi_g}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi_g}{\partial z^2} \right) + fE\theta_0 \frac{\partial \theta'_g}{\partial y} = 0, \quad (2)$$

$$K \left( \frac{\partial^2 \theta'_g}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \theta'_g}{\partial z^2} \right) - fE\theta_0 \frac{\partial \varphi_g}{\partial y} - \frac{\varepsilon_a}{4\pi} E^2 \theta'_g - 2|a|\theta'_g = 0, \quad (3)$$

$$K \left( \frac{\partial^2 \theta'_p}{\partial z^2} \right) - \frac{\varepsilon_a}{4\pi} E^2 \theta'_p - 2|a|\theta'_p = \frac{\varepsilon_a}{4\pi} E^2 \theta_0(y) + 2|a|\theta_0(y), \quad (4)$$

где  $\theta' = \theta'_p + \theta'_g$ ,  $\varphi \equiv \varphi_g$ ,  $\theta'_p(y, z)$  – частное решение неоднородного уравнения,  $\theta'_g(y, z)$  и  $\varphi_g(y, z)$  – общие решения однородных уравнений. На границах слоя функции  $\theta'_g(y, z)$  и

$\varphi_g(y, z)$  обращаются в нуль при жестких условиях, быстрым изменением  $\theta_0(z)$  будем пренебрегать. Будем полагать  $\theta_0 = \text{const}$  практически во всем слое, в котором плавно изменяются возмущения по законам

$$\theta'_g = A \cos(qy) \cos \frac{\pi z}{d}, \quad \varphi_g = B \sin(qy) \cos \frac{\pi z}{d}, \quad \frac{\pi}{d} \equiv q_0. \quad (5)$$

Из требования нетривиальности решений  $A$  и  $B$  уравнений (2) и (3) находим дисперсионное уравнение

$$E^2 = \frac{K}{(f\theta_0)^2} \frac{(q^2 + q_0^2) [2|a| + K(q^2 + q_0^2)]}{q^2 + \nu(q^2 + q_0^2)}, \quad (6)$$

где

$$\nu = -\frac{\varepsilon_a K}{4\pi f^2 \theta_0^2}, \quad (7)$$

причем

$$B = -\frac{f\theta_0 E}{K} \frac{q}{q^2 + q_0^2} A. \quad (8)$$

Минимум функции  $E(q)$  определяет пороговые значения  $E_c$  и  $q_c$ :

$$q_c^2 / q_0^2 = \frac{-\nu + \sqrt{1 + (2|a| / Kq_0^2)}}{1 + \nu}, \quad (9)$$

$$E_c = \left| \frac{Kq_0}{f\theta_0} \right| \left\{ \left[ \frac{1 + \sqrt{1 + (2|a| / Kq_0^2)}}{(1 + \nu)\sqrt{1 + (2|a| / Kq_0^2)}} \right] \left[ \frac{2|a|}{Kq_0^2} + \frac{1 + \sqrt{1 + (2|a| / Kq_0^2)}}{1 + \nu} \right] \right\}^{1/2}. \quad (10)$$

### Особенности модулированных флексоэлектрических структур

Из (10) видно, что при такой ориентации слоя смектика С с приближением к температуре перехода из нематика или смектика А в смектик С  $T_c$  из-за уменьшения угла наклона  $\theta_0$  соответствующий порог резко возрастает, а выше него такая флексоэлектрическая модуляция вообще невозможна. В тоже время механически возбуждаемая модулированная структура, например благодаря растяжению смектика С, или её диэлектрический аналог, именно при такой ориентации смектического слоя были бы возможны. В работе Чумаковой, Вистиня и Чистякова [4] впервые наблюдалась для *n*-н-гептил-оксибензойной кислоты (ГОБК) зависимость  $E_c(d)$ , близкая к зависимости  $E_c \sim d^{-1/2}$ . Заметим, что ширина «волнообразных» доменов в этом случае пропорциональна  $d^{1/2}$ , т. е. она много меньше толщины слоя. В работе Вистиня и Капустина [1] приведены данные, указывающие на такую зависимость ширины доменов  $d_c = \pi / q_c$  от

$d$  в этом веществе, в котором наблюдался скачкообразный фазовый переход из нематика в смектик С при температуре  $T_c = 98$  °С.

В связи с этими экспериментами встает вопрос о возможности возникновения флексоэлектрической модуляции в смектике С при определенных условиях в сравнении с модуляцией, имеющей диэлектрическую природу. При этом указанные зависимости от толщины слоя и диэлектрической анизотропии являются принципиальными характеристиками. Далее будет показано, что при скачкообразном переходе в смектик С благодаря конечности угла  $\theta_0$  как параметра перехода эти зависимости могут быть одинаковы для обоих механизмов.

Ниже температуры  $T_c$  появление описанной флексомодуляции в смектике С становится возможен только при достаточно малой диэлектрической анизотропии  $\varepsilon_a$ : если она положительна, параметр  $\nu$  отрицателен и должен быть меньше единицы; если она отрицательна, то параметр  $\nu$  положителен и должен быть примерно меньше, чем  $1 + |a|/Kq_0^2$ . При типичных значениях  $|a| \sim 10 - 100$  Дж/м<sup>3</sup>,  $K \sim 10^{-11}$  Н,  $q_0^2 \sim (\pi/d)^2 \sim 10^9$  м<sup>-2</sup> получаем  $|a|/Kq_0^2 \sim 10^3$ , а  $\nu \sim 10^7$  при  $\varepsilon_a \sim -0,1$ ,  $\theta_0 \sim 1/2$  и  $f \sim 10^{-10}$  Кл/м. Отсюда следует, что отрицательная  $\varepsilon_a$  по модулю должна быть весьма мала. В случае диэлектрической природы волнистости пороговое напряжение  $U_c = dE_c \sim \sqrt{Kd/\varepsilon_0\varepsilon_a l} \sim 100$  В, а ширина доменов  $d_c = \pi\sqrt{ld} \sim 3$  мкм для тех же значений материальных параметров, порог обращается в бесконечность при  $\varepsilon_a = 0$ .

Для планарной ориентации смектика С (рис. б) уравнения (2) – (4) преобразуются к виду

$$K \left( \frac{\partial^2 \varphi_g}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi_g}{\partial z^2} \right) - fE \frac{\partial \theta'_g}{\partial y} = 0, \quad (11)$$

$$K \left( \frac{\partial^2 \theta'_g}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \theta'_g}{\partial z^2} \right) + fE \frac{\partial \varphi_g}{\partial y} + \frac{\varepsilon_a}{4\pi} E^2 \theta'_g - 2|a|\theta'_g = 0, \quad (12)$$

$$K \left( \frac{\partial^2 \theta'_p}{\partial z^2} \right) - \frac{\varepsilon_a}{4\pi} E^2 \theta'_p - 2|a|\theta'_p = -\frac{\varepsilon_a}{4\pi} E^2 \theta_0(y) - 2|a|\theta_0(y). \quad (13)$$

При планарной ориентации смектика С в формулах (7) и (10) для  $\nu$  и  $E_c$  надо изменить знак  $\nu$  и удалить зависимость от угла  $\theta_0$ :

$$\nu = \frac{\varepsilon_a K}{4\pi f^2}. \quad (14)$$

В этом случае согласно (7) – (10) отрицательные  $\varepsilon_a$  должны быть таковы, чтобы модуль  $|\nu|$  был меньше единицы, а положительные  $\varepsilon_a$  должны быть таковы, чтобы при  $\nu > 1$  величина  $\nu$  был меньше, чем  $\sqrt{1 + 2|a|/Kq_0^2}$ . При гомеотропной ориентации

рассматриваемые модуляции возможны, если  $\varepsilon_a < 0$  и  $|\nu| > 1$ , но  $|\nu| < \sqrt{1 + 2|a|/Kq_0^2}$ . При этом поле  $E$  должно быть выше порогового значения  $E_c$  (10), т. е. флексокоэффициент  $f$  не должен быть очень мал. Таким образом, существование наклона молекул в фазе С способствует образованию доменов при соответствующем знаке анизотропии  $\varepsilon_a$ , если  $|a|$  имеет конечный скачок  $|a^*|$ , например при переходе первого рода из нематической фазы в смектическую С-фазу.

Заметим, что зависимость порогового поля обратно пропорциональна толщине слоя смектика С  $d$  и флексоэлектрическому коэффициенту  $f$ , а ширина доменов пропорциональна толщине  $d$ . Но ширина доменов может быть много меньше  $d$ , если параметр  $|a|/Kq_0^2$  много больше единицы. В частности, при  $|\nu| \geq 1$ :  $q_c \approx q_0 \left( |a|/Kq_0^2 \right)^{1/4}$ , т. е. ширина доменов  $d_c \sim d^{1/2}$ , как и в случае волнообразной модуляции, вызванной иным физическим механизмом, а  $E_c \sim \sqrt{|a|K}/f$  не зависит от  $d$ . Если  $|\nu| \leq 1$ , а  $\varepsilon_a$  имеет знак, неблагоприятный для фазы С, а именно при  $(1+\nu)$  много меньше, чем  $\sqrt{Kq_0^2/|a|} \sim 0,03$ , то

$$d_c \sim (1-|\nu|)^{-1} (K/a)^{1/4} d^{1/2}, \quad E_c \sim \frac{(|a|K)^{3/4} d^{-1/2}}{(1-|\nu|)f}, \quad (15)$$

т. е. зависимости от толщины слоя аналогичны зависимостям для волнообразной неустойчивости. Очевидно, что наиболее благоприятные условия для наблюдения такого флексоэффекта существуют при нулевой диэлектрической анизотропии, т. е. при  $\nu = 0$ .

При малом флексокоэффициенте  $f$  порог образования такой доменной структуры мал по сравнению с порогом образования волнообразного изгиба смектических слоёв, однако при увеличении поля порог флексоэлектрической модулированной структуры может быть достигнут. Таким образом, с повышением поля возможна смена механизмов возникновения модуляций, при которой малость ширины доменов сохраняется. Однако при такой смене возможен скачок значения ширины, например её увеличение при конкретных значениях соответствующих коэффициентов.

При планарной ориентации в А-смектике и нематике уравнения (2) и(3), в которых отклонения на углы  $\theta$  и  $\varphi$  равноправны, теперь имеют вид:

$$K \left( \frac{\partial^2 \varphi_g}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi_g}{\partial z^2} \right) - fE \frac{\partial \theta'_g}{\partial y} - a\varphi_g = 0, \quad (16)$$

$$K \left( \frac{\partial^2 \theta'_g}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \theta'_g}{\partial z^2} \right) + fE \frac{\partial \varphi_g}{\partial y} + \frac{\varepsilon_a}{4\pi} E^2 \theta'_g - a\theta'_g = 0. \quad (17)$$

Соответственно, получаем

$$E^2 = \frac{K}{f^2} \frac{(q^2 + q_0^2 + a/K) [a + K(q^2 + q_0^2)]}{q^2 + \nu(q^2 + q_0^2 + a/K)}, \quad (18)$$

$$\frac{q_c^2}{q_0^2} = \frac{-\nu + \sqrt{1 + 2(1-\nu)\nu(a/Kq_0^2)^3 + (1+4\nu-\nu^2)(a/Kq_0^2)^2 + 2(1+2\nu-\nu^2)(a/Kq_0^2)}}{1 + \nu(1 + 2a/Kq_0^2)}. \quad (19)$$

В нематике при планарной ориентации узкие домены не наблюдаются, т. е. можно сделать вывод, что в этом материале  $|\nu|$  больше единицы. Согласно (18) и (19) при отрицательных  $\varepsilon_a$  отрицательный параметр  $\nu$  делает невозможным существование флексодоменов при любых положительных значениях  $a$  (температура выше  $T_c$ ). При положительных  $\varepsilon_a$ , т. е. при  $\nu > 0$  выражение ( ) показывает, что положительное решение для  $q^2$  существует, если  $\nu \geq 1$  и параметр  $|a|/Kq_0^2$  очень мал, т. е. вблизи температуры перехода. При  $\nu = 0$  пороговые характеристики для нематика, либо для смектика были бы равны

$$q_c = q_0 \sqrt{1 + \frac{a}{Kq_0^2}}, \quad E_c = \frac{2\pi K}{|f|d} \sqrt{1 + \frac{a}{Kq_0^2}}, \quad (20)$$

т. е.  $V_c \sim 20$  В при тех же значениях входящих параметров ( $a \sim 10$  Дж/м<sup>3</sup>), что энергетически выгоднее, чем при диэлектрическом механизме неустойчивости.

### Заключение

Для наблюдения описанных флексоэлектрических модуляций необходимо ориентировать слой смектика С гомеотропно, либо планарно, подобрав вещество с минимальной диэлектрической анизотропией и с максимальным скачком угла наклона молекул при переходе из нематической фазы. Надо также проанализировать модуляции и их пороговые характеристики при изменении диэлектрической анизотропии веществ от нуля до максимально возможных значений, а также при изменении толщины слоя. Проверка нематической фазы того же вещества на устойчивость по отношению к модуляциям при различной исходной ориентации молекул в сравнении с таковыми в фазе С дает информацию о величине флексоэлектрических коэффициентов.

*Выражаю глубокую благодарность С. П. Чумаковой за ознакомление с экспериментальными данными.*

### Список использованной литературы

1. Вистинь Л. К., Капустин А. П. // Кристаллография. 1968. Т. 13. С. 349.
2. Чувывров А. Н., Куватов З. Х. // Кристаллография. 1973. Т. 18. С. 344.
3. Чувывров А. Н. // ФТТ. 1974. Т. 16. С. 321.

- ~~~~~
4. Чумакова С. П., Вистинь Л. К., Чистяков И. Г. // Жидкие кристаллы и их практическое применение : межвуз. сб. Иваново, 1976. С. 54.
  5. Clark N. A., Pershan P. S. // Phys. Rev. Lett. 1973. Vol. 30. P. 3.
  6. Clark N. A., Meyer R. B. // Appl. Phys. Lett. 1973. Vol. 30. P. 3.
  7. Delaye M., Ribotta R., Durand G. // Phys. Lett. 1973. Vol. A44. P. 139.
  8. Helfrich W. // Appl. Phys. Lett. 1970. Vol. 17. P. 531.
  9. Hurault J. P. // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 59. P. 2086.
  10. Clark N. A., Meyer R. // Appl. Phys. Lett. 1973. Vol. 22. P. 493.
  11. Бобылев Ю. П., Пикин С. А. // ЖЭТФ. 1977. Т. 72. С. 369.
  12. Барник М. И., Блинов Л. М., Труфанов А. И., Уманский Б. А. // ЖЭТФ. 1977. Т. 73. С. 1936.

Поступила в редакцию 19.09.2011 г.