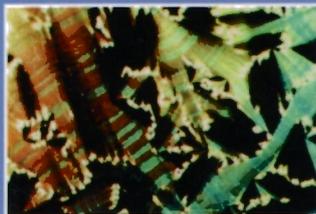
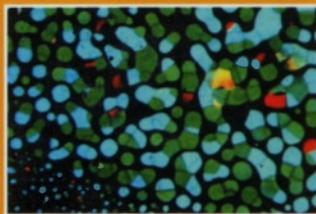


Л. М. Блинов



# ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Структура  
и свойства



URSS

**Л. М. Блинов**

# **ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ**

*Структура и свойства*



**URSS**  
**МОСКВА**

**Блинов Лев Михайлович**

**Жидкие кристаллы: Структура и свойства.** М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2013. — 480 с.; цв. вкл.

Книга написана экспериментатором для экспериментаторов, а также для всех, кто интересуется жидкими кристаллами. Книга затрагивает почти все наиболее важные области исследований этих замечательных сред — то ли почти жидких, то ли почти твердых, а чаще всего и жидких, и твердых одновременно. И именно эти парадоксальные структуры оказались идеальными материалами для исполнения важнейшей функции современной электроники и фотоники, а именно передачи цифровых данных напрямую в глаза человеку. Жидкокристаллические дисплеи, осуществляющие эту функцию, находятся повсюду рядом с читателем. Настоящую книгу можно рассматривать как путеводитель для тех, кто начинает изучать жидкие кристаллы, а затем и самостоятельно работать в этой области. Она занимает промежуточное место между популярными изложениями предмета, не содержащими обычно ни одной формулы, и теоретическими монографиями, написанными выдающимися учеными, использующими сложный математический аппарат. Здесь автор не прибегает к этому аппарату, но старательно разъясняет трудные проблемы. В монографии значительное место уделено структуре жидких кристаллов (первая часть), без понимания которой трудно было бы интерпретировать физические свойства и явления, излагаемые во второй части книги. Эти сведения, в свою очередь, естественным образом вписываются в описание оптических и электрооптических эффектов (третья часть), определяющих основы современных дисплеев. Книга Л. М. Блинова является авторизованным переводом недавно вышедшего оригинала в издательстве “Springer”.

Книга рассчитана на широкий круг читателей, включающий физиков, химиков, инженеров и, возможно, биологов — научных работников, аспирантов и студентов.

*Translation from the English language edition: Structure and Properties of Liquid Crystals by Lev M. Blinov*

Издательство «Книжный дом «ЛИБРОКОМ»». 117335, Москва, Нахимовский пр-т, 56.  
Формат 62×90/16. Печ. л. 30. Зак. № ВП-64.

Отпечатано в ООО «ЛЕНАНД». 117312, Москва, пр-т Шестидесятилетия Октября, 11А, стр. 11.

**ISBN 978-5-397-03468-5**

© Springer Science+Business Media B. V., 2011

© Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2012

12650 ID 166963



9 785397 034685



Все права защищены. Никакая часть настоящей книги не может быть воспроизведена или передана в какой бы то ни было форме и какими бы то ни было средствами, будь то электронные или механические, включая фотокопирование и запись на магнитный носитель, а также размещение в Интернете, если на то нет письменного разрешения владельцев.

*Моей семье:  
Галине, Анастасии и Тимофею*

## Оглавление

<b>Предисловие</b> .....	<b>11</b>
<b>Введение</b> .....	<b>15</b>
Литература к Предисловию и Введению .....	18
 <b>Часть I. Структура жидких кристаллов</b>	
<b>Глава 1. Симметрия</b> .....	<b>20</b>
1.1. Точечные группы симметрии .....	20
1.1.1. Элементы и операции симметрии .....	20
1.1.2. Группы симметрии.....	23
1.1.3. Точечные группы .....	26
1.1.4. Непрерывные точечные группы .....	28
1.2. Трансляционная симметрия .....	30
Литература к Главе 1 .....	33
<b>Глава 2. Мезогенные молекулы и ориентационный порядок</b> .....	<b>34</b>
2.1. Форма молекул и их свойства .....	34
2.1.1. Форма, конформационная подвижность и изомеризация.....	34
2.1.2. Симметрия и хиральность.....	37
2.1.3. Электрические и магнитные свойства.....	38
2.2. Межмолекулярные взаимодействия .....	41
2.3. Функции распределения молекул по ориентациям .....	45
2.3.1. Одноосные молекулы .....	47
2.3.2. Двuosные молекулы .....	50
2.4. Параметр ориентационного порядка (микроскопический подход).....	51
2.5. Параметр ориентационного порядка (макроскопическое определение) .....	54
2.5.1. Тензоры.....	54
2.5.2. Одноосный порядок.....	55
2.5.3. Макроскопическая двuosность .....	57

---

2.6. Локальный порядок гибких цепей.....	58
Литература к Главе 2.....	58
<b>Глава 3. Жидкокристаллические фазы.....</b>	<b>60</b>
3.1. Исследования полиморфизма.....	60
3.1.1. Микроскопия в поляризованном свете.....	60
3.1.2. Сканирующая дифференциальная и адиабатическая калориметрия.....	61
3.1.3. Рентгеноструктурный анализ.....	62
3.2. Основные каламитные фазы.....	63
3.2.1. Нематическая фаза.....	63
3.2.2. Классическая фаза смектик-А.....	65
3.2.3. Специальные смектические-А фазы.....	67
3.2.4. Смектическая-С фаза.....	68
3.2.5. Смектическая фаза В.....	69
3.3. Дискотические, чашкоподобные и полифильные фазы.....	70
3.4. Роль полимеризации.....	73
3.5. Лиотропные фазы.....	75
3.6. Общие замечания по поводу хиральности.....	77
3.7. Холестерики.....	80
3.7.1. Межмолекулярный потенциал.....	80
3.7.2. Холестерическая спираль и тензор ориентационного порядка.....	81
3.7.3. Тензор диэлектрической анизотропии.....	82
3.7.4. Текстура Гранжана.....	84
3.7.5. Методы измерения шага спирали.....	85
3.8. Голубые фазы.....	87
3.9. Хиральная фаза смектик-С*.....	89
3.9.1. Симметрия, поляризация и сегнетоэлектричество.....	89
3.9.2. Спиральная структура.....	91
3.10. Хиральный смектик-А*.....	93
3.10.1. Однородная смектическая-А* фаза.....	93
3.10.2. Фаза TGB.....	93
3.11. Спонтанное нарушение зеркальной симметрии.....	94
Литература к главе 3.....	98
<b>Глава 4. Структурный анализ и дифракция     рентгеновских лучей.....</b>	<b>100</b>
4.1. Дифракционные исследования и рентгеновский эксперимент.....	100
4.1.1. Общие представления.....	100
4.1.2. Рентгеновский эксперимент.....	102

4.2. Рассеяние рентгеновских лучей.....	103
4.2.1. Рассеяние свободным электроном.....	103
4.2.2. Рассеяние двумя материальными точками.....	105
4.2.3. Рассеяние параллельными плоскостями (Брэгговская дифракция).....	106
4.2.4. Амплитуда рассеяния системой материальных точек.....	107
4.2.5. Амплитуда рассеяния атомами .....	109
4.3. Дифракция на периодических структурах .....	110
4.3.1. Обратная решетка .....	110
4.3.2. Интенсивность рассеяния .....	113
4.3.3. Форм-фактор и структурный фактор.....	114
4.4. Преобразование Фурье и дифракция.....	115
4.4.1. Определения и свойства .....	115
4.4.2. Пример: форм-фактор прямоугольного параллелепипеда.....	117
4.4.3. Свертка функций.....	119
4.4.4. Самосвертка (автокорреляционная функция).....	121
4.5. Рентгеновская дифракция на кристаллах.....	122
4.5.1. Функция плотности и структурный фактор кристалла.....	123
4.5.2. Кристалл ограниченного размера.....	124
4.6. Структура изотропной и нематической фаз.....	126
4.6.1. Изотропная жидкость .....	126
4.6.2. Нематическая фаза.....	128
4.7. Сметические фазы: порядок и дифракция .....	130
4.7.1. Сметик-А .....	130
4.7.2. Неустойчивость Ландау—Пайерлса.....	131
4.7.3. Ориентационный порядок «связей» в сметическом монослое и гексатическая фаза.....	134
4.7.4. Трехмерные сметики, гексатики, кристаллы .....	136
Литература к Главе 4.....	140
<b>Глава 5. Фазовые переходы.....</b>	<b>141</b>
5.1. Теория Ландау .....	141
5.2. Фазовый переход изотропная жидкость — нематик .....	146
5.2.1. Разложение Ландау—де Жена.....	146
5.2.2. Температурная зависимость нематического параметра порядка.....	147
5.2.3. Свободная энергия.....	148
5.2.4. Физические свойства в окрестности N-I перехода .....	150
5.3. Фазовый переход нематик — сметик-А .....	153
5.3.1. Параметр порядка .....	153

5.3.2. Разложение свободной энергии .....	154
5.3.3. Слабые переходы первого рода.....	157
5.3.4. Возвратные фазы.....	160
5.4. Фазовый переход смектик-А — смектик-С .....	162
5.4.1. Разложение Ландау .....	162
5.4.2. Влияние внешних полей.....	163
5.5. Динамика параметра порядка .....	163
5.5.1. Уравнение Ландау—Халатникова.....	163
5.5.2. Скорость релаксации .....	164
5.6. Молекулярно-статистическое описание фазовых переходов.....	167
5.6.1. Энтропия, статистическая сумма, свободная энергия .....	167
5.6.2. Уравнения состояния газа и жидкости .....	171
5.7. Переход изотропная жидкость — нематик (молекулярная теория).....	175
5.7.1. Потенциал взаимодействия и статистическая сумма.....	175
5.7.2. Модель Онзагера.....	176
5.7.3. Приближение среднего поля для нематической фазы.....	178
Литература к Главе 5.....	183

## Часть II. Физические свойства

<b>Глава 6. Магнитные, электрические и транспортные свойства .....</b>	<b>185</b>
6.1. Магнитные свойства .....	185
6.1.1. Магнитная анизотропия .....	185
6.1.2. Диамагнетизм .....	186
6.1.3. Парамагнетизм и ферромагнетизм .....	189
6.2. Диэлектрические свойства .....	191
6.2.1. Диэлектрическая проницаемость изотропной жидкости.....	191
6.2.2. Статическая диэлектрическая анизотропия нематиков и смектиков .....	196
6.2.3. Динамика диполей в изотропной жидкости .....	200
6.2.4. Частотная дисперсия $\epsilon_{\parallel}$ и $\epsilon_{\perp}$ в нематиках .....	205
6.3. Транспортные свойства .....	208
6.3.1. Теплопроводность.....	208
6.3.2. Диффузия молекул .....	209
6.3.3. Электропроводность.....	211
Литература к Главе 6.....	223

<b>Глава 7. Упругость и дефекты</b> .....	<b>225</b>
7.1. Тензор упругости .....	225
7.1.1. Закон Гука.....	225
7.1.2. Тензоры напряжения, деформации и упругости.....	226
7.2. Упругость нематиков и холестериков.....	230
7.2.1. Элементарные деформации.....	230
7.2.2. Энергия Франка .....	233
7.2.3. Холестерики и полярные нематики .....	237
7.3. Вариационная проблема и вращательный момент.....	238
7.3.1. Уравнение Эйлера .....	238
7.3.2. Твист-ячейка и уравнение Эйлера .....	241
7.3.3. «Молекулярное» поле и вращающие моменты .....	242
7.3.4. Флуктуации директора.....	243
7.4. Дефекты в нематиках и холестериках .....	246
7.4.1. Текстуры нематиков и прием Вольтерры .....	246
7.4.2. Линейные сингулярности в нематиках.....	248
7.4.3. Точечные сингулярности и стенки .....	252
7.4.4. Дефекты в холестериках.....	255
7.5. Смектические фазы.....	257
7.5.1. Упругость смектика-А .....	257
7.5.2. Неустойчивость Ландау—Пайерлса в смектике-А.....	261
7.5.3. Дефекты в смектике-А.....	263
7.5.4. Упругость и дефекты смектика-С.....	265
Литература к Главе 7.....	268
<b>Глава 8. Элементы гидродинамики</b> .....	<b>269</b>
8.1. Гидродинамические переменные .....	269
8.1.1. Изотропная жидкость .....	269
8.1.2. Жидкие кристаллы.....	270
8.2. Гидродинамика изотропных жидкостей.....	271
8.2.1. Сохранение плотности массы .....	271
8.2.2. Сохранение плотности импульса.....	271
8.2.3. Уравнение Навье—Стокса.....	274
8.3. Вязкость нематиков.....	276
8.3.1. Основные уравнения .....	276
8.3.2. Измерения коэффициентов Лесли .....	278
8.4. Течение холестериков и смектиков.....	286
8.4.1. Холестерики .....	286
8.4.2. Смектическая-А фаза.....	289
Литература к Главе 8.....	291

<b>Глава 9. Жидкие кристаллы и твердые поверхности.....</b>	<b>292</b>
9.1. Общие свойства поверхностей .....	292
9.1.1. Симметрия.....	292
9.1.2. Свойства поверхности жидкости.....	293
9.1.3. Структура поверхностных слоев .....	296
9.2. Поверхностная энергия нематика.....	308
9.2.1. «Легкие» оси .....	308
9.2.2. Вариационная проблема.....	310
9.2.3. Формы поверхностной энергии .....	311
9.2.4. Экстраполяционная длина.....	313
9.3. Упорядочение жидких кристаллов .....	314
9.3.1. Ячейки .....	314
9.3.2. Ориентация директора.....	315
9.3.3. Модель Берремана .....	319
Литература к Главе 9.....	320

### **Часть III. Электрооптика**

<b>Глава 10. Оптика и полевые эффекты в нематических и смектических-А жидких кристаллах.....</b>	<b>322</b>
10.1. Оптические свойства одноосных фаз.....	322
10.1.1. Диэлектрический эллипсоид, двулучепреломление и пропускание света.....	322
10.1.2. Поглощение света и линейный дихроизм .....	331
10.1.3. Рассеяние света в нематиках и смектиках-А .....	338
10.2. Переход Фредерикса .....	342
10.2.1. Свободная энергия поля и вращающие моменты.....	342
10.2.2. Опыты с упорядочением нематиков в магнитном поле .....	344
10.2.3. Теория перехода Фредерикса .....	346
10.2.4. Обобщения простейшей модели.....	350
10.2.5. Динамика перехода .....	354
10.2.6. Эффект обратного потока.....	355
10.2.7. Электрооптический отклик.....	358
10.3. Флексоэлектричество.....	362
10.3.1. Флексоэлектрическая поляризация .....	363
10.3.2. Обратный флексоэлектрический эффект .....	368
10.3.3. Флексоэлектрические домены .....	373
10.4. Электрогидродинамическая неустойчивость .....	375
10.4.1. Причины неустойчивостей.....	375
10.4.2. Модель неустойчивости Карра—Хелфриха .....	377
Литература к Главе 10.....	381

<b>Глава 11. Электрооптические эффекты в холестерической фазе.....</b>	<b>384</b>
11.1. Холестерик как одномерный фотонный кристалл .....	384
11.1.1. Брэгговское отражение .....	384
11.1.2. Волны в слоистой среде и фотонные кристаллы.....	388
11.1.3. Простое аналитическое решение для пропускания и отражения света, распространяющегося вдоль оси спирали .....	392
11.1.4. Другие важные случаи.....	398
11.2. Неустойчивости холестериков во внешнем поле .....	400
11.2.1. Раскрутка холестерической спирали .....	400
11.2.2. Ангармонизм и динамика спирали, наведенная полем.....	407
11.2.3. Неустойчивость планарной холестерической текстуры .....	409
11.3. Бистабильность и память .....	413
11.3.1. Наивная идея .....	413
11.3.2. Модель Берремана—Хеффнера .....	414
11.3.3. Бистабильность с нарушением сцепления директора с поверхностью .....	418
11.4. Флексоэлектричество в холестериках .....	420
Литература к Главе 11 .....	421
<b>Глава 12. Сегнето- и антисегнетоэлектричество в смектиках.....</b>	<b>423</b>
12.1. Сегнетоэлектрики .....	423
12.1.1. Кристаллические пиро-, пьезо- и сегнетоэлектрики.....	423
12.1.2. Сегнетоэлектрические ячейки с несегнетоэлектрическим жидким кристаллом .....	429
12.1.3. Фазовый переход $A^*-C^*$ .....	436
12.1.4. Электрооптические эффекты в сегнетоэлектрических ячейках.....	442
12.1.5. Критерии бистабильности и безгистерезисное переключение .....	453
12.2. Антисегнетоэлектрики .....	456
12.2.1. Кристаллические антисегнетоэлектрики и сегнетизлектрики .....	456
12.2.2. Хиральные жидкокристаллические антисегнетоэлектрики .....	459
12.2.3. Полярные ахиральные мезофазы.....	472
Литература к Главе 12.....	478

*Ego plus quam feci, facere non possum.*  
(Все, что я мог, сделал, большего не могу.)

Марк Туллий Цицерон

## Предисловие

Жидкие кристаллы прочно заняли свое место в современной жизни. Оглянемся вокруг: мы увидим их в дисплеях компьютеров, телевизионных экранах, телефонах и калькуляторах, настольных часах, фотокамерах и различных приборных панелях. Мы найдем их также в проекторах, пространственных модуляторах света, датчиках температуры и даже в микролазерах. Во всех этих технических новинках, появившихся при жизни всего лишь одного поколения, жидкие кристаллы играют ключевую роль. Происходит это потому, что жидкие кристаллы почти не потребляют энергии при их переключении из одного состояния в другое под действием внешних факторов, таких как температура, электрическое поле, свет определенного диапазона или механическое напряжение. К тому же, все больший интерес проявляется к биологическим аспектам жидких кристаллов.

Армия людей, занимающихся жидкими кристаллами, неуклонно растет. Первые конференции на заре прошедшего века собирали пару десятков участников, чуть позже — порядка сотни. Начиная с 70-х годов обрушился водопад многоцветных конференций по жидким кристаллам, который быстро распался на отдельные, достаточно бурные, цветные ручьи. Кроме многоядных международных конференций появились европейские и национальные конференции (в том числе российские), отдельные конференции по химии (иногда, только по проблеме хиральности), оптике, фотонике и сегнетоэлектричеству жидких кристаллов. И каждая такая встреча привлекает сотни участников разного профиля (химиков, физиков, инженеров по электронике и фотонике, биологов и врачей).

Соответственно, появились замечательные книги общего характера [1–6] и другие книги, освещающие отдельные профессиональные проблемы, относящиеся к физике [7–16] и практическим применениям [17] жидких кристаллов. Популярных же книг очень мало. Я могу только отметить пионерскую, часто цитируемую книжечку И. Г. Чистякова [18], заметное

произведение книжного искусства А. С. Сониной [19], тоже небольшую, слегка научную книжку для школьников, написанную С. А. Пикиным в соавторстве со мною [20] и быстро раскупленную (сейчас никто не поверит) в количестве 150 тысяч экземпляров. Несколько позже в издательстве «Знание» вышла популярная брошюра В. А. Белякова [21]. На английском языке замечен симпатичный, философски окрашенный томик П. Коллингса [22]. Очевидно, что имеется большой разрыв между двумя группами упомянутых книг. Монографии [1–4, 7, 11–13] написаны известными теоретиками, разумеется, на очень высоком уровне с использованием математического аппарата современной физики. Популярные же книги написаны живо и, к удовольствию читателей, без единой формулы. Если мы проведем аналогию с тренажерами, то увидим, что вторая их группа подойдет для множества учеников спортивных школ, а первая — для олимпийцев. Но как тренироваться спортсменам промежуточного уровня?

Именно этот разрыв я и хотел бы немного заполнить. Книга написана экспериментатором, который всю жизнь пытался понять и, по возможности, разъяснить себе и своим ученикам сложность физики жидких кристаллов с помощью простых аналогий. Каждый раз приходилось возвращаться к первоисточникам, которые мы изучали в средней и высшей школе. Может быть, поэтому в представляемой книге нет ни одной весьма надоедливой фразы «легко показать, что...». Я полагаю, если «легко», то нужно «показать», хотя бы с помощью простых моделей. Фактически в этой книге используется математика на уровне технических университетов. Там, где требуется большее (например, тензорная алгебра, вариационное исчисление или преобразования Фурье), объяснения становятся подробнее. Кроме того, в книге более 300 рисунков, разъясняющих суть проблемы, но, как правило, не содержащих частных сведений. В сущности, цель книги проста — это ознакомление читателя с наиболее важными идеями, относящимися к структуре и физическим свойствам жидких кристаллов, включая и некоторые теоретические аспекты. Ее публикация нацелена на широкий круг ученых (физиков, физико-химиков, инженеров и, отчасти, биологов) и, особенно, студентов и аспирантов соответствующего профиля, чему способствует Международная система единиц (СИ), используемая по всей книге.

Книга состоит из трех частей: «Структура жидких кристаллов», «Физические свойства» и «Электрооптика». Понятно, что формально электрооптические свойства неотъемлемы от физических свойств. Однако именно они особенно важны для современных технологий и, кроме того, находятся в сфере интересов автора. Поэтому электрооптические свойства заслужили специальную, более уважаемую позицию. После краткого введения в разделе «Структура» имеется маленькая Глава 1, посвященная симметрии, используемой по всей книге. В Главе 2 мы обсуждаем молекулярные

аспекты, а затем фундаментальную проблему физики жидкокристаллических фаз (или мезофаз), а именно выяснение распределения молекул по их ориентациям. Общее описание наиболее важных жидкокристаллических фаз приводится в Главе 3, начиная с простейшей нематической фазы и заканчивая хиральными и ахиральными сегнетоэлектрическими фазами. После чтения этой главы те, кто хотел только познакомиться с жидкими кристаллами, могут отдохнуть или навсегда оставить эту книгу.

Следующая глава знакомит читателя с основными концепциями рентгеноструктурного анализа кристаллов и его приложений к конкретным жидкокристаллическим фазам. Следует отметить, что в книгах по жидким кристаллам не уделялось значительного места для обсуждения этой проблемы, и Глава 4 — это попытка выправить положение. В Главе 5 мы имеем дело с фазовыми переходами — ключевой проблемой физики жидких кристаллов, которая активно обсуждалась в разных книгах на разных уровнях. Здесь мы только познакомимся с основными идеями теории фазовых переходов между наиболее важными мезофазами.

Глава 6 открывает вторую часть книги и знакомит читателя с анизотропией магнитных и электрических свойств мезофаз. Далее основное внимание направлено на анизотропию транспортных свойств, особенно на электропроводность. Положения этой главы будут использованы в дальнейшем при рассмотрении электрооптических свойств жидких кристаллов в последующих главах. В Главе 7 подробно обсуждаются упругие свойства и дефекты различных мезофаз, а в Главе 8 — течение и вязкость жидких кристаллов. Последняя из двух глав наиболее трудна в математическом смысле, и, чтобы представить важнейшие теоретические результаты как можно яснее, мы специально фокусируем все внимание на экспериментальном методе определения пяти коэффициентов вязкости нематической фазы с помощью вязкого тензора напряжений Лесли. Главой 9 заканчивается обсуждение анизотропных физических свойств. Теперь основным предметом является взаимодействие жидких кристаллов (в основном нематических) с твердотельными подложками. Проблемы пограничных слоев, поверхностной поляризации и энергии сцепления жидкого кристалла с поверхностью занимают здесь центральное место. Эта глава фактически является мостом между второй и третьей частями книги.

Оставшиеся три Главы 10, 11 и 12 посвящены оптике и электрооптике соответственно нематических, холестерических (хиральных) и смектических (сегнето- и антисегнетоэлектрических) фаз. В отличие от моей ранней книги [9], здесь детально рассматриваются только наиболее основополагающие принципы и самые интересные эффекты. Цитируемой литературы здесь немного, поскольку я умышленно включил в списки только книги, обзорные статьи и наиболее плодотворные работы, открывающие дальнейшие пути исследования и применения жидких кристаллов.

Работа над книгой заняла около десяти лет, и в течение семи из них (2003–2009) я читал курс по физике жидких кристаллов аспирантам Университета Калабрии в Италии. Среди студентов были не только физики, но также и химики, а иногда инженеры и даже биологи. Я старался сделать лекции серьезными, доступными и интересными, но что получилось, судить не мне. Это же относится и к книге. Я очень обязан профессору Р. Бартолино (Roberto Bartolino) за приглашение работать в Италии, а также его сотрудникам и моим коллегам (Prof. G. Ciprarrone, R. Barberi, C. Umeton, C. Versace, G. Strangi, а также Drs. M. de Santo, A. Mazzulla, P. Pagliusi, F. Ciuchi, M. Giocondo и многим другим) за гостеприимство. Все они были неизменно дружески расположены и внимательны ко мне, и я от них многому научился. За постоянную поддержку и помощь я глубоко благодарен сотрудникам лаборатории жидких кристаллов Института кристаллографии РАН М. И. Барнику, А. Р. Гейвандову, В. В. Лазареву, С. П. Палто, Н. М. Штыкову, Б. А. Уманскому, С. Г. Юдину, С. В. Яблонскому, С. В. Яковлеву и особенно Б.И. Островскому, который перевел на русский язык и значительно улучшил Главы 4 и 5. С перечисленными сотрудниками я проработал многие годы и имею удовольствие работать сегодня. И, конечно, я выражаю сердечную признательность моим друзьям-коллегам С. А. Пикину, Е. И. Кацу, М. А. Осипову, Г. С. Чилая, D. Demus, E. Dubois-Violette, G. Durand, D. Dunmur, G. Gray, E. Guyon, W. Haase, W. de Jeu, A. Petrov, L. Pohl, J. Prost, и K. Yoshino за исключительно полезные и приятные дискуссии по многим важным вопросам, касающимся, а чаще и не касающимся жидких кристаллов, но всегда приносящим многоцветность в нашу научную жизнь.

## Введение

Наши учителя физики в школах и университетах очень внятно объяснили нам, что все вещества существуют в форме газов, жидкостей или твердых тел. При охлаждении вещества между этими фазами происходят превращения (фазовые переходы), как правило, в следующей последовательности: газ  $\rightarrow$  жидкость  $\rightarrow$  кристалл. И мы, конечно, верили учителям, хотя и тогда жидкие кристаллы уже были рядом с нами на протяжении целого века. Сегодня мы убеждаем студентов, что, если органические молекулы имеют форму палочек, то вещество из газовой фазы переходит в нормальную (изотропную) жидкость, а затем в странную, анизотропную, жидкую фазу, называемую нематический жидкий кристалл, см. рис. А.

Дальнейшее охлаждение заставляет анизотропную жидкость дополнительно приобрести слоистую структуру, подобную стопке бумаги, но с гораздо более тонкими слоями. Эта стопка похожа на одномерный кристалл, состоящий из двумерных жидких слоев. Теперь это смектическая-А фаза с молекулами, расположенными перпендикулярно плоскости слоев. Каждый такой слой легко скользит по соседнему слою. Французский химик Ж. Фридель был первым [23], кто распознал эти три фазы. При дальнейшем охлаждении молекулы слегка наклоняются, чтобы образовать энергетически более выгодную смектическую-С фазу, причем угол наклона с понижением температуры увеличивается.

Но это еще не все! В некоторых веществах при охлаждении смектика-А однородность слоев нарушается, и они приобретают плоскую гексагональную структуру смектической  $V_{\text{hex}}$  фазы. Но и в этой фазе слои легко скользят

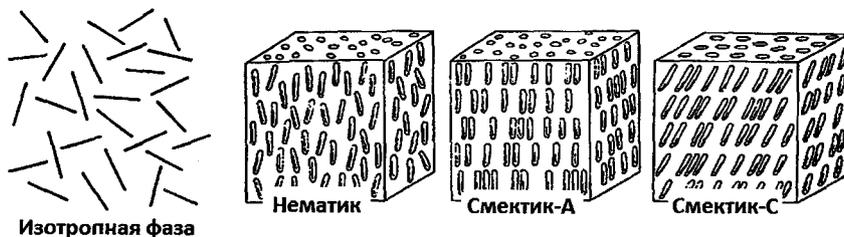


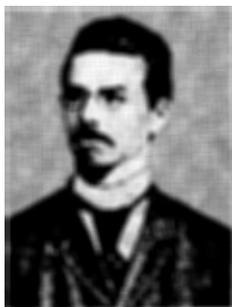
Рис. А. Слева направо: молекулярная структура изотропной, нематической, смектической-А и смектической-С фаз

относительно друг друга. И только при дальнейшем охлаждении вещество приобретает трехмерную кристаллическую структуру. Таким образом, в одном и том же образце вместо двух фазовых переходов газ — жидкость и жидкость — кристалл наблюдается цепочка из пяти-шести переходов.

В других веществах можно обнаружить иные последовательности. Например, органические молекулы, имеющие форму дисков, образуют коллоидные фазы, состоящие из молекулярных столбиков, упакованных в двумерную кристаллическую структуру. При этом вдоль столбиков расстояние между молекулами не фиксировано, и получается одномерная жидкость в направлении колонок и в то же время двумерный кристалл в поперечном направлении. Наглядной картиной мог бы быть греческий храм с жидкими колоннами...

Сегодня мы определяем жидкие кристаллы как жидкости с определенным дальним порядком в расположении молекул. Их можно было бы называть и анизотропными жидкостями, но этот термин уже использовался ранее для жидкостей, искусственно упорядоченных внешними полями. Каждая жидкокристаллическая фаза (мезофаза) — это макроскопически однородное промежуточное состояние между изотропной жидкостью и кристаллическим твердым телом.

История жидких кристаллов берет начало от проф. Ф. Рейницера (Пражский Университет), обнаружившего в 1888 г. странную фазу, промежуточную между жидким расплавом и кристаллической фазой при нагревании и охлаждении холестерил-бензоата [24]. Для дальнейшего изучения Рейницер отправил образцы этого вещества проф. О. Леману (Университет Карлсруэ), известному специалисту в области поляризационной микроскопии. Старинные фотографии Рейницера и Лемана, праотцов жидкокристаллического сообщества, показаны на рис. Б.

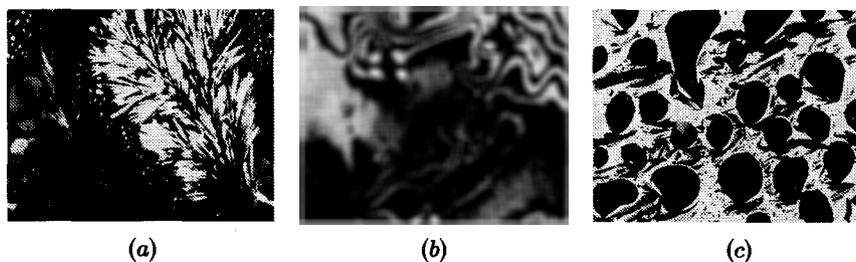


Ф. Рейницер  
(1857–1927)



О. Леман  
(1855–1922)

Рис. Б. Фотографии Фридриха Рейницера и Отто Лемана, заимствованные из книги А. С. Сонины [25]



**Рис. В.** (Цветную версию см. на вклейке.) Фотографии 20-микронного слоя холестерил-ацетата, помещенного между двумя покровными стеклами и наблюдаемого в микроскоп при нагревании: (а) кристаллическая фаза; (b) холестерическая фаза; (с) картина перехода из холестерической в изотропную фазу

Именно Леман, исследуя подарок Рейницера, понял, что имеет дело с новым состоянием вещества. Позже он также наблюдал промежуточные фазы в похожих соединениях и сначала назвал их текучими кристаллами (*fließende Kristalle*) [26]. Однако, через пять лет Леман решил, что термин «жидкие кристаллы» (*flüssige Kristalle*) лучше отражает сущность мезофаз, и даже использовал его в названии самой первой книги по жидким кристаллам [27] (вообще, по интереснейшей истории жидких кристаллов лучше обратиться к книгам [25, 28, 29]).

Сегодня мы, конечно, знаем, что эфиры холестерина состоят из молекул, имеющих слегка закрученную структуру. При охлаждении из изотропной фазы эти вещества переходят в другую фазу, называемую холестерической. Именно эта, жидкокристаллическая фаза обладает уникальными свойствами. На рис. В (а) показаны фотографии поликристаллического слоя холестерил-ацетата, наблюдаемые с помощью поляризационного микроскопа. При дальнейшем нагревании вещество становится жидким и приобретает яркие дифракционные цвета, см. рис. В (b). С повышением температуры наблюдается фазовый переход в изотропную фазу, которая, хотя и оптически активна, не обладает двулучепреломлением и потому выглядит черной в скрещенных поляроидах. На рис. В (с) можно видеть черные пятна (капли изотропной фазы) на ярком фоне перегретой холестерической фазы.

Следует отметить, что цветовая картина «холестерической фазы», наблюдавшаяся Рейницером, заметно отличается от вида классической холестерической фазы, показанной на нашем рисунке. Та фаза выглядела мутной и имела синеватый оттенок. Понадобилось столетие, чтобы понять ее структуру: оказывается, Рейницер наблюдал *голубую фазу* (см. Главу 3) со структурой жидкой решетки, состоящей исключительно из дефектов изначально идеальной спирали. Голубая фаза периодична и показывает брэгговскую дифракцию во всех трех измерениях. Получается, что Рейницер открыл

первый настоящий фотонный кристалл! В наше время исследование фотонных кристаллов, в основном искусственных, — одно из приоритетных направлений современной оптики [30].

Момент открытия жидких кристаллов оказался как бы несвоевременным. Он пришелся на период построения грандиозного фундамента современной физики, но солидный камень с биркой «жидкие кристаллы» где-то затерялся. И только теперь, благодаря титаническим усилиям нескольких поколений ученых, утерянный камень жидких кристаллов был поднят и поставлен на свое законное место в фундаменте Храма Науки. И среди тех, кто сделал это, были, действительно, такие титаны, как Франк Лесли, Альфред Заупе и, конечно, Пьер-Жиль де Жен (лауреат Нобелевской премии за 1991 г.).

### Литература к Предисловию и Введению

1. *Де Жен П.*, Физика жидких кристаллов, Мир, Москва, 1977.
2. *Чандрасекар С.*, Жидкие кристаллы, Мир, Москва, 1980.
3. *Vertogen G., de Jeu W. H.*, Thermotropic Liquid Crystals. Fundamentals, Springer-Verlag, Berlin, 1987.
4. *de Gennes P. G., Prost J.*, «The Physics of Liquid Crystals», 2<sup>nd</sup> edition, Oxford Sci. Publ., 1995.
5. «Physical Properties of Liquid Crystals» Ed. D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
6. «Physical Properties of Liquid crystals: Nematics», Eds. D. Dunmur, A. Fukuda, G. Luckhurst, INSPEC, 2001.
7. *Mušević I., Blinc R., Žekš B.*, «The Physics of Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals», World Scientific, Singapore, 2000.
8. «Introduction to Liquid Crystals», eds. E. B. Priestley, P. Wojtowicz, P. Sheng, Plenum Press, N-Y, 1975.
9. *Блинов Л. М.*, «Электро- и магнитооптика жидких кристаллов», Наука, Москва, 1978.
10. *Blinov L. M., Chigrinov V. G.*, «Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials», Springer-Verlag, New York, 1993.
11. *Пикин С. А.*, «Структурные превращения жидких кристаллов», Наука, Москва, 1981.
12. *Кац Е. И., Лебедев В. В.*, «Динамика жидких кристаллов», Наука, Москва, 1988.
13. *Клеман М. и Лаврентович О.*, «Основы физики частично упорядоченных сред», Физматлит, Москва, 2007.
14. *Lagerwall S. T.*, «Ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals», Wiley-VCH, 1999.
15. *Беляков В. А., Сонин А. С.*, Оптика холестерических жидких кристаллов, Наука, Москва, 1982.

16. *Аверьянов Е. М.*, «Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов», Наука, Сибирская издательская фирма РАН, 1999.
17. *Томилин М. Г., Невская Г. Е.*, «Фотоника жидких кристаллов», Политехнический университет, Санкт-Петербург, 2011.
18. *Чистяков И. Г.* «Жидкие кристаллы», Наука, Москва, 1966.
19. *Сонин А. С.* «Кентавры природы», Атомиздат, Москва 1980.
20. *Пикин С. А., Блинов Л. М.* «Жидкие кристаллы», Библиотека «Квант», серия 20, Наука, Москва, 1982.
21. *Беляков В. А.* «Жидкие кристаллы», «Знание», Москва, 1986.
22. *Collings P.*, «Liquid Crystals: Nature's Delicate Phase of Matter», Princeton University Press, Princeton, NJ, 1990
23. *Friedel G.* Les états mesomorphique de la matiér, Ann. Phys. 18, 273–474 (1922).
24. *Reinitzer F.* Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins, Monatshefte für Chemie, 9, 421 (1888).
25. *Сонин А. С.* «Дорога длиною в век», Наука, Москва, 1988.
26. *Lehmann O.* Über fließende Kristalle, Zs. Phys. Chem. 4, 510–514 (1889).
27. *Lehmann O.* «Die Flüssige Kristalle» Leipzig, 1904.
28. *Kelker H.*, History of liquid crystals, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 21, 1–48 (1973).
29. *Shuckin T. J., Dunmur D. A., Stegemeyer H.* «Crystals that flow: Classic Papers in the History of Liquid Crystals», Taylor & Francis, London, 2004.
30. *Joannopoulos J. D., Meade R. D., Winn J. N.* «Photonic Crystals: Molding the Flow of Light», Princeton University Press, Princeton, 1995.

# Часть I

## Структура жидких кристаллов

### Глава 1

### Симметрия

Симметрия — это ключ к пониманию свойств как индивидуальных молекул, так и кристаллов, твердых и жидких [1]. Она особенно важна для физики жидких кристаллов, поскольку позволяет нам различать многочисленные жидкокристаллические фазы. Фактически, все свойства мезофаз определяются их симметрией [2]. В первом разделе этой главы мы займемся так называемыми точечными группами симметрии, которые особенно часто используются при обсуждении наиболее важных жидкокристаллических фаз. Затем, в разделе 1.2 мы коснемся *пространственных групп симметрии*.

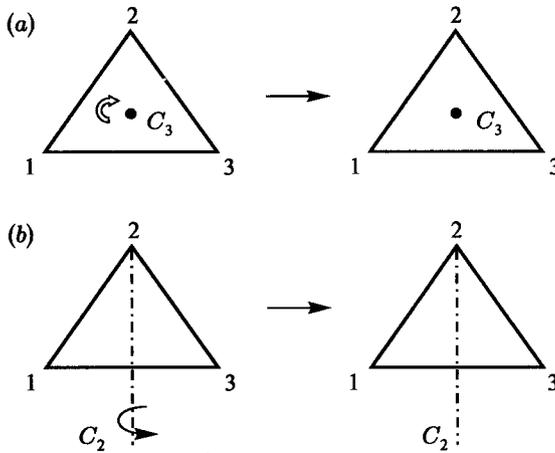
#### 1.1. Точечные группы симметрии

##### 1.1.1. Элементы и операции симметрии

Элементов симметрии совсем немного, но они порождают большое число операций симметрии [3, 4]. Мы проиллюстрируем их применение на простых геометрических объектах.

##### *а) Поворотные оси n-го порядка*

Рассмотрим сначала симметрию поворота или вращения. Возьмем равносторонний треугольник и повернем его по часовой стрелке на угол  $360^\circ/3 = 120^\circ$ , см. рис. 1.1 (а). Получим новый треугольник, неотличимый от старого, но не идентичный ему. *Элемент* симметрии, который мы использовали, — это поворотная ось третьего порядка (ось  $C_3$ ). Тот же тре-

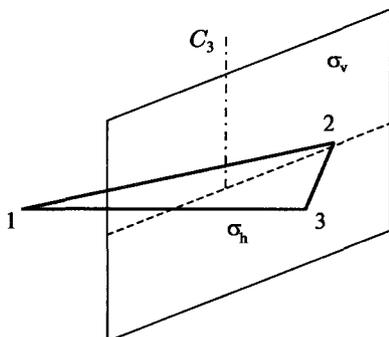


**Рис. 1.1.** Вращательная симметрия. Иллюстрация операций симметрии с поворотными осями третьего (а) и второго (б) порядка

угольник можно повернуть на пол-оборота или на целый оборот вокруг трех других осей, проходящих по медианам трех углов, см. рис. 1.1 (b). Теперь соответствующим элементом симметрии будет ось  $C_2$  с углом поворота на  $360^\circ/2$ ,  $n = 2$ . Взяв квадрат, мы найдем в нем одну ось  $C_4$  и четыре оси  $C_2$ , а в шестиугольнике — одну ось  $C_6$  и шесть осей  $C_2$ . При этом, элементы  $C_3$  и  $C_4$  могут порождать другие операции симметрии. Например, используя элемент  $C_3$  дважды, мы опять получаем неотличимый от прежнего треугольник, и символически это записывается как операция  $C_3^2$  вращения на угол  $2 \times 2\pi/3 = 240^\circ$ . Та же операция  $C_3$ , выполненная трижды, приводит не просто к неотличимому, а к идентичному треугольнику. Таким образом, операция  $C_3^3 = E$  есть одна из операций идентичности. Обычно эта операция означает «ничего не делать с объектом», но, разумеется, может быть выполнена с поворотами осей  $C_2$  и  $C_4$ , а также осей более высокого порядка  $n$ :  $C_2^2 = C_4^4 = C_n^n = E$ .

#### б) Плоскость симметрии, $\sigma$

Этот элемент порождает только одну операцию, а именно, отражение в плоскости, как в зеркале. Повторение этой же операции возвращает ситуацию к исходной, т. е.  $\sigma^2 = E$ . Возвращаясь снова к треугольнику на рис. 1.2, мы видим, что вертикальная плоскость, проходящая через медиану угла 2, есть плоскость зеркальной симметрии  $\sigma_v$ , а сама операция  $\sigma_v$  обменивает позиции точек 1 и 3, оставляя точку 2 на месте. Такая симметрия называется двусторонней. Рассматриваемый объект может иметь несколько



**Рис. 1.2.** Двусторонняя симметрия. Плоскость зеркального отражения  $\sigma_v$  (вертикальная) содержит ось высшего порядка  $C_3$  равностороннего треугольника. После действия элемента  $\sigma_v$  точки 1 и 3 обмениваются своими позициями. Плоскость треугольника — это другая плоскость симметрии  $\sigma_h$  (горизонтальная), перпендикулярная к оси  $C_3$

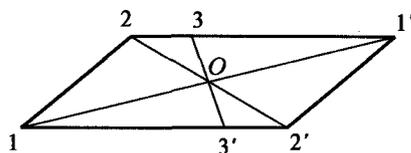
плоскостей симметрии, которые обозначаются как  $\sigma_h$  (плоскость, перпендикулярная оси наивысшего порядка  $C_n$ ) или  $\sigma_v$  (плоскость, содержащая ось  $C_n$ ). По договоренности ось высшего порядка с максимальным значением  $n$  принимается за вертикальную, поэтому индексы  $h$  и  $v$  означают «горизонтальная» и «вертикальная». На нашем рисунке показана вертикальная плоскость  $\sigma_v$ , а символ  $\sigma_h$  соответствует плоскости треугольника. Заметим, что хиральные объекты, например рука, не имеют никаких плоскостей симметрии. Однако, две ладони, сложенные пальцами вперед, представляют собой ахиральный объект с плоскостью симметрии, расположенной между ладонями [4].

### с) Центр инверсии, $I$

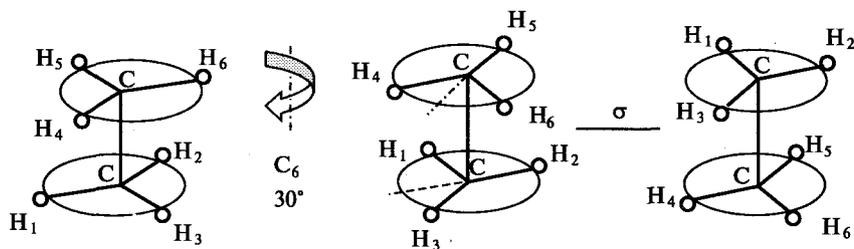
Элемент  $I$  порождает операцию инверсии через некоторую точку  $O$ , называемую центром инверсии или центром симметрии, см. рис. 1.3. При операции инверсии мы можем выбрать любую точку объекта, например 1, и соединить ее прямой линией с центром инверсии  $O$ , а затем продолжить эту линию. На этой линии окажется эквивалентная точка  $1'$ , расположенная на таком же расстоянии от центра, как и ранее выбранная точка 1. Параллелограмм является хорошим примером фигуры с центром инверсии. Заметим, что операция инверсии, выполненная два раза подряд, приведет к идентичному объекту,  $I^2 = E$ .

### d) Центр инверсии, $I$

Элемент  $S_n$  называют зеркальной осью. Он состоит из комбинации поворота объекта на  $1/n$  часть полного оборота с одновременным отражением в плоскости, перпендикулярной оси вращения. Хороший пример объекта с зеркальной осью  $S_6$  — это молекула этана в конфигурации, показанной на рис. 1.4.



**Рис. 1.3.** Инверсионная симметрия. Точка  $O$  — центр инверсии, а операции инверсии обменивают позиции точек  $1-1'$ ,  $2-2'$ ,  $3-3'$  и т. д., равноотстоящих от центра



**Рис. 1.4.** Зеркально-поворотная симметрия. Молекула этана имеет элемент симметрии, состоящий из двух компонент, поворота молекулы вокруг оси C-C на угол  $\pi/6$  и зеркального отражения в горизонтальной плоскости  $\sigma$ . После этого левая и правая крайние структуры оказываются неотличимыми

Интересно, что она не имеет ни оси вращения  $C_6$ , ни плоскости отражения  $\sigma$ . Однако, в результате операции вращения по часовой стрелки на  $60^\circ$  ( $C_6$ ), комбинированной с отражением  $\sigma$ , мы получаем объект, неотличимый от исходного, в котором позиции атомов водорода обменялись местами. Следовательно,  $S_6$ , или в общем случае  $S_n$  — может считаться независимым элементом симметрии.

Подобно  $C_6$ , элемент  $S_6$  может порождать несколько операций симметрии. Например, такая операция может состоять из вращения на двойной угол  $C_3 = 2 \times 2\pi/6 = 120^\circ = 2\pi/3$  и операции идентичности  $\sigma^2 = E$ , а значит  $S_6^2 = C_3E = C_3$ . Другие примеры:  $S_3^2 = C_3^2$ ;  $S_3^3 = \sigma$ ;  $S_3^4 = C_3$ ;  $S_3^6 = E$ .

Итак, мы имеем пять независимых элементов симметрии: идентичность  $E$ , поворотную ось  $C_n$ , плоскость симметрии  $\sigma$ , центр инверсии  $I$  и зеркальную ось  $S_n$ . Они могут порождать однократные (элементы  $E$ ,  $\sigma$ ,  $I$ ) или многократные (элементы  $C_n$ ,  $S_n$ ) операции симметрии. Следует, правда, отметить, что часто вместо зеркальных осей вводят инверсионные оси, в которых вместо комбинации «поворот-отражение» применяется комбинация «поворот-инверсия».

### 1.1.2. Группы симметрии

Теперь для каждой молекулы, геометрического объекта или фазы вещества можно привести набор операций симметрии. Рассмотрим три примера.

- (i) Молекула воды, рис. 1.5 (a) имеет поворотную ось второго порядка  $C_2$  и две плоскости симметрии, и вместе с операцией идентичности имеют полный набор операций симметрии:  $E$ ,  $C_2$ ,  $\sigma$ ,  $\sigma'$ . Как мы скоро увидим, этот набор соответствует группе  $C_{2v}$ .
- (ii) Следующим будет ион  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{ClBr}]^{+3}$ , показанный на рис. 1.5 (b). Ему соответствует свой набор операций симметрии:  $E$ ,  $C_4$ ,  $C_4^2$ ,  $C_4^3$ ,  $4\sigma_v$  (группа  $C_{4v}$ ).

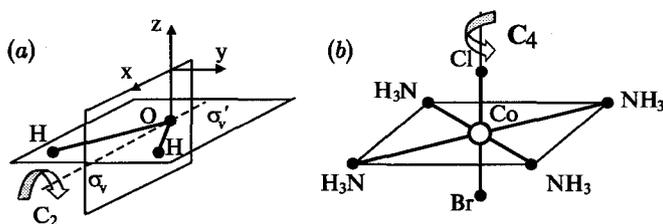


Рис. 1.5. Структура молекулы воды и набор операций симметрии, соответствующий группе  $C_{2v}$  (а), и то же самое для иона  $Co(NH_3)_4ClBr^{+3}$  с группой симметрии  $C_{4v}$  (б)

(iii) Возьмем еще молекулу  $BCl_3$  с такой же симметрией, как у рассмотренного выше равностороннего прямоугольника. Ее набор состоит из 12 операций симметрии:  $E, C_3, C_3^2, C_2, C_2', C_2'', \sigma_h, S_3, S_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$  (группа  $D_{3h}$ ). Некоторые операции принадлежат к одному и тому же классу (см. ниже), а, значит, можно записать этот же набор более компактно:  $E, 2C_3, 3C_2, \sigma_h, 3S_3, 3\sigma_v$

Существенно, что любую операцию из набора можно получить, комбинируя другие операции из того же набора. Последовательное применение таких операций называют *умножением*. Для молекулы воды соответствующая таблица умножения очень проста, см. табл. 1.1. Например, умножение операции  $C_2$  из первой строки на  $C_2$  из первого столбца приводит к операции идентичности  $C_2C_2 = E$ , расположенной на пересечении выбранных строки и столбца. Точно так же,  $C_2\sigma = \sigma'$  и  $\sigma C_2 = \sigma'$ , причем в этом специальном случае операции коммутируют. В общем же случае, они не коммутируют, и важно следить за порядком операций (по определению, произведение  $C_2\sigma$  означает, что сначала выполняется операция  $\sigma$ , а затем  $C_2$ ).

В математическом смысле каждый набор операций, характеризующих симметрию любых объектов, образует группу симметрии. Сразу предупредим, что рассмотренные выше «кристаллографические» элементы симметрии не следует путать с общим, математическим определением элементов группы, которыми в нашем случае являются операции симметрии. Группа определяется следующим образом. Набор элементов  $A, B, C$ , и т. д. образует группу, если определено *правило умножения* любых двух элементов набора так, чтобы *произведение*  $AB$  (или  $A \cdot B$ ) удовлетворяло следующим условиям:

Таблица 1.1

Таблица умножения операций симметрии для молекулы воды

	$E$	$C_2$	$\sigma$	$\sigma'$
$E$	$E$	$C_2$	$\sigma$	$\sigma'$
$C_2$	$C_2$	$E$	$\sigma'$	$\sigma$
$\sigma$	$\sigma$	$\sigma'$	$E$	$C_2$
$\sigma'$	$\sigma'$	$\sigma$	$C_2$	$E$

- каждое произведение двух элементов должно быть элементом того же набора (группы);
- в наборе обязательно должен быть единичный элемент  $E$ , такой, что  $EA = AE = A$ ;
- для всех элементов группы должен выполняться ассоциативный закон  $A(BC) = (AB)C$ ;
- каждый элемент  $A$  должен иметь элемент  $A^{-1}$ , обратный себе и принадлежащий той же группе, такой, что  $AA^{-1} = A^{-1}A = E$ .

Групповые операции *умножения* могут быть самыми разными (умножение, сложение, перестановки, пространственные вращения и т. д.). Рассмотрим в качестве примера набор целых чисел, включающий отрицательные и положительные числа, а также ноль:  $-\infty \dots -n, \dots -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, \dots n, \dots \infty$ . Оказывается, этот набор является группой со *сложением* в качестве *произведения группы*. Проверим, выполняются ли здесь все групповые правила. Действительно,

- сумма элементов  $A + B = C$  (например,  $2 + 18 = 20$ ) принадлежит к той же группе целых чисел;
- очевидно, что ассоциативный закон  $A + (B + C) = (A + B) + C$  выполняется;
- единичным элементом является ноль,  $E = 0$  (например,  $0 + A = A$ , т. е. добавление нуля ничего не меняет);
- элемент, обратный  $A$ , это  $(-A)$  или, символически,  $(A^{-1})$ . Это проверяется сложением, т. е. групповой операцией умножения,  $A + (-A) = 0 = E$ .

Таким образом, мы имеем группу с бесконечным числом элементов, т. е. бесконечную группу или группу бесконечного порядка.

Другой очень интересный пример — это набор четырех  $2 \times 2$  матриц, образующих конечную группу четвертого порядка с групповой операцией умножения (это можно проверить простым перемножением матриц)

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad B = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}, \quad C = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad D = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (1.1)$$

Здесь идентичной операцией является матрица  $A$ , ассоциативный закон для матриц всегда выполняется, матрица  $B$  является обратным элементом для матрицы  $D$  и наоборот, т. е.  $(BD = DB = A)$ , а матрицы  $A$  и  $C$  обращаются сами в себя ( $AA = A$ ,  $CC = A$ ). Интересно, что имеется однозначное соответствие группы наших матриц (1.1) с группой четырех комплексных чисел  $1, i, -1, -i$ . Обе эти группы имеют одинаковые таблицы умножения и называются *изоморфными*.

Концепция изоморфизма очень важна. В нашем случае каждый полный набор операций симметрии тоже является группой, которая может

быть представлена группой матриц, изоморфной группе операций симметрии. Чтобы это продемонстрировать, вернемся опять к группе симметрии  $C_{2v}$  и рис. 1.5 (а) и обратим внимание на систему координат, которая является базисом для представления выбранной группы в матричной форме. Так как молекула воды двумерна, ее группа может быть представлена матрицами  $4 \times 4$ . Мы можем рассматривать Н–О связи как векторы  $(x, y)$ , а операции симметрии будут трансформировать их в новые векторы  $(x', y')$ . Операция  $E$  ничего не меняет и представляется матрицей  $E$  в блоке (1.2). Поворот  $C_2$  изменяет только  $y$ -проекции векторов  $(x, y)$ . Операция отражения  $\sigma_v$  приводит к тому же результату, что и поворот  $C_2$ , и поэтому соответствующие матрицы неотличимы. И, наконец, операция  $\sigma_v'$  вообще ничего не меняет, и обе матрицы  $E$  и  $\sigma_v'$  идентичны.

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}; \quad C_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}; \quad \sigma_v = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}; \quad \sigma_v' = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (1.2)$$

Сумма диагональных элементов матриц называется их следом или характером, и характеры 2, 0, 0, 2 матриц в блоке (1.2) соответствуют одному из возможных представлений группы  $C_{2v}$ . Таким образом, можно оперировать с матрицами, используя мощный аппарат современной математики, и получать важные результаты, касающиеся свойств вещества, которые изначально совершенно не очевидны. Этим занимается теория представлений групп, широко используемая не только в кристаллографии [2], но и во многих других областях физики [1, 5, 6]. Мы не будем дальше развивать эту тему и ниже рассмотрим только наиболее важные *точечные группы симметрии*. Слово «точечные» отражает тот факт, что при любых операциях с этими группами, по крайней мере, одна точка объекта остается неизменной. Для сравнения, если объект перемещается в пространстве, необходимо рассматривать его трансляционную симметрию и соответствующие *группы трансляционной симметрии* [7].

### 1.1.3. Точечные группы

В математическом смысле число точечных групп бесконечно, но не все группы соответствуют таким реальным физическим объектам, как молекулы или кристаллы. Например, только 32 точечных группы соответствуют кристаллическим решеткам. Каждой из них присвоен свой символ классификации Шенфлиса или Международной классификации. Ниже мы приводим некоторые точечные группы, которые чаще всего можно встретить в литературе по жидким кристаллам.

В двух первых столбцах табл. 1.2 приведены символы обеих классификаций, а соответствующие им операции симметрии расположены в третьем столбце. Все операции симметрии, приведенные в таблице, за исключе-

Таблица 1.2

Некоторые точечные группы с их обозначениями по Шенфлису и в Международной системе (МС) с соответствующими наборами операций симметрии

Символы Шенфлиса	Символы МС	Операции симметрии
$C_1$	1	$E$
$C_3$ или $C_{3h}$	3	$E, \sigma_h$
$C_i$ или $S_2$	$\bar{1}$	$E, I$
$C_2$	2	$E, C_2$
$C_{2h}$	2/m	$E, C_2, I, \sigma_h$
$C_{2v}$	mm	$E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'$
$C_{3v}$	3m	$E, 2C_3, 3\sigma_v$
$D_{2h}$	mmm	$E, 3C_2, I, \sigma_h, \sigma_v, \sigma_v'$
$D_{3h}$	$\bar{6}m2$	$E, 2C_3, 3C_2, \sigma_h, 2S_6, 3\sigma_v$
$D_{6h}$	6/mmm	$E, 2C_6, 2C_3, C_2, 3C_2', 3C_2'', I, 2S_6, 2S_6, \sigma_h, 3\sigma_d, 3\sigma_v$

нием  $\sigma_d$  (в строке  $D_{6h}$ ) уже рассматривались выше. Число возможных операций возрастает сверху вниз, и мы можем утверждать, что символ  $D_{6h}$  соответствует более симметричной фазе, чем, скажем,  $C_{3v}$ . Заглавную букву  $D$  (с индексами  $n = 2, 3, 6, \dots$ ) используют, когда появляется число  $n$  дополнительных осей  $C_2$ , перпендикулярных главной оси  $C_n$  и символ  $\sigma_d$  появляется с повышением симметрии в группах  $D_{4h}, D_{6h}$  и т. д., чтобы отличать вертикальные плоскости отражения  $\sigma_v$ , содержащие оси  $C_2$ , от дополнительных, тоже вертикальных плоскостей, но проходящих по биссектрисам уже имеющихся осей  $C_2$ .

В табл. 1.2 некоторые операции объединены в *классы*. Например, в группе  $C_{3v}$  класс  $2C_3$  состоит из двух сопряженных элементов группы, т. е. операций  $C_3$  и  $C_3^2$ . Сопряженные элементы определяются так: элементы группы  $A$  и  $B$  сопряжены и принадлежат одному классу, если  $XAX^{-1} = B$ , где  $X$  любой элемент той же группы, а  $X^{-1}$  — элемент, обратный ему. Заметим, что единственный в группе элемент  $E$  (операция идентичности) представляет отдельный класс, поскольку для любого  $X$  имеем  $XEX^{-1} = EXX^{-1} = E$ . В качестве элемента  $X$  в группах симметрии удобно выбирать операцию  $\sigma$ , поскольку  $\sigma = \sigma^{-1}$ . Выберем группу  $C_{3v}$  (молекула аммиака  $\text{NH}_3$ ) и проверим, образует ли операция поворота  $C_n$  класс или нет. На проекции молекулы (рис. 1.6) ось  $C_3$  перпендикулярна рисунку. Для начала возьмем точку  $P$  и, проведя дважды поворот  $C_3$  по часовой стрелке, попадем в точку  $P'$ . Затем, вернемся в точку  $P$  и, следуя стрелкам, проведем операцию  $\sigma C_3 \sigma^{-1}$ .

Мы опять попадаем в точку  $P'$ . Следовательно,  $\sigma C_3 \sigma^{-1} = C_3^2$ , и операции (элементы группы)  $C_3$  и  $C_3^2$  принадлежат к одному классу. Далее, очевидно, что операция  $C_3$  равносильна инверсии операции  $C_3^2$ , и мы можем использовать  $C_3$  для выяснения, сопряжены ли другие элементы группы  $C_{3v}$  с элементом  $\sigma$ . Действительно,  $C_3 \sigma C_3^2 = \sigma''$ , а, кроме того,  $E \sigma E = \sigma'$ . В итоге, все элементы группы  $C_{3v}$ , т. е.  $E, C_3, C_3^2, \sigma, \sigma', \sigma''$ , оказались скомбинированы в три класса,  $E, 2C_3, 3\sigma$ , как и показано в табл. 1.2.

#### 1.1.4. Непрерывные точечные группы

Непрерывные (или бесконечные) точечные группы включают повороты объектов (или систем координат) на бесконечно малые углы. Число элементов этих групп стремится к бесконечности. Непрерывных групп всего семь, они были введены П. Кюри и могут быть представлены физическими объектами [3]. Эти группы весьма удобны для описания высокосимметричных жидкокристаллических фаз, таких как нематическая, смектическая-А или полярная нематическая фаза, пока еще, по-видимому, не обнаруженная. Заметим, что имеются также непрерывные пространственные группы, описывающие спиральные (хиральные) фазы.

Сначала рассмотрим конические группы. Неподвижный конус имеет группу симметрии  $C_{\infty v}$  (или  $\infty v$  в Международной системе, МС) см. рис. 1.7 (а) и включает следующие элементы симметрии: поворотная ось бесконечного

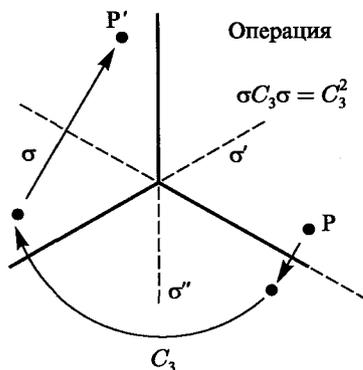


Рис. 1.6. Схема проверки принадлежности операций  $C_3$  и  $C_3^2$  к одному классу и операций  $\sigma, \sigma', \sigma''$  к другому классу группы  $C_{3v}$  (молекула  $\text{NH}_3$ )

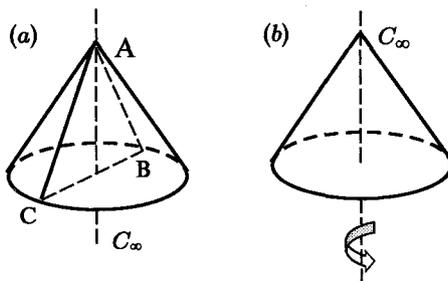
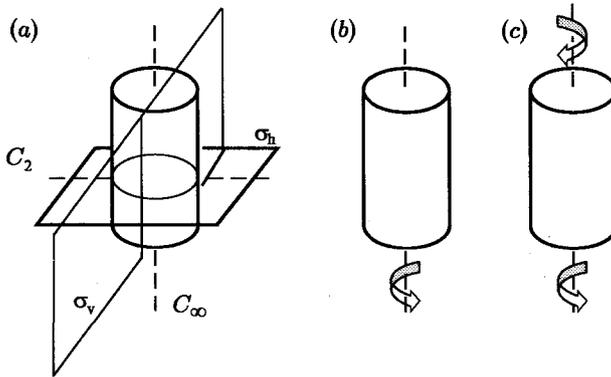


Рис. 1.7. Непрерывные конические группы: Элементы симметрии неподвижного конуса  $C_{\infty v}$  (а) и вращающегося конуса  $C_{\infty}$  (б)

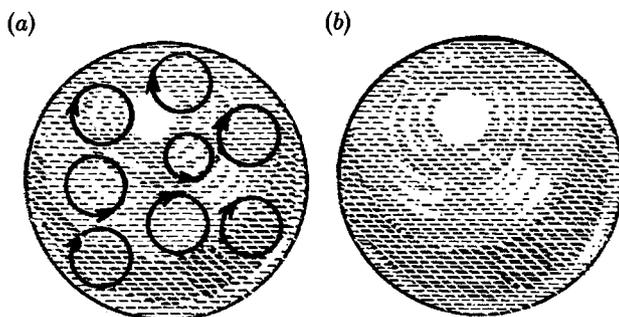


**Рис. 1.8.** Непрерывные группы цилиндров: элементы симметрии неподвижного цилиндра группы  $D_{\infty h}$  (a), группы вращающегося цилиндра  $C_{\infty h}$  (b) и хиральной группы скрученного цилиндра  $D_\infty$  (c)

порядка  $C_\infty$ , бесконечное число вертикальных плоскостей симметрии  $\sigma_v$ , как, например, плоскость  $ABC$  на рисунке, но не имеет горизонтальной плоскости  $\sigma_h$ . При этом ось  $C_\infty$  обладает свойствами истинного вектора. Такую ось называют полярной, и соответствующая фаза тоже полярна и может обладать спонтанной поляризацией. В физике жидких кристаллов эта группа описывает свойства полярной нематической фазы. Вращающийся конус имеет полярную, но более низкую симметрию  $C_\infty$  (или  $\infty$  в МС) с единственным элементом симметрии  $C_n$  ( $n = \infty$ ), см. рис. 1.7 (b). Из-за вращения исчезают все плоскости симметрии, как и у любого хирального объекта. Так как конус может вращаться по часовой стрелке или против нее, можно сказать, что он имеет две энантиотропных модификации.

Следующей непрерывной группой является серия из трех цилиндров. Элементы симметрии неподвижного цилиндра показаны на рис. 1.8 (a): это поворотная ось бесконечного порядка  $C_\infty$ , бесконечное число поворотных осей  $C_2$ , горизонтальная плоскость симметрии  $\sigma_h$  и бесконечное число вертикальных плоскостей симметрии  $\sigma_v$ . Точечная группа неподвижного цилиндра  $D_{\infty h}$  (или  $\infty/m\bar{m}$  в МС) соответствует нематической (ахиральной и неполярной) фазе, а также смектической-А фазе.

Вращающийся цилиндр, см. рис. 1.8 (b), не имеет осей  $C_2$  перпендикулярных поворотной оси  $C_\infty$ , но сохраняет горизонтальную плоскость симметрии  $\sigma_h$  (хиральность отсутствует). Группа симметрии вращающегося цилиндра —  $C_{\infty h}$  (или  $\infty/m$ ). Закрученный цилиндр хирален, рис. 1.8 (c), поскольку он утратил все плоскости симметрии. Сохранились лишь ось бесконечного порядка  $C_\infty$  и бесконечное число осей  $C_2$  перпендикулярных ей. Эта группа  $D_\infty$  (или  $\infty 2$ ) описывает симметрию холестерической и хи-



**Рис. 1.9.** Непрерывные группы сфер: группа хиральной сферы  $K$  или  $R$  (а) и группа ахиральной (имеющей плоскости симметрии) сферы  $K_h$  или  $O$  (б)

ральной смектической- $A^*$  фазы. Как вращающийся, так и закрученный цилиндры имеют по две энантиотропных модификации каждый. Заметим, что все рассмотренные конусы и цилиндры оптически одноосны.

Два сферических объекта, показанные на рис. 1.9, состоят из различных веществ.

Сфера (б) сделана из ахирального (обладающего зеркальной симметрией) материала и имеет группу *полной ортогональной симметрии*  $O(3)$  или, что то же самое,  $K_h$  ( $\infty\infty$  в МС). Элементами симметрии этой сферы является бесконечное число поворотных осей  $C_\infty$  и бесконечное число плоскостей, проходящих через центр сферы, который совпадает с центром инверсии. Все изотропные ахиральные жидкости имеют точечную группу симметрии  $K_h$ . Однако имеются жидкости, состоящие из хиральных молекул, например, раствор сахара, вращающий плоскость поляризации света. Такие оптически активные жидкости имеют симметрию однородного, хирального шара, см. рис. 1.9 (а); соответствующую группе *полной вращательной симметрии*  $R(3)$  или  $K$  ( $\infty\infty$  в МС), поскольку здесь утрачены плоскости симметрии и центр инверсии. Таким образом, полный список семи непрерывных точечных групп включает, в порядке понижающейся симметрии, две сферы ( $K_h$ ,  $K$ ), три цилиндра ( $D_{\infty h}$ ,  $C_{\infty h}$ ,  $D_\infty$ ) и два конуса ( $C_{\infty v}$  и  $C_\infty$ ).

## 1.2. Трансляционная симметрия

а) Кристаллы, состоящие из сферически симметричных атомов

Такие кристаллы обладают только *трансляционным* или, что то же самое, *позиционным* порядком, но не имеют так называемого *ориентационного* порядка. Их структура характеризуется, во-первых, точечной группой симметрии элементарной ячейки, включающей повороты, отражения и

инверсии в качестве групповых операций и, во-вторых, группой трансляций, включающей сложение векторов решетки в качестве групповой операции умножения. Вектор трансляций записывается как  $\mathbf{T} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$ , где  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  — единичные векторы решетки, а  $n_i$  — целые числа. Например, на рис. 1.10  $n_1 = 2$ ,  $n_2 = 1$ ,  $n_3 = 1$ .

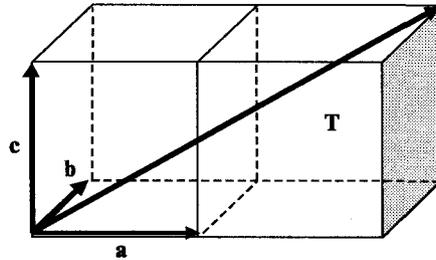


Рис. 1.10. Вектор трансляции  $\mathbf{T} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$  с  $n_1 = 2$ ,  $n_2 = 1$ ,  $n_3 = 1$ ;  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$  — единичные векторы решетки

### b) Молекулярные кристаллы

Из-за анизометричной, в частности, продолговатой формы молекул эти кристаллы обладают как трансляционным, так и ориентационным порядком. Последний определяется углами Эйлера  $\vartheta$ ,  $\Phi$  молекулярных осей в выбранной системе координат, как показано на рис. 1.11. Третий угол Эйлера  $\Psi$  относится к вращению молекулы вокруг ее длинной оси и, для простоты, не показан. Точечная группа симметрии отвечает именно за ориентационный порядок кристалла.

### с) Пластические и жидкие кристаллы

Молекулярный кристалл становится пластическим, если он утрачивает ориентационный порядок молекул из-за их свободного вращения вокруг всех трех осей  $x$ ,  $y$  и  $z$ , но сохраняет трансляционный порядок. В этом случае симметрия группы молекулярного кристалла возрастает до группы кристалла со сферическими атомами. Однако, пластические кристаллы много мягче классических твердых кристаллов. Примером может служить кристалл метана ( $\text{CH}_4$ ) при низких температурах.

Потеря трансляционного порядка, по крайней мере, по определенным направлениям приводит к жидким кристаллам. При нагревании вещества

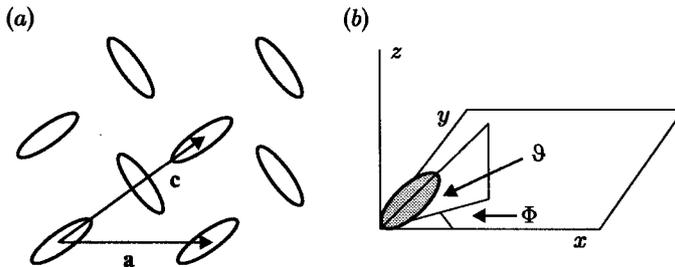


Рис. 1.11. Молекулярный кристалл с жестко фиксированными молекулами (а) и углы Эйлера  $\vartheta$  и  $\Phi$  (б) для отдельной молекулы

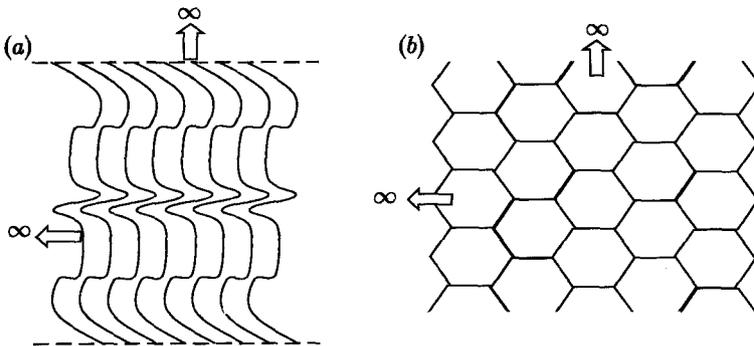


Рис. 1.12. Одномерная (а) и двумерная (b) периодичность в трехмерном пространстве

можно наблюдать последовательное плавление и переходы в менее упорядоченные фазы с более высокой симметрией. Соответственно, при охлаждении мы наблюдаем обратный процесс поэтапной кристаллизации шаг за шагом. Самой симметричной является изотропная фаза, обладающая полной трансляционной и ориентационной свободой, что и выражается группой  $O(3) \times T(3)$  т. е. произведением группы полной, непрерывной ортогональной симметрии  $O(3)$  и полной непрерывной группы трансляций  $T(3)$  [8]. Обычно, в результате серии фазовых переходов при охлаждении вещества симметрия новой фазы каждый раз понижается, и новая группа симметрии оказывается подгруппой предыдущей. Например, при переходе из изотропной фазы в нематическую, трансляционная свобода остается, однако сферическая вращательная симметрия понижается до цилиндрической, и полная группа сводится к  $D_{\infty h} \times T(3)$ . При этом для функции распределения молекул в пространстве по линейным и угловым координатам  $P(\mathbf{r}, \Omega)$  из теории групп следует, что группы трансляций и вращений являются подгруппами группы кристалла  $P(\mathbf{r}, \Omega) = P(\mathbf{r}) \times P(\Omega)$ , где символ  $\times$  означает групповое произведение.

На рис. 1.12 (а) показана одномерная периодическая структура в трехмерном пространстве. Каждый отрезок кривой между горизонтальными прямыми, имеющий точечную группу  $C_{1h}$  (или  $C_s$ ), повторяется с определенным периодом вдоль горизонтальной оси. Такая трансляция символически записывается как  $T_1^3$ . Это та же самая пространственная группа, которая описывает смектическую-А фазу, см. рис. А во Введении. Другой пример, это двумерная гексагональная решетка в трехмерном пространстве (пространственная группа  $T_2^3$ ), показанная на рис. 1.12 (b). Смектическую-В фазу с гексагональной упаковкой молекул в слоях мы будем обсуждать в Главе 3.

Следует сказать, что холестерические жидкие кристаллы, имеют точечную группу симметрии скрученного цилиндра  $D_{\infty}$ . При этом предпочтительное направление локальной молекулярной ориентации, т. е. директор, вращается вокруг оси  $C_{\infty}$ , образуя спиральную структуру с периодом (шагом спирали), на порядки превышающим молекулярный размер. Такая структура с винтовой осью также имеет свою трансляционную группу.

#### *d) Классификация жидких кристаллов*

Жидкие кристаллы можно классифицировать по следующим принципам:

- (i) По методу их получения: термотропные (с последовательностью фаз, изменяющихся с температурой и давлением), лиотропные (с изменением молекулярной концентрации вещества в воде или других растворителях), карбонизированные (с изменением степени полимеризации при нагреве) и другие, более редкие, например, с формированием цепочечных структур из неорганических веществ.
- (ii) По форме молекул, как более детально обсуждается в Главе 2: палочкообразные или каламитические (от греческого слова *καλαμις*, означающего «камыш»), дискотические, бананообразные или изогнутые (*bent-shape*), дендритные и т. д.
- (iii) По оптическим свойствам: одноосные, двуосные, оптически активные.
- (iv) По химическим классам: бифенилы, основания Шиффа, пиримидины, толаны, азобензолы и многие другие, не столь популярные.
- (v) По симметрии фаз, которая определяет ключевые свойства жидких кристаллов. Эта классификация значительно расширяет и обобщает раннюю классификацию Ж. Фриделя. В Главе 3 мы подробно познакомимся с симметрией и, более кратко, с некоторыми свойствами наиболее важных жидкокристаллических фаз.

## Литература к Главе 1

1. Ландау Л. Д. и Лифшиц Е. М., «Квантовая механика», 3-е издание, Наука, Москва, 1974, Глава 12.
2. Пикин С. А., «Структурные превращения в жидких кристаллах», Наука, Москва, 1971.
3. Сонин А. С., «Беседы о кристаллофизике», Атомиздат, Москва, 1976.
4. Hargittai I., Hargittai M. "Symmetry through the Eyes of a Chemist", VCH Verlagsgesellschaft, New York, 1986.
5. Багавантам С., Венкатарайуду Т., «Теория групп и ее применение к физическим проблемам», ИЛ, Москва, 1959.
6. Вейль Г., «Симметрия», Наука, Москва, 1968.
7. Киттель Ч., «Введение в физику твердого тела», Наука, Москва, 1978.
8. Кац Е. И., Новые типы упорядочения в жидких кристаллах, УФН, **142**, 99–129 (1984).

## Глава 2

# Мезогенные молекулы и ориентационный порядок

### 2.1. Форма молекул и их свойства

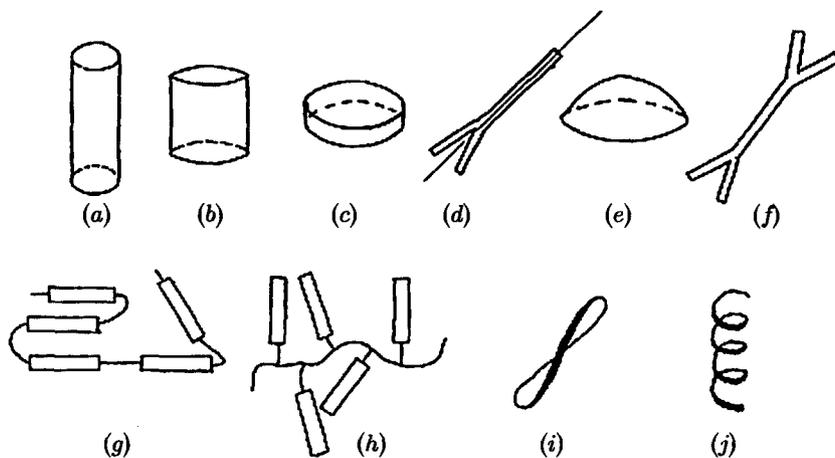
Жидкие кристаллы способен образовывать достаточно широкий круг органических молекул. Такие молекулы, называемые мезогенными, принадлежат к различным химическим классам. Химии жидких кристаллов посвящена хорошо известная книга Дж. Грея [1], а также его обзорные статьи [2, 3]. Информацию о недавних достижениях химии мезогенов можно найти в прекрасно иллюстрированной статье Халла и др. [4].

#### 2.1.1. Форма, конформационная подвижность и изомеризация

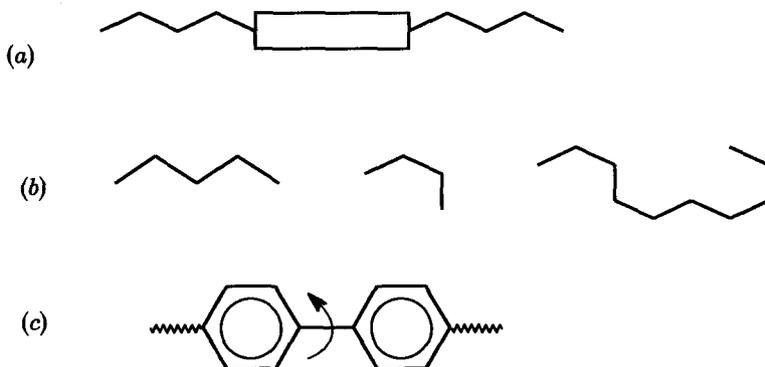
На рис. 2.1 представлены некоторые характерные формы мезогенных молекул. Среди них палочки, планки, диски, спиральки, а также линейные и гребнеобразные полимеры наиболее популярны для физических исследований и технологических приложений. В этот же список можно добавить бананообразные (изогнутые) молекулы и дендримеры [4], появившиеся сравнительно недавно.

Жесткие палочки (*a*), планки (*b*) и диски (*c*) не имеют конформационной свободы. Они очень удобны для теоретических исследований и компьютерных моделей структуры мезофаз. Модели палочек и дисков с гибкими, чаще всего, углеводородными хвостами сложнее, см. рис. 2.2 (*a*), но зато ближе к реальности. В частности, мезогены с короткими хвостами часто образуют стабильную нематическую фазу, тогда как молекулы с длинными хвостами имеют тенденцию формировать слоистые смектические фазы.

Хорошим примером конформационной степени свободы гибких молекулярных цепочек служит *транс-цис* изомеризация. На рис. 2.2 (*b*) транс-форма показана слева, цис-форма в центре, а их комбинация справа. Другой пример — вращательная изомерия; ее иллюстрирует внутреннее вращение двух фенильных колец вокруг их единичной связи, см. фрагмент рис. 2.2 (*c*).



**Рис. 2.1.** Различные формы мезогенных молекул: палочки (a), планки (b), диски (c), ласточкины хвосты (d), чашки (e) двойные ласточкины хвосты (f), линейные (g) и гребнеобразные (h) полимеры, пропеллеры (i) и спирали (j)



**Рис. 2.2.** Разные степени свободы нежестких мезогенных молекул: молекулы с гибкими хвостами (a), *транс*-, *цис*- и комбинация *транс*-*цис* изомеров гибких цепей (b); вращательная изомерия бифенильного фрагмента молекулы (c)

Молекулы с одинаковой химической формулой могут иметь различную атомную структуру [5]. При этом могут получиться стереоизомеры как мезогенные, так и немезогенные. Интересный пример — молекула циклогексана, в отличие от молекулы бензола имеющая только одиночные С-Н связи, см. рис. 2.3. Циклогексановое кольцо может принять форму кресла или

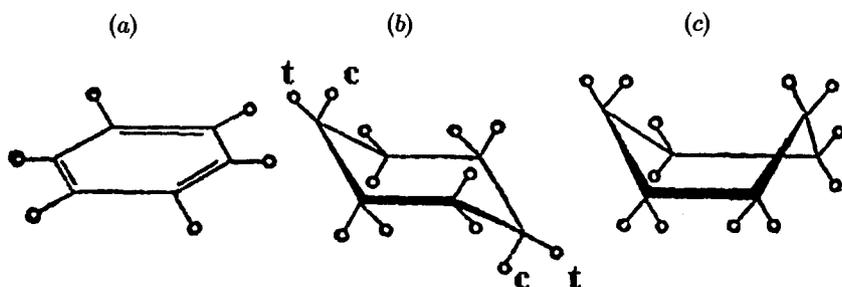


Рис. 2.3. Жесткая молекула бензола (а) и изомеры молекулы циклогексана в форме кресла (b) и ванны (с)

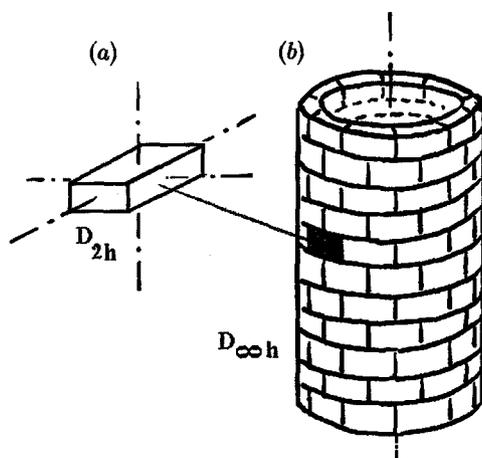


Рис. 2.4. Иллюстрация различной симметрии ( $D_{2h}$  и  $D_{\infty h}$ ) кирпича (а) и архитектурного «шедевра», построенного из таких кирпичей (b)

ванны, тогда как плоское бензольное кольцо стабилизировано системой сопряженных двойных и одиночных связей. Более того, наблюдается и другая форма изомеризации молекулы циклогексана. Действительно, атомы водорода, отмеченные буквами *t* (*транс*) и *c* (*цис*), находятся в неэквивалентных положениях по отношению к длинной оси молекулы, и только *транс*-позиции, условно говоря, продолжают эту ось. При этом хорошо известно, что одинаковые атомы в разных положениях в молекуле могут иметь совершенно разную способность к химическим реакциям. Это приводит к интересным следствиям. Так, например, группу  $-\text{COOH}$  можно

присоединить в транс-положение к кольцу в форме ванны, что заметно удлиняет молекулу и увеличивает вероятность возникновения жидкокристаллической фазы. Но, кроме того, новая молекула имеет тенденцию к образованию продольных димеров из-за водородной связи соседних  $-\text{COOH}$  групп. В результате формируется жидкий кристалл с нематической фазой, стабильной в широком температурном интервале, см. ниже.

### 2.1.2. Симметрия и хиральность

Термин хиральность восходит к греческому слову  $\chi\rho\sigma$  (рука). Хиральные объекты (молекулы) не имеют зеркальной симметрии (т. е. плоскостей отражения). Примеры таких объектов — спирали, пропеллеры, винты, руки. Симметрия жидкокристаллической фазы совсем не обязательно совпадает с симметрией образующих ее молекул, как симметрия кирпичной башни отнюдь не всегда совпадает с симметрией кирпича, рис. 2.4. Хиральные молекулы одного вещества, только левые или только правые, образуют хиральные фазы, но равные доли тех же левых и правых молекул всегда образуют ахиральные (зеркально симметричные) фазы [6].

Рассмотрим весьма популярную молекулу DOBAMBC (*D* (или *L*)-децилоксисбензилиден-*p'*-амино-2метилбутил циннамат). Она содержит асимметричный атом углерода в ее правом хвосте и образует хиральную смектическую- $\text{C}^*$  фазу в диапазоне температур  $95\text{--}117^\circ\text{C}$ , рис. 2.5 (а).

Левые и правые формы хвоста определяют, соответственно, левую и правую форму всей молекулы на рис. 2.6. С другой стороны, хиральность молекулы ацетата холестерина определяется исключительно низкосимметричной формой искривленного молекулярного скелета, рис. 2.5 (b).

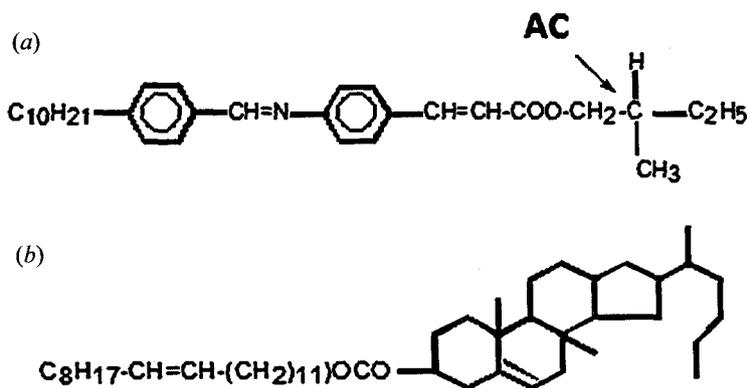


Рис. 2.5. Химические формулы двух исторически важнейших хиральных молекул: DOBAMBC (а) и ацетата холестерина с последовательностью фаз кристалл —  $26^\circ\text{C}$  — холестерин —  $41^\circ\text{C}$  — жидкость (b)

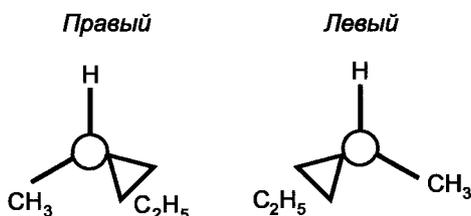


Рис. 2.6. Асимметричный атом углерода в правостороннем и левостороннем окружении

Синтез хиральных молекул — это реальный вызов химику. Есть несколько интересных подходов к этой проблеме, перечисленных ниже, но выход конечного продукта обычно очень мал.

Химику необходимо некоторое количество относительно простого, хирального вещества в качестве исходного или промежуточного реагента. Такие вещества можно найти среди природных химических соединений, поскольку сама природа осуществляет селекцию правых и левых форм. Например, можно использовать правые (или левые) формы аминокислот. С ними можно начать и продолжить синтез более сложных правых (или левых) соединений и получить конечный хиральный продукт. В настоящее время этот подход наиболее эффективен.

Как показал Пастер, можно отбирать правые и левые энантиомеры при их кристаллизации из раствора ахирального вещества. Отдельно взятые кристаллы будут оптически активными, т. е. вращать плоскость поляризации света по или против часовой стрелки.

Можно проводить синтез хиральных молекул из ахиральных исходных веществ, но в «хиральных условиях», например, в хиральном растворителе типа холестерического жидкого кристалла. Можно также использовать принцип самосборки, выращивая оптически активный кристалл на тонком слое какого-то хирального вещества. Были и попытки синтезировать хиральные продукты при быстром вращении исходных ахиральных соединений в центрифугах.

Наконец, хиральность вещества можно создать его обработкой циркулярно поляризованным светом.

### 2.1.3. Электрические и магнитные свойства

#### а) Поляризуемость

Электрическое поле  $\mathbf{E}$  поляризует любые атомы или молекулы. На макроскопическом уровне поляризация — вектор с амплитудой равной дипольному моменту единицы объема вещества,  $\mathbf{P}_j = \epsilon_0 \chi_{ij} \mathbf{E}_i$ , где  $\chi_{ij}$  — тен-

зор диэлектрической восприимчивости. Поляризацию отдельных атомов или молекул, т. е. их наведенный дипольный момент [в единицах Кл·м], можно выразить через тензор их поляризуемости  $\gamma_{ij}$ ,  $\mathbf{p}_j = \gamma_{ij}\mathbf{E}_i$ . В общем случае низкосимметричных молекул  $\gamma_{ij}$  — это тензор второго ранга с девятью компонентами. Подходящим выбором системы координат можно привести его к диагональной форме с тремя главными компонентами молекулярной поляризуемости  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$  и  $\alpha_{zz}$ :

$$\alpha_{ij} = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{vmatrix}$$

Для молекул цилиндрической симметрии (палочек или дисков) с поворотной осью  $C_\infty$  вдоль  $z$ , остаются лишь две компоненты поляризуемости, вдоль и поперек этой оси:  $\alpha_{zz} = \alpha_{||}$  и  $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{\perp}$ . Для сферических молекул, как, например, фуллерен C<sub>60</sub>,  $\mathbf{p} = \gamma\mathbf{E}$ , где поляризуемость  $\gamma$  — скалярная величина в единицах Кл·м<sup>2</sup>, и поэтому всегда  $\mathbf{p} \parallel \mathbf{E}$ .

#### *b) Постоянные дипольные моменты*

Если молекула имеет центр инверсии, она не полярна, т. е. не имеет электрического дипольного момента,  $\mathbf{p}_e = 0$ . Менее симметричные молекулы обладают дипольным моментом, который часто измеряется в Дебаях,  $1 \text{ D} = 10^{-18} \text{ СГС}$  (или  $3,3 \cdot 10^{-30} \text{ К·м}$  в системе СИ). Более наглядно, дипольный момент в  $1 \text{ D}$  образуют два заряда (плюс и минус), равных заряду электрона и находящихся на расстоянии  $\approx 0,2 \text{ \AA}$  друг от друга. Дипольный момент сложной молекулы можно оценить векторной суммой моментов всех внутримолекулярных химических связей,  $\mathbf{p}_e = \sum \mathbf{p}_i$ . Рассмотрим два классических примера, показанных на рис. 2.7.

- (i) Молекула жидкого кристалла 5CB (4-пентил-4'-цианобифенил), которая имеет продольный электрический дипольный момент около  $3\text{D}$ , в основном из-за тройной связи  $-\text{C}\equiv\text{N}$ .
- (ii) Молекула жидкого кристалла MBVA (4-метокси-бензилиден-4'-бутиланилин), которая имеет небольшой поперечный дипольный момент из-за метокси-группы  $-\text{OCH}_3$ . Разумеется, обе молекулы имеют продольные и поперечные компоненты поляризуемости.

Вектор дипольного момента  $\mathbf{p}_e$  и тензор молекулярной поляризуемости  $\gamma_{ij}$  описывают линейные по полю электрические и оптические свойства молекул, а их нелинейные свойства описываются тензорами более высокого ранга. Это зависит от числа полей, участвующих в нелинейном процессе. Например, эффективность смешения двух световых волн с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$

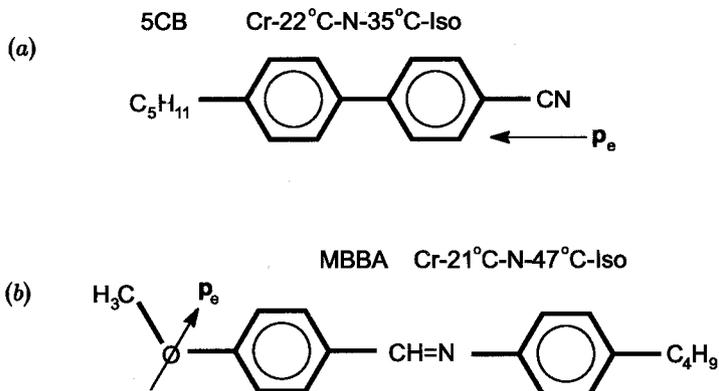


Рис. 2.7. Наиболее популярные среди физиков молекулы 5CB (a) и MBBA (b), формирующие жидкие кристаллы при комнатной температуре. Их дипольные моменты располагаются, соответственно, вдоль и почти поперек длинной молекулярной оси

определяется поляризацией  $\mathbf{P}_k(\omega_3) = \gamma_{ijk} \mathbf{E}_i(\omega_1) \cdot \mathbf{E}_j(\omega_2)$ , где  $\mathbf{E}_i(\omega_1)$  и  $\mathbf{E}_j(\omega_2)$  — амплитуды полей, взаимодействующих с веществом, а  $\gamma_{ijk}$  — тензор третьего ранга электрической гиперполяризуемости.

### с) Магнитные моменты

Магнитное поле индуцирует в молекуле магнитный момент,  $p_{mi} = m_{ik} H_k$ . Тензор диамагнитной восприимчивости  $m_{ik}$  имеет ту же структуру, что и тензор молекулярной поляризуемости с тремя или двумя главными компонентами. Некоторые молекулы обладают постоянными магнитными моментами, в частности, благодаря неспаренным спинам электронов на внутренних оболочках таких атомов металлов, как  $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$  и других, входящих, например, в состав металломезогенов, рис. 2.8.

Другой пример — это свободные радикалы с постоянными магнитными моментами молекулярных групп  $-\text{NO}$ , в которых неспаренные спины локализованы на атомах кислорода. Стабильность таких радикалов обеспечивается стерической защитой реакционного центра объемными химическими группами, например, метильной ( $-\text{CH}_3$ ). Радикал, обладающий

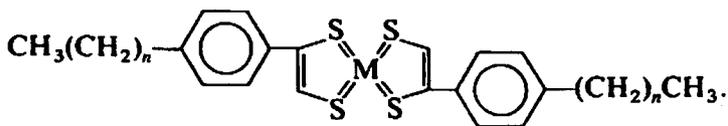


Рис. 2.8. Пример молекулы металломезогенного соединения

магнитным моментом, может быть присоединен к продолговатой мезогенной молекуле, которая тем самым приобретает возможность взаимодействовать с внешним магнитным полем. К сожалению, переориентация спиновых моментов магнитным полем практически не сопряжена с поворотом всей молекулы, в отличие от поворота электрических дипольных групп в электрическом поле, тесно связанных с молекулярным скелетом.

## 2.2. Межмолекулярные взаимодействия

Атомы в органических молекулах в основном соединены ковалентными связями с характерной энергией взаимодействия  $W \sim 100$  кДж/М или  $W = 10^5$  Дж/ $(1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}) \approx 1$  эВ на молекулу. Межмолекулярные взаимодействия гораздо слабее, порядка 0,01–0,1 эВ, и природа их межмолекулярных связей разнообразнее. Например, молекулы 5CB, рис. 2.9, склонны к образованию димеров в нематической фазе из-за взаимодействия диполей концевых полярных групп  $-\text{C}\equiv\text{N}$ . Ниже мы кратко рассмотрим наиболее важные механизмы взаимодействия мезогенных молекул. Для более подробного ознакомления с различными межмолекулярными потенциалами см. [7, 8].

### а) Электростатическое взаимодействие

На большом расстоянии  $r$  от системы зарядов их поле можно разложить в ряд по мультиполям, показанным на рис. 2.10.

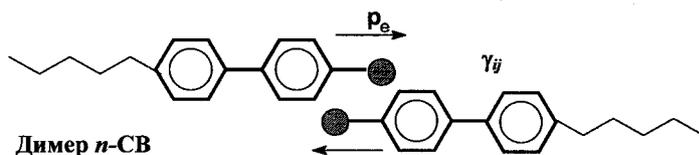


Рис. 2.9. Структура димера, образованного молекулами жидкого кристалла 5CB (*n*СВ) вследствие диполь-дипольного взаимодействия;  $p_e$  и  $\gamma_{ij}$  означают электрический дипольный момент и поляризуемость молекулы

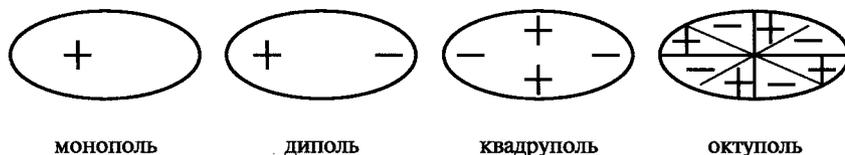


Рис. 2.10. Структуры различных мультиполей, ответственных за взаимодействия мезогенных молекул

Соответственно, электростатические взаимодействия можно классифицировать по энергиям следующим образом ( $q$  — заряд) [8]:

- Монополь ( $q$ ) — монополь ( $q$ ) (кулоновская энергия):  
 $W \sim q^2/r$
- Монополь ( $q$ ) — электрический диполь ( $p_e$ ):  
 $qp_e/r^2$  (фиксированный диполь)  
 $q^2 p_e^2 / r^4$  (свободный диполь)
- Диполь ( $p_e$ ) — диполь ( $p_e$ ) (энергия Кеезома):  
 $p_1 p_2 / r^3$  (фиксированные диполи)  
 $p_1^2 p_2^2 / kTr^6$  (свободные диполи)
- Монополь ( $q$ ) — индуцированный диполь ( $\sim q\gamma$ ):  
 $q^2 \gamma / r^4$
- Диполь ( $p_e$ ) — индуцированный диполь ( $\sim p_e \gamma$ ) (энергия Дебая):  
 $p_e^2 \gamma / r^6$
- Диполь — квадруполь, квадруполь — квадруполь, и т. д.

Эти общие формулы используются при построении молекулярной теории формирования жидкокристаллических фаз.

### *б) Дисперсионное взаимодействие*

Здесь мы имеем дело опять с диполь — дипольным взаимодействием, однако не между постоянными диполями, а быстро осциллирующими. Это чисто квантовомеханический эффект колебательного движения электронов в основном состоянии. Он описывается формулой Лондона для энергии взаимодействия двух осцилляторов (1 и 2), где  $\nu$  — их частота, а  $h$  — постоянная Планка:

$$U_{1,2} = -\frac{3(h\nu)\gamma^2}{4r^6}.$$

В более общем случае рассматривается сумма различных осцилляторов. Дисперсионные взаимодействия, в частности, ответственны за притяжение нейтральных молекул друг к другу (член  $a/V^2$  в феноменологическом уравнении Ван дер Ваальса  $(p + a/V^2)(V - b) = RT$ , где, соответственно,  $p$ ,  $V$  и  $R$  — давление, объем и универсальная газовая постоянная). Отсюда известна и соответствующая энергия взаимодействия порядка 0,1 кДж/Моль или  $10^{-4}$  эВ на молекулу. Отметим, что член уравнения  $(V - b)$ , ответственный за отталкивание молекул, учитывает эффект исключенного объема  $b$ , связанного со стерическими взаимодействиями, обсуждаемыми чуть ниже.

с) *Стерические взаимодействия и межмолекулярный потенциал*

Стерические взаимодействия просто означают учет непроницаемости атомов или молекул друг в друга, как в деревянных моделях Стюарта—Бриггса. На самом деле — это квантовомеханический эффект, обязанный принципу Паули. Стерические взаимодействия молекул можно описывать через характерных энергии или потенциалов, из которых, пожалуй, самый распространенный — это потенциал Леннарда-Джонса, или потенциал (6–12) [8,9]:

$$U(x) = \varepsilon(x^{-12} - x^{-6}),$$

где  $x = r/R$ , а  $R$  и  $\varepsilon$  — равновесное расстояние между молекулами и, соответственно, энергия при равновесии, как показано на рис. 2.11.

Для продолговатых молекул, состоящих из нескольких атомов, больше подходит потенциал Гэй—Берне. Как показано на рис. 2.12, этот потенциал учитывает взаимное расположение молекул эллипсоидальной формы. На рисунке, в частности, видно, как меняется равновесное расстояние и глубина потенциального минимума в зависимости от взаимной ориентации молекул.

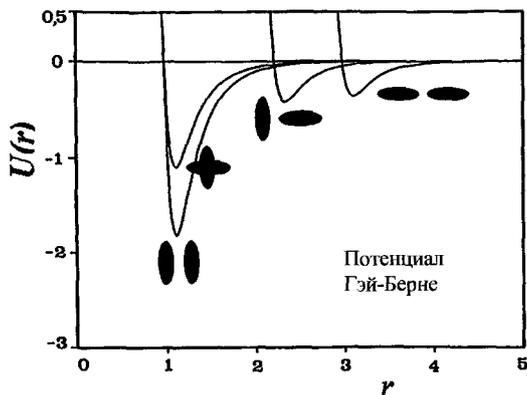


Рис. 2.12. Потенциал Гэй—Берне  $U(r)$  в зависимости от расстояния  $r$  между удлинёнными молекулами и их взаимной ориентации. Черные эллипсоиды представляют пары взаимодействующих молекул при четырех различных ориентациях. Обе шкалы произвольны

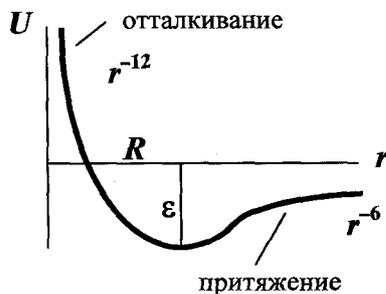


Рис. 2.11. Форма потенциала Леннарда-Джонса для двух сферических молекул, взаимодействующих друг с другом на расстоянии  $r$

#### d) Водородные связи

Водородные связи могут быть внутри- и межмолекулярными и устанавливаются между электроотрицательными атомами, причем достаточно сильными, такими как азот, хлор или фтор. Эти атомы связываются медиатором, а именно протоном, который частично формирует ковалентную связь с одним из них и, кроме того, сильно взаимодействует с другим электроотрицательным атомом. В этом случае доминирующую роль играет электростатическое взаимодействие с некоторой примесью ковалентного взаимодействия. Условно можно сказать, что протон имеет общую орбиталь с двумя атомами. Самым известным примером является вода, в которой соседние молекулы связываются друг с другом посредством атомов кислорода с промежуточным мостиком из атома водорода. Таким образом, молекулы воды образуют некую лабильную сетку. Типичная энергия водородной связи достаточно велика, порядка 10–50 кДж/М, или 0,1–0,5 эВ на молекулу.

Водородные связи приводят к образованию молекулярных димеров, которые, в свою очередь, становятся как бы строительными блоками жидкокристаллических фаз, см. рис. 2.13 (a). Без образования O...H связей короткие

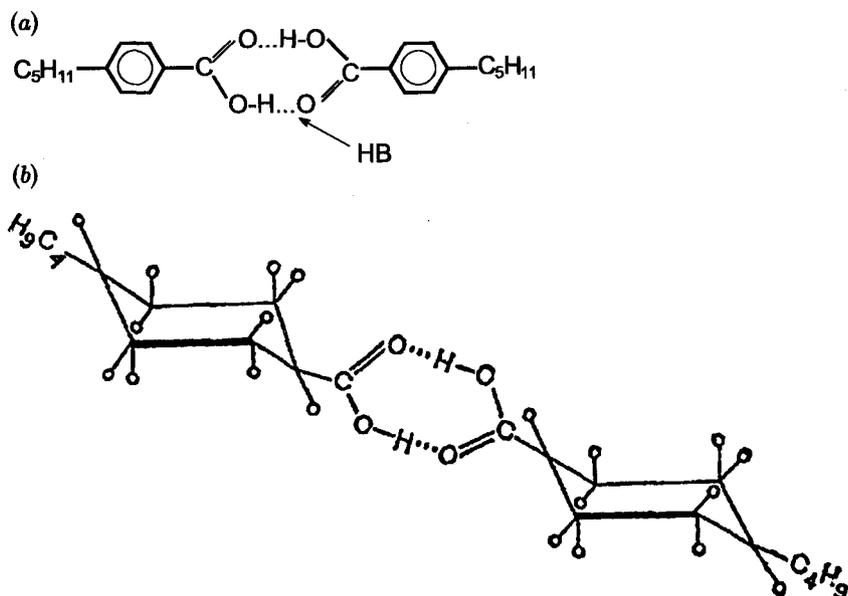


Рис. 2.13. Роль водородной связи (HB) в формировании димеров молекулами бензойной кислоты (a) и молекул циклогексан-карбоксильной кислоты (b)

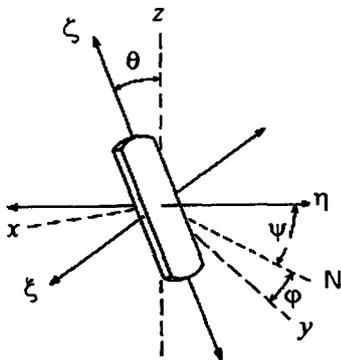
молекулы бензойной кислоты никогда не построили бы нематической или смектической-С фаз, на самом деле существующих. Другой пример демонстрирует производная циклогексан-карбоксильной (угольной) кислоты (СНСА), показанная на рис. 2.13 (b). Димеры на основе циклогексана формируют нематические жидкие кристаллы с очень малой оптической анизотропией, иногда полезной для практики. В молекуле-мономере циклогексановый фрагмент имеет форму кресла, а концевые группы  $-C_4H_9$  и  $-COOH$  находятся в транс-позициях (t), как поясняет рис. 2.3. Димер из двух транс-изомеров получается равномерно удлинённым. Напротив, димер, составленный из двух цис-изомеров, имел бы сильно изогнутую форму, вряд ли подходящую для образования мезофазы. Кстати, похожая, однако, обратимая транс-цис-транс-изомеризация наблюдается в мезогенных соединениях с азо- ( $-N=N-$ ) и азокси- ( $-N=NO-$ ) мостиками между фенильными кольцами. При этом обратимо изменяются спектры поглощения и преломления вещества, что может иметь практическое применение в оптических модуляторах, управляемых светом.

#### *е) Гидрофильные и гидрофобные взаимодействия*

Эти взаимодействия, хотя и очень важны, все-таки не столь фундаментальны, как другие, названные выше. Гидрофильное взаимодействие предполагает некую силу притяжения какого-то вещества к воде, включающую в себя уже упомянутые электростатические, дисперсионные и стерические силы, водородные связи и т. д., и, в конечном счете, сводящиеся к силам электромагнитного взаимодействия. Гидрофобное «взаимодействие» — это нечто другое, фактически, энтропийный эффект отталкивания воды, хотя здесь нет отталкивающей силы. Например, вода и масло не смешиваются. Просто молекулам воды более комфортно находиться среди таких же соседей, вместе с которыми они формируют сетку водородных связей. Если молекулы масла с длинными углеводородными хвостами оказались бы среди молекул воды, они неизбежно нарушили бы структуру водородных связей, что потребовало бы сильно уменьшить энтропию смеси, а это термодинамически не выгодно. Отсюда и отталкивание воды маслом, т. е. гидрофобное взаимодействие.

### **2.3. Функции распределения молекул по ориентациям**

Вообще говоря, трансляционные и ориентационные степени свободы влияют друг на друга, и об этом мы еще вспомним, обсуждая фазовые переходы. Но во многих случаях, чаще всего для простоты, их можно рассматривать отдельно. Например, в нематической или изотропной фазе, где отсутствует трансляционный порядок, и локальная плотность постоянна,



**Рис. 2.14.** Углы Эйлера в молекулярной системе координат  $\zeta, \eta, \xi$ , по отношению к лабораторной системе  $x, y, z$ .  $N$ -узловая (nodal) линия, т. е. нормаль к плоскости  $\zeta z$

для функции распределения молекул в пространстве можно положить  $P(\mathbf{r}, \Omega) = \rho P(\Omega)$ .

В общем случае, одночастичная функция распределения  $P(\mathbf{r}, \Omega)$  определяет вероятность найти молекулу с ориентацией  $\Omega$  в точке  $\mathbf{r}$ , причем  $\Omega$  включает в себя все три угла Эйлера,  $\Psi, \Phi$  и  $\Theta$ , показанные на рис. 2.14. Для нематической фазы с постоянной, локальной плотностью  $\rho$  принимается, что  $P(\mathbf{r}, \Omega) = \rho P(\Omega)$ , и вероятность  $P(\Omega)$  не зависит от положений других молекул. На рисунке, в декартовых координатах  $x, y, z$  ось  $z$  выбрана в качестве главной, которая обычно совпадает с одной из осей симметрии молекулярной системы. Для нематической фазы, обсуждаемой в этой главе,

поворотная ось  $C_\infty$  совпадает с осью предпочтительной ориентации молекул, т. е. директором, *Директор* — это единичный вектор  $\mathbf{n}$  с, так называемой, симметрией «голова — хвост», означающей, что его направления вперед и назад неразличимы,  $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$ . Если нематик не взаимодействует с окружением, директор может принимать любое направление, и его поворот внешними воздействиями не требует никакой энергии. Другими словами, при поворотах директору не нужно преодолевать энергетического порога. Такой вид беспорогового движения, который возвращает систему к более высокой симметрии, называется голдстоуновской модой. В нашем частном случае, хаотическое распределение нематика по ориентациям в отсутствие внешних сил имеет ту же симметрию группы  $O(3)$ , что и изотропная фаза. Разумеется, направление директора можно зафиксировать очень слабым магнитным или электрическим полем или взаимодействием с поверхностями, ограничивающими образец. В частности, предполагается, что на рис. 2.14, направление директора  $\mathbf{n}$  фиксировано вдоль оси  $z$  в лабораторной системе координат  $x, y, z$ .

Символы  $\zeta, \eta, \xi$  означают оси системы координат, связанной с молекулой, при этом углы  $(\Theta, \Psi, \Phi)$  соответствуют следующим вращательным движениям:

- отклонению продольной молекулярной оси  $\zeta$  от оси  $z$  (угол  $\Theta$ );
- вращению самой короткой молекулярной оси  $\eta$  вокруг продольной оси  $\zeta$  (угол  $\Psi$ );

- прецессии продольной оси  $\zeta$  вокруг оси  $z$ , следуя конической поверхности (угол  $\Phi$ ).

В этой главе мы рассмотрим только функцию распределения молекул по ориентациям  $f(\Omega)$  [10, 11]. Эта функция будет мостом между макро- и микроскопическими описаниями нематической фазы. Определим величину

$$f(\Omega)d\Omega = f(\Phi, \vartheta, \Psi) \sin\vartheta d\Phi d\vartheta d\Psi \quad (2.1)$$

как долю молекул в «угловом объеме»  $\Omega$ , заключенном между  $\Phi$  и  $d\Phi$ ,  $\vartheta$  и  $d\vartheta$ ,  $\Psi$  и  $d\Psi$ . Здесь  $f(\Omega)$  — пока неизвестная одночастичная функция распределения *независимых* молекул по ориентациям, т. е. любыми корреляциями молекулярных движений мы пренебрегаем. Вероятность найти молекулу в любом из ориентационных состояний равна единице

$$\int f(\Omega)d\Omega = \int_0^{2\pi} d\Phi \int_0^{\pi} \sin\vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} f(\Phi, \vartheta, \Psi)d\Psi = 1, \quad (2.2)$$

и условие нормализации (2.2), по крайней мере, позволяет сразу же найти функцию  $f(\Omega)$  для изотропной жидкости и, в частности, для изотропной фазы жидкого кристалла. В самом деле, у изотропной жидкости нет угловой зависимости в распределении молекул, т. е.  $f(\Phi, \vartheta, \Psi) = \text{const}$ , и после интегрирования (2.2) получается  $f(\Phi, \vartheta, \Psi)_{iso} = 1/8\pi^2$ .

Что касается одноосных фаз таких, как нематическая или смектичская-А фазы, то в соответствии с симметрией, распределение их молекул не зависит от угла прецессии, т. е.  $\Phi = \text{const}$ , но зависимость от угла вращения  $\Psi$  сохраняется. Ниже мы рассмотрим отдельно одноосные фазы с молекулами, имеющими осевую симметрию (в форме палочек) и без нее (в форме планок) [12].

### 2.3.1. Одноосные молекулы

Рассматриваемые молекулы либо обладают своей исходной группой симметрии с поворотной осью бесконечного порядка (эллипсоиды вращения, сфероцилиндры, диски, конусы), либо, что чаще всего, просто рассматриваются как физические объекты палочкообразной формы, получившей ее благодаря свободному вращению вокруг своих длинных осей  $\zeta$ . Тогда функция  $f(\Omega)$  оказывается независимой не только от  $\Phi$ , но также и от  $\Psi$  [13]:  $f = f(\vartheta)/4\pi^2$ , при этом  $f(\vartheta) = f(\pi - \vartheta)$ , см. рис. 2.15. На рисунке видно, что углы, близкие к 0 и  $\pi$ , одинаково плотно заселены молекулами, что и иллюстрирует условие неполярной симметрии (голова — хвост),  $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$ . Углы, близкие к  $\pi/2$ , наоборот, оказываются наименее заселенными. Это всего лишь качественная картина, и наша следующая задача — найти ее математическую форму или, хотя бы, набор экспериментальных параметров, ее описывающий.

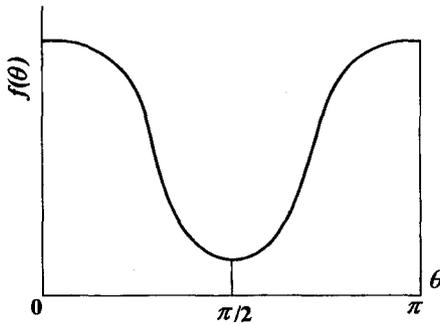


Рис. 2.15. Функция распределения молекул по углу Эйлера  $\vartheta$

Как и любую функцию с осевой симметрией, нашу функцию  $f(\vartheta)$  можно разложить в ряд по полиномам Лежандра  $P_n(\cos \vartheta)$ :

$$f(\vartheta) = (1/2) \times \\ \times [1 + a_1 P_1(\cos \vartheta) + a_2 P_2(\cos \vartheta) + \\ + a_3 P_3(\cos \vartheta) + a_4 P_4(\cos \vartheta) + \dots] \quad (2.3)$$

Напомним, что полиномы Лежандра общей формулы

$$P(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n [(x^2 - 1)^n]}{dx^n}, \\ n = 0, 1, 2, \dots$$

являются решениями дифференциального уравнения

$$(1 - x^2)y'' - 2xy' + n(n+1)y = 0.$$

Эти решения ортогональны друг другу, т. е.

$$\int_{-1}^1 P_m(x)P_n(x)dx = 0 \quad \text{при } m \neq n \\ \text{и } \int_{-1}^1 [P_m(x)]^2 dx = \frac{2}{2m+1} \quad \text{при } m = n \quad (2.4)$$

Полиномы Лежандра  $P_m(x)$  табулированы в интервале  $x = 0 - 1$ . В нашем случае полиномы зависят от угла  $\vartheta$ , точнее от  $x = \cos \vartheta$ , и интегрирование должно выполняться от  $\pi$  до 0. Четные и нечетные номера  $m$  соответствуют четным или нечетным функциям аргумента  $\cos \vartheta$ :

$$P_0(\cos \vartheta) = 1, \\ P_1(\cos \vartheta) = \cos \vartheta, \\ P_2(\cos \vartheta) = (1/2)(3\cos^2 \vartheta - 1), \\ P_3(\cos \vartheta) = (1/2)(5\cos^3 \vartheta - 3\cos \vartheta), \\ P_4(\cos \vartheta) = (1/8)(35\cos^4 \vartheta - 30\cos^2 \vartheta + 3), \text{ и т. д.}$$

Каждая функция имеет свою симметрию, подобно тому, как электронные орбиты в атомах имеют свою симметрию  $s$ ,  $p$ ,  $d$  и т. д. Угловые зависимости первых двух полиномов изображены на рис. 2.16.

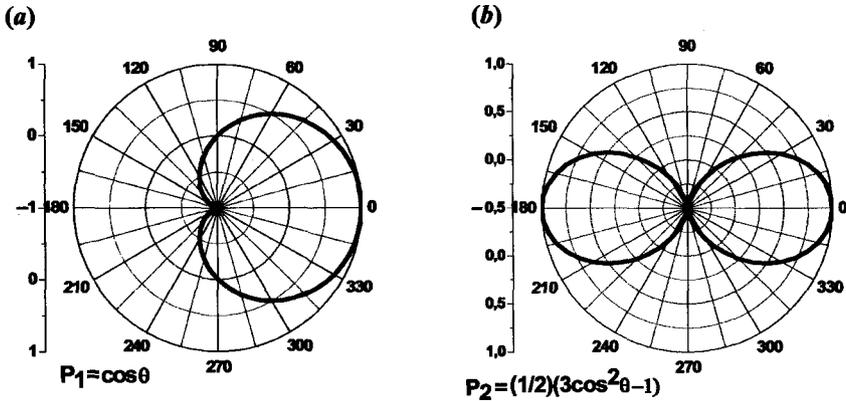


Рис. 2.16. Угловые зависимости первых двух полиномов Лежандра в полярных координатах

Чтобы найти численные коэффициенты  $a_L$  в уравнении (2.3), нужно умножить его левую и правую части на  $P_L(\cos \vartheta)$  и проинтегрировать уравнение по  $\vartheta$ , с условием ортогональности полиномов Лежандра (2.4):

$$\int_{\pi}^0 P_L(\cos \vartheta) f(\vartheta) d(\cos \vartheta) = \frac{1}{2} \int_{\pi}^0 a_L [P_L(\cos \vartheta)]^2 d(\cos \vartheta) = \frac{a_L}{2L+1}, L = 0, 1, 2, \dots$$

Теперь мы получаем

$$a_L = (2L+1) \frac{\int_{\pi}^0 P_L(\cos \vartheta) f(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta}{\int_{\pi}^0 f(\vartheta) d \cos \vartheta} \tag{2.5}$$

с условием нормализации (2.2) в знаменателе. Что касается числителя, то это просто средняя величина любого полинома  $P_L(\cos \vartheta)$ , написанная в форме *теоремы о среднем*. И, наконец, мы находим коэффициенты:

$$a_L = (2L+1) \cdot \langle P_L(\cos \vartheta) \rangle. \tag{2.6}$$

Заметим, что  $\langle P_L(\cos \vartheta) \rangle$  — это числа, полученные усреднением полиномов (функций). И теперь мы можем написать *ориентационную функцию распределения для одноосной среды, состоящей из одноосных молекул*:

$$f(\vartheta) = (1/2) \left[ 1 + 3\langle P_1(\cos \vartheta) \rangle P_1(\cos \vartheta) + 5\langle P_2(\cos \vartheta) \rangle P_2(\cos \vartheta) + \dots \right] \tag{2.7}$$

Набор амплитуд  $a_L$  можно рассматривать как набор параметров порядка для исследуемой среды. Только их полный набор определяет точную функцию  $f(\vartheta)$ , но и часть из них может быть измерена, и их сумма может оказаться хорошим приближением к  $f(\vartheta)$ .

Для одноосных молекул с центром инверсии (палочек, цилиндров, дисков) в формуле (2.7) исчезают нечетные члены,

$$f(\vartheta) = (1/2)[1 + 5\langle P_2(\cos \vartheta) \rangle P_2(\cos \vartheta) + 9\langle P_4(\cos \vartheta) \rangle P_4(\cos \vartheta) + \dots] \quad (2.8)$$

или короче:

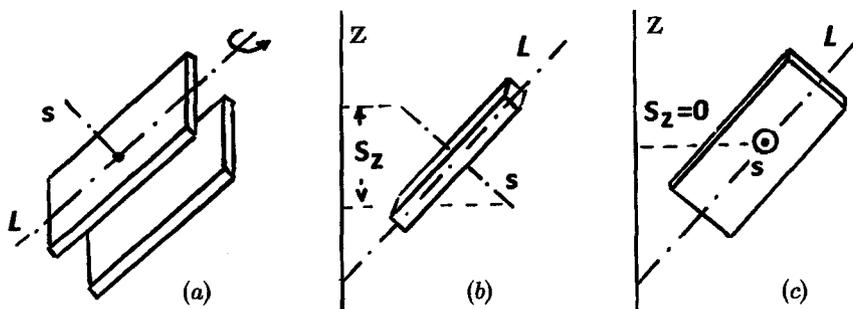
$$f(\vartheta) = f(\cos \vartheta) = \sum_0^{\infty} \frac{1}{2} (4l+1) S_{2l} P_{2l}(\cos \vartheta), \quad \text{где } l=0, 1, 2, \dots \quad (2.9)$$

Как утверждалось выше, коэффициенты  $S_{2l}$  — это неизвестные числа  $S_0 \equiv 1$ ,  $S_1 = \langle P_1(\cos \vartheta) \rangle = \langle \cos \vartheta \rangle$ ,  $S_2 = \langle P_2(\cos \vartheta) \rangle \equiv (1/2) \langle 3\cos^2 \vartheta - 1 \rangle$ ,  $S_4 = \langle P_4(\cos \vartheta) \rangle \equiv (1/8) \langle 35\cos^4 \vartheta - 30\cos^2 \vartheta + 3 \rangle$  и т. д. Однако, теперь вместо неизвестной функции  $f(\vartheta)$ , можно оперировать с числами  $S_{2l}$ , если они найдены из эксперимента.

### 2.3.2. Двuosные молекулы

Пусть исследуемая фаза опять одноосна и не полярна, и ее функция распределения по-прежнему не зависит от угла прецессии  $\Phi$ , т. е.  $f(\Omega) = f(\vartheta, \Psi) / 2\pi$ . Однако, спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) показывают, что вращение молекул планкообразной формы вокруг их длинных осей  $L$  несколько заторможено при определенных углах вращения. На рис. 2.17 предпочтительное направление длинных молекулярных осей, т. е. директор  $\mathbf{n}$ , совпадает с осью  $z$ , угол  $\Phi$  прецессии длинной молекулярной оси молекулы  $L$  вокруг  $z$  задан, но заторможенное вращение молекул вокруг осей длинных осей  $L$  может приводить к двум, не равным по времени молекулярным ориентациям. Они иллюстрируются рис. 2.17 ( $b$ ,  $c$ ), и существенно отличаются длиной  $S_z$  проекции короткой оси молекулы  $s$  на направление директора. Так как угол наклона главной оси молекулы к директору  $\vartheta$  невелик, то для света, падающего перпендикулярно рисунку, компонента показателя преломления, перпендикулярная директору  $n_{\perp}$  будет больше для рисунка ( $c$ ), чем ( $b$ ). Тогда при почти одинаковой величине  $n_{\parallel}$ , оптическая анизотропия  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$  для случая ( $c$ ) окажется меньше.

Чтобы учесть новую ситуацию, приходится вводить два параметра для одноосной нематической фазы. Один из них оперирует с длинной осью молекулы; это уже известный нам полином Лежандра второго порядка



**Рис. 2.17.** Локальная упаковка планкообразных молекул, которая затрудняет их вращение вокруг длинных осей  $L$  (а) и качественная иллюстрация большой (b) или почти нулевой (c) проекции  $S_z$  короткой молекулярной оси  $s$  на направление директора  $z$

( $S_2 = S_{zz}$ ). Другой описывает локальный порядок коротких молекулярных осей, т. е. *локальную двuosность* ( $D$ ):

$$S_{zz} = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \vartheta - 1 \rangle$$

$$D = S_{zz} - S_{\eta\eta} = \frac{3}{2} \langle \sin^2 \vartheta \cos 2\Psi \rangle \quad (2.10)$$

Для идеального нематика  $\sin \vartheta = 0$ ,  $S_{zz} = 1$ ,  $D = 0$ , и нет разницы между случаями  $b$  и  $c$  на рис. 2.17. Подчеркнем, что рассматриваемую локально-двuosную фазу на микроскопическом уровне, не следует путать с макроскопически двuosными фазами (как, например, смектическая-С фаза), в том числе и с двuosной нематической фазой, прежде всего, известной из экспериментов с лиотропными жидкими кристаллами.

## 2.4. Параметр ориентационного порядка (микроскопический подход)

Вернемся к функции распределения (2.7). Нам хотелось бы определить эту функцию для каждого вещества при разных температурах, т. е. найти все амплитуды полиномов в этом разложении, но, к сожалению, некоторые из них трудно, а иногда и невозможно, измерить. Однако мы можем ограничиться одним или несколькими ведущими членами в разложении (2.7). При этом первый член разложения ( $S_0 \equiv 1$ ) не зависит от углов и ни на что не влияет. Член с коэффициентом  $S_1 = \langle P_1(\cos \vartheta) \rangle$  при полиноме  $P_1(\cos \vartheta) = \cos \vartheta$  мог бы быть первым из нечетных параметров полярного порядка для обсуждения нематической фазы с конической группой сим-

метрии  $C_{\infty v}$ . Нас, однако, больше интересует простая, неполярная ( $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$ ) нематическая фаза с точечной группой симметрии  $D_{\infty h}$  и функцией распределения  $f(\vartheta)$ , не зависящей от  $\Phi$  и  $\Psi$ . При симметрии  $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$  все нечетные члены разложения (2.7) выпадают, и оно переходит в (2.8) и (2.9). Тогда следующим коэффициентом, совместимым с симметрией  $D_{\infty h}$  будет параметр  $S_2 = (1/2) \langle 3\cos^2\vartheta - 1 \rangle$ , введенный Цветковым [14]. Он описывает квадрупольный ориентационный порядок и вполне подходит на роль параметра ориентационного порядка неполярного нематика. Обсудим важные частные случаи:

- (i) для идеального нематика с длинными осями молекул, строго параллельными друг другу  $\langle \cos^2\vartheta \rangle = 1$  и  $S_2 = 1$ ;
- (ii) для полностью разупорядоченных молекул в объеме  $\langle \cos^2\vartheta \rangle = 1/3$ ,  $S_2 = 0$ , и такая среда соответствует изотропной фазе;
- (iii) имеется еще одна возможная, «магическая» ориентация молекул, отвечающая условию  $\langle \cos^2\vartheta \rangle = 1/3$  и  $S_2 = 0$ : она соответствовала бы некой нематической фазе со специально подобранными коэффициентами  $S_{2l}$  с более высокими номерами  $l$  (см. ниже);
- (iv) если условно положить все молекулы на плоскость, перпендикулярную оси  $C_{\infty}$ , то получим  $\vartheta = \pi/2$ ,  $\langle \cos^2\vartheta \rangle = 0$  и  $S_2 = -1/2$ . Фаза с параметром  $S_2 = -1/2$  сохранила бы симметрию  $D_{\infty h}$  нематической фазы, но для палочкообразных молекул она пока не обнаружена. Можно приготовить твердую аморфную пленку с помощью напыления на подложку органических соединений с палочкообразными молекулами и получить такую «фазу» искусственно, как показано на рис. 2.18. Интересно, что если на этом рисунке заменить палочки дисками, лежащими в той же плоскости, получилась бы хорошо известная дискотическая нематическая фаза с той же группой симметрии  $D_{\infty h}$  и параметром порядка  $S_2 = 1$ , поскольку для дискотиков угол  $\vartheta$  определяется отклонением их нормалей от директора.

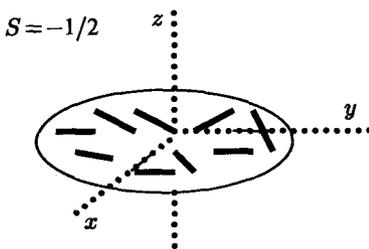


Рис. 2.18. Иллюстрация виртуальной нематической фазы с группой симметрии  $D_{\infty h}$  и параметром порядка  $S = 1/2$

Итак, с учетом (i)–(iv) мы убеждаемся, что, в качестве первого приближения к функции распределения молекул нематика по ориентациям, вполне подходит член с номером  $l = 1$  из уравнения (2.9), т. е. параметр  $S_2 = (1/2) \langle 3\cos^2\vartheta - 1 \rangle$ :

$$\begin{aligned}
 f(\vartheta) &= f(\cos \vartheta) \approx (1/2)(4L + 1)S_2 P_2(\cos \vartheta) = \\
 &= (5/2)S_2 P_2(\cos \vartheta) \quad (2.11)
 \end{aligned}$$

Функция (2.11) приведена на рис. 2.19 для двух значений параметра порядка  $S_2$ , при этом коэффициент  $5/2$  отброшен как нормировочный. Кривые, отмеченные символами  $S_2 = 1$  и  $S_2 = 0,6$ , соответствуют идеальному и типичному нематикам. Для изотропной фазы кривая  $S_2$  совпадает с нулевой горизонтальной линией.

Параметр порядка  $S_2$  можно найти, измеряя анизотропию магнитной восприимчивости, оптический дихроизм и двулучепреломление, а также спектры ЯМР. Для определения параметров более высокого порядка требуются более сложные методы. Например, параметр  $S_4$  обычно измеряется по комбинационному рассеянию света [15], поляризованной люминесценции или другими оптическими методами, использующими двухволновые взаимодействия. Экспериментальных измерений параметров  $S_6$ ,  $S_8$  и выше, по-видимому, нет. Однако, в некоторых случаях, с помощью рентгеноструктурного анализа удавалось определить сразу всю функцию  $f(\vartheta)$ , но с ограниченной точностью.

Чтобы дать представление о важности параметров порядка более высоких, чем  $S_2$ , рассмотрим два распределения молекул на рис. 2.20. На левом рисунке все молекулы в некой (полярной) нематической фазе в среднем расположены под одинаковым «магическим» углом  $\vartheta = 54,73^\circ$  по отношению к вертикально направленному директору  $n$ . Для такого распределения молекул  $\cos^2\vartheta = 1/3$ ,  $\cos^4\vartheta = 1/9$  и, соответственно,  $S_2 = 0$  и  $S_4 = -7/18$  (см. раздел 2.3.1), и при этом

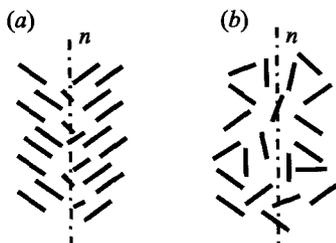


Рис. 2.20. Качественная иллюстрация важности параметров порядка, более высокого, чем  $S_2$ : два виртуальных распределения молекул по ориентациям (а) и (б) с одной и той же величиной  $S_2$  имеют разные параметры  $S_4$

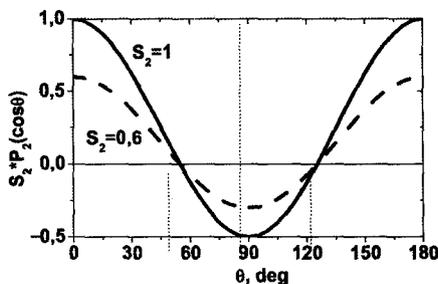


Рис. 2.19. Функции распределения молекул по ориентациям с двумя численно разными параметрами порядка нематической фазы  $S_2$

мы не интересуемся полярностью фазы. На правом рисунке молекулы обычной нематической фазы заметно рассеяны по разным углам вблизи того же «магического» угла  $\vartheta = 54,73^\circ$  так, что среднее значения  $\langle \cos^2\vartheta \rangle = 1/3$  и  $S_2 = 0$  — те же самые, что и для левого распределения. Но, очевидно, что обе четные функции  $f(\vartheta)$  для двух распределений сильно отличаются друг от друга, и значение  $S_4$  будет отличаться от  $-7/18$ . Отсюда и следует необходимость измерять как можно большее число коэффициентов  $S_{2l}$ .

Все, сказанное выше в разделе 2.4, относится как к нематической, так и смектической-А фазам. Однако, в некоторых смектиках-А может нарушаться условие независимости ориентационных степеней свободы от и трансляционных, что требует некоторой коррекции функции  $f(\vartheta, \Phi)$ .

## 2.5. Параметр ориентационного порядка (макроскопическое определение)

### 2.5.1. Тензоры

Вообще говоря, свойства жидких кристаллов зависят от направления, и они описываются тензорами. Некоторые свойства, как, например, плотность нематической фазы, могут оказаться скалярами, но и скаляр — это тензор нулевого ранга. Он имеет всего одну компоненту в пространстве любой размерности,  $1^0 = 2^0 = 3^0 \dots = 1$ . Другие свойства, как, например, спонтанная поляризация смектика-С\* описываются векторами, т. е. тензорами первого ранга. В двумерном пространстве они имеют две компоненты ( $2^1 = 2$ ), а в трехмерном — три ( $3^1 = 3$ ). Например, в декартовых координатах  $x, y, z$   $\mathbf{P} = \mathbf{i}P_x + \mathbf{j}P_y + \mathbf{k}P_z$ . Такой вектор может быть записан как ряд  $(P_x, P_y, P_z)$  или как столбец матрицы. Анизотропные свойства, которые описываются тензорами второго ранга, имеют  $2^2 = 4$  компоненты в двумерном и  $3^2 = 9$  компонент в трехмерном пространствах. Обычно они соотносят друг с другом две векторных величины таких, например, как вектор намагничивания  $\mathbf{M}$  и вектор магнитной индукции  $\mathbf{B}$ , следуя линейному закону  $\mathbf{M} = \chi \mathbf{B} / \mu_0$ , где  $\chi$  — безразмерная магнитная восприимчивость, а  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Гн/м — магнитная постоянная. Каждый из двух векторов имеет по три компоненты (проекции на координатные оси), и, в общем случае, каждая проекция первого вектора  $M_\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ) может зависеть от каждой проекции второго,  $B_\beta$  ( $\beta = x, y, z$ ):

$$\begin{aligned} \mu_0^{-1} M_x &= \chi_{xx} B_x + \chi_{xy} B_y + \chi_{xz} B_z; & \mu_0^{-1} M_y &= \chi_{yx} B_x + \chi_{yy} B_y + \chi_{yz} B_z; \\ \mu_0^{-1} M_z &= \chi_{zx} B_x + \chi_{zy} B_y + \chi_{zz} B_z. \end{aligned}$$

То же самое можно записать в форме матрицы

$$\mu_0^{-1} \begin{vmatrix} M_1 \\ M_2 \\ M_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} \\ \chi_{21} & \chi_{22} & \chi_{23} \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} B_1 \\ B_2 \\ B_3 \end{vmatrix}.$$

Или в более компактной тензорной форме:

$$\mu_0^{-1} M_\alpha = \sum_{\beta} \chi_{\alpha\beta} B_\beta = \chi_{\alpha\beta} B_\beta. \quad (2.12)$$

Здесь  $\alpha, \beta = 1, 2, 3$  и, по правилу Эйнштейна, в произведении  $\chi_{\alpha\beta} B_\beta$  следует выполнить суммирование по повторяющимся индексам, в данном случае, по индексу  $\beta$ .

Вектор намагничивания взят как конкретный пример, и, конечно, многие другие свойства (диэлектрическая восприимчивость, электро- и теплопроводность, молекулярная диффузия и другие) также описываются тензорами второго ранга типа  $\chi_{\alpha\beta}$ . В микроскопической теории этим свойствам соответствуют одночастичные функции распределения, не учитывающие межмолекулярных взаимодействий. Однако, имеются также свойства, для описания которых необходимы тензоры более высокого ранга. Так тензор молекулярной гиперполяризуемости  $\gamma_{ijk}$  имеет ранг 3 и включает  $3^3 = 27$  компонент, а тензор ранга 4 упругости нематика  $K_{ijkl}$  имеет  $3^4 = 81$  компоненту. В микроскопической теории жидких кристаллов необходимы многочастичные функции для описания упругих свойств.

Поскольку физические свойства вещества не зависят от выбранной системы координат, индексы  $\alpha$  и  $\beta$  в (2.12) можно менять местами. Тогда  $\chi_{\alpha\beta} = \chi_{\beta\alpha}$  и в тензоре  $\chi_{\alpha\beta}$  остаются независимыми только 6 компонент, три диагональных и три, расположенных симметрично относительно диагонали. Этот симметричный тензор всегда можно привести к диагональному виду подходящим поворотом координатной системы. Например, оказывается очень удобным направить одну из осей декартовой системы вдоль одной из осей симметрии рассматриваемого твердого или жидкого кристалла. В новых координатах, в тензоре останутся только ненулевые диагональные компоненты  $\chi_{11}$ ,  $\chi_{22}$  и  $\chi_{33}$ .

### 2.5.2. Одноосный порядок

В одноосных, жидких кристаллах с поворотной осью симметрии  $D_{\infty h}$  (нематик, диско-нематик, смектик-А) или  $D_{6h}$  (смектик-В), направленной вдоль оси  $z$ , свойства вещества в направлениях  $x$  и  $y$  одинаковы и  $\chi_{11} = \chi_{22} = \chi_{\perp} \neq \chi_{33} = \chi_{\parallel}$ . Соответствующая матрица коэффициентов

$$\chi_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel} \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

имеет только два независимых элемента, и для любого физического параметра можно выделить его среднюю  $\langle \chi \rangle = (1/3)(\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp})$  и анизотропную часть  $\Delta\chi = \chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ .

Анизотропная часть тензора (2.13)

$$\chi_{\alpha\beta}^{(a)} = \chi_{\alpha\beta} - \langle \chi \rangle \delta_{\alpha\beta}$$

включает в себя единичный тензор второго ранга  $\delta_{\alpha\beta}$  с суммой диагональных элементов (следом)  $\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz} = 3$ . Отсюда получаем тензор анизотропии магнитной восприимчивости нематика  $\chi$ , равный нулю в изотропной фазе:

$$\chi_{\alpha\beta}^a = \begin{vmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel} \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} \langle \chi \rangle & 0 & 0 \\ 0 & \langle \chi \rangle & 0 \\ 0 & 0 & \langle \chi \rangle \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -\frac{1}{3}\chi_a & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3}\chi_a & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}\chi_a \end{vmatrix}$$

В принципе, этот тензор можно использовать в качестве параметра ориентационного порядка одноосной фазы, однако более предпочтительна форма  $\chi_a$ , нормированная на максимально возможную анизотропию  $\chi_a^{\max}$ , которую имел бы жидкий кристалл с идеальной упаковкой всех молекул вдоль директора  $z$ . Иногда находят возможность найти твердый кристалл того же вещества с идеальной упаковкой  $\chi_a^{\max}$ , и тогда проблема нормировки решается, и мы приходим к определению *тензора параметра ориентационного порядка* одноосной фазы [16]:

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{\chi_{\alpha\beta}^{(a)}}{\chi_{\alpha\beta}^{\max}} = \frac{\chi_a}{\chi_a^{\max}} \cdot \begin{vmatrix} -1/3 & 0 & 0 \\ 0 & -1/3 & 0 \\ 0 & 0 & 2/3 \end{vmatrix} \quad (2.14)$$

Здесь  $S = \chi_a / \chi_a^{\max}$  — скалярный модуль параметра порядка, зависящий от статистического (молекулярного) порядка среды, а тензорная часть определяет ориентационную часть параметра порядка, т. е. его угловую зависимость. Макроскопическое и микроскопическое определения совпадут, если мы положим

$$S = \chi_a / \chi_a^{\max} = S_2 = \langle P_2(\cos \vartheta) \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \vartheta - 1 \rangle. \quad (2.15)$$

Экспериментальные значения *параметра ориентационного порядка* нематических кристаллов, найденные по данным (макроскопических) измерений магнитной и оптической анизотропии, хорошо согласуются с (микроскопическими) данными ЯМР и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

*Тензор параметра ориентационного порядка* можно также записать, используя проекции директора на координатные оси  $n_{\alpha}$  ( $\alpha = x, y, z$ ).

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{\chi_a}{\chi_a^{\max}} \left( n_{\alpha} n_{\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right) = S \left( n_{\alpha} n_{\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right). \quad (2.16)$$

Например, в геометрии  $n||z$  имеем проекции директора  $(0, 0, 1)$ , и из (2.16) сразу же следует формула (2.14).

### 2.5.3. Макроскопическая двuosность

В противоположность часто встречающейся микроскопической двuosности нематиков с точечной группой симметрии  $D_{\infty h}$  (см. раздел 2.3.2), настоящая двuosная фаза должна принадлежать к более низким группам, таким как  $D_{2h}$  (показана на рис. 2.21) или  $C_{2h}$  и, возможно, другим [18]. Двuosная нематическая фаза впервые была обнаружена в лиотропных жидких кристаллах [19], состоящих из амфифильных молекул в водных растворах. Недавние находки двuosных фаз нематических, термотропных жидких кристаллов (образованных изогнутыми [20] и полимерными [21] молекулами, а также металломезогенами) все еще вызывают оживленные дискуссии. Строго говоря, холестерические жидкие кристаллы (хиральные нематики) также могут считаться слабо двuosными. Менее симметричные фазы, такие как смектик-С, смектик-Е и другие, безусловно, оптически двuosны.

В макроскопически двuosной фазе все три диагональных компоненты тензора порядка отличаются друг от друга,  $\chi_{11} \neq \chi_{22} \neq \chi_{33}$ , и след тензора  $\chi_{\alpha\beta} = \chi_{11} + \chi_{22} + \chi_{33} = 3\langle\chi\rangle$ . Тензор  $\chi_{\alpha\beta} = 3\langle\chi\rangle Q_{\alpha\beta}$  и определяет тензор двuosного порядка:

$$Q_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} -(1/3)(Q_1 - Q_2) & 0 & 0 \\ 0 & -(1/3)(Q_1 + Q_2) & 0 \\ 0 & 0 & (2/3)Q_1 \end{vmatrix} \quad (2.17)$$

Для двuosной фазы введены два параметра  $Q_1$  и  $Q_2$ , и теперь мы можем применить их к трем разным фазам: изотропной ( $Q_1 = Q_2 = 0$ ), одноосной нематической ( $Q_1 \neq 0, Q_2 = 0$ ) и двuosной нематической ( $Q_1 \neq 0, Q_2 \neq 0$ ). Заметим, что двuosные молекулы могут образовать как двuosные, так и одноосные фазы; последние могут возникать, если двuosные молекулы свободно вращаются вокруг своих длинных осей. Интересно, что и одноосные молекулы могут формировать как одноосные (как правило), так и двuosные фазы. Это происходит, если одноосные молекулы объединяются в димеры или другие «строительные блоки».

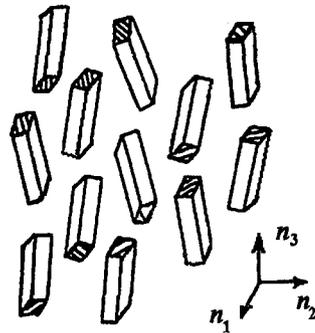


Рис. 2.21. Упаковка молекул в нематической двuosной фазе с группой симметрии  $D_{2h}$

## 2.6. Локальный порядок гибких цепей

Когда молекулы имеют структуру гибкой цепочки, можно ввести частичные или локальные «параметры ориентационного порядка», хотя эти параметры не столь фундаментальны, так как не имеют прямого отношения к фазовым переходам.

Локальный порядок молекулярных цепочек, главным образом, наблюдается в лиотропных жидких кристаллах, формирующих ламеллярные фазы поверхностно активных веществ в воде [22], см. рис. 2.22 (b). Конкретный пример — водный раствор лаурата калия.

В заранее заданном звене гибкой углеводородной цепочки  $K-CH_2-CH_2-CD_2-CH_2-...$  атом водорода заменяют дейтерием, см. рис. 2.22 (a), который и является зондом локального параметра порядка этого звена. По спектрам ЯМР, чувствительным только к расположению дейтериевой метки, определяется ориентационный порядок в соответствующем звене. На рис. 2.23 видно, что с увеличением расстояния от атома калия локальный параметр порядка сильно уменьшается из-за гибкости углеводородной цепочки. Таким образом, звенья цепочки как бы переходят от твердого состояния к жидкому, т. е. плавятся [23].

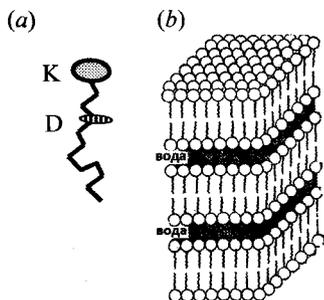


Рис. 2.22. Молекула лаурата калия (K) с меткой дейтерия (D) (a) и структура слоистой лиотропной фазы (b)



Рис. 2.23. Слоистая лиотропная фаза лаурата калия: ориентационный порядок  $S$  отдельных звеньев углеводородной цепочки в зависимости от их номера, отсчитанного от атома калия

## Литература к Главе 2

1. Gray G. W., «Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals», London, Academic Press, 1962.
2. Gray G. W., Liquid crystals and molecular structure: nematics and cholesterics, in «The molecular physics of Liquid Crystals», G. R. Luckhurst and G. W. Gray Eds. Academic Press, London, 1979, Chapter 1, pp. 1–29.

3. *Gray G. W.*, Liquid crystals and molecular structure: smectics, in «The molecular physics of Liquid Crystals», G. R. Luckhurst and G. W. Gray Eds. Academic Press, London, 1979, Chapter 12, pp. 263–284.
4. *Hall A. W., Hollinghurst J., Goodgy J. W.*, Chiral and achiral calamitic liquid crystals for display applications, «Handbook of Liquid Crystal Research» Eds. P. Collings and J. Patel, Oxford University Press, New York, 1997, pp. 17–71.
5. *Blinov L. M., Chigrinov V. G.*, «Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials», Springer-Verlag, New York, 1993.
6. *Kuball H.-G.* From chiral molecules to chiral phases: comment on the chirality of liquid crystal phases, *Liquid Crystals Today*, **9**, (1) 1–7 (1999).
7. *Osipov M. A.* Molecular theories of liquid crystals, in «Physical Properties of Liquid Crystals» Eds. D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Wiley-VCH, Weinheim, 1999, pp.40–71.
8. *Israelachvili J. N.* «Intermolecular and Surface Forces», 2<sup>nd</sup> edition, Acad. Press. London, 1992.
9. *Stone A. J.*, Intermolecular Forces, in «The molecular physics of Liquid Crystals», *Luckhurst G. R.*, G. W. Gray Eds. Academic Press, London, 1979, Chapter 2, pp. 31–50.
10. *Zannoni C.*, Distribution functions and order parameters, in «The molecular physics of Liquid Crystals», G. R. Luckhurst and G. W. Gray Eds. Academic Press, London, 1979, Chapter 3, pp. 51–84.
11. *Vertogen G., W. H. de Jeu*, Thermotropic Liquid Crystals. Fundamentals, Springer-Verlag, Berlin, 1987.
12. *Wojtowicz P.*, Introduction to molecular theory of liquid crystals, in «Introduction to Liquid Crystals», eds. E. B. Priestley, P. Wojtowicz, P. Sheng, Plenum Press, N-Y, 1975, pp. 31–44.
13. *de Gennes P. G., Prost J.* «The Physics of Liquid Crystals», 2<sup>nd</sup> edition, Oxford Sci. Publ.,1995.
14. *Zwetkoff W.* Über die Molecülanordnung in der anisotrop-flüssigen Phase, *Acta Physicochim. URSS*, **16**, 132 (1942).
15. *Pershan P. S.* Raman studies of orientational order in liquid crystals, in «The molecular physics of Liquid Crystals», G. R. Luckhurst and G. W. Gray Eds. Academic Press, London, 1979, Chapter 17, pp. 385–410.
16. *de Gennes P. G.* Short range order effects in the isotropic phase of nematics and cholesterics, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **12**, 193–314 (1971).
17. *Сонин А. С.* Лютропные нематики, *УФН* **153**, 273–310 (1987).
18. *Freiser M. J.* Ordered states of nematic liquid, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 1041 (1970).
19. *Yu L. J., Saupe A.* Observation of a biaxial nematic phase in potassium-laurate-1-decanol-water mixtures, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1000 (1980).
20. *Acharya B. R., Primak A., Kumar S.* Biaxial nematic phase in bent-core thermotropic mesogens, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 145506(1–4) (2004).
21. *Severing K., Saalwächter K.* Biaxial nematic phase in a thermotropic liquid-crystalline side-chain polymers, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 125501(1–4) (2004).
22. *Pershan P. S.* Lyotropic Liquid crystals, *Physics Today*, May, 1982. P. 34–39
23. *Charvolin J., Tardieu A.* Lyotropic liquid crystals; structures and molecular motions, in «Liquid Crystals» Ed. L. Liebert (series Solid State Physics, Eds. H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull), Acad Press, New-York, 1978, pp. 209–258.

## Глава 3

# Жидкокристаллические фазы

В этой главе предлагается общий обзор свойств наиболее известных жидкокристаллических фаз. Основное внимание уделяется термотропным жидким кристаллам, которые обнаруживают богатый полиморфизм при изменении температуры. Термотропные фазы разделяются на каламитные (с палочкообразными молекулами) и дискогические (с молекулами в форме дисков); первые обсуждаются более подробно. Сначала мы обсуждаем ахиральные среды с зеркальной симметрией, в том числе и лиотропные, а затем переходим к хиральным.

### 3.1. Исследования полиморфизма

Полиморфные трансформации и свойства изучаются разнообразными методами, и мы проиллюстрируем их наиболее характерными примерами.

#### 3.1.1. Микроскопия в поляризованном свете

Это очень простой, эффективный и наглядный метод [1]. С помощью поляризационного микроскопа можно наблюдать шлирен-структуры с характерными дефектами, в частности, дисклинациями и по их виду устанавливать симметрию фазы. Например, характеристические дефекты (дисклинации) нематической фазы хорошо видны на рис. 3.1 (а), а всерная текстура смектической-С фазы — на рис. 3.1 (b).

Направление ориентации директора в однородной структуре жидкокристаллического образца можно определить с помощью, так называемой, коноскопии, т. е. наблюдения препарата в сильно сходящемся луче света. При этом, по симметрии наблюдаемой картины можно определить некоторые элементы симметрии жидкокристаллической фазы.

Часто очень полезным оказывается метод смешиваемости различных веществ [2]. Как правило, легко смешиваются только одинаковые фазы,

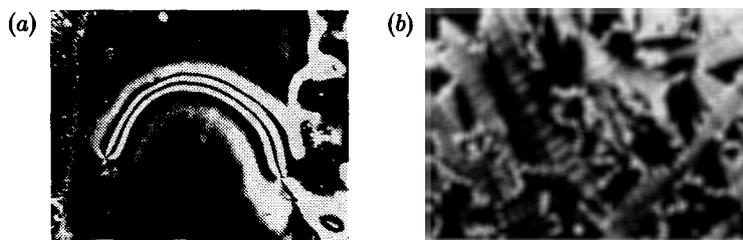


Рис. 3.1. (Цветную версию см. на вклейке.) Текстуры нематической (а) и смектической-С (b) фаз, наблюдаемые в поляризационный микроскоп

контактирующие друг с другом в одном препарате, например, нематик с нематиком, смектик-А со смектиком-А и т. д. Поэтому, используя хорошо известное вещество в качестве эталона, можно получить предварительные сведения о структуре нового вещества, не обращаясь к рентгеноструктурному анализу или другому более трудоемкому и дорогому методу.

Например, этим методом удалось установить, что чистое ( $c = 1$ ) вещество *p*-метокси-*p*'-пентилстильбен имеет смектическую фазу-В при температуре ниже  $110^\circ\text{C}$ , нематическую фазу в интервале  $110\text{--}125^\circ\text{C}$  и изотропную фазу (ИФ) выше  $125^\circ\text{C}$ , но не имеет смектической-А фазы, см. рис. 3.2. Для этого нужно было приготовить набор из 10–15 смесей двух веществ с разной молярной долей эталонного вещества  $c$  и наблюдать за их смешиваемостью. Измеряя температуры фазовых переходов и переходя от образца к образцу с долями  $c$  от 1 до 0 (справа налево по диаграмме), получаем фазовую диаграмму исследуемого вещества при  $c = 0$ .

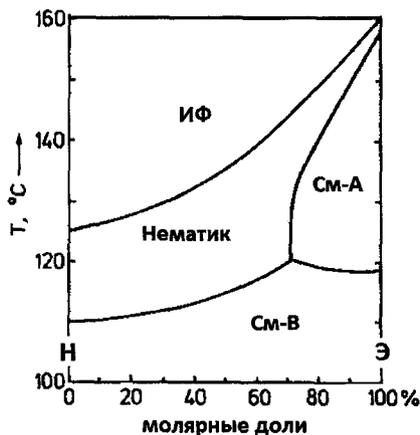


Рис. 3.2. Диаграмма смешивания: пометки Э и Н на вертикальных осях означают, соответственно, эталонное вещество (справа) с хорошо известной последовательностью фаз и исследуемое новое вещество (слева)

### 3.1.2. Сканирующая дифференциальная и адиабатическая калориметрия

Эти методы широко используются при исследованиях фазовых переходов. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) позволяет быстро измерить энтальпию перехода и определить его тип. Например,

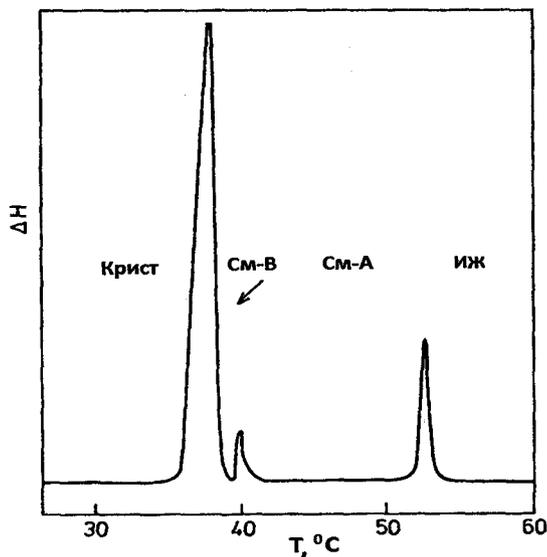


Рис. 3.3. Пример ДСК диаграммы: скрытая теплота перехода  $\Delta H$  в зависимости от температуры

при переходе смектик-В — кристалл выделяется значительное количество скрытой теплоты, и это хорошо видно на диаграмме ДСК, рис. 3.3. Отсюда, с высокой вероятностью следует, что наблюдаемый переход — это переход первого рода. Другие переходы (изотропная жидкость — смектик-А и смектик-А-смектик-В) не столь ярко проявляются на диаграмме, и могут быть отнесены к слабым переходам первого рода. Истинные переходы второго рода на ДСК диаграммах не должны наблюдаться из-за их практически нулевой энтальпии. Специфические особенности переходов второго рода исследуют с помощью адиабатической калориметрии (измерение аномалий теплоемкости) и дилатометрии (измерение аномалии плотности).

### 3.1.3. Рентгеноструктурный анализ

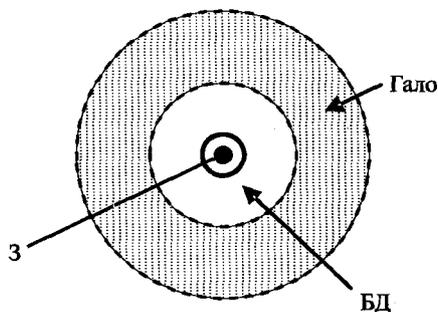
Это особенно мощный метод [3, 4], и позже мы подробно обсудим его в Главе 4, а пока представим только схематическую картинку на рис. 3.4. Рентгеновский луч проходит через образец жидкого кристалла, и дифрагирующие лучи, образующие конус с углом  $2\theta$  при вершине, падают на приемник излучения. В нашем конкретном примере смектический-А жидкий кристалл никак не ориентирован, и наблюдаемая картина дифракции

принципиально не отличается от лауэграмм кристаллических порошков. Прежде всего, обращает на себя внимание маленькое черное кольцо при малых дифракционных углах. Это отпечаток слоистой структуры смектика-А. Как и в случае твердых кристаллов, рентгеновский луч с длиной волны  $\lambda$  отражается от стопки параллельных молекулярных слоев по закону Брэгга:

$$2d_{hkl} \sin \vartheta = m\lambda, \quad m = 1, 2, 3, \dots, \quad \text{где}$$

$h, k, l$  — индексы Миллера (в нашем случае 001, 002, и т. д.),  $d$  означает расстояние между слоями, а  $\vartheta$  — угол дифракции. Измеряя угол  $\vartheta$ , мы находим  $d$ . Например, если  $2\vartheta \approx 3^\circ$  для  $m = 1$  (1-й порядок отражения), то  $\sin \vartheta \approx 0,026$  и для  $\lambda \approx 0,1$  нм, получаем  $d \approx 1,9$  нм. Видно, что межслоевое расстояние соответствует длине палочкообразной молекулы, а, значит, фаза, вероятнее всего — ортогональная смектическая.

Далее, широкое диффузное кольцо серого цвета соответствует дифракции луча, падающего перпендикулярно плоскости смектического слоя. Диффузные кольца наблюдаются обычно при дифракции на жидкостях, и в нашем случае отражают жидкостную природу упаковки молекул в смектическом слое. Отсюда можно заключить, что фаза является смектиком-А. При этом поперечный размер молекул можно оценить по среднему радиусу диффузного кольца, используя приведенную выше формулу (более подробно брэгговская дифракция обсуждается в разделе 4.2.2).



**Рис. 3.4.** Схема рентгеновской дифрактограммы смектической-А фазы. Луч падает перпендикулярно плоскости рисунка и образует на приемном устройстве дифракционную картину. Прямой луч прикрыт заслонкой З. Черное колечко соответствует брэгговской дифракции (БД) на смектических слоях, а серое широкое гало отражает (как в жидкости) хаотическую упаковку молекул внутри слоев

## 3.2. Основные каламитные фазы

### 3.2.1. Нематическая фаза

Напомним, что изотропная фаза, состоящая из ахиральных молекул, принадлежит непрерывной точечной группе симметрии  $K_h$ . В соответствии с представлениями групп [5], при охлаждении вещества сферическая симметрия  $K_h$  понижается до цилиндрической ( $D_{\infty h}$ ) или конической (полярной) группы ( $C_{\infty v}$ ), при этом трансляционная симметрия жидкости  $T(3)$  сохраняется.

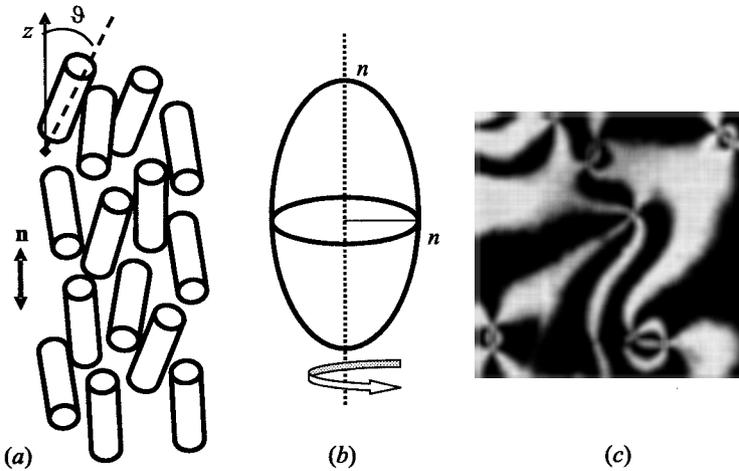


Рис. 3.5. (Цветную версию см. наклейке.) Нематическая фаза: ориентация молекул (а), оптическая индикатриса (b) характерная текстура под микроскопом (с)

Экспериментально установлено, что нематическая фаза не полярна, и отсутствие полярности учитывается симметрией директора  $\mathbf{n}(\mathbf{r}) = -\mathbf{n}(\mathbf{r})$  ( $\mathbf{r}$  — радиус-вектор). Перечислим основные свойства нематической фазы:

- (i)  $\mathbf{n}(\mathbf{r}) = -\mathbf{n}(\mathbf{r})$  (отсутствие полярности), и в декартовой системе с осью  $z$ , направленной вдоль директора, директор имеет проекции  $(n_x, n_y, n_z) = (0, 0, 1)$ , см. рис. 3.5 (а).
- (ii) Точечная группа симметрии нематика  $D_{\infty h}$  (по Шенфлису) или  $\infty/mmm$  (МС) включает операции  $C_{\infty}$  (поворотная ось бесконечного порядка совпадающая с вектором  $\mathbf{n}$ ), бесконечное число осей  $C_2$  перпендикулярных директору  $\sigma_v$ , бесконечное число вертикальных плоскостей симметрии, содержащих  $\mathbf{n}$ , и одна горизонтальная зеркальная плоскость  $\sigma_h$ , перпендикулярная  $\mathbf{n}$ . Точно такую же симметрию имеет дискотическая нематическая (для краткости, диско-нематическая) фаза. Ориентационный порядок описывается тензорами (2.14) или (2.16) с амплитудой (параметром порядка)  $S = (1/2)(3\cos^2\Theta - 1)$ , где  $\Theta$  — угол, который каждая молекула образует с направлением директора.
- (iii) Трансляционная группа симметрии нематика  $T(3)$  означает возможность поступательного движения молекул по всем трем направлениям, при этом локальная плотность нематика постоянна,  $\rho(\mathbf{r}) = \text{const}$ . Нематики — самые текучие из всех известных жидких кристаллов, и поэтому оказались самыми востребованными в производстве дисплеев.

- (iv) Нематик — оптически одноосная фаза, причем, как правило, положительно одноосная,  $n_z = n_{\parallel} > n_x = n_y = n_{\perp}$ . Оптическая индикатриса нематической фазы, см. рис. 3.5 (b), имеет форму вытянутого эллипсоида в отличие от сплюснутого эллипсоида дискотических нематиков, как правило, оптически отрицательных. Диэлектрический и оптический эллипсоиды обсуждаются более подробно в разделе 10.1.1.
- (v) Наблюдаемые в микроскоп (в скрещенных поляроидах) текстуры нематиков весьма характерны: на рис. 3.5 (c) можно видеть типичные точечные дисклинации, порождающие, так называемые, кисти (brushes) и нити. Именно нить (по-гречески, νειμα) дала название нематической фазе. Структура таких дисклинаций объясняется современной теорией упругости жидких кристаллов (раздел 7.4).

### 3.2.2. Классическая фаза смектик-А

Классическая фаза смектик-А часто образуется более или менее симметричными молекулами с длинными хвостами при охлаждении нематика или непосредственно из изотропной фазы. Здесь мы встречаемся с новой особенностью: фаза оказывается периодичной в одном направлении, с периодом, равным межслоевому расстоянию  $d$ , см. рис. 3.6. Внутри каждого слоя, в горизонтальной плоскости упаковка молекул осталась хаотической, т. е. жидкостной. При этом корреляций позиций молекул в соседних слоях не наблюдается. Получается, что фаза-А является сразу одномерным кристаллом (вдоль оси  $z$ ) и двумерной жидкостью (вдоль осей  $x$  и  $y$ ). Она характеризуется следующими свойствами:

- (i) Как и в нематической фазе,  $\mathbf{n}(\mathbf{r}) = -\mathbf{n}(\mathbf{r})$ , и компоненты директора ( $n_x, n_y, n_z$ ) = (0, 0, 1).

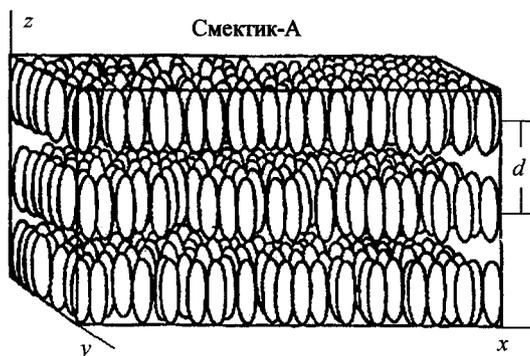


Рис. 3.6. Слоистая структура термотропной смектической-А фазы

- (ii) Точечная группа симметрии осталась прежней,  $D_{\infty h}$ , но трансляционная инвариантность сохранилась только для двух направлений  $x$  и  $y$ , и теперь полная группа симметрии  $D_{\infty h} \times T(2)$  отличается от группы нематика.
- (iii) Плотность не зависит от  $x$  и  $y$ ,  $\rho_x, \rho_y = \text{const}$ , однако,  $\rho_z$  оказывается периодической функцией расстояния вдоль нормали  $z$  к молекулярному слою. Эта функция должна быть четной из-за наличия плоскости симметрии перпендикулярной  $\mathbf{n}$  (например, это может быть горизонтальная плоскость, проходящая через середину центрального слоя на рисунке),  $\rho(z) = \rho_0 + \sum_n^{\infty} \rho_n \cos nqz$ . Здесь  $n = 1, 2, 3, \dots$ , а  $q = 2\pi/d$  — это волновой вектор периодической структуры. Глубина модуляции функции  $\rho(z)$  невелика,  $\rho_n < \rho_0$ , и в первом приближении мы можем ограничиться первой гармоникой ( $n = 1$ ) волны плотности:

$$\rho(z) = \rho_0 + \rho_1 \cos qz \quad (3.1)$$

Амплитуда гармоники  $\rho_1$  обычно принимается за *параметр трансляционного порядка* смектической-А и других периодических фаз (см. раздел 5.3).

- (iv) Параметр ориентационного порядка дается той же формулой  $S = (1/2)(3\cos^2\Theta - 1)$ , что и для нематиков, однако, обычно абсолютная величина его больше,  $S_A > S_N$ . Смектическая-А фаза оптически одноосна, причем ее одноосность положительна.
- (v) Типичная текстура смектика-А показана на рис. 3.7 (а). Здесь мы видим так называемые вееры (fans), состоящие из фокально-конических доменов, характерных вообще для слоистых структур [1, 6]. Хотя слои более или менее жестки, они могут скручиваться, как ковры, и образовывать цилиндры и торы с линиями дисклинаций  $\Gamma_1$ , проходящими

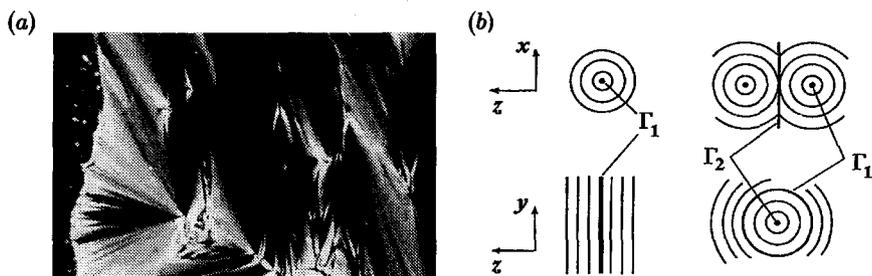


Рис. 3.7. (Цветную версию см. на вклейке.) Смектик-А: веерная текстура (а) и структура типичных дефектов (b)

через их центры, а также более сложные структуры с дисклинациями типа  $\Gamma_2$ . Схемы на рис. 3.7 (b) представляют проекции торов на плоскость  $xz$ , перпендикулярную линии  $\Gamma_1$  (верхняя схема), и на плоскость  $yz$ , проходящую через  $\Gamma_1$  (нижняя схема).

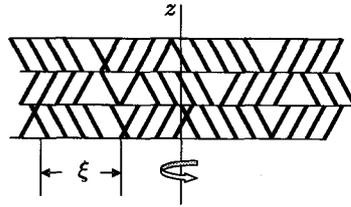


Рис. 3.8. Структура одноосной смектической-А фазы де Фриза с очень сильным наклоном молекул и корреляционной длиной для наклона  $\xi$

### 3.2.3. Специальные смектические-А фазы

На рис. 3.8 показано строение, так называемой, фазы де Фриза. По симметрии это та же одноосная смектическая-А фаза (группа  $D_{\infty h}$ ), но с сильно отклоненными от директора молекулами (локальный наклон примерно на  $\pm 20^\circ$ ) по всем азимутальным направлениям.

Свойства фазы де Фриза заметно отличаются от свойств классического смектика-А, например, ее оптическая анизотропия меньше, так как  $n_z$  ближе к  $n_x$  и  $n_y$ , чем у смектика-А. Диэлектрический отклик тоже имеет свою специфику, а в хиральной фазе де Фриза наблюдаются интересные электрооптические эффекты.

Некоторые вещества, состоящие из молекул с большими, продольными дипольными моментами формируют *полярные слои*, так называемых,

фрустрированных фаз. На рис. 3.9 приведены три структуры  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_d$ , которые имеют точечную симметрию смектической-А фазы, но отличаются от нее своей трансляционной симметрией из-за специфического характера взаимодействия диполей. Фаза  $A_1$  — это классический смектик-А обсуждавшийся выше; его межслоевое расстояние, т. е. период структуры, равно длине молекул. Диполи упакованы антипараллельно в каждом слое, и слой получается неполярным. Фаза  $A_2$  — это смектик с полярными слоями и антисегнетоэлектрической упаковкой соседних слоев. Наконец, фаза  $A_d$  представляет собой промежуточный случай.

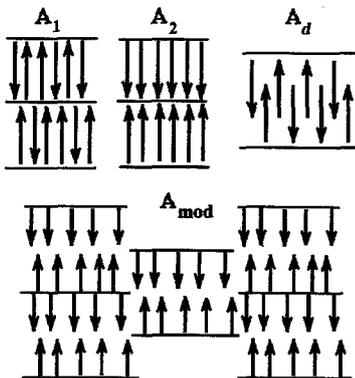


Рис. 3.9. Структура смектических-А фаз с полярными слоями  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_d$ , а также модулированной фазы  $A_{mod}$

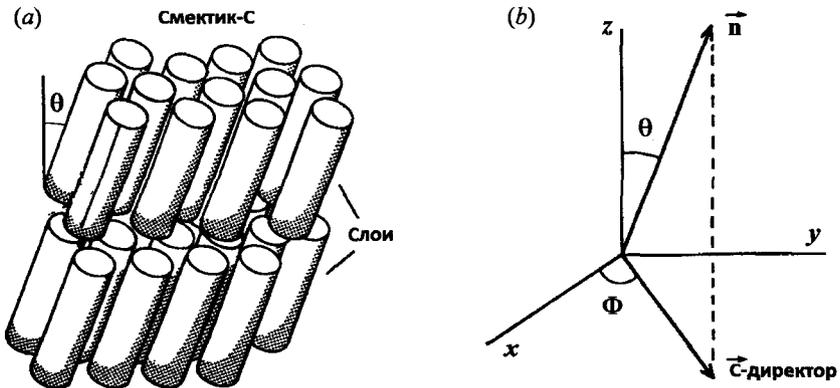


Рис. 3.10. Сметтик С. Молекулярная структура (а) и определение с-директора (б)

Специфическая ориентация диполей в слоях приводит к модуляции плотности заряда вдоль директора с периодом, который может отличаться от периода плотности  $\rho(z)$ . Следовательно, вдоль нормали к смектическим слоям формируются две волны, волна плотности и волна зарядовой плотности или электрической поляризации. Их периоды могут быть несоизмеримы в том смысле, что отношение двух периодов не выражается в целых числах. В некоторых случаях две тенденции к формированию однослойных ( $A_1$ ) и двухслойных ( $A_2$ ) структур могут входить в конфликт, и тогда возникает фрустрированная фаза (на рисунке  $A_{\text{mod}}$ ), которая модулирована дважды, т. е. не только вдоль нормали к молекулярным слоям, но также и в плоскости смектических слоев.

### 3.2.4. Смектическая-С фаза

В смектической-С фазе длинные молекулярные оси отклонены от нормали к смектическим слоям на угол  $\vartheta$ , рис. 3.10. Фаза С имеет следующие свойства:

- (i) Директор  $\mathbf{n}$  совпадает с преимущественным направлением длинных молекулярных осей, и, как прежде,  $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$ . Если направление нормали к слоям совпадает с осью  $z$  в декартовых координатах, то проекции директора  $(n_x, n_y, n_z) = (\sin\vartheta\cos\Phi, \sin\vartheta\sin\Phi, \cos\vartheta)$ . Проекция директора  $\mathbf{n}$  на плоскость смектического слоя называется *с-директором*. В качестве двухкомпонентного параметра порядка смектика-С выбирается комплексная функция  $\Psi = \sin\vartheta\exp(\pm i\Phi)$ , которую можно представить с-директором.  $\sin\vartheta$  и угол  $\Phi$  могут рассматриваться как амплитуда и фаза угла наклона, причем знак  $\pm\Phi$  определяет направление поворота с-директора. В экспериментах угол  $\vartheta$  варьирует от  $0$  до  $45^\circ$ ;

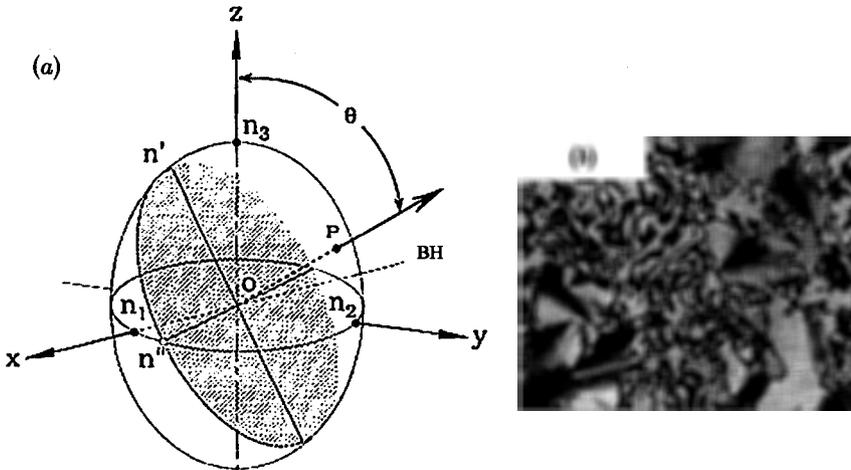


Рис. 3.11. (Цветную версию см. на вклейке.) Оптическая индикатриса (а) и текстура (b) двуосной смектической-С фазы (ВН — волновая нормаль)

- (ii) Точечная группа симметрии фазы  $C_{2h}$  или  $2/m$  включает операцию поворота  $C_2$  вокруг оси  $x$  и плоскость симметрии  $\sigma_h$ , перпендикулярную поворотной оси (отсюда и  $h$ -индекс у символа  $\sigma_h$ ). Полная группа симметрии фазы —  $C_{2h} \times T(2)$ ;
- (iii) Волна плотности имеет ту же форму (3.1) как и для смектической-А фазы;
- (iv) Пространственные положения молекул в соседних слоях не коррелированы, а их наклон коррелирован.
- (v) Фаза С оптически двуосна, см. рис. 3.11 (а), и все проекции директора на координатные оси различны:  $n_1 \neq n_2 \neq n_3$  (при направлении нормали к слоям вдоль  $z$ );
- (vi) В смектике-С директор свободно вращается вокруг  $z$  по поверхности конуса с углом  $2\theta$  при вершине. Благодаря этой степени свободы, в поляризационном микроскопе наблюдаются, как и в нематиках, шпирентекстуры, которые видны в центральной части рис. 3.11 (b). С другой стороны, слоевая структура смектика ответственна за всерную текстуру в нижнем левом углу этого же рисунка.

### 3.2.5. Смектическая фаза В

Перечислим теперь основные свойства В фазы:

- (i) Операции гексагональной симметрии: поворотная ось шестого порядка  $C_6$ , совпадающая с директором  $\mathbf{n}$ , зеркальная плоскость  $\sigma_h$ , обеспе-

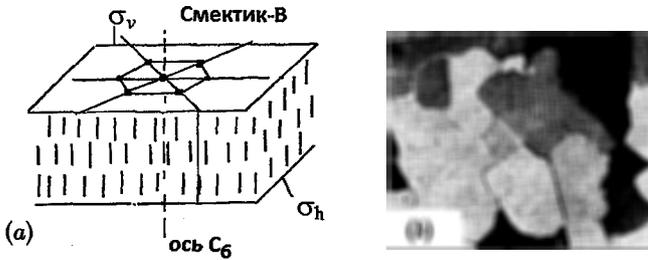


Рис. 3.12. (Цветную версию см. на вклейке.) Структура (а) и микроскопическая текстура (b) смектической-В фазы

чивающая симметрию «голова — хвост»,  $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$ , 12 вертикальных плоскостей  $\sigma_v$ , их которых 6 проходят через углы шестиугольника, а другие 6 — по биссектрисам этих углов, и 12 осей  $C_2$ , перпендикулярных оси  $C_6$  и лежащих в плоскостях  $\sigma_v$ , см. рис. 3.12 (а). Точечная группа симметрии —  $D_{6h}$  (6/mmm) и фаза обладает следующими свойствами:

- (ii) Оптическая одноосность  $n_{\parallel} \neq n_{\perp}$  и, как правило,  $n_z > n_x = n_y$
- (iii) Трехмерная периодичность с тремя соответствующими волнами плотности вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$ :

$$\rho(x, y, z) = \rho_{\parallel} \cos(q_{\parallel} z) \cdot \rho_{\perp} \cos(q_{\perp} x) \cdot \rho_{\perp} \cos(q_{\perp} y) \quad (3.2)$$

с разными волновыми векторами и амплитудами волн в продольном и поперечных направлениях к директору. В этом смысле можно рассматривать смектическую-В фазу как трехмерный кристалл. Однако, с этим утверждением нужно быть осторожным и учитывать корреляции молекул в соседних слоях. Если наблюдается корреляция в положениях молекул, располагающихся в соседних слоях, то мы имеем дело с настоящим кристаллом  $B_{cr}$ , хотя его модуль упругости, отвечающий сдвигу слоев относительно друг друга, может быть очень малым. Если же межслоевых корреляций нет, то мы имеем дело с, так называемым, гексатическим жидким кристаллом (или просто гексатиком) смектиком- $B_{hex}$ , замечательные свойства которого мы будем обсуждать в разделе 4.7.3.

- (iv) Для смектика-В характерна особая, так называемая, мозаичная текстура, показанная на рис. 3.12 (b).

### 3.3. Дискотические, чашкоподобные и полифильные фазы

Дискотические фазы построены из молекул-дисков. Различают дисконематическую фазу  $N_D$ , со структурой, показанной рис. 3.13 (b), и колончатые дискотические фазы (их несколько) как, например, та, что представ-

лена рис. 3.13 (а). Дisko-нематическая фаза возникает при охлаждении изотропного вещества, состоящего из молекул дискообразной формы, например, из класса трифениленов, см. рис. 3.14. В этом случае симметрия понижается от группы  $T(3) \times O(3)$  до  $T(3) \times D_{\infty h}$ . Новая фаза не смешивается с каламитными нематиками, хотя их симметрия и некоторые свойства, исключая гидродинамические, одинаковы:  $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$ , точечная группа  $D_{\infty h}$ ,  $\rho = \text{const}$ , оптическая одноосность.

Колончатая дискотическая фаза, показанная на рис. 3.13 (а) является примером двумерного кристалла и одномерной жидкости. Ее можно представить, правда, с трудом, как пучок жидких молекулярных нитей, образующих двумерную решетку. В дискотиках директор  $\mathbf{n}$  представляет собой преимущественное направление нормалей молекул-дисков, и на рисунке  $\mathbf{n} \parallel z$ . Трансляционное движение ограничено только направлением

вдоль столбиков, т. е. параллельно директору, и соответствует группе  $T(1)$ . Точечная группа  $D_{6h}$  соответствует ортогональной гексагональной фазе. Вообще говоря, дискотические фазы могут иметь разную симметрию. Например, если директор отклонен от нормали к плоскости решетки  $xy$ , то точечная симметрия такой наклонной фазы понижается до  $C_{2h}$ . При охлаждении дискотиков можно наблюдать такую последовательность фаз: изотропная  $I$ , нематическая  $N_D$ , колончатая ортогональная  $D_0$ , колончатая наклонная  $D_i$  и кристаллическая  $K$ .

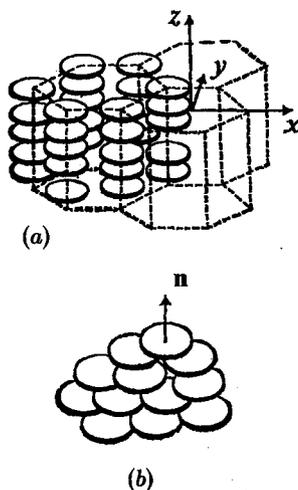


Рис. 3.13. Структура двух дискотических фаз, колончатой (а) и нематической (б)

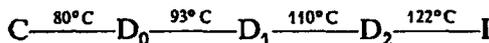
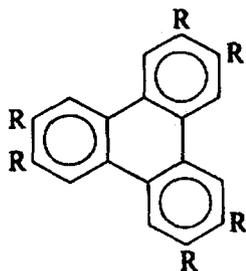


Рис. 3.14. Структурная формула и последовательность фазовых переходов в соединении из класса трифенилена

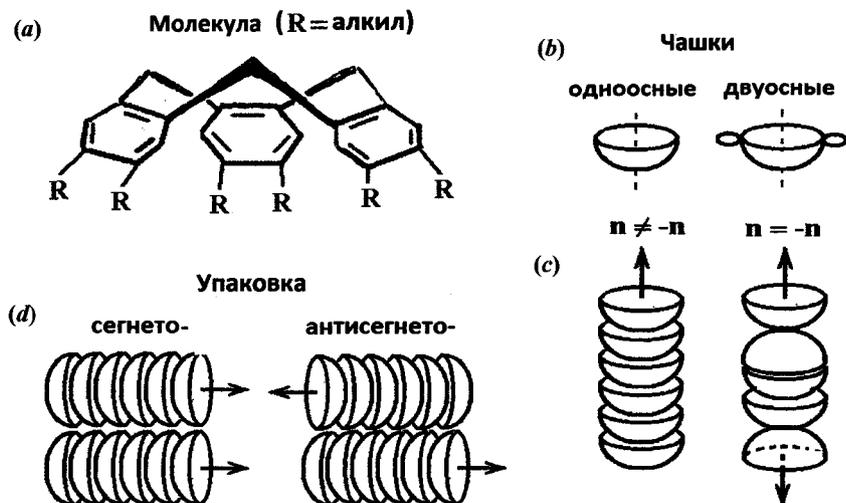


Рис. 3.15. Возможные чашкоподобные фазы: форма синтезированных молекул (a) и форма одноосных и двуосных чашек (b), полярные и неполярные колонки, состоящие из молекул-чашек (c), и два типа упаковки полярных колонок, сегнетоэлектрическая (слева) и анти сегнетоэлектрическая (справа) (d)

Некоторые молекулы имеют форму чашек и, в принципе, могут формировать чашкоподобные фазы, см. рис. 3.15 (a). Сами молекулы-чашки могут иметь разную симметрию, как показано на рис. 3.15 (b) и образовывать одноосные или двуосные фазы. Упаковка чашек в колонки может быть разной, рис. 3.15 (c). Например, если все они ориентированы доньшками вниз, то тогда симметрия «голова — хвост» нарушается, и колонка будет полярной, с симметрией  $C_{\infty v}$ . Если доньшки ориентированы вверх и вниз поровну, колонка будет неполярной. В свою очередь, только полярные колонки могут образовать сегнетоэлектрические и антисегнетоэлектрические фазы, как показано на рис. 3.15 (d).

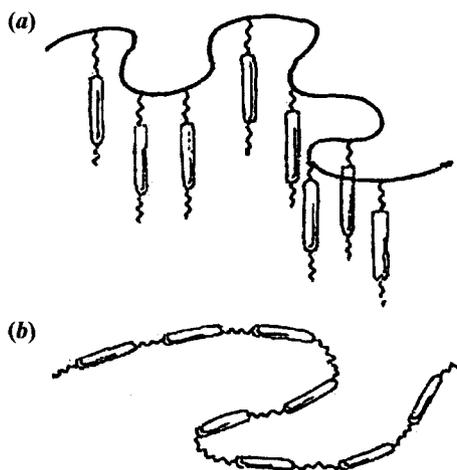
На самом деле, химики пока еще только пытаются синтезировать чашкоподобные мезогены. Однако ахиральные, полярные, жидкокристаллические фазы уже наблюдались в, так называемых, полифильных соединениях [8]. Их палочкообразные молекулы состоят из «конфликтующих» частей, а, именно, гидрофильной части — жесткого ядра (бифенильного фрагмента) и двух гидрофобных хвостов по обе стороны от него (перфторалкильного и алкильного). Такие молекулы образуют полярные блоки, которые в свою очередь укладываются в полярную фазу, обладающую пироэлектрическими и пьезоэлектрическими свойствами с характерным гистерезисом, индуцированным внешним полем.

### 3.4. Роль полимеризации

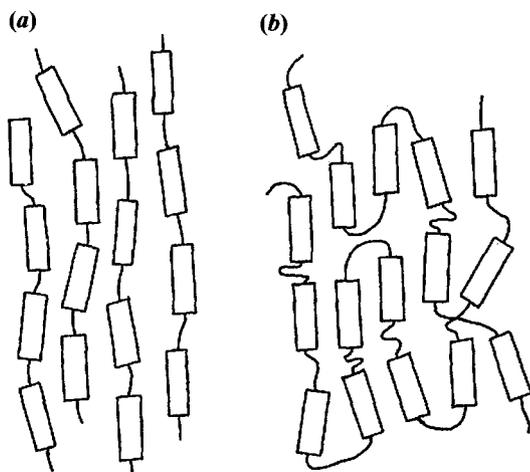
Среди полимеров, которые образуют жидкие кристаллы, различают два главных типа, линейно-цепные и гребенчатые, рис. 3.16 (*a*, *b*). В гребенчатых полимерах мезогенные группы присоединены к полимерной цепи через достаточно гибкие промежуточные звенья. В цепных полимерах мезогенные группы встроены в основную цепь и отделены друг от друга гибкими звеньями. [9,10].

Гибкие звенья (спейсеры) совершенно необходимы для определенной свободы, чтобы мезогенные фрагменты могли создать упорядоченную структуру. Для гребенчатых полимеров такая самосборка в нематическую или смектические фазы с молекулами, легко укладываемыми параллельно друг другу, рис. 3.17 (*a*), кажется вполне естественной. Для цепных полимеров необходимы более длинные и более гибкие цепочки-спейсеры, разделяющие мезогенные фрагменты, и тогда вся полимерная цепь приобретает жидкокристаллическую структуру, рис. 3.17 (*b*).

Таким же путем синтезируют жидкокристаллические *сополимеры*, в которых мезогенные группы чередуются с другими группами, как правило, выполняющими какую-то новую функцию. Это могут быть полярные, хиральные, хромофорные, фоточувствительные, люминесцентные, фотохромные, и другие функциональные группы, полезные для различных приложений, в частности, в нелинейной оптике. Так, например, хромофорные группы,



**Рис. 3.16.** Структура линейных (*a*) и гребенчатых (*b*) жидкокристаллических полимеров с присоединенными мезогенными группами



**Рис. 3.17.** Схемы упаковки мезогенных групп цепных полимеров в нематическую (a) и смектическую-A (b) фазы

встроенные в полимерную структуру, увеличивают нелинейную восприимчивость, так называемых,  $\chi^{(2)}$ - и  $\chi^{(3)}$ - материалов для получения оптических гармоник, смешивания волн и других нелинейных эффектов.

Некоторые жидкокристаллические сополимеры с фотохромными фрагментами обнаруживают эффект фотоиндуцированной, многократно обратимой *транс-цис-транс* изомеризации. Ее можно использовать для записи голографических решеток, поляриметрии, обработки оптической информации, микролазеров и т. д. Нематическая фаза на основе линейно-цепных полимеров используется в технологии особо прочных волокон, поскольку полимер проходит через фильеры в упорядоченном состоянии, и волокно имеет меньше дефектов.

Полимеры формируют те же самые жидкокристаллические фазы, которые наблюдаются в низкомолекулярных веществах (нематическую, смектические-A, C, B, включая хиральные фазы). Несмотря на ту же симметрию, их свойства весьма специфичны. Вообще, жидкие полимеры имеют очень большую вязкость из-за перепутывания и зацепления одних полимерных нитей другими. Это сильно ограничивает их степени свободы, особенно трансляционной, т. е. их течение. При охлаждении полимеры могут переходить в стеклообразное состояние, чрезвычайно полезное для многочисленных применений. Это относится и к жидкокристаллическим полимерам. Например, с помощью света или электрического поля можно задать полимерному нематикку определенную ориентацию (например, в виде

решетки) или придать ему полярность, сопровождающуюся пиро-, пьезо- и электрооптическими свойствами, а затем охладить его до стеклообразного состояния. Механически твердое стекло сохранит наведенную анизотропию, и может быть использовано в различных технических приложениях. Сказанное относится и к холестерической фазе со спиральной структурой. В холестерический полимер можно ввести люминесцентный краситель и, освещая его светом накачки, получить микролазер без зеркал, так как периодическая структура холестерика сама обеспечивает распределенную обратную связь. Другая группа полимерных, жидких кристаллов — эластомеров обладает эластичностью, как резина. Они могут оказаться замечательными пьезоэлектриками или оптическими материалами с механически управляемыми свойствами.

### 3.5. Лиотропные фазы

Лиотропные жидкокристаллические фазы наблюдаются в водных растворах амфифильных (в частности, бифильных) молекул [11,12]. В качестве их строительных блоков выступают двойные слои, см. рис. 3.18, или мицеллы, причем мицеллы могут иметь сферическую или цилиндрическую форму, как на рис. 3.19 (*a*, *b*).

При низких концентрациях масел в воде наблюдаются нормальные сферические мицеллы (*a*) с хвостами, спрятанными внутрь, и полярными головками наружу (к воде). При высоких концентрациях наблюдаются инверсные мицеллы (*b* и *c*) с полярными головками внутри. Примеры структур

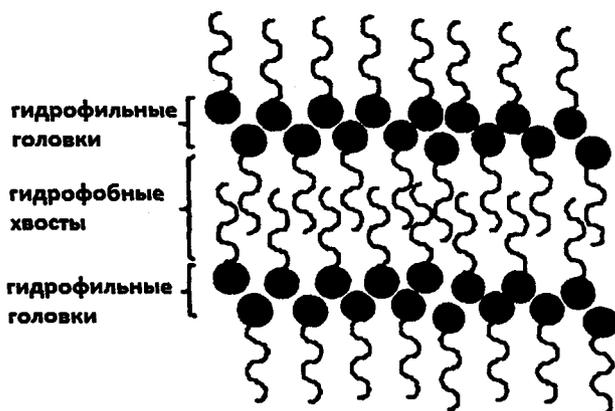


Рис. 3.18. Двойные слои, образованные молекулами с полярными гидрофильными головками и гидрофобными углеводородными хвостами

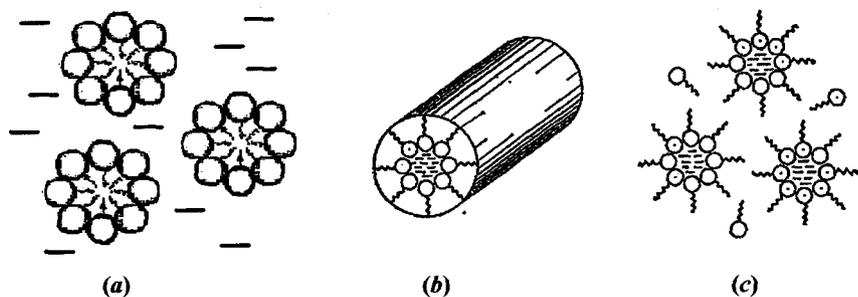


Рис. 3.19. Мицеллы: нормальная сферическая (а), инверсная цилиндрическая (b) и инверсная сферическая (с)

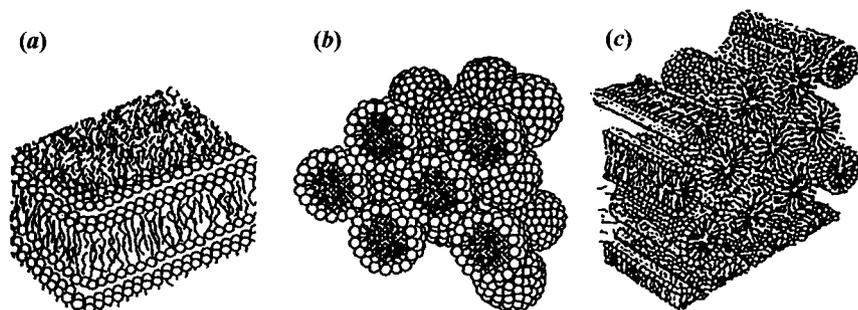


Рис. 3.20. Ламеллярная (а), кубическая (b) и гексагональная (с) лиотропные фазы

типичных лиотропных фаз (ламеллярной, т. е. слоистой, кубической и гексагональной) приведены на рис. 3.20. Под микроскопом можно наблюдать их характерные текстуры, как, например, всерная текстура, типичная для гексагональной лиотропной фазы, см. рис. 3.21.

Особый класс образуют *лиотропные нематические* фазы, встречающиеся на фазовых диаграммах между изотропными мицеллярными фазами и структурированными (ламеллярной или гексагональной) фазами. При этом молекулы могут иметь форму палочек или дисков, а строительными блоками являются везикулы или другие мезоскопические образования. Лиотропные нематики ориентируются магнитным и электрическим полем и, как и термотропные нематические фазы, обнаруживают шпирентекстуры. Лиотропные нематики могут быть одноосными, или двуосными, как на рис. 3.22, и именно среди лиотропных жидких кристаллов, безоговорочно, наблюдались двуосные нематики [13].

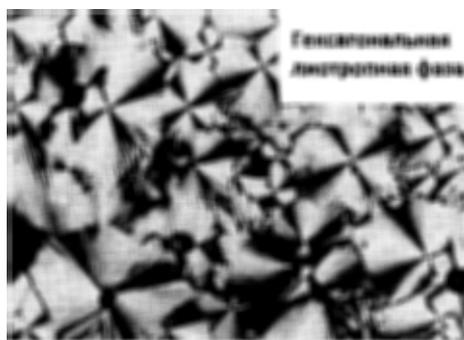


Рис. 3.21. Фотография текстуры гексагональной лиотропной фазы

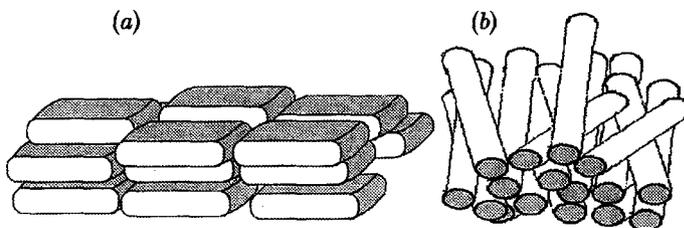
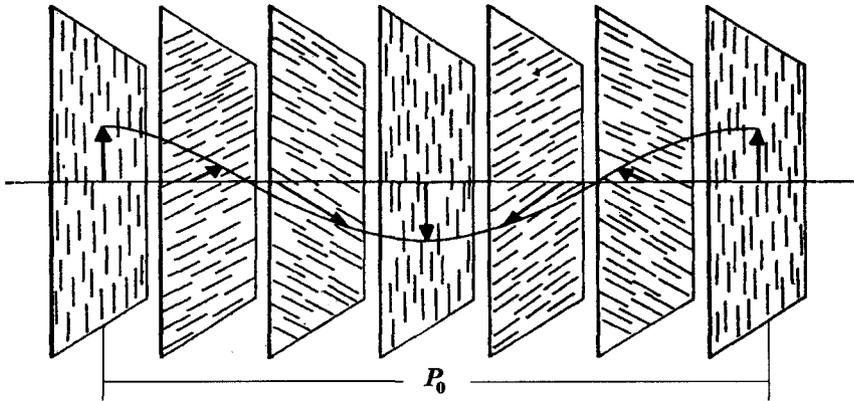


Рис. 3.22. Структура лиотропных нематиков: фаза  $N_d$  образована плоскими молекулярными блоками (а) а фаза  $N_e$  — цилиндрическими блоками (b)

### 3.6. Общие замечания по поводу хиральности

Хиральность сводится к отсутствию зеркальной симметрии чего бы то ни было. Этот термин происходит от греческого слова «рука». У. Томсон (лорд Кельвин) определяет хиральность не явно: «любая геометрическая фигура хиральна, если ее изображение в плоском зеркале нельзя с ней совместить». К сожалению, у нас пока нет количественного определения хиральности [14]. Опыт показывает, что хиральность молекул приводит к закрутке и пространственной модуляции жидкокристаллических фаз. Примерами хиральных фаз являются холестерик, рис. 3.23, смектик-С\* (звездочкой отмечено ее отличие от ахиральной фазы смектика-С), а также другие фазы, которые будут рассмотрены ниже. С помощью табл. 3.1 можно проследить, как изменяется симметрия при допировании ахиральных фаз хиральной добавкой. Возьмем рацемическую смесь, состоящую из правых и левых молекул (энантиомеров) в равных количествах. Она имеет непрерывную группу точечной симметрии  $K_h$ , Теперь нарушим равенство



**Рис. 3.23.** Структура холестерической фазы. Каждая плоскость моделирует поперечное сечение спиральной структуры в пределах одного из многих ее периодов, называемых шагом спирали  $P_0$ . Ось спирали проходит по горизонтали, образуя правый винт. Короткие штрихи показывают ориентацию палочкообразных молекул в плоскости каждого слоя

**Таблица 3.1**

Точечные группы симметрии основных ахиральных и хиральных фаз

Фаза	Хиральность	
	Ахиральная	Хиральная
Изотропная	$K_h$	$K$
Нематическая и смектическая-А	$D_{\infty h}$	$D_{\infty}$
Смектическая-С	$C_{2h}$	$C_2$

количества левых и правых компонент, добавив к этой смеси некоторое число молекул (пусть даже, очень малое) одного, например, правого энантиомера. Мы получим группу симметрии  $K$  без единой зеркальной плоскости. Это можно проверить по способности нового состава поворачивать плоскость поляризации пропущенного им света, т. е. по его оптической активности.

Далее, если в нематическую фазу симметрии  $D_{\infty h}$  добавить правых молекул-изомеров, ее симметрия понизится до  $D_{\infty}$  (симметрия скрученного цилиндра), и мы получим хиральную нематическую фазу. Хиральные молекулы примеси заметно изменяют нематическое окружение и вся структура становится закрученной в той или иной мере. При этом шаг спирали совершенно несоизмерим с молекулярным масштабом и может быть практически любым от  $P_0 = 0,1$  мкм до бесконечности. По историческим причинам принято называть хиральную нематическую фазу с симметрией  $D_{\infty}$  и относительно коротким шагом (примерно до 1 мкм) холестерической,

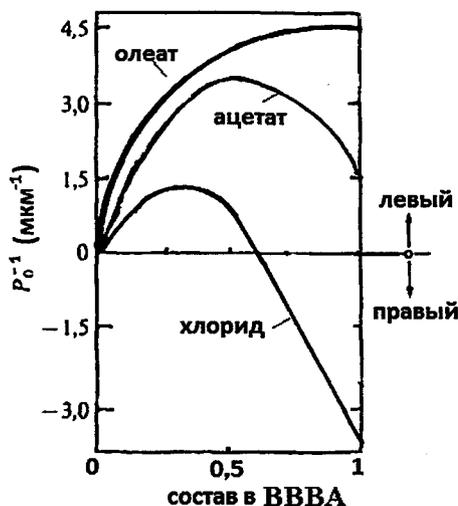


Рис. 3.24. Закручивающая способность эфиров холестерина в нематической фазе BBVA в зависимости от концентрации добавки

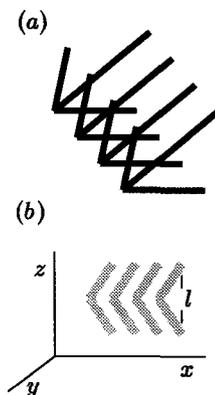


Рис. 3.25. Гипотетические хиральные тримеры из ахиральных палочкообразных молекул, соединенных ван-дер-ваальсовыми связями (а) и схема ахиральных, бананообразных молекул, способных к формированию хиральных доменов (б)

с названием присвоенным еще в XIX веке хорошо известному классу хиральных мезогенов — эфиров холестерина.

Конечно, шаг спирали хиральной нематической фазы зависит от концентрации  $c$  хиральной добавки; для малых  $c$  выполняется линейный закон,  $P_0^{-1} \approx \alpha c$  где  $\alpha$  означает *закручивающую способность* вещества добавки [15]. Однако, с увеличением концентрации  $c$  линейность нарушается, и само направление закрутки, т. е. знак шага  $\pm P_0$ , может измениться на обратный. Это наблюдается при введении добавки хлорида холестерина в нематическую фазу BBVA (п-бутоксидибензилиден-п'-бутиланилина), см. рис. 3.24.

Хиральные молекулы при определенном составе и температуре могут образовать и спиральную смектическую-С\* фазу с шагом, несоизмерным с толщиной смектического слоя. Теоретически, такая фаза может возникнуть и с ахиральными молекулами, для чего требуется очень специальная упаковка [16]. Например, если три ахиральных палочкообразных молекулы различной длины могут как-то соединиться в тримеры с помощью ван-дер-ваальсовых связей, эти тримеры будут похожи на косые треножки, разумеется, хиральные и способны породить хиральную фазу. Другой пример — это изогнутые ахиральные молекулы, имеющие форму бананов, которые могут образовать многодоменную систему одинаковых по числу правых и левых доменов [17] в зависимости от направления наклона молекулярных осей  $l$  по отношению к плоскости  $xz$  на рис. 3.25 (б).

С другой стороны, хиральные молекулы можно упаковать в такую сложную, дефектную структуру, что она потеряет многие анизотропные свойства, например, двулучепреломление, как это наблюдается в голубой фазе, см. ниже.

## 3.7. Холестерики

### 3.7.1. Межмолекулярный потенциал

Структура молекул, образующих ахиральную и хиральную нематическую фазу, практически одинакова. Однако они различаются концептуально, по симметрии, и это заметно влияет на асимметрию межмолекулярных взаимодействий и, как следствие, на физические свойства. Мерой слабости асимметрии взаимодействий является отношение молекулярного размера к величине шага спирали, величины порядка 0,01 или меньше, однако ее почти всегда приходится учитывать. Рассмотрим потенциал  $W(\varphi)$  взаимодействия двух эллипсоидальных молекул только в зависимости от азимутального угла  $\varphi$  между их длинными осями, см. рис. 3.26 (а). Молекулу 1 считаем закрепленной и поворачиваем молекулу 2 относительно центра тяжести пары молекул. Для пары ахиральных молекул двухчастичный потенциал  $W_{1,2}(\varphi)$  симметричен по отношению к  $\varphi = 0$ , рис. 3.26 (b). Его можно записать через полином Лежандра второго рода  $P_2$  и параметр порядка parameter  $S_2$ :

$$W_{12}(\varphi) = -vS_2P_2(\cos\varphi). \quad (3.3)$$

Для двух хиральных молекул или, хотя бы, одной из них, зеркальная симметрия пары исчезает, и потенциал  $W_{1,2}(\varphi)$  становится асимметричной функцией угла. Мы можем различить три случая:

- (i) Взаимодействие еще подчиняется гармоническому закону, но с осью симметрии, смещенной, относительно нулевого угла к углу  $\varphi_0$ , как изображено на рис. 3.26 (c):

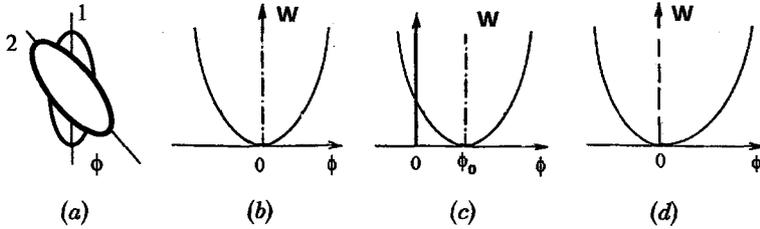
$$W_{12}(\varphi) = -vS_2P_2(\cos(\varphi - \varphi_0)). \quad (3.4)$$

Это относится к «классическому» холестернику с локальной нематической упаковкой. Величина  $\varphi_0$  как раз и определяет равновесный шаг спирали:

$$P_0 = \frac{2\pi a}{\varphi_0}, \quad (3.5)$$

где  $a$  — диаметр поперечного сечения палочкообразной молекулы.

- (ii) Минимум потенциала находится в точке  $\varphi_0 = 0$ , но его угловая зависимость ангармонична, и не может быть описана с помощью цилиндрически симметричных функций, рис. 3.26 (d). В этом случае равновесный шаг определяется некой средней величиной смещения всей картины на угол  $\varphi_{av}$ .
- (iii) Оба случая (i) и (ii) вносят вклад в функцию  $W_{1,2}(\varphi)$ .



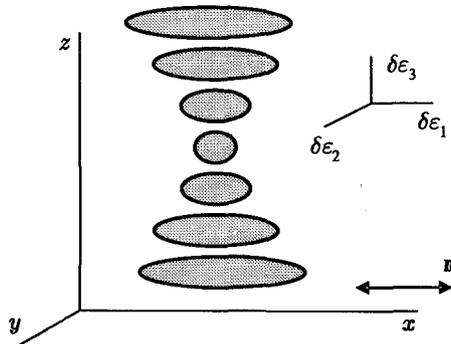
**Рис. 3.26.** Взаимодействие двух эллипсоидальных молекул, молекула 2 над молекулой 1 с углом  $\phi$  между ними (а). Формы потенциала взаимодействия молекул для разных моделей: гармонический потенциал для ахиральных (b), и хиральных (c) молекул и ангармонический потенциал для хиральных молекул (d)

Разумеется, в каждом случае конкретная форма кривой потенциала зависит от химической структуры молекул. Например, в немато-холестерических смесях  $W_{1,2}(\phi)$  зависит как от молекул нематической матрицы и хиральной добавки.

### 3.7.2. Холестерическая спираль и тензор ориентационного порядка

Согласно модели Озеена [18], мы можем представлять холестерик как стопку нематических квази-слоев молекулярной толщины  $a$  с директором, который лежит в плоскости слоев и поворачивается от слоя к слою на малый угол  $\delta\phi$ . Такая картина напоминает слоистую фазу. Действительно, квазинематические слои часто ведут себя как смектические при образовании дефектов, при течении вещества, опытах с ультразвуком и т. д. Более того, как следует из теоремы Ландау—Пайерлса, флуктуации положений молекул в направлении оси спирали размывают одномерный, дальний, трансляционный порядок, точно так же, как и в слоистой смектической-А фазе, хотя в обоих случаях масштаб соответствующих периодических структур может оказаться астрономическим.

Параметр локального ориентационного порядка холесте-



**Рис. 3.27.** Спиральная структура диэлектрического эллипсоида холестерического жидкого кристалла. Различие компонент  $\delta\epsilon_3$  и  $\delta\epsilon_2$  указывает на имеющуюся малую двусосность холестерика, которой обычно пренебрегают

рического жидкого кристалла практически не отличается от нематического и, в первом приближении, является одноосным бесследным тензором  $Q_{ij} = S(n_i n_j - \delta_{ij}/3)$  с директором лежащим в плоскости  $xu$  и заданным, для определенности, в направлении  $x$  на одной из границ спирали:

$$\tilde{Q} = S \begin{pmatrix} +2/3 & 0 & 0 \\ 0 & -1/3 & 0 \\ 0 & 0 & -1/3 \end{pmatrix}.$$

В спиральной структуре холестерика этот тензор, точно так же, как и тензор (или эллипсоид) диэлектрической анизотропии, поворачивается при трансляции вдоль оси спирали  $z$ , как показано на рис. 3.27, и тогда компоненты директора следуют гармоническому закону,  $\mathbf{n} = (\cos qz, \sin qz, 0)$ . В одноосном жидком кристалле локальный диэлектрический тензор имеет только две разных (нематических) компоненты,  $\varepsilon_{\parallel}$  и  $\varepsilon_{\perp}$  и два коэффициента преломления  $n_{\parallel}$  и  $n_{\perp} = n_z$ . Как правило,  $n_{\parallel} > n_{\perp}$ , и одноосный холестерик *локально оптически положителен*, тогда как вся спиральная одноосная структура оптически отрицательна. Это видно по величине показателей преломления, измеряемых вдоль и поперек оси спирали (не директора): вдоль оси имеем  $n_z = n_{\perp}$ , а поперек  $n_{x,y}^2 = (1/2)(n_{\parallel}^2 + n_{\perp}^2)$ . Обычно,  $n_{\parallel} > n_{\perp}$  (типично,  $n_z \approx 1,5$  и  $n_{x,y} \approx 1,6$ ), и, следовательно,  $n_z < n_{x,y}$ , и поэтому спиральная структура оптически отрицательна.

### 3.7.3. Тензор диэлектрической анизотропии

В общем случае, однако, тензор  $\tilde{Q}_{ij}$  двуосен, но двуосность выражена очень слабо, по порядку величины она оценивается как  $\xi/P_0$ , где  $\xi$  — корреляционная длина нематических флуктуаций. Величину  $\xi$  можно измерить по рассеянию света в изотропной фазе вблизи фазового перехода в нематик. Тогда в каждой точке, т. е. локально, тензор анизотропии диэлектрической проницаемости окажется двуосным и бесследным,  $\delta\varepsilon_1 + \delta\varepsilon_2 + \delta\varepsilon_3 = 0$ , причем  $\delta\varepsilon_2 \approx \delta\varepsilon_3$ :

$$\delta\tilde{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta\varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \delta\varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \delta\varepsilon_3 \end{pmatrix} = \frac{\delta\varepsilon_1}{2} \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1+\eta & 0 \\ 0 & 0 & -1-\eta \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

Здесь параметр  $\eta$  выражает меру двуосности

$$\eta = (\delta\varepsilon_2 - \delta\varepsilon_3) / \delta\varepsilon_1 = (2\delta\varepsilon_2 + \delta\varepsilon_1) / \delta\varepsilon_1 = (2\delta\varepsilon_2 / \delta\varepsilon_1) + 1. \quad (3.7)$$

В частности, при  $\eta = 0$  мы возвращаемся к тензору диэлектрической проницаемости нематика с коэффициентом  $2/3$ , вошедшим в сомножитель  $\delta\epsilon_1$ :

$$\delta\tilde{\epsilon} = \delta\epsilon_1 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 \end{pmatrix}. \quad (3.8)$$

Чтобы получить тензор диэлектрической анизотропии спиральной структуры холестерика, нужно представить, что локальный, нематический тензор вращается в лабораторной системе координат относительно оси спирали или, наоборот, ввести вращающуюся координатную систему, что мы и сделаем с помощью операции

$$\delta\tilde{\epsilon} = \tilde{R}_\varphi \delta\tilde{\epsilon} \tilde{R}_\varphi^{-1}, \quad (3.9)$$

с матрицей вращения вокруг  $z$ -оси  $\tilde{R}_\varphi$  и обратной ей матрицы  $\tilde{R}_\varphi^{-1}$ . Их можно найти в любом курсе алгебры матриц:

$$\tilde{R}_\varphi^{-1} = \tilde{R}_\varphi = \begin{bmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \tilde{R}_\varphi = \begin{bmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (3.10)$$

Заметим, что в нашем частном случае матрица  $\tilde{R}_\varphi$  антисимметрична, и поэтому ее обратная матрица  $\tilde{R}_\varphi^{-1}$  оказалась транспонированной ей.

С учетом (3.10) перепишем (3.9):

$$\delta\tilde{\epsilon} = \tilde{R}_\varphi \delta\tilde{\epsilon} \tilde{R}_\varphi^{-1} = \begin{vmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \cdot \delta\epsilon \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 \end{pmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

и, двигаясь справа налево, умножим обратную матрицу на «нематический» тензор  $\delta\tilde{\epsilon}$ , а и затем умножим результирующую матрицу на матрицу вращения. В результате получаем *тензор диэлектрической анизотропии локально одноосного холестерика*.

$$\delta\tilde{\epsilon} = \frac{\delta\epsilon}{4} \begin{pmatrix} 1+3\cos 2\varphi & 3\sin 2\varphi & 0 \\ 3\sin 2\varphi & 1-3\cos 2\varphi & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}. \quad (3.11)$$

Окончательно, выпишем тензоры ориентационного порядка во вращающейся системе координат для локально одноосного (3.12) и локально двуосного (3.13) холестерического жидкого кристалла:

$$\tilde{Q}_{ij}^{uni} = \frac{3}{8} S \begin{pmatrix} 1 + 3 \cos 2\varphi & 3 \sin 2\varphi & 0 \\ 3 \sin 2\varphi & 1 - 3 \cos 2\varphi & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}, \quad (3.12)$$

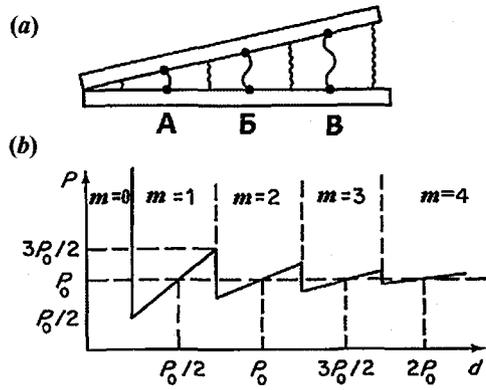
$$\tilde{Q}_{ij}^{bi} = \frac{3}{8} S \begin{pmatrix} 1 + \eta + (3 - \eta) \cos 2\varphi & (3 - \eta) \sin 2\varphi & 0 \\ (3 - \eta) \sin 2\varphi & 1 + \eta - (3 - \eta) \cos 2\varphi & 0 \\ 0 & 0 & -2 - 2\eta \end{pmatrix}, \quad (3.13)$$

где параметр  $\eta$  определен формулой (3.7)

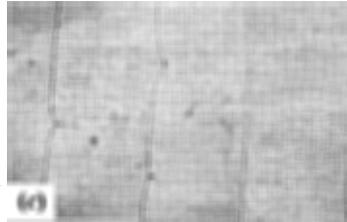
#### 3.7.4. Текстура Гранжана

Если взять два стекла оптического качества и, с помощью двух тонких прокладок разной толщины, сложить их друг с другом, то получится, так называемый, клин Кано. Заполнив его холестерическим жидким кристаллом, с равновесным шагом спирали в объемных образцах  $P_0$ , мы увидим ряд тонких линий, образующих интересную текстуру Гранжана. Если стекла были натерты тканью в одном направлении вдоль острого ребра клина, т. е. перпендикулярно плоскости рис. 3.28 (а), то палочкообразные молекулы на поверхностях клина будут ориентированы параллельно друг другу в этом же направлении. Тогда одинаковый равновесный шаг установится только в тех местах, где толщина клина  $d'$  соответствует целому числу  $m$  полувитков спирали,  $d' = mP_0/2$ . По обе стороны от этих характерных толщин остаются довольно широкие зоны, в которых граничные условия удерживают то же самое число полувитков  $m$ , но спираль оказывается слегка растянутой или сжатой, а шаг  $P \neq P_0$  — неравновесным. Эти зоны Гранжана обозначены номерами  $m = 0, 1, 2, 3, 4$  на рис. 3.28 (b) по числу полувитков спирали в них. На границах зон, где число полувитков меняется скачком (как правило, на один полувиток), образуются дефекты — дисклинации, хорошо заметные под микроскопом, см. рис. 3.28 (c). В нулевой зоне холестерик полностью раскручен, но его свойства, в частности, модули упругости в этой квази-нематической зоне отличаются от свойств ахиральных нематиков, как это, например, видно по характерным картинкам образования доменов в электрическом поле.

Текстура Гранжана весьма полезна во многих экспериментах с холестериками. В самом деле, можно изучать и сравнивать различные физические свойства и эффекты, в частности, электрооптические при разной толщине слоя холестерика в совершенно одинаковых условиях (на материале одно-



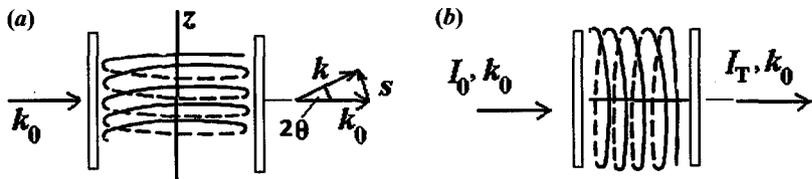
**Рис. 3.28.** Ячейка в форме клина, заполненная холестерическим жидким кристаллом с зонами Гранжана, отмеченными буквами  $m$ , и дисклинациями А, Б, В... (а). Зависимость шага спирали от толщины клина, увеличивающейся от зоны к зоне с номерами  $m = 0, 1, 2, \dots$  (б). Фотография дисклинаций ограничивающих зоны Гранжана (с)



го состава, одинаковой температуре, граничных условиях и т. д.) на одной текстуре, переходя от одной зоны Гранжана к другой. Можно также изучать поведение капель холестерика (без покровного стекла), наблюдая краевые эффекты. Поскольку свободная поверхность капли ориентирует жидкий кристалл, то края капли сами образуют клин с зонами Гранжана. Кстати, в смектиках возникают похожие зоны, но по другой причине; это просто ступеньки из наноразмерных смектических слоев, легко измеряемые атомным силовым микроскопом.

### 3.7.5. Методы измерения шага спирали

Холестерический жидкий кристалл обнаруживает интересные свойства, обязанные его периодической спиральной структуре. Фактически холестерик — это одномерный фотонный кристалл с запрещенной зоной частот (стоп-полосой) для распространения света определенной циркулярной поляризации. Вблизи этой полосы наблюдается гигантская оптическая активность, т. е. вращение плоскости поляризации света. Стоп-зона образуется брэгговской дифракцией света, характерной для любых периодических структур с шагом, соизмеримым с длиной волны. Поскольку шаг спирали холестерического жидкого кристалла легко изменять (в отличие от твердых



**Рис. 3.29.** Измерение шага спирали в холестерических жидких кристаллах.

(а) Геометрия дифракции света падающего на холестерическую спираль перпендикулярно ее оси (в частности, на конфокальную текстуру). Шаг спирали рассчитывается по углу отклонения луча  $\vartheta$ , образованного волновыми векторами  $k_0$  и  $k$ ; (б) Измерение спектра пропускания света сквозь планарную холестерическую текстуру вдоль оси спирали ( $I_0$  и  $I_T$  — интенсивности падающего и пропущенного света)

кристаллов) такими внешними факторами, как температура, ультрафиолетовое излучение, механическое напряжение, электрические и магнитные поля, открываются возможности создания новых оптических приборов (фильтров, лазеров, поляриметров и других) с перестраиваемым спектральным интервалом. Более подробно мы обсудим оптические свойства холестериков в Главе 11.

Шаг холестерической спирали  $P_0$  варьирует от 0 до долей микрона и его можно (и нужно) измерять разными методами. Обсудим эти возможности.

- (i) Для большого шага, лучше всего использовать клин Кано с известным углом  $\alpha$ , находить шаг по толщине клина в любой из зон Гранжана с номером  $m$ ,  $P_0 = 2d'/m$ , как показано на рис. 3.28;
- (ii) Там, где удастся получить хорошую фокально-коническую текстуру с локальными осями спирали, лежащими (пусть даже хаотически) в плоскости тонкой ячейки, удобно измерять шаг с помощью дифракции монохроматического, обычно, лазерного луча света с длиной волны  $\lambda_0$ , падающего нормально на ячейку, см. рис. 3.29 (а). Такую текстуру получают при ориентации молекул перпендикулярно стеклам, обработанным поверхностно-активными веществами (гомеотропная ориентация). Так как локально квази-нематические слои имеют неполярную симметрию, оптические свойства холестерика повторяются через каждые полпериода  $P_0/2$ , т. е. вдвое меньше «механического» шага спирали  $P_0$ . Соответственно, волновой вектор спиральной неполярной структуры (не путать с волновыми векторами света) оказывается равным  $\mathbf{q}_0 = (4\pi/P_0)\mathbf{h}$ , где  $\mathbf{h}$  — единичный вектор оси спирали.

Дифрагированные лучи образуют на экране, параллельном оси спирали  $z$ , только два сильных рефлекса пятна под углами  $\pm\theta_m$  в направлении  $z$ . Модуль вектора рассеяния света определяется так:  $\Delta q = s = 2k_0 \langle n \rangle m \sin(\theta_m / 2)$ , где

$k_0 = \omega/c_0$  — вектор падающего на ячейку света, см. раздел 4.3, а средний показатель преломления одноосной среды  $\langle n \rangle = (n_{\parallel} + n_{\perp})/2$  с показателями  $n_{\parallel}$  и  $n_{\perp}$  параллельными и перпендикулярными директору. Интенсивность первого порядка дифракции ( $m = 1$ ) очень велика, и, зная угол  $\theta_{m=1}$ , из закона сохранения волнового вектора  $s = q_0$  находим шаг спирали  $P_0 = \lambda_0 / \langle n \rangle \sin(\theta/2)$ . Интенсивности следующих порядков обычно очень слабы, а для идеальной спирали вообще отсутствуют.

(iii) Для холестериков с коротким шагом в планарной текстуре с осью спирали, строго перпендикулярной стеклам ячейки, рис. 3.29 (b), шаг спирали можно найти по центральной длине волны  $\lambda_0$  стоп-зоны, наблюдаемой в спектрах пропускания или отражения неполяризованного света. В этом случае, как и в предыдущем, нужно знать средний показатель преломления вещества  $\langle n \rangle$  и использовать условие дифракции Брэгга:

$$m\lambda_0 = 2\langle n \rangle \frac{P_0}{2} \sin \vartheta_0, \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (3.14)$$

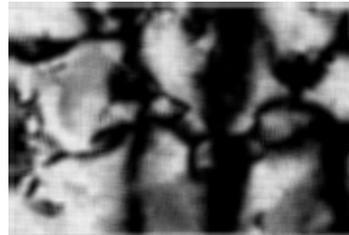
При  $\vartheta_0 = \pi/2$  и  $m = 1$  шаг спирали  $P_0 = \lambda_0 / \langle n \rangle$ .

(iv) В *текстуре отпечатков пальцев*, рис. 3.30, где не все, а только некоторые локальные оси холестерика параллельны стеклам ячейки, можно измерить шаг спирали по максимальному расстоянию, наблюдаемому между дифракционными полосками под микроскопом. И здесь вследствие симметрии «голова — хвост» расстояние между полосками  $l$  равно половине шага спирали, и с учетом среднего показателя преломления,  $P_0 = 2l/\langle n \rangle$ .

### 3.8. Голубые фазы

Более века голубые фазы, а их три, оставались загадкой. Начиная с экспериментов Рейницера [19], вплоть до настоящего времени было не ясно, наблюдалась ли термодинамически новая фаза или же просто разновидность специальной текстуры холестерической фазы, имеющей голубую окраску, как на рис. 3.31.

Свойства голубых фаз, рассматриваемые ниже, очень интересны не только с точки зрения прикладной науки, но и фундаментальной.



**Рис. 3.30.** (Цветную версию см. на вклейке.) Текстура отпечатков пальцев в холестерическом жидком кристалле, наблюдаемая в поляризационный микроскоп

(i) Все три голубые фазы ВРI, ВРII и ВРIII (или туманная фаза) [20] обычно наблюдаются в очень узком температурном интервале (1–3 °С) между изотропной и холестерической фазой. На рис. 3.32 приведен пример фазовой диаграммы, абсцисса которой  $x$  представляет процентное отношение рацемической компоненты к хиральной компоненте того же вещества. Впрочем, недавно методом полимерной стабилизации были приготовлены холестерики с интервалами голубых фаз до 40 °С [21].

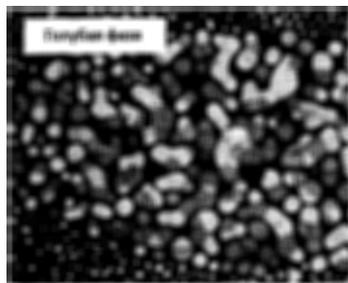
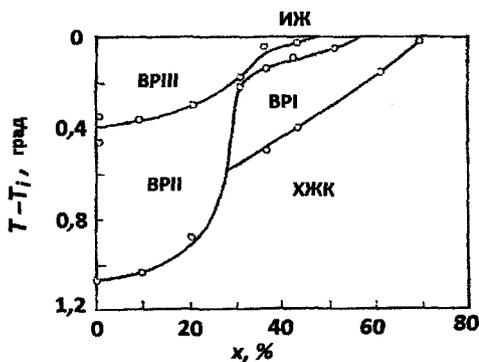
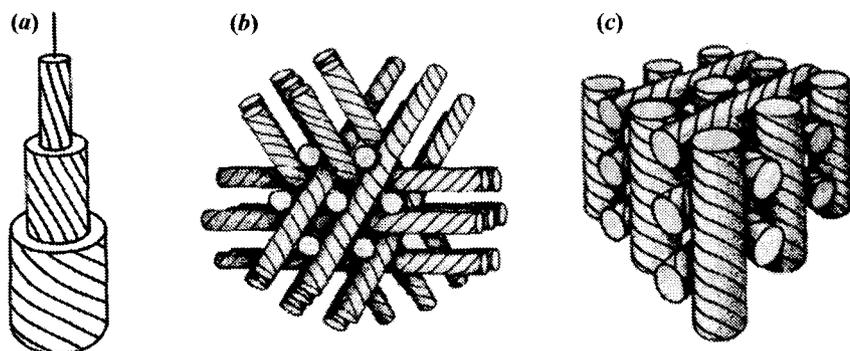


Рис. 3.31. (Цветную версию см. на вклейке.) Текстура голубой фазы ВРI

- (ii) Как показывает рентгеноструктурный анализ, локальный порядок молекул в голубой фазе — жидкостной, как и в нематической фазе.
- (iii) Капли фазы ВРI имеют фасеточную структуру твердых кристаллов, заметную на рис. 3.31.
- (iv) Голубые фазы вращают плоскость поляризации света. Однако они оптически изотропны, т. е. не обладают двулучепреломлением.
- (v) Дифракция света на ВРI и ВРII фазах обнаруживает большое сходство с дифракцией рентгеновских лучей на твердых кристаллах. Дифракционные, брэгговские отражения соответствуют трехмерной периодичности на микронном масштабе, характерной для фотонных кристаллов.
- (vi) В отличие от фазового перехода изотропная фаза — ВРIII с размытой аномалией теплоемкости, при переходе ВРIII-ВРI и ВР-холестерик наблюдаются острые пики теплоемкости [22]. Кроме того, спектры

Рис. 3.32. Фазовая диаграмма с линиями фазовых переходов между изотропной (ИЖ), ВРIII, ВРII, ВРI и холестерической (ХЖК) фазами, где  $x$  означает процентное отношение рацемической компоненты к хиральной компоненте того же вещества





**Рис. 3.33.** Дважды закрученный цилиндр (а) и структура объемноцентрированной кубической решетки фазы ВР1 (b) и простой кубической решетки фазы ВРII (c)

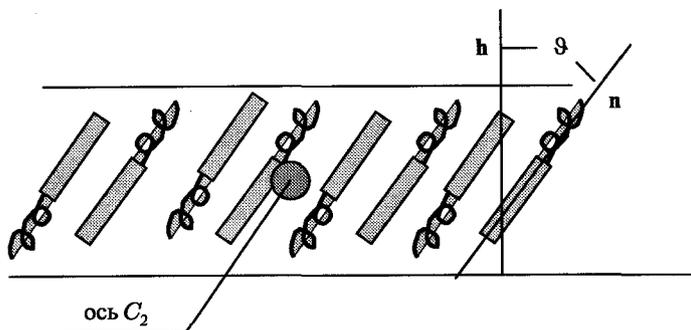
ядерного магнитного резонанса ВР и холестериков заметно различаются. Это означает, что мы, действительно, имеем дело с новыми фазами, а не различными текстурами холестерика.

Экспериментальные и теоретические исследования показали, что туманная фаза ВРIII, скорее всего, аморфна, а ВРI и ВРII фазы — это периодические структуры, сформированные «блоками» холестерической спирали, образующими *регулярную, трехмерную решетку* с периодом, сравнимым с длиной волны видимого света. В качестве наиболее интересной модели таких блоков предложены дважды закрученные цилиндры [23], схематично представленные на рис. 3.33 (а). Цилиндры могут быть упакованы либо в объемноцентрированную решетку голубой фазы ВРI, см. рис. 3.33 (b), либо в более симметричную, простую кубическую решетку, рис. 3.33 (c), которая может соответствовать более высокотемпературной фазе ВРII [21]. Примечательно, что концепция *решетки дефектов* оказалась весьма общей и может быть использована в других областях физики конденсированного вещества, таких как теория плавления, сверхпроводимость и вихри Абрикосова или структура аморфных сред.

## 3.9. Хиральная фаза смектик-С\*

### 3.9.1. Симметрия, поляризация и сегнетоэлектричество

Хиральность молекул нарушает зеркальную симметрию  $C_{2h}$  ахиральной смектической-С фазы. Единственным элементом симметрии остается поворотная ось второго порядка  $C_2$ , и точечная группа симметрии становится полярной ( $C_2$ ). Структура одного смектического-С\* слоя (т. е. элемен-



**Рис. 3.34.** Структура монослоя хиральной смектической-С\* фазы. Поворотная ось  $C_2$  полярна, так как плоскость рисунка не является плоскостью отражения. Длинные оси хиральных молекул отклонены от нормали к слою  $h$  и директор  $n$  образует угол  $\varphi$  с нормалью

тарной ячейки) показана на рис. 3.34. Как и в ахиральной фазе-С, расположение молекул в слое подчиняется симметрии «голова — хвост», и направление директора  $n = -n$ , совпадает с преимущественной ориентацией длинных молекулярных осей, образующих угол  $\varphi$  к нормали  $h$  к смектическим слоям.

Параметр ориентационного порядка одинаков для смектических-С и С\* фаз; это двухкомпонентный угол наклона  $\Delta \exp(i\varphi)$  с модулем  $\varphi$  и фазой угла  $\varphi$ . Однако, в смектике-С\* плоскость рисунка больше не является плоскостью отражения, и ось  $C_2$  оказывается *полярной*. Направление полярной оси зависит от знака хиральности жидкого кристалла, и ее можно определить по вращению правого или левого винта сквозь плоскость рисунка  $hn$ . Хиральная симметрия разрешает наличие вектора спонтанной поляризации  $P_s$  (т. е. дипольного момента единицы объема) в направлении полярной оси.

Следовательно, каждый смектический-С\* слой полярнен и обладает пьезоэлектрическими свойствами. При этом, с помощью электрического поля можно изменять направление спонтанной поляризации в любом направлении. Более того, при подходящей ориентации молекул на границах образца, заданной например, обработкой ограничивающих его стекол, смектик-С\* обнаруживает эффекты памяти, и при таких условиях, каждый смектический слой и весь образец в целом могут считаться *сегнетоэлектрическим*. Более основательно этот вопрос рассматривается в Главе 12.

Рисунок 3.35 иллюстрирует экспериментальные температурные зависимости угла наклона молекул  $\varphi(T)$  и спонтанной поляризации  $P_s(T)$  самого первого жидкокристаллического сегнетоэлектрика DOBAMBC, полное

наименование и химическая формула которого приведены ранее, см. рис. 2.5 (а). Это вещество было синтезировано в Орсе (Франция), строго следуя вполне конкретной идее Мейера (редкий случай!) [24]. На рисунке, при малых углах  $\vartheta$  кривые  $\vartheta(T)$  и  $P_s(T)$  пропорциональны друг другу и величина спонтанной поляризации DOBAMBC не велика, всего  $60 \text{ мКл/м}^2$  при комнатной температуре. К настоящему времени уже синтезировано большое число соединений со спонтанной поляризацией порядка  $1 \text{ мКл/м}^2$ .

### 3.9.2. Спиральная структура

Межмолекулярные взаимодействия хиральной природы закручивают макроскопическую структуру смектика-С\* точно так же, как и холестерического жидкого кристалла. Угол закрутки  $\varphi(z) = qz = \frac{2\pi z}{P_0}$  означает вращение плоскости молекулярного наклона  $hn$  по мере продвижения вдоль оси  $z$ , рис. 3.36. Шаг  $P_0$  этой периодической сверхструктуры несоизмерен с периодом слоевой структуры, т. е. с толщиной смектического слоя. Вообще говоря, образование спирали можно, в какой-то мере, считать вторичным явлением. Конечно, смешивая левые и правые энантиомеры одного и того же вещества, мы тривиально ликвидируем хиральность и получаем смектик-С с неполярными слоями.

Однако, смешением хиральных *изомеров химически различных молекул* мы можем скомпенсировать закрутку спирали, но не полярность смектических слоев. И наоборот, вариацией состава химически различных, правых и левых изомеров мы можем скомпенсировать спонтанную поляризацию, сохранив спиральную структуру [25].

В спиральной структуре смектика-С\* оптический эллипсоид поворачивается вместе с поворотом плоскости наклона молекул. По аналогии с холестериком, мы можем представить себе, что имеем дело с одномерным фотонным кристаллом, образованным эквидистантными квази-слоями, отвечающими за брэгговскую дифракцию света. Однако, в отличие от холестерика с «вырожденным» углом наклона молекул  $\vartheta = 0$ , расстояние между эквивалентными квази-слоями равно не половине шага спирали, а целому

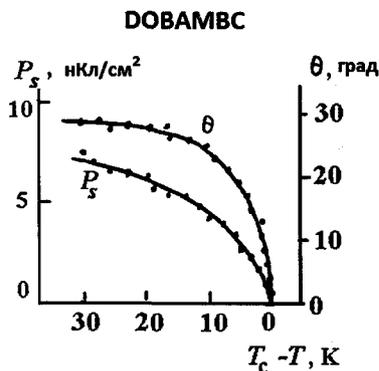


Рис. 3.35. Корреляция температурных зависимостей угла наклона молекул  $\vartheta$  и спонтанной поляризации  $P_s$  смектического-С\* жидкого кристалла DOBAMBC (химическая формула приведена на рис. 2.5 (а))

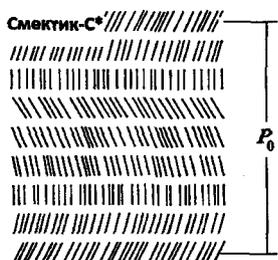


Рис. 3.36. Спиральная структура хирального смектика-С\* с шагом спирали  $P_0$

толщина образцов  $d = 4$  мкм, главные показателями преломления 1,73 и 1,51. Расчеты сделаны для нормального и наклонного падения света под углами  $\alpha = 0$  (штриховые линии), и  $45^\circ$  (сплошные линии). Формула Брэгга (3.14) справедлива для обоих материалов. Однако, для пропускания света вдоль оптической оси ( $\alpha = 0$ ), левый край полосы брэгговской зоны (порядка  $m = 1$ ) в холестерике соответствует длине волны  $\lambda_0 = P_0 \langle n \rangle \approx 380$  нм (штриховая кривая на верхнем рисунке), тогда как в смектической-С\* фазе (нижний рисунок) первый порядок соответствует целому шагу на длине волны  $\lambda_0 = 2P_0 \langle n \rangle \approx$

$\approx 730$  нм. Правда, при распространении света строго вдоль оси спирали первый дифракционный порядок не виден, так как отклонения директора на углы  $\vartheta$  и  $-\vartheta$  для света оказываются неразличимыми. При этом виден второй порядок дифракции ( $m = 2$ ) на  $\lambda_0 = 380$  нм.

Достаточно, однако, отклонить пучок света от оси спирали хотя бы на  $2-3^\circ$ , и вырождение снимается с по-

шагу, так как при повороте  $\varphi(z)$  на  $180^\circ$  угол наклона меняет знак,  $\vartheta = -\vartheta$ . В результате физические и, в частности, оптические свойства смектика-С\* и холестерика существенно различны.

Можно сравнить спектральные положения брэгговской полосы (стоп-зоны) для образцов смектического-С\* (с молекулярным углом наклона  $\theta_{C^*} = 25^\circ$ ) и холестерического жидких кристаллов. На рис. 3.37 показаны спектры оптического пропускания, рассчитанные с помощью программы С. П. Палто [26] с одинаковыми параметрами двух материалов:  $P_0 = 0,25$  мкм,

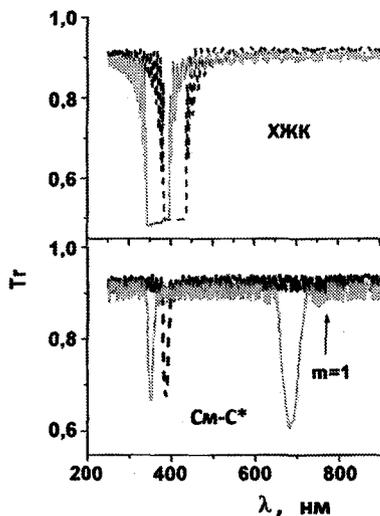


Рис. 3.37. Сравнение рассчитанных спектров пропускания света для образцов холестерического (верхний рисунок) и смектического-С\* (нижний рисунок) жидких кристаллов при двух углах падения света на образцы: штриховые кривые соответствуют углу  $\alpha = 0$  (распространение света вдоль оси спирали), сплошные линии — углу  $\alpha = 45^\circ$  по отношению к этой оси. Оба материала имеют одинаковые значения  $P_0 = 0,25$  мкм,  $n_{\parallel} = 1,73$  и  $n_{\perp} = 1,51$ ,  $d = 4$  мкм. Угол наклона в смектике-С\* равен  $25^\circ$

явлением пика отражения на длине волны чуть короче 730 нм. С увеличением угла падения света до  $\alpha = 45^\circ$  минимум первого порядка в пропускании ясно проявляется на  $\lambda_0 = 680$  нм (сплошная линия). При этом оба минимума в диапазоне волн менее 400 нм (с  $m = 1$  для холестерика и  $m = 2$  для смектика-С\*) регулярно сдвигаются к коротковолновую область с увеличением угла падения света на образцы.

### 3.10. Хиральный смектик-А\*

#### 3.10.1. Однородная смектическая-А\* фаза

Хиральная смектическая-А\* фаза имеет точечную группу симметрии скрученного цилиндра  $D_\infty$  и трансляционную симметрию  $T(1)$ . Ее свойства похожи на свойства ахирального смектика-А. Однако, вблизи фазового перехода смектик-С\* — хиральный смектик-А\* обнаруживает интересные предпереходные явления в диэлектрических и электрооптических свойствах, так называемое, смягчение диэлектрической моды и электроклинный эффект. Эти явления будут обсуждаться в Главах 5 и 12.

#### 3.10.2. Фаза TGB

Эта фаза состоит из блоков однородной смектической-А\* фазы, разделенными дефектами, называемыми стенками [22]. На каждой стенке нормаль к смектическим слоям в одном блоке поворачивается на малый угол по отношению к нормали соседнего блока, как схематически показано на рис. 3.38. Из таких блоков и формируется закрученная (twist) фаза, состоящая из «зерен» (grains) с пограничными (boundary) дефектами в виде стенок. Поэтому новая фаза имеет длинное английское название *twist-grain-boundary phase* или, сокращенно, TGB фаза. Следует еще различать TGBA и TGBС фазы, состоящие из блоков, соответственно, смектической-А\* и смектической-С\* фаз. Интересно, что TGB фазы с шагом спирали короче, чем длина волны света, оптически изотропны. Такие вещества, особенно на основе гребнеобразных полимеров с фотохромными фрагментами могут быть полезны для записи на них оптической информации и для применений в голографии.

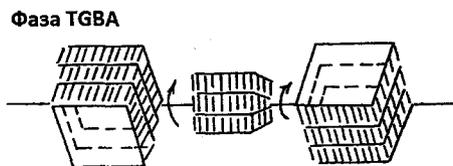
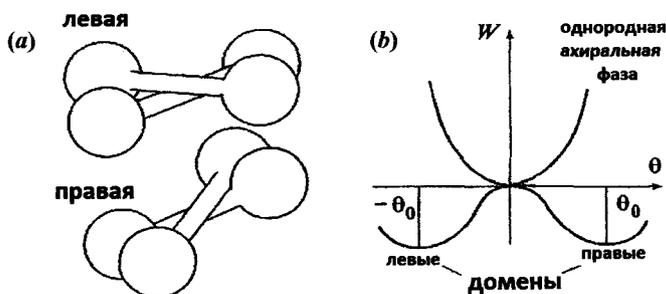


Рис. 3.38. Схематическое изображение блочной структуры TGBA фазы

### 3.11. Спонтанное нарушение зеркальной симметрии

Это явление было открыто при исследовании жидкокристаллических фаз, состоящих из, так называемых, бананообразных или просто изогнутых молекул [17,27]. Механическая модель, рис. 3.39 (а) иллюстрирует основную идею. Каждая из двух гантелей имеет симметрию  $D_{\infty h}$  с бесконечным набором зеркальных плоскостей  $\sigma_v$ , содержащих продольную поворотную ось  $C_{\infty}$  и одну зеркальную плоскость  $\sigma_h$ , перпендикулярную этой оси. Представим теперь, что одна гантель лежит на столе, а мы пытаемся положить другую гантель сверху на первую так, чтобы они были параллельно друг другу. Если это удалось, то результирующая конструкция, хотя и нестабильная, будет иметь плоскость зеркальной симметрии параллельную поверхности стола. На самом деле конструкция долго не удержится, и пара гантелей примет одну из хиральных форм, похожих на правый или левый крест, и показанных на рисунке. Таким образом, симметрия нестабильной структуры оказалась нарушенной, и причиной оказался избыток потенциальной энергии верхней гантели. И, поскольку, образование левого или правого креста было равновесным случаем, форма потенциальной энергии пары гантелей изображается кривой с двумя минимумами и барьером между ними, см. рис. 3.39 (b).

Нечто подобное происходит с ахиральными бананообразными молекулами. Химическая формула одной из таких молекул изображена на рис. 3.40. Она лежит в плоскости рисунка, т. е. имеет зеркальную плоскость симметрии. Заметим, что дипольный момент молекулы, обязанный атому хлора, направлен поперек ее длинной оси примерно вдоль вертикали. В тонкопленочном образце жидкого кристалла, эти молекулы формируют плоские смектические слои, причем длинные молекулярные оси располагаются перпендикулярно слоям, без наклона, как показано на рис. 3.41. Такие слои обладают зеркальной симметрией и могут быть двух типов. Если в плоскости смектического слоя  $xu$  молекулярные диполи располагаются хаотично, как на рис. 3.41(a), то каждый слой будет иметь вертикальную поворотную ось  $C_{\infty} \parallel z$  и группу симметрии  $D_{\infty h}$ . Такие слои не полярны и, в принципе, могут формировать смектическую-А фазу. Однако изогнутая форма дипольных молекул способствует образованию структуры слоя (b), с горизонтальной полярной осью  $C_2$  вдоль  $x$  (группа  $C_{2v}$ ). В этой, пока еще ахиральной, структуре каждый смектический слой обладает спонтанной поляризацией  $P_s$  с вектором, лежащим в плоскости  $xu$  и направленным слева направо вдоль  $x$  в соответствии с направлением молекулярного дипольного момента. Если направление  $P_s$  можно изменять на противоположное с помощью электрического поля, и эти два состояния ( $P_s$  и  $-P_s$ ) стабильны, то рассматриваемый слой является сегнетоэлектрическим. Стопки полярных слоев могут формировать как неполярную (с произвольным направлением  $P_s$  в плоскости слоя  $xu$  и поворотной осью

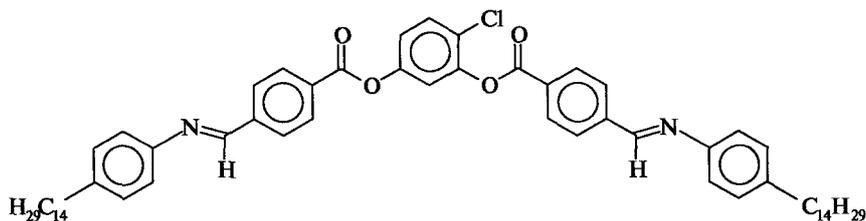


**Рис. 3.39.** (а) Механическая модель пары взаимодействующих гантелей, иллюстрирующая идею спонтанного нарушения зеркальной симметрии. (б) нижняя кривая потенциальной энергии с двумя минимумами соответствует энергии пары гантелей в виде правого и левого крестов с углами  $\vartheta_0$  и  $-\vartheta_0$ . При этом обе кривые, верхняя и нижняя, соответствуют энергии исходной жидкокристаллической ахиральной фазы и двух (правых и левых) доменов хиральной фазы в зависимости от угла наклона молекул  $\vartheta$  в смектических слоях

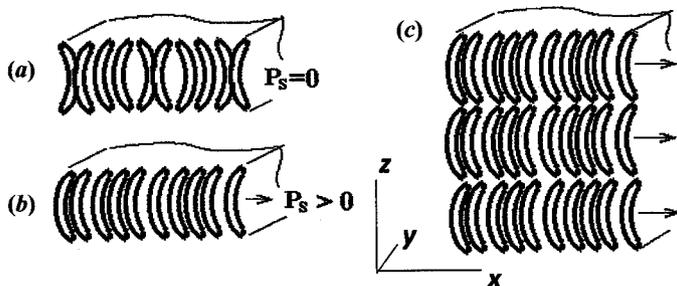
$C_\infty$  вдоль  $z$ ), так и полярную фазы. Пример полярной фазы показан на рис. 3.41 (е). Если же полярные слои чередуются с векторами  $\mathbf{P}_s$  и  $-\mathbf{P}_s$  в одной вертикальной плоскости, например,  $xz$ , то получается ахиральный антисегнетоэлектрик [28], см. также Главу 12.

Теперь мы уже готовы обсуждать спонтанное нарушение зеркальной симметрии. При некоторой, повышенной температуре в каждом смектическом слое ахиральной фазы молекулы находятся в плоскости  $xz$ , с углом  $\vartheta = 0$ , образованным директором  $\mathbf{n}$  и нормалью к слоям  $\mathbf{h}$ , и этот угол соответствует минимуму свободной энергии при заданной температуре, как было показано на рис. 3.39 (б).

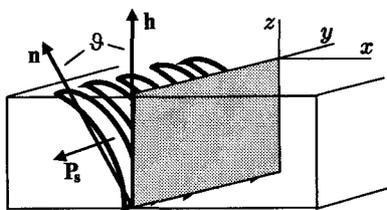
С понижением температуры, молекулам оказывается более выгодно отклониться от плоскости  $xz$  во всех слоях сразу, причем на одних участках пленки влево, на угол  $+\vartheta$ , как показано на рис. 3.42, а на других — вправо



**Рис. 3.40.** Химическая формула типичной бананообразной молекулы. Электроотрицательный атом хлора определяет дипольный момент молекулы, направленный вниз почти вдоль вертикали



**Рис. 3.41.** Структуры единичных неполярных (а) и полярных (б) смектических слоев, а также полярной двуосной смектической фазы (с), которые могут быть образованы бананообразными молекулами. Длинные молекулярные оси направлены вертикально, а плоскость рисунка — плоскость зеркального отражения



**Рис. 3.42.** Нарушение зеркальной симметрии при наклоне бананообразных молекул. Из-за коллективного наклона на угол  $\vartheta$  плоскость  $zy$  больше не является зеркальной плоскостью. Векторы спонтанной поляризации  $\mathbf{P}_s$ , нормали к смектическим слоям  $\mathbf{h}$  и директора  $\mathbf{n}$  образуют хиральную, правую тройку векторов. При противоположном наклоне на угол  $-\vartheta$  тройка становится левой, т. е. меняет знак хиральности. В результате можно наблюдать правые и левые домены

на угол  $-\vartheta$ , с равной вероятностью. В наклонной структуре формируется хиральная тройка векторов, не лежащих в одной плоскости и образованных векторами спонтанной поляризации  $\mathbf{P}_s$ , нормали к смектическим слоям  $\mathbf{h}$  и директора  $\mathbf{n}$ . Это и приводит к разбиению ахиральной текстуры жидкокристаллической пленки на два типа хиральных сегнетоэлектрических доменов. Теперь потенциальная энергия системы имеет два минимума, соответствующих двум типам доменов с углами наклона молекул  $+\vartheta$  и  $-\vartheta$ , подобно тому, как обсуждалось ранее в связи с рис. 3.39. Спонтанное нарушение симметрии в бананообразных фазах наблюдается экспериментально при исследовании электрооптических эффектов; при изменении знака приложенного поля, направление поворота директора в домене инвертируется, причем в правых и левых доменах оно всегда противоположно [17, 27].

В заключение главы приводится табл. 3.2, в которую сведены наиболее важные жидкокристаллические фазы и их некоторые структурные свойства.

Таблица 3.2

Симметрия и структурные особенности наиболее популярных термотропных жидкокристаллических фаз, состоящих из палочкообразных молекул, см. также [29]

Символ	Симметрия	Структурные особенности
I или Iso	$K_h \times T(3)$	Ахиральная изотропная фаза
I (хиральная)	$K \times T(3)$	Хиральная изотропная фаза. Вращает плоскость поляризации света
N	$D_{\infty h} \times T(3)$	Одноосная нематическая фаза с дальним ориентационным (без трансляционного) порядком
Nb	$D_{2h} \times T(3)$	Двуосная нематическая фаза с дальним ориентационным (без трансляционного) порядком
N* или Ch	$D_{\infty} \times T(3)$	Холестерическая или хиральная нематическая фаза с осью спиральной закрутки перпендикулярной директору и макроскопической периодичностью
Смектик (A)	$D_{\infty h} \times T(2)$	Одноосная слоистая смектическая-A фаза с одномерной периодичностью вдоль директора, т. е. нормали к слоям. Имеет квази-дальний трансляционный порядок вдоль нормали и двумерный жидкостной порядок в плоскости слоя
Смектик A*	$D_{\infty} \times T(2)$	Хиральная, оптически активная версия смектической-A фазы
Смектик-C)	$C_{2h} \times T(2)$	Двуосная слоистая смектическая-C фаза с одномерной периодичностью вдоль нормали к слоям и наклоном директора под углом к нормали. Имеет квази-дальний трансляционный порядок вдоль нормали и двумерный жидкостной порядок в плоскости слоя
Смектик-C*	$C_2 \times T(2)$	Хиральная, оптически активная версия смектической-C фазы с осью спирали вдоль нормали к слоям. Указанная симметрия отвечает одному слою, но упаковка слоев может иметь разную трансляционную симметрию, отвечающую сегнетоэлектрической фазе (SmC*), антисегнетоэлектрической фазе (SmCA*) и сегнетиэлектрической фазе (SmCγ*)
TGBA* или TGBC*	$D_{\infty} \times T(2)$ или $C_2 \times T(2)$	Закрученная фаза, состоящая из «зерен»-блоков с пограничными дефектами в виде стенок. Блоки могут иметь структуру смектической-A* или смектической-C* фазы
Смектик-Bhex	$D_{6h} \times T(1)$	Слоистая гексатическая фаза с отсутствием межслоевых корреляций молекул. Имеет трехмерный трансляционный порядок: квази-дальний в направлении нормали к слоям и гексатический порядок «связей» в плоскости слоев
Смектик-F	$C_{2h} \times T(1)$	Структурный аналог гексатической фазы, но с наклоном директора по отношению к нормали к слоям

Окончание таблицы 3.2

Символ	Симметрия	Структурные особенности
Смектик-Всг	$D_{6h} \times T(0)$	Одноосная кристаллическая слоистая фаза с молекулами, ориентированными вдоль нормали к слоям и гексагональной структурой слоев. Истинный трехмерный трансляционный порядок. Фактически — это кристалл, но с очень малым модулем сдвига
Смектик-Е	$D_2 \times T(0)$	Двуосный слоистый кристалл с молекулами, ориентированными вдоль нормали к слоям. Имеет орторомбическую решетку и малый модуль сдвига
ВPI ВPII ВPIII	$O^5 \times T(0)$ $O^2 \times T(0)$ $? \times T(0)$	Хиральные голубые фазы ВPI (с объемно-центрированной) и ВPII (с простой кубической) решетками дефектов и жидкостными молекулярными корреляциями. Периодичны в трех измерениях и имеют оптические свойства фотонных кристаллов. Туманная фаза ВPIII, по-видимому, аморфна и сильно рассеивает свет
$V_1, V_2 \dots V_n$	?	Серия ахиральных фаз образованных бананообразными молекулами с симметрией, тем ниже, чем больше индекс $n$ . В некоторых из них наблюдается спонтанное нарушение зеркальной симметрии, сегнето- и антисегнетоэлектричество

### Литература к главе 3

1. Demus D., Richter L. Textures of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1978;
2. Arnold H., Sackmann H. Isomorphiebeziehungen zwischen kristallin-flüssigen Phasen. 4. Mitteilung: Mischbarkeit in binären Systemen mit mehreren Phasen, Z. für Elektrochemie **11**, 1171–1177 (1959).
3. Leadbetter A. J. Structural studies of nematic, smectic A and smectic C phases, in «The molecular physics of Liquid Crystals», G. R. Luckhurst, G. W. Gray Eds. Academic Press, London, 1979, Chapter 13, pp. 285–316.
4. Doucet J. X-ray studies of ordered smectic phases, in «The molecular physics of Liquid Crystals», G. R. Luckhurst, G. W. Gray Eds. Academic Press, London, 1979, Chapter 14, pp. 317–341.
5. Пикин С. А. «Структурные превращения жидких кристаллов», Наука, Москва, 1981.
6. Клеман М., Лаврентович О. Д. «Основы физики частично упорядоченных сред», Физматлит, Москва, 2007.
7. Lam L. Bowlics, in «Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers», V. P. Shibaev, L. Lam Eds., Springer-Verlag, New York, 1993, pp. 324–353.
8. Tournilhac F., Blinov L. M., Simon J., Yablonsky S. V. Ferroelectric liquid Crystals from Achiral Molecules. Nature **359**, 621–623 (1992).
9. Vertogen G., de Jeu W. H. Thermotropic Liquid Crystals. Fundamentals, Springer-Verlag, Berlin, 1987.

10. *Shibaev V. P., Freidzon Ya. S., Kostromin S. G.*, Molecular architecture and structure of thermotropic liquid crystal polymers with mesogenic side chain groups, in «Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers», V. P. Shibaev and L. Lam. Eds., Springer-Verlag, New York, 1993, pp. 77–120.
11. *Pershan P. S.* Lyotropic Liquid crystals, *Physics Today*, May, 1982. P. 34–39
12. *Kuzma M. R., Saupe A.* Structure and phase transitions of amphiphilic lyotropic liquid crystals, «Handbook of Liquid Crystal Research» Eds. P. Collings, Patel J., Oxford University Press, New York, 1997, pp. 237–258.
13. *Yu L. J., Saupe A.*, Observation of a biaxial nematic phase in potassium-laurate -1-decanol-water mixtures, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1000 (1980).
14. *Kuball H.-G.* From chiral molecules to chiral phases: comment on the chirality of liquid crystal phases, *Liquid Crystals Today*, **9**, (1) 1–7 (1999)
15. *Чилая Г. С. и Лисецкий Л. Н.* Спиральное закручивание в холестерических мезофазах, *УФН* **134**, 279–304 (1981).
16. *Кац Е. И.* Об оптической активности жидкокристаллических смесей, *ЖЭТФ* **74**, 2320–2329 (1978).
17. *Takezoe H.* Electrooptic and dielectric properties in bent-shape liquid crystals, *Jpn. J. Appl. Phys. Pt.1*, **39**, 3536–3541 (2000).
18. *Oseen C. W.* The theory of liquid crystals, *Trans. Faraday. Soc.* **29**, 883–900 (1933).
19. *Reinitzer F.* Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins, *Monathefte für Chemie*, **9**, 421 (1888).
20. *Беляков В. А., Дмитриенко В. Е.* Голубая фаза жидких кристаллов, *УФН*, **146**, 369–415 (1985).
21. *Coles H. J., Pivnenko M. N.*, «Blue phases» with a wide temperature range, *Nature* **436**, 997–1000 (2005).
22. *Collings P.* Phase structure and transitions in thermotropic liquid crystals, «Handbook of Liquid Crystal Research» Eds. P. Collings, J. Patel, Oxford University Press, New York, 1997, pp. 99–124.
23. *Grebel H., Hornreich R. M., Shtrikmann S.*, Landau theory of cholesteric blue phase: the role of higher harmonics, *Phys. Rev. A* **30**, 3264–3278 (1984).
24. *Meyer R. B., Liebert L., Strzelecki L., anf Keller P. J.*, Ferroelectric liquid crystals, *J. Physique (Paris) Lett.* **36**, L69-L71 (1975).
25. *Береснев Л. А., Байкалов В. А., Блинов Л. М., Пожидаев Е. П., Пурванецкас Г. В.* Первый негеликоидальный, сегнетоэлектрический жидкий кристалл, *Письма в ЖЭТФ* **33**, 553–57 (1981).
26. *Палто С. П.* Алгоритм решения оптической задачи для слоистых анизотропных сред, *ЖЭТФ*, **119**, 638–648 (2001);
27. *Link D. R., Natale G., Shao R., MacLennan J. E., Clark N. A., Korblova E., Walba D. M.* Spontaneous formation of macroscopic chiral domains in a fluid smectic phase of achiral molecules, *Science* **278**, 1924–1927 (1997).
28. *Fukuda A., Takahishi Y., Izosaki T., Ishikawa K., Takezoe H.* Antiferroelectric chiral smectic liquid crystals, *J. Mater. Chem.* **4**, 997–1016 (1994).
29. *Googby J. W. and Gray G. W.* Guide to the nomenclature and classification of liquid crystals, in «Physical Properties of Liquid Crystals» Eds. D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Wiley-VCH, Weinheim, 1999, pp.17–23.

## Глава 4

# Структурный анализ и дифракция рентгеновских лучей

### 4.1. Дифракционные исследования и рентгеновский эксперимент

#### 4.1.1. Общие представления

Дифракция электромагнитных волн или волн де Бройля, в тех случаях, когда речь идет об электронах и нейтронах, в жидкостях, жидких кристаллах или на кристаллических решетках приводит к появлению характерных картин рассеяния, которые позволяют восстановить пространственное распределение плотности или функцию плотности  $\rho(r)$  [1, 2]. Что мы имеем в виду, говоря о функции плотности?

Электромагнитные волны взаимодействуют с *электронной плотностью*, как это, например, происходит в оптике. В принципе, ту же самую теорию дифракции и дисперсии света можно применить к рентгеновской дифракции, если рассматривать длины волн, сравнимые с размером атомов. В случае рентгеновских лучей длина волны излучения  $\lambda_x \approx 0,5-1 \text{ \AA}$  определяется материалом антикатада в рентгеновской трубке. При использовании синхротронного излучения спектр электромагнитных волн очень широк и определяется скоростью движения электронов. Из экспериментов мы можем определить плотность (или число) электронов в атомах.

Взаимодействие с *электростатическим потенциалом* среды может быть осуществлено с помощью заряженных частиц, излучаемых, например, электронной пушкой или ускорителем. Рассеяние электронного пучка происходит на электростатическом потенциале положительно заряженных ядер и отрицательно заряженных электронов, при этом максимум положительного потенциала отвечает центру атома. Электроны в пучке характеризуются длиной волны де Бройля  $\lambda_e$ , зависящей от их скорости  $v$ , т. е. от ускоряющего напряжения  $V$ , при котором  $eV = m_e v_e^2 / 2 = W$ :

$$\lambda_e = h/m_e v = h/(2m_e W)^{1/2}. \quad (4.1)$$

В этом выражении  $m_e$  представляет массу электрона, а  $h$  постоянную Планка. Следовательно, для энергии электрона  $W = 1 \text{ эВ} - 10 \text{ кэВ}$ , длина волны составляет  $\lambda_e \approx 10 - 0,1 \text{ \AA}$ . Из дифракционного эксперимента с участием электронов может быть найдено распределение электростатического потенциала, которое в какой то мере коррелирует с распределением массовой плотности. Другая возможность изучения распределения локального электростатического потенциала связана с методами атомно-силовой микроскопии [3].

Распределение *ядерной плотности* полностью эквивалентной массовой плотности определяется с помощью нейтронных пучков. В этом случае используются так называемые тепловые или холодные нейтроны с энергией  $W \approx 0,05 \text{ эВ}$ , получаемые в ядерных реакторах. Соответствующие длины волн лежат в удобном для структурного анализа диапазоне,  $\lambda_n = 1 - 1,5 \text{ \AA}$ , поскольку масса нейтрона велика,  $m_n = 1840m_e$ .

Все перечисленные методы имеют свои преимущества и недостатки. Электронная дифракция требует высокого вакуума или газа при низком давлении. При этом используются тонкие пленки, обычно помещаемые на проводящую сетку (в противном случае поверхность будет заряжаться падающими электронами). С другой стороны, взаимодействие между зарядами очень велико, поэтому можно использовать небольшие образцы и короткие экспозиции. Также, вследствие малости длин волн, пространственное разрешение может быть сделано очень высоким. Отметим, что обработка дифракционных данных в некоторых случаях упрощается вследствие малой кривизны сферы Эвальда — этот аспект мы обсудим позже. С использованием электронов может быть обнаружено даже присутствие легких атомов типа водорода.

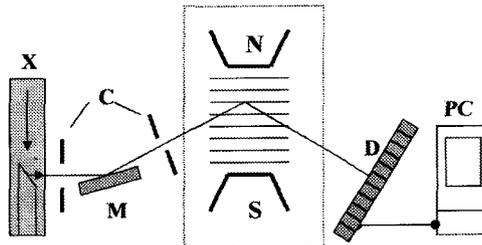
Для использования дифракции нейтронов требуются образцы большого размера (с линейными размерами порядка 1 см). Кроме того, реакторы, производящие холодные нейтроны с короткими временами жизни (минуты), затратны. С другой стороны, в отличие от рентгеновских лучей, нейтроны чувствительны к изотопам и различают атомы с немного отличающимися атомными массами, такие, как, например, Co и Ni. Важно и то, что нейтроны имеют собственный магнитный момент около двух магнетонов Бора,  $\mu_m = 1,9 \mu_B$ . По этой причине нейтроны сильно взаимодействуют с магнитными моментами электронов и ядер. Таким образом, нейтроны обладают уникальными свойствами, позволяющими изучать различные магнитные структуры, спиновые эффекты, пара- и ферромагнетизм. Тем не менее, рентгеновская дифракция является наиболее универсальным методом структурного анализа. Фактически, большинство известных структур кристаллов, от самых простых, до очень сложных, образованных, например, молекулами белков, было определено методами рентгеноструктурного анализа.

#### 4.1.2. Рентгеновский эксперимент

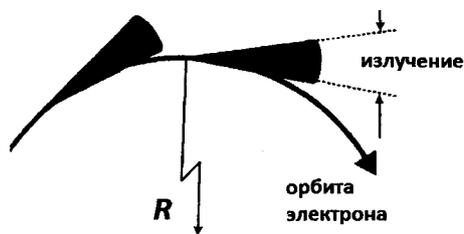
В эксперименте традиционно используются источники малой интенсивности, типа рентгеновских трубок, позволяющие получать узкие спектральные линии. Рентгеновская установка обычно содержит рентгеновскую трубку (X), коллиматоры для формирования пучка (C), один или несколько кристалл-монокроматоров (M), детектор (D) и систему обработки данных (PC). Образец устанавливается в камеру с контролируемой температурой, рис. 4.1.

При исследовании жидких кристаллов необходимо использовать магнитное или электрическое поле для ориентации образца. Исторически, в течение длительного времени для настройки аппаратуры и регистрации дифрагированного излучения использовались флуоресцентные экраны и фотографические пленки. Последние очень дороги, чувствительны и позволяют получать двумерные изображения, однако их обработка в реальном времени невозможна, и требует дальнейшего использования оптических денситометров. Конкуренцию им первоначально составляли точечные детекторы, работающие по принципу пропорциональных или сцинтилляционных счетчиков. В течение последних двух десятилетий эти устройства постепенно вытеснялись одномерными и двумерными позиционно-чувствительными детекторами, позволяющими регистрировать дифрагированное излучение в реальном масштабе времени. В последнее время в качестве двумерных детекторов все чаще используются приборы на основе ПЗС (приборов с зарядовой связью) матриц. Использование двумерных детекторов позволяет одновременно регистрировать картину дифракции в широком диапазоне углов, и, тем самым, существенно сократить время эксперимента.

В настоящее время для структурных исследований доступны источники синхротронного излучения, обладающего широким спектром длин волн



**Рис. 4.1.** Установка для исследования рентгеновской дифракции в жидких кристаллах: рентгеновская трубка (X), коллиматоры пучка (C), монохроматор (M), детектор (D) и система обработки данных (PC). Образец представлен в виде стопки параллельных слоев, помещенных в камеру с контролируемой температурой, расположенной между полюсами магнита



**Рис. 4.2.** Геометрия излучения электромагнитных волн релятивистскими заряженными частицами, движущимися по круговой траектории (синхротрон).  $R$  — радиус синхротронного кольца. Рентгеновское излучение, имеющее форму узкого конуса, направляется в одну из экспериментальных станций синхротронного источника

и интенсивностью в миллионы раз превышающей стандартные лабораторные источники. Для целей структурного анализа можно использовать различные длины волн, а для изучения динамических процессов короткие экспозиции. Разумеется, количество синхротронов по всему миру не так уж и велико, но все они оборудованы многочисленными устройствами формирования пучков, типа показанного на рис. 4.2, что позволяет задействовать много экспериментальных станций. Работа на синхротронах обычно организована на международном уровне.

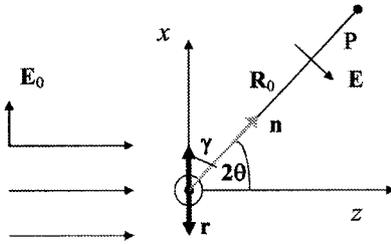
Что же дает проведение рентгеновских дифракционных экспериментов? На самом деле, очень много:

- (i) Положение дифракционных пиков на рентгенограммах и симметрию всей дифракционной картины в целом.
- (ii) Высоту пиков и их интегральную интенсивность, определяемую площадью под рентгеновской кривой, как функцию температуры, давления, внешних полей, и т. д.
- (iii) Профиль рентгеновского пика, представляющий собой распределение интенсивности дифракции в пределах данного дифракционного пятна, и являющийся функцией угла дифракции. Одной из важнейших задач рентгеновского анализа является установление связи между профилем рентгеновского рассеяния и парной корреляционной функцией плотности, учитывающей тепловые флуктуации в системе.

## 4.2. Рассеяние рентгеновских лучей

### 4.2.1. Рассеяние свободным электроном

Протоны и электроны являются заряженными частицами, взаимодействующими с электромагнитными волнами, и их число и характер расположения определяют амплитуду и фазу рассеяния. Поскольку электроны



**Рис. 4.3.** Геометрия рассеяния линейно поляризованной электромагнитной волны свободным электроном. Поле исходной волны  $E_0$  вызывает колебательные смещения  $\mathbf{r}$  электрона, при этом рассеянная волна регистрируется детектором в точке P

гораздо легче протонов (ядер), именно они дают основной вклад в рассеяние, и интенсивность рассеяния нередко измеряется в электронных единицах. Следовательно, рассеяние свободным электроном заслуживает отдельного рассмотрения.

Пусть линейно поляризованная плоская электромагнитная волна амплитуды  $E_0$  падает на свободный электрон, рис. 4.3. Уравнение колебательного движения электрона относительно центра координат имеет вид:

$$m_e \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \frac{m_e}{e} \frac{d^2 \mathbf{d}}{dt^2} = e \mathbf{E}_0 \cos(\omega t + \alpha). \quad (4.2)$$

Вектор  $\mathbf{r}$  описывает смещения электрона, создающие дипольный момент  $\mathbf{d} = e\mathbf{r}$ . Электрический ток, вызываемый движущимся электроном, пропорционален его скорости  $\mathbf{v}$ , т. е.  $\mathbf{j} = e\mathbf{v} = d\mathbf{d}/dt$ , и, в свою очередь, является источником электромагнитного поля в точке P [4].

$$\mathbf{E} = \frac{1}{c^2 R_0} [(\ddot{\mathbf{d}} \times \mathbf{n}) \times \mathbf{n}] = \frac{e^2}{mc^2 R_0} [(\mathbf{E}_0 \times \mathbf{n}) \times \mathbf{n}]. \quad (4.3)$$

Вектор  $(\mathbf{E}_0 \times \mathbf{n})$  перпендикулярен вектору  $\mathbf{n}$ , и его модуль равен  $E_0 \sin \gamma$ , где  $\gamma = (\pi/2) - \theta$ . Следовательно, амплитуда рассеивающего поля равна  $E_0 \cos 2\theta$ . Заметим, что угол между волновыми векторами падающей и рассеянной волн принимается равным  $2\theta$  в соответствии с соглашением принятым ниже (смотри рис. 4.4), и используется последовательно на протяжении всей книги.

Поток энергии задается вектором Пойнтинга

$$\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} E^2 \mathbf{n}, \quad (4.4)$$

а энергия излучения диполя, приходящаяся на малый элемент поверхности  $df = R_0^2 d\Omega$  в пределах телесного угла  $d\Omega$ , составляет  $dW = Sdf = (c/4\pi) E^2 R_0^2 d\Omega$ . После подстановки  $E^2 = E^2$  из выражения (4.3) мы находим интенсивность рассеянной поляризованной волны

$$dW = \frac{e^4 E_0^2}{4\pi mc^3} \cos^2 2\theta d\Omega. \quad (4.5)$$

Теперь, нормализуя (4.5) с помощью вектора Пойнтинга падающей волны  $E_0$  получаем *дифференциальное сечение* рассеяния свободным электроном:

$$d\sigma_e = \left( \frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 \cos 2\theta d\Omega. \quad (4.6)$$

Излучение диполя симметрично по отношению к оси диполя  $x$ , рис. 4.3 и имеет вид символа  $\infty$  в плоскости  $xz$  (вдоль оси  $x$  излучение отсутствует). Обращает на себя внимание, что сечение рассеяния не зависит от частоты излучения.

Для того, чтобы получить выражение для *полного сечения* рассеяния необходимо проинтегрировать диаграмму рассеяния по углу  $\varphi$  от 0 до  $2\pi$  и по углу  $2\theta$  от 0 до  $\pi$  используя полярные координаты с вертикальной осью  $x$ . Угол  $\gamma = (\pi/2) - 2\theta$  является полярным углом, а угол  $\varphi$  азимутальным углом в плоскости  $zy$  (не показан на предыдущем рисунке). Затем, записывая объемный элемент в виде  $d\Omega = \sin\gamma d\gamma d\varphi$ , вычисляем интеграл  $\iint \sin^3\gamma d\gamma d\varphi = 8\pi/3$ . В результате полное сечение рассеяния свободным электроном, облученным линейно поляризованным светом, дается *формулой Томсона*:

$$\sigma_e = \frac{8\pi}{3} \left( \frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2. \quad (4.7)$$

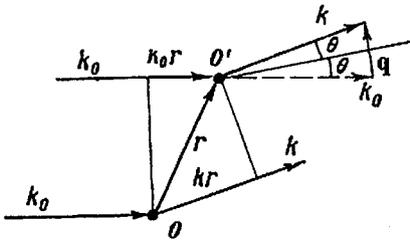
Поскольку мы в основном заинтересованы в рассеянии неполяризованного рентгеновского излучения, необходимо усреднить выражение (4.7) по всем направлениям вектора  $\mathbf{E}$  перпендикулярным направлению волнового вектора падающей волны  $k_0$ , т. е. вокруг оси  $z$ . Тогда мы придем к *дифференциальному сечению рассеяния свободного электрона в неполяризованном свете*:

$$d\sigma_e = \frac{1}{2} \left( \frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 (1 + \cos^2 2\theta) d\Omega. \quad (4.8)$$

Что же касается *полного сечения рассеяния свободным электроном, облученным неполяризованным светом*, оно по-прежнему описывается формулой Томсона (4.7), в чем легко убедиться, интегрируя (4.8) по углам  $2\theta$  (от 0 до  $\pi$ ) и  $\varphi$  (от 0 до  $2\pi$ ).

#### 4.2.2. Рассеяние двумя материальными точками

Пусть плоская волна с волновым вектором  $\mathbf{k}_0$  падает на два рассеивающих центра, расположенных в точках  $O$  и  $O'$ , см. рис. 4.4. Центр полярной системы координат находится в точке  $O$ , а точка  $O'$  определяется радиус-вектором  $\mathbf{r}$ . Оба центра в соответствии с принципом Гюйгенса являются источником вторичных сферических волн распространяющихся по



**Рис. 4.4.** Иллюстрация рассеяния электромагнитных волн двумя материальными точками:  $k_0$  и  $k$  — волновые векторы падающей и рассеянной волн,  $q$  — вектор рассеяния

всем направлениям. Механизм рассеяния не важен, поскольку в данном случае мы рассматриваем общую геометрию рассеяния волн, без учета их амплитуд. Рассмотрим волну с волновым вектором  $k$  рассеянную двумя центрами под углом  $2\theta$  по отношению к  $k_0$  и введем *волновой вектор рассеяния* (или дифракции) как разницу между двумя векторами

$$q = k - k_0. \quad (4.9)$$

Он равен импульсу, получаемому фиксированной материальной точкой. В нашем случае, модуль  $|k| = |k_0|$  (т. е.  $\lambda = \lambda_0$ ). Это соответствует так называемому упругому рассеянию, когда рассеивающие центры не получают энергию от фотонов, и частота света не меняется. Следовательно, как видно из рисунка, амплитуда вектора рассеяния равна

$$q = 2k_0 \sin \theta = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda_0}, \quad (4.10)$$

и угол рассеяния между падающей и рассеянной волнами составляет  $2\theta$ .

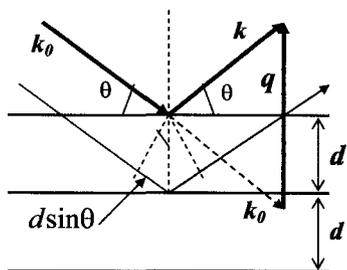
Это очень общее выражение, которое будет использовано в дальнейшем. Из того же рисунка мы можем извлечь другое полезное соотношение между вектором  $q$  и разностью фаз между двумя волнами, связанное с различным расположением рассеивающих центров. Это просто разница двух скалярных произведений:

$$\Delta = kr - k_0 r = (k - k_0)r = qr. \quad (4.11)$$

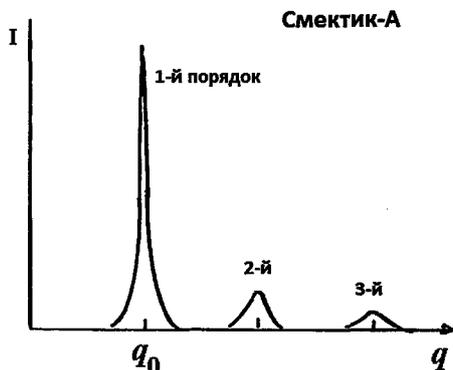
#### 4.2.3. Рассеяние параллельными плоскостями (Брэгговская дифракция)

Пусть электромагнитная волна падает на систему из двух параллельных плоскостей под углом  $\theta$  по отношению к ним. Тогда, как показано на рис. 4.5, вектор рассеяния опять описывается выражением (4.9). Теперь, давайте введем новый вектор, *волновой вектор структуры* с периодом  $d$ :  $q_0 = 2\pi/d$ . Тогда, при некотором «резонансном» угле  $\theta_0$ , волновые векторы рассеяния и структуры совпадают:

$$\frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta_0 = \frac{2\pi}{d} \quad \text{или} \quad 2d \sin \theta_0 = \lambda. \quad (4.12)$$



**Рис. 4.5.** Брэгговское рассеяние (или отражение) электромагнитных волн на системе параллельных плоскостей в вакууме ( $d$  — период слоевой структуры,  $q$  — вектор рассеяния)



**Рис. 4.6.** Иллюстрация брэгговской дифракции на системе слоев в смектической-А фазе

То же самое условие можно получить сравнением разности фаз двух волн, отраженных от нижней и верхней плоскостей с длиной волны  $\lambda$ .

Для системы слоев в общем случае получается выражение

$$m\lambda = 2d \sin \theta_0, \quad m = 1, 2, 3, \dots, \quad (4.13)$$

называемое формулой Вульфа—Брэгга для углов дифракции (резонанса) при рентгеновском рассеянии на системе плоскостей. Это могут быть кристаллические плоскости, описываемые индексами Миллера ( $h k l$ ), или смектические слои с межплоскостным расстоянием  $d$ .

Межплоскостное расстояние может быть найдено как  $d = \lambda/2\sin\theta_0$ , если из рентгеновского эксперимента определено угловое положение первого дифракционного отражения ( $m = 1$ ), или из положений рефлексов более высоких порядков. Удобно отобразить положение дифракционных пиков, как функцию  $q$ ; тогда дифракционные отражения различных порядков располагаются через равные промежутки, как показано на рис. 4.6:

$$q = (4\pi/\lambda) \sin\vartheta = mq_0 = 2\pi m/d.$$

Отметим, что выражения (4.9–4.11) ничего нам не говорят об амплитудах рассеянных волн и интенсивности рассеяния, поскольку фактически выше мы использовали только закон сохранения импульса.

#### 4.2.4. Амплитуда рассеяния системой материальных точек

В общем случае амплитуда сферической волны, рассеянной материальным центром, расположенном в точке  $O$ , и измеренной в некоторой точке  $P$  ( $\mathbf{R}$ ), в соответствии с принципом Гюйгенса имеет вид:

$$F_p = \frac{1}{R} f_O \exp i\mathbf{k}\mathbf{R}, \quad (4.14)$$

где величина  $f_O$  определяет рассеивающую способность центра в точке  $O$ , зависящую от числа электронов в нем,  $R$  — расстояние между рассеивающим центром и точкой  $P$ , а волновой вектор  $\mathbf{k}$  задает направление в точку наблюдения. В дальнейшем мы не станем выписывать множитель  $(1/R)$  (в случае необходимости он всегда может быть добавлен), и будем оперировать с вектором рассеяния  $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ , имея в виду, что волновой вектор падающей волны  $\mathbf{k}_0$  имеет фиксированное направление в заданной системе координат. Отметим, что именно вектор  $\mathbf{q}$  определяет все фазовые соотношения для интерферирующих рассеянных волн, распространяющихся в направлении точки  $P$ , как было показано на примере двух рассеивающих центров, см. выражение (4.11).

Рассмотрим теперь  $N$  рассеивающих центров, имеющих различные рассеивающие способности  $f_j$  и расположенные на различных расстояниях  $r_j$  от одного из рассеивающих центров  $O$ , помещенного в начало координат, рис. 4.7 (а). Все эти центры дают вклад в рассеяние, задаваемое вектором  $\mathbf{q}$ , который мы определили выше через соотношение (4.10). Тогда амплитуда поля  $N$  рассеивающих центров, «измеренная» в точке  $P$ , будет представлять собой суперпозицию всех  $N$ -амплитуд:

$$F_p(\mathbf{q}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp i(\mathbf{q}\mathbf{r}_j). \quad (4.15)$$

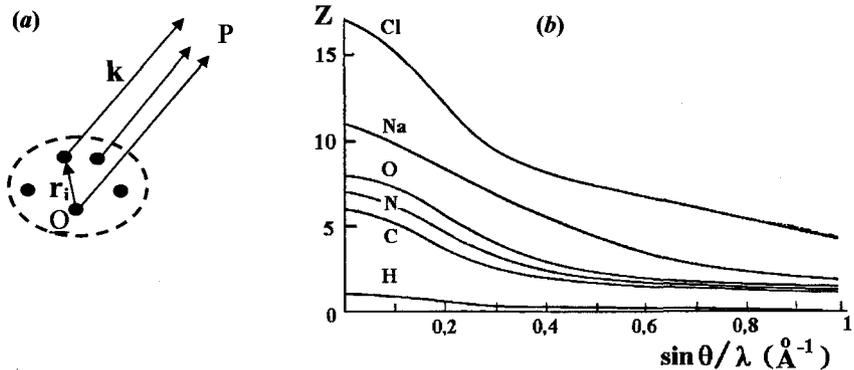


Рис. 4.7. (а) Геометрия рассеяния несколькими объектами, задаваемыми векторами  $r_j$ ; рассеянное излучение направлено в точку наблюдения  $P$ ; (б) Угловая зависимость амплитуды рассеяния различными атомами

Здесь  $\mathbf{q}$  — вектор рассеяния, введенный соотношением (4.9). Теперь мы сделаем обобщение, т. е. рассмотрим тело с *непрерывно изменяющейся плотностью рассеивающих центров*  $\rho(\mathbf{r})$  (представляющую собой плотность электронов, атомов или молекул). Тогда амплитуда рассеяния будет определяться интегралом по всему рассеивающему объему в трехмерном  $\mathbf{r}$  пространстве, обозначенным пунктирной кривой на рис. 4.7 (а):

$$F(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp i(\mathbf{q}\mathbf{r}) dV . \quad (4.16)$$

Таким образом, амплитуда рассеяния в точке  $P$  есть не что иное, как интеграл Фурье от функции электронной плотности (в общем случае, комплексной). Изменение положения точки  $P$  отвечает изменению вектора рассеяния  $\mathbf{q}$ , поэтому в дальнейшем подстрочный индекс  $P$  при  $F_P(\mathbf{q})$  будет опущен. При каждом данном  $\mathbf{q}$  мы собираем в достаточно удаленной точке наблюдения полную амплитуду рассеяния от всего тела с функцией плотности  $\rho(\mathbf{r})$ . В декартовой системе координат:

$$F(\mathbf{q}) = \iiint_V \rho(x, y, z) \exp i(q_x x + q_y y + q_z z) dx dy dz . \quad (4.17)$$

#### 4.2.5. Амплитуда рассеяния атомами

Атом имеет сферическую симметрию, следовательно,  $\rho_a(\mathbf{r}) = \rho_a(r)$ . Однако, падающая волна, например, в направлении оси  $x$ , нарушает общую сферическую симметрию рассеяния. Интеграл (4.16) представляет собой тройной интеграл, и в данном случае его удобно вычислять в сферической системе координат, использующей следующие параметры: радиус  $r$ , полярный угол  $\vartheta$  ( $0 - \pi$ ) и азимутальный угол  $\psi$  ( $0 - 2\pi$ ). Элемент объема записывается в виде  $dV = r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\psi dr$ , а  $\Delta = \mathbf{q}\mathbf{r} \approx qr \cos \vartheta$ . Вначале мы интегрируем (4.16) по  $\vartheta$ :

$$\int_0^\pi e^{iqr \cos \vartheta} \sin \vartheta d\vartheta = -\frac{1}{iqr} e^{iqr \cos \vartheta} \Big|_0^\pi = \frac{2}{qr} \left( \frac{e^{iqr} - e^{-iqr}}{2i} \right) = \frac{2 \sin qr}{qr} .$$

Интегрирование по  $\psi$  дает  $2\pi$ . Теперь нам следует проинтегрировать (4.16) по  $r$ , что дает угловую или  $q$ -зависимость амплитуды рассеяния атомом

$$F(q) = \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_a(r) \frac{\sin qr}{qr} dr . \quad (4.18)$$

Хорошо видно, что амплитуда рассеяния зависит только от модуля  $q$  и является сферически симметричной в  $q$ -пространстве. Поскольку функция  $\rho_a(r)$

в общем случае неизвестна (для ее вычисления используются квантово-химические расчеты, основанные на различных приближениях), будет полезно проанализировать поведение  $F(q)$  для двух асимптотических случаев:

$$\text{для } q \rightarrow 0, \sin qr/qr \rightarrow 1 \text{ и } F(0) = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho_a(r) dr = \int_0^{\infty} \rho_a(r) dV = Z$$

и

$$\text{для } q \rightarrow \infty, \sin qr/qr \rightarrow 0, F(q) \rightarrow 0.$$

Действительно, согласно (4.10), случай  $q \rightarrow 0$  означает  $\theta \rightarrow 0$  (рассеяние вперед), и рассеивающая амплитуда равна числу электронов  $Z$  в атоме. Это означает сильное рассеяние вперед, как и в случае свободного электрона. Интенсивность рассеяния будет пропорциональна  $Z^2$ . Рассчитанная угловая зависимость амплитуды рассеяния для различных атомов показана на рис. 4.7(b) (в электронных единицах) [2]. Поскольку  $\sin\theta/\lambda = q/4\pi$ , см. выражение (4.10), абсцисса этого графика, по сути, представляет вектор рассеяния.

### 4.3. Дифракция на периодических структурах

#### 4.3.1. Обратная решетка

Рассмотрим теперь периодические кристаллические структуры. Простейший случай представляет собой одномерная решетка, соответствующая, например, смектической-А фазе, см. рис. 4.8 (a): плотность периодична вдоль координаты  $x$  с периодом  $a$ , а волновой вектор структуры равен  $q_x = h(2\pi/a)$ ,  $h$  — целые числа. Функцию плотности для этого случая можно записать в виде

$$\rho(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} \delta(x - ha)$$

и, в соответствии с (4.16), амплитуда рассеяния записывается как

$$F(q_x) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \int \delta(x - ha) e^{iq_x x} dx = \sum_{-\infty}^{\infty} e^{iq_x ha}.$$

Поскольку  $\exp(iq_x ha) = 1$  только для  $q_x = 2\pi/a$ , это выражение можно переписать как

$$F_h(q_x) = F(q_x) = \frac{1}{a} \sum_{-\infty}^{\infty} \delta\left(x - \frac{2\pi}{a} h\right). \quad (4.19)$$

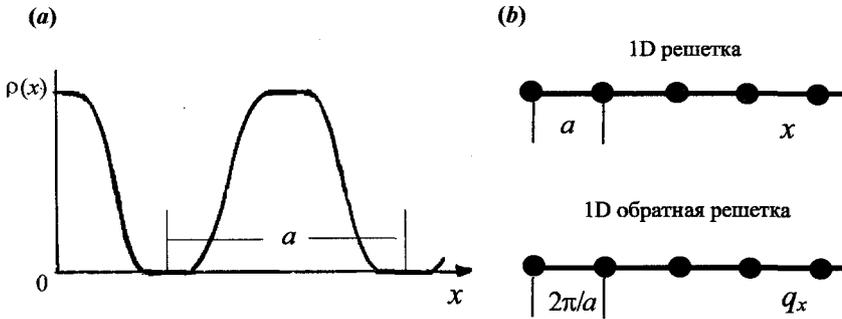


Рис. 4.8. Периодическое распределение плотности (волна плотности) в одномерном кристалле (а), и одномерная прямая и обратная решетки с периодами  $a$  и  $2\pi/a$  (b)

Следовательно,  $F(q)$  для бесконечной одномерной решетки представляет собой набор  $\delta$ -образных пиков на шкале  $q$ , разделенных расстоянием  $2\pi/a$ . Эти пики образуют одномерную обратную решетку с базисным вектором  $2\pi/a$ , показанным на рис. 4.8 (b).

Для трехмерной решетки имеются три базисных вектора  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$ , см. рис. 4.9 (a), и мы можем ввести понятие обратной трехмерной решетки. Это решетка в пространстве волновых векторов (т. е. обратном пространстве), которая строится по известным правилам векторной алгебры, и имеет размерность обратной длины для каждой координаты. Подобная решетка может быть построена путем трансляций элементарной решетки, показанной на рис. 4.9 (b). Базисные вектора обратной решетки обозначаются  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$ , а вектор обратной решетки записывается в виде

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*, \quad (4.20)$$

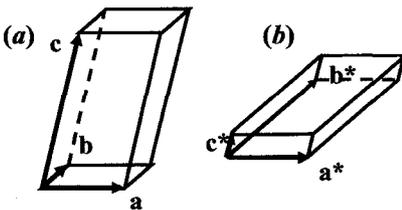


Рис. 4.9. Элементарная ячейка кристалла, построенная на трех базисных векторах  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  (a), и ячейка обратной решетки, образованная векторами  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$  (b)

где  $h$ ,  $k$ ,  $l$  целые числа. Вектор  $\mathbf{H}$  является фундаментальной характеристикой трехмерного кристалла. В простейшем случае прямоугольной решетки обратная решетка имеет периоды  $2\pi/a$ ,  $2\pi/b$  и  $2\pi/c$ . Для кристаллов другой симметрии,

$$\mathbf{a}^* = 2\pi(\mathbf{b} \times \mathbf{c})/(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}),$$

$$\mathbf{b}^* = 2\pi(\mathbf{c} \times \mathbf{a})/(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}),$$

$$\text{и } \mathbf{c}^* = 2\pi(\mathbf{a} \times \mathbf{b})/(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}),$$

причем в знаменателе присутствует смешанное произведение трех векторов, отвечающее объему элементарной ячейки.

При облучении кристалла рентгеновскими лучами решетка рассеивает излучение избирательным образом. Сильные отражения наблюдаются в случае, когда волновой вектор рассеяния  $\mathbf{q}$  совпадает с вектором обратной решетки, как показано при помощи построения, называемого сферой Эвальда, рис. 4.10. Для одномерной решетки это видно из выражения (4.19). Условие

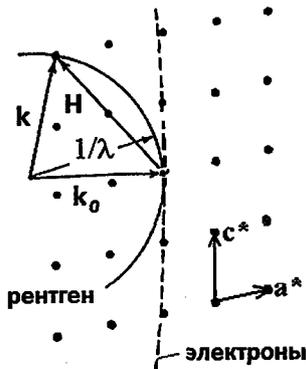
$$\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{H}$$

означает не что иное, как сохранение импульса электромагнитной волны. Тогда, в соответствии с (4.16) амплитуда рассеяния дается выражением

$$F_{hkl} = \frac{1}{V_c} \int_{V_c} \rho(\mathbf{r}) \exp i\mathbf{r}\mathbf{H}_{hkl} dV, \quad (4.21)$$

где интегрирование ведется по объему  $V_c$  элементарной ячейки в прямом пространстве.

Таким образом, при упругом рассеянии концы векторов рассеяния  $\mathbf{q}$ , отвечающие дифрагированному излучению, должны совпадать с точками обратной решетки кристалла. Это хорошо видно при построении трехмерной сферы Эвальда с радиусом  $k = 2\pi/\lambda_0$  [1]. Длина волны рентгеновского излучения близка к периоду кристаллических решеток, и кривизна сферы довольно велика. Для электронов дебройлевская длина волны гораздо короче,  $\lambda \approx 0,1 \text{ \AA}$ , радиус сферы Эвальда больше, и ее поверхность оказывается очень плоской. Это позволяет одновременно зафиксировать большое число отражений.



**Рис. 4.10.** Наложение сферы Эвальда на обратную решетку кристалла с базисными векторами  $a^*$ ,  $c^*$ , отвечающее случаю рентгеновских лучей (сплошная полусфера) и электронов (пунктирная кривая). Радиус сферы  $2\pi/\lambda$ . Вектор обратной решетки  $\mathbf{H}$  соединяет две точки в обратном пространстве. При условии, что вектор рассеяния ( $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ ) совпадает с  $\mathbf{H}$ , наблюдается сильное отражение под определенным углом, заданным (4.10)

### 4.3.2. Интенсивность рассеяния

Рассмотрим случай трехмерного кристалла. Для амплитуды рассеяния дискретной системой из  $j$  атомов в элементарной ячейке можно записать формулу, аналогичную (4.15):

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp(i(\mathbf{H}_{hkl} \mathbf{r}_j)), \quad (4.22)$$

В этом выражении суммирование проводится по всем атомам в элементарной ячейке, и  $f_j$  обозначает рассеивающую способность отдельных атомов. Векторы  $\mathbf{H}_{hkl}$  определяют угловые положения дифракционных рефлексов, скалярные произведения  $\mathbf{H}_{hkl} \mathbf{r}_j$  — фазовые соотношения между рассеянием излучения различными атомами. Однако, можем ли мы записать интенсивность поля рассеяния в терминах энергии  $dW/d\Omega$ , рассеянной в направлении определенного угла  $\vartheta$  в единицу телесного угла?

Величина потока энергии  $Q = dW/d\Omega$ , рассеянной объектом, определяется числом электронов в нем, их пространственной конфигурацией и дифференциальным сечением рассеяния свободным электроном, даваемым выражением (4.8). Последнее нормируется на энергию первичного рентгеновского пучка и не зависит от расстояния между объектом и детектором. Из измерений потока энергии можно найти рассеивающую способность атома  $f_j$ , молекулы или любого другого объекта. Пространственное распределение электронов определяет величину амплитуды рассеяния (*фактически, суперпозицию электрических полей*) в месте расположения детектора, и при этом поток энергии пропорционален квадрату модуля комплексной амплитуды:  $|F(\mathbf{q})|^2 = F(\mathbf{q}) F^*(\mathbf{q})$ . Таким образом, с учетом выражения (4.8) для рассеяния свободным электроном, поток рассеянного излучения принимает вид

$$Q(\mathbf{q}) = \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2} |F(\mathbf{q})|^2.$$

Дифференциальная интенсивность, рассчитанная подобным образом, отвечает точке в дифракционной картине, задаваемой вектором рассеяния  $\mathbf{q}$ . Обычно все множители в этом выражении опускают, хотя по мере необходимости их можно учесть (например, «поляризационный» множитель  $(1 + \cos^2 2\vartheta)/2$ ), и интенсивность рассеяния  $I(\mathbf{q})$  выражается в относительных, «электронных единицах» [электрон<sup>2</sup>]:

$$I(\mathbf{q}) = |F(\mathbf{q})|^2 = F(\mathbf{q}) F^*(\mathbf{q}). \quad (4.23)$$

Интенсивность можно измерить в рентгеновском дифракционном эксперименте и сопоставить ее с расчетной дифракционной картиной, пред-

ставляющей собой угловое распределение рассеянного рентгеновского излучения. Для расчета интенсивности рассеяния необходимо осуществить Фурье преобразование  $F(\mathbf{q})$  функции плотности  $\rho(\mathbf{r})$ , т. е. найти амплитуду рассеяния и возвести ее в квадрат,  $I(\mathbf{q}) = |F^2(\mathbf{q})|$ . Этот подход хорошо работает для кристаллов, но не всегда применим к жидкостям, жидким кристаллам и другим мягким материалам, где часто отсутствует трансляционная решетка, и важную роль играют тепловые флуктуации плотности. В этих случаях удобнее использовать, так называемую, *автокорреляционную функцию плотности*. Однако, прежде чем перейти к рассмотрению этих вопросов, необходимо разделить два источника рассеяния излучения кристаллами.

### 4.3.3. Форм-фактор и структурный фактор

Эти понятия являются ключевыми в рентгеноструктурном анализе. Возьмем выражение (4.15) для амплитуды рассеяния от  $N$  рассеивающих объектов, например, молекул, образующих молекулярный кристалл, и запишем *интенсивность рассеяния*

$$I(\mathbf{q}) = F(\mathbf{q})F^*(\mathbf{q}) = \sum_j^N \sum_k^N f_j(\mathbf{q})f_k(\mathbf{q})\exp i\mathbf{q}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k).$$

Здесь  $\mathbf{r}_j$  и  $\mathbf{r}_k$  обозначают радиус-векторы, определяющие расстояния до различных объектов, как показано на рис. 4.7 (а), а знак минус в скобке при экспоненте  $\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$  является следствием комплексного сопряжения. Суммирование ведется от 1 до  $N$ . Это выражение можно переписать в другой форме:

$$I(\mathbf{q}) = \sum_{j=k}^N f_j(\mathbf{q})f_k(\mathbf{q})\exp i\mathbf{q}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k) + \sum_{j \neq k}^N \sum_{k}^{N-1} f_j(\mathbf{q})f_k(\mathbf{q})\exp i\mathbf{q}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k). \quad (4.24)$$

Для всех  $N$  членов первой суммы  $j = k$  вектор  $\mathbf{q}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k) = 0$ , и эта сумма описывает интенсивность рассеяния индивидуальными атомами или молекулами без учета интерференции или дифракции. Подобное рассеяние и соответствующее выражение существуют даже в газовой фазе (так называемая, «газовая компонента»). В итоге имеем:  $f_j(\mathbf{q})f_k(\mathbf{q}) = F_{form}^2(\mathbf{q})$ , что представляет собой монотонно убывающую функцию  $\mathbf{q}$ , типа квадрата амплитуды рассеяния атомом, показанной на рис. 4.7 (б). Вторая (двойная) сумма в (4.24) включает в  $N - 1$  раз больше членов, чем первая, и содержит острые максимумы при  $\mathbf{q}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k) = 2\pi$ , когда речь идет о периодической кристаллической решетке. В случае идентичных объектов мы можем упростить вторую сумму, если вынесем  $f_j f_k = F_{form}^2(\mathbf{q})$  за знаки суммирования:

$$I(\mathbf{q}) = NF_{form}^2(\mathbf{q}) + F_{form}^2(\mathbf{q}) \sum_{j \neq k}^N \sum_k^{(N-1)} \exp i\mathbf{q}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k).$$

Разделив обе части этого уравнения на  $N F_{form}^2(\mathbf{q})$ , в итоге получаем

$$\frac{I(\mathbf{q})}{NF_{form}^2(\mathbf{q})} = 1 + \frac{1}{N} \sum_{j \neq k}^N \sum_k^{(N-1)} \exp i\mathbf{q}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k) = S(\mathbf{q}), \quad (4.25)$$

где  $S(\mathbf{q})$  обозначает структурный фактор, определяемый относительным расположением объектов (атомов или молекул) в среде с заданной симметрией, с учетом характера их позиционных корреляций. Нормализованная интенсивность рассеяния (4.25) дана в «электронных» единицах.

В соответствии с (4.25) полная интенсивность рассеяния является произведением двух факторов: структурного фактора, проявляющегося в виде острых пиков в отдельных точках обратного пространства, и монотонно убывающего форм-фактора. Как следствие, интенсивность острых пиков убывает по закону, задаваемому форм-фактором  $f_j f_k$ . Структурный фактор может быть определен в рентгеновском эксперименте по угловой зависимости интенсивности рассеяния. Но какова связь между структурным фактором  $S(\mathbf{q})$  и функцией плотности  $\rho(\mathbf{r})$ ?

В соответствии с теорией  $S(q)$  является результатом Фурье преобразования ранее нам не встречавшейся функции  $G(\mathbf{r})$ , называемой *корреляционной функцией плотности*.

$$S(\mathbf{q}) = \int G(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) dV. \quad (4.26)$$

Согласно формуле (4.26), структурный фактор, определяемый из распределения интенсивности в обратном пространстве, может быть вычислен из известной функции  $G(\mathbf{r})$  посредством прямого Фурье преобразования (назовем это *прямой задачей* рентгеновского анализа). С другой стороны, *корреляционная функция плотности*  $G(\mathbf{r})$  может быть в принципе рассчитана из измеренной функции  $S(\mathbf{q})$  с помощью обратного преобразования Фурье (*обратная задача*). Ниже мы будем использовать эти операции, однако вначале следует ближе ознакомиться со свойствами преобразования Фурье и связанным с ним математическим аппаратом.

## 4.4. Преобразование Фурье и дифракция

### 4.4.1. Определения и свойства

Хорошо известны некоторые важные применения преобразования Фурье в физике. Например, изменение во времени электрического сигнала  $f(t)$  может быть связано с его частотным спектром  $F(\omega)$  посредством преобра-

зования Фурье. В дифракционных исследованиях мы связываем пространственную периодичность функции плотности  $\rho(\mathbf{r})$  со спектром амплитуды рассеяния  $F(q)$ . Прямое преобразование Фурье функции плотности дается операциями:

$$F(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) dV \equiv \mathfrak{F}[\rho]. \quad (4.27)$$

Обратное Фурье преобразование амплитуды рассеяния записывается в виде:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_q F(\mathbf{q}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{q} \equiv \mathfrak{F}^{-1}[\rho]. \quad (4.28)$$

Заметим, что множитель  $1/(2\pi)^3$  соответствует трехмерному (3D) случаю. В 2D и 1D случаях следует писать  $1/(2\pi)^2$  и  $1/(2\pi)$ , соответственно. Однако, очень часто множитель вида  $1/(2\pi)^D$  опускают вообще.

Операции прямого и обратного преобразования Фурье, применяемые последовательно, восстанавливают исходную функцию плотности

$$\mathfrak{F}^{-1}[\mathfrak{F}[\rho(\mathbf{r})]] = \rho(\mathbf{r}).$$

С такими случаями мы нередко сталкиваемся в технике. Например, в оптическом микроскопе линзы выполняют прямое и обратное преобразование Фурье: свет фокусируется конденсором на объекте, дифрагирует, затем собирается объективом, и, в конце концов, изображение фиксируется видеокамерой и появляется на экране. Форма объекта воспринимается как распределение интенсивности, т. е. как *плоское распределение* оптической плотности, поскольку фазы волн, образующих изображение, потеряны. Голографическая техника, которая всегда использует интерференцию рассеянных лучей с опорным лучом, имеющим известную фазу, позволяет восстановить объемное изображение объекта.

К сожалению, некоторая важная информация теряется и в рентгеновском дифракционном эксперименте:

- (i) фазы рассеянных лучей не регистрируются;
- (ii) поскольку плотность  $\rho$  — действительная функция,  $F(\mathbf{q}) = F(-\mathbf{q})$ , картина рассеяния всегда центросимметрична (теорема Фриделя);
- (iii) возможный интервал векторов рассеяния  $q = (4\pi/\lambda) \sin\vartheta$  ограничен величиной  $q_{\max} = 4\pi/\lambda$ ;
- (iv) отсутствие линз для рентгеновского диапазона длин волн ограничивает возможности преобразования рентгеновских пучков по сравнению с оптикой.

Таким образом, очень сложно решать отмеченную выше *обратную задачу* рентгеновского анализа, т. е. находить  $\rho(\mathbf{r})$  из данных по рентгенов-

скому рассеянию  $I(\mathbf{q})$ . На практике, обычно подбирают различные модельные функции  $\rho(\mathbf{r})$  или  $G(\mathbf{r})$ , с помощью которых вычисляют структурный фактор  $S(\mathbf{q})$ , а затем и  $I(\mathbf{q})$ , и проводят сравнение с экспериментом. Ниже мы рассмотрим несколько примеров решения подобной *прямой задачи*.

#### 4.4.2. Пример: форм-фактор прямоугольного параллелепипеда

Рассмотрим однородный параллелепипед со сторонами  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , рис. 4.11 (а).

$$-A/2 \leq x \leq A/2, \quad -B/2 \leq y \leq B/2, \quad -C/2 \leq z \leq C/2.$$

Положим плотность  $\rho = \text{const}$  внутри параллелепипеда и  $\rho = 0$  за его пределами. В соответствии с выражением (4.17), амплитуда рассеяния задается интегралом

$$F(\mathbf{q}) = \int_{-A/2}^{A/2} \int_{-B/2}^{B/2} \int_{-C/2}^{C/2} \rho \exp i(q_x x + q_y y + q_z z) \, dx dy dz$$

в пределах  $-A/2 < x < A/2$ :

$$\rho \int_{-A/2}^{A/2} \exp i q_x x \, dx = \frac{\rho}{i q_x} \exp(i q_x x) \Big|_{-A/2}^{A/2} = A \rho \frac{\sin(A q_x / 2)}{(A q_x / 2)} = A \rho \Delta_x(A, q_x) \quad (4.29)$$

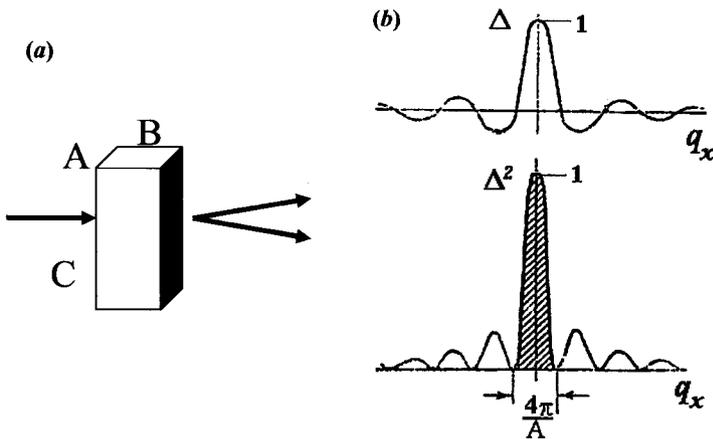


Рис. 4.11. Геометрия рассматриваемого параллелепипеда (а) и вид (б) амплитуды рассеяния (выше) и интенсивности (ниже)

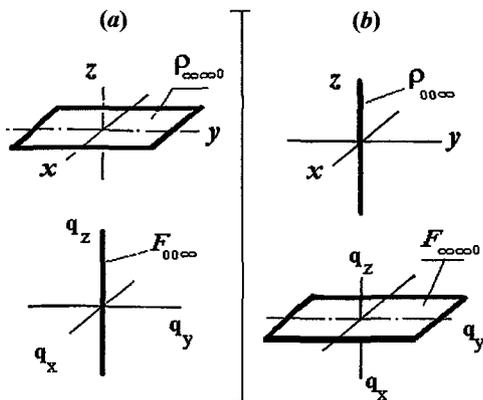


Рис. 4.12. Фурье преобразование (нижние рисунки) плоскости в линию (а) и линии в плоскость (б)

График амплитуды рассеяния  $\Delta_x$ , показанный в верхней части рис. 4.11 (b), — это, так называемая, sinc-функция. Интенсивность рассеяния в зависимости от  $q_x$  показана в нижней части рисунка. Интегрируя по  $y$  и  $z$ , получаем трехмерную амплитуду рассеяния  $F(\mathbf{q}) = \rho V \Delta_x \Delta_y \Delta_z$  и интенсивности  $I(\mathbf{q}) = \rho^2 V^2 (\Delta_x \Delta_y \Delta_z)^2$ .

Заметим, что в случае бесконечно широкого параллелепипеда ( $A \rightarrow \infty$ ), дифракция отсутствует, остается только прямолинейно распространяющийся луч, а интеграл становится  $\delta$ -функцией. В общем случае, чем больше размеры параллелепипеда, тем уже центральный пик. К этому вопросу мы еще вернемся позже при обсуждении дифракции на тонких слоях смектичского-А жидкого кристалла.

Рассмотрим теперь два интересных специальных случая, показанных на рис. 4.12:

- (i) На верхнем левом рисунке параллелепипед сжался до бесконечно тонкой плоскости с размерами  $A \rightarrow \infty$ ,  $B \rightarrow \infty$ ,  $C \rightarrow \delta(z)$ . Вся его плотность сконцентрирована в плоскости  $xy$ , что символически может быть записано как  $\rho_{\infty 0 0}$ . Тогда амплитуда рассеяния  $F(\mathbf{q}) = F_{00 \infty}$  вырождается в линию вдоль оси  $z$ , как показано на нижнем левом рисунке. Квадрат амплитуды рассеяния представляет собой форм-фактор бесконечной площадки (или, грубо говоря, очень большой плоской молекулы).
- (ii) Плотность  $\rho_{00 \infty}$  сконцентрирована вдоль  $z$  координаты,  $C \rightarrow \infty$ ,  $A \rightarrow \delta(x)$ ,  $B \rightarrow \delta(y)$ . Тогда  $F(\mathbf{q}) = F_{\infty 0 0}$ , т. е. амплитуда рассеяния расплзлась в плоскости  $q_x, q_y$  с  $\Delta_z \rightarrow \delta(q_z)$ , см. рисунок справа. Интенсивность рассеяния представляет собой форм-фактор бесконечного стержня (или, грубо говоря, очень длинной стержнеобразной молекулы).

### 4.4.3. Свертка функций

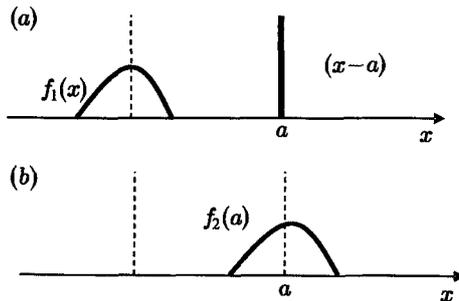
Структура молекулярных или некоторых типов жидких кристаллов может быть представлена как результат *свертки* двух функций: функции плотности отдельной молекулы и периодической функции плотности решетки. Давайте рассмотрим более подробно операцию свертки. По определению, операция свертки двух функций  $f_1(x)$  и  $f_2(x)$  дается выражением

$$Q(x) = f_1(x) * f_2(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f_1(x') f_2(x - x') dx'. \quad (4.30)$$

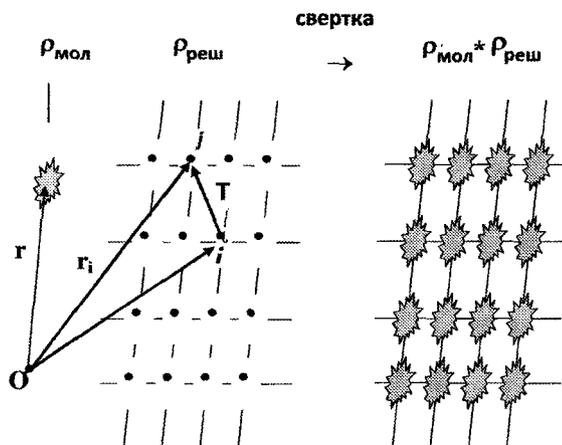
Знак звездочки используется для обозначения операции свертки. Эта операция осуществляет распределение одной функции по закону, задаваемому другой функцией. Например, в верхней части рис. 4.13 показаны две функции одной переменной  $x$ , функция  $f_1(x)$  и функция  $f_2(x) = \delta(x - a)$ , расположенные в разных точках на оси  $x$ . После применения операции свертки, с учетом того, что  $\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1$ , получаем

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_1(x') \delta(x - a - x') dx' = f_1(x - a) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - a - x') dx' = f_1(x - a),$$

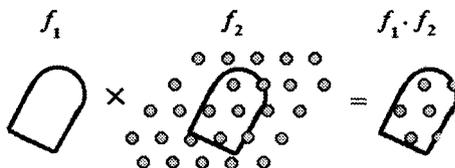
и функция  $f_1(x)$  просто переводится в функцию  $f_1(x - a)$ , сохраняя свою исходную форму, как показано на нижнем рисунке. Если вторая функция представляет собой две дельта-функции,  $f_2(x) = \delta(x - a) + \delta(x - b)$ , мы находим нашу первую функцию  $f_1(x)$  на обеих новых позициях,  $a$  и  $b$ , т. е.  $f_1(x)$  будет удвоена. Произвольная гладкая функция  $f_2(x - x_n)$  может быть представлена в виде суммы  $n$  колонок различной высоты, или, более строго, как бесконечную сумму дельта функций  $f_2(x - x_n) = \Sigma \delta(x - x_n)$  ( $n = \infty$ ). Тогда  $f_1(x)$  будет распределена по всему набору  $f_2(x - x_n)$  колонок, т. е. по закону, задаваемому функцией  $f_2(x - x_n)$ .



**Рис. 4.13.** Операция свертки: функция  $f_1(x)$  в результате свертки с другой функцией  $\delta(x' - x)$  (а) перемещается в положение второй функции на оси  $x = x'$  (б)



**Рис. 4.14.** Операция свертки  $\rho_{\text{мол}} * \rho_{\text{реш}}$  распределяет молекулярную плотность  $\rho_{\text{мол}}$  по узлам кристаллической решетки (затененные символы представляет молекулы, O — начало координат,  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}_i$  — радиус-векторы положений молекулы и точек решетки,  $\mathbf{T}$  — вектор трансляции). Справа — результат свертки



**Рис. 4.15.** Операция умножения функции формы  $f_1$  и функции  $f_2 = \rho_{\text{реш}}$

Возвращаясь обратно к твердым или жидким кристаллам, можно заключить, что операция свертки распределяет молекулы (атомы) по узлам кристаллической решетки. В левой части рис. 4.14, обе функции, электронная плотность молекулы  $\rho_{\text{мол}}(\mathbf{r})$  и набор дискретных точек решетки  $\rho_{\text{реш}}(\mathbf{r}) = \sum \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$  показаны раздельно, до свертки. Справа мы видим результат применения операции свертки. Отметим, что операция свертки  $f_1(x) * f_2(x)$  принципиально отличается от операции умножения двух функций  $f_1(x) f_2(x)$ .

Применение последней операции показано на рис. 4.15, где функция  $f_2(x)$  это та же функция решетки  $\rho_{\text{реш}}(\mathbf{r})$ , как и на предыдущем рисунке, а функция  $f_1(x)$  это так называемая функция формы (box-function). Эта функция равна 1 внутри контура и 0 вне него. Операция умножения *вырезает* ограниченное число  $\delta$ -функций из всей бесконечной решетки. В противополо-

ложность этому, операция свертки переводит  $\rho_{\text{мол}}$  в новое функциональное пространство, а именно в пространство решетки  $\rho_{\text{реш}}$ .

Для дальнейшего обсуждения структуры кристаллов и жидких кристаллов нам потребуются две важные теоремы. Первую из них, *теорему свертки* можно сформулировать следующим образом: преобразование Фурье свертки двух функций  $f_1(x)$  и  $f_2(x)$ , есть произведение их Фурье трансформант:

$$\mathfrak{F}(f_1 * f_2) = \mathfrak{F}(f_1) \cdot \mathfrak{F}(f_2) = F_1(q) \cdot F_2(q). \quad (4.31 a)$$

Вторая теорема называется теоремой умножения и обратна первой: Фурье преобразование произведения двух функций  $f_1(x)$  и  $f_2(x)$  равно свертке их Фурье трансформант:

$$\mathfrak{F}(f_1 \cdot f_2) = \mathfrak{F}(f_1) * \mathfrak{F}(f_2) = F_1(q) * F_2(q). \quad (4.31 b)$$

#### 4.4.4. Самосвертка (автокорреляционная функция)

Давайте сделаем обращение Фурье интенсивности рассеяния (4.23) и воспользуемся свойствами преобразования Фурье:

$$\mathfrak{F}^{-1}\{F(\mathbf{q}) \cdot F^*(\mathbf{q})\} = \rho(\mathbf{r}) * \rho(-\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{u})\rho(\mathbf{r} + \mathbf{u})d\mathbf{u} = P(\mathbf{r}). \quad (4.32)$$

В результате мы получаем свертку функции плотности  $\rho(\mathbf{r})$  с той же самой функцией, инвертированной в начале координат  $\rho(-\mathbf{r})$ . Заметим, что знак минус в функции плотности есть следствие различия в знаках под экспонентой для двух комплексно сопряженных величин в (4.27). Функция  $P(\mathbf{r})$  известна как *автокорреляционная функция плотности*, а в задачах структурного анализа ее чаще называют *функцией Паттерсона*. Таким образом, мы можем записать обратное и прямое преобразования Фурье в следующем виде:

$$P(\mathbf{r}) = \int I(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{q} \quad (4.33)$$

и

$$I(\mathbf{q}) = \int P(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} dV, \quad (4.34)$$

т. е. интенсивность рассеяния и функция Паттерсона (автокорреляционная функция) — такие же взаимные Фурье трансформанты, как амплитуда рассеяния  $F(\mathbf{q})$  и плотность  $\rho(\mathbf{r})$ . Необходимо отметить, что часто используемая в статистической физике *корреляционная функция плотности*  $G(\mathbf{r})$ , введенная нами ранее (4.26), связана со структурным фактором  $S(\mathbf{q})$  тем же самым соотношением, что и функция Паттерсона с интенсивностью рассеяния  $I(\mathbf{q})$ . Ниже мы будем предпочтительно использовать функцию  $G(\mathbf{r})$ .

Подводя итог этой секции, напомним, что имеются два подхода к вычислению интенсивности рассеяния  $I(\mathbf{q})$ :

- (i) Произвести Фурье преобразование функции плотности  $\rho(r)$  для получения амплитуды рассеяния

$$F(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp i(\mathbf{q}\mathbf{r}) dV ,$$

и затем вычислить произведение

$$I(\mathbf{q}) = F(\mathbf{q}) F^*(\mathbf{q}).$$

- (ii) Осуществить Фурье преобразование корреляционной функции плотности  $G(\mathbf{r})$  для получения структурного фактора  $S(\mathbf{q})$ , что, в соответствии с выражением (4.25), есть не что иное, как нормированная интенсивность  $I(\mathbf{q})$ :

$$S(\mathbf{q}) = \mathfrak{F}[G(\mathbf{r})] = \frac{I(\mathbf{q})}{NF_{form}^2}. \quad (4.35)$$

В дальнейшем мы преимущественно будем использовать первый подход при решении задач, относящихся к кристаллам, и второй способ при обсуждении жидкостей и жидких кристаллов.

#### 4.5. Рентгеновская дифракция на кристаллах

Мы начнем этот раздел с примеров рентгеновской дифракции на нематических, смектических-А и кристаллических (смектик-В<sub>cr</sub>) фазах. На рис. 4.16 представлена серия фотографий рентгеновского рассеяния одного и того же мезогенного соединения при различных температурах. В этом

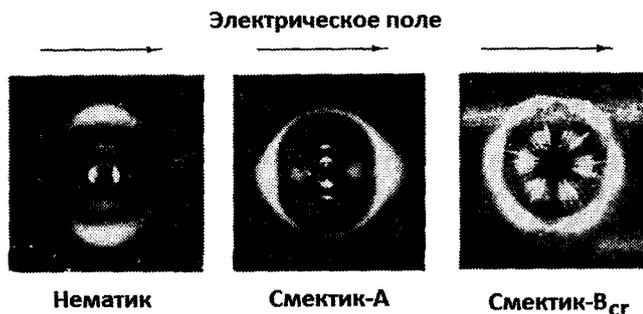


Рис. 4.16. Рентгеновские дифрактограммы *l*-анизаламино-коричной кислоты в различных фазах, слева направо: нематик, смектик-А, кристаллический смектик-В<sub>cr</sub>

эксперименте поток вещества, вызванный электрическим током, ориентирует молекулярные оси в нематической фазе параллельно полю, т. е. горизонтально. В смектической-А фазе вдоль поля ориентируются уже смектические слои, а молекулы выстроены в перпендикулярном направлении. Соответственно, картины дифракции в нематической и смектической-А фазах развернуты под углом  $90^\circ$  друг к другу. В кристаллической гексагональной смектической- $B_{cr}$  фазе на фотографии видна ось симметрии 6-го порядка, направленная перпендикулярно плоскости изображения. Ниже мы обсудим подобные рентгенограммы более подробно, но начать следует все же с твердых кристаллов.

#### 4.5.1. Функция плотности и структурный фактор кристалла

##### а) Функция плотности

В кристаллах функция плотности периодична в трех измерениях. Для простоты в дальнейшем мы будем рассматривать периодичность в 3D кристаллах вдоль одной из координат. В этом случае периодическая функция плотности с периодом  $a$  выглядит очень просто

$$\rho(x) = \rho_0 + \sum_m \rho_m \cos mq_0 x, \quad q_0 = 2\pi/a.$$

Как показано на рис. 4.17 (а)  $\rho(x)$  состоит из периодических максимумов плотности постоянной амплитуды. Ширина пиков определяется тепловыми колебаниями атомов, и при комнатной температуре подобные флуктуации могут составлять порядка 1 % от межатомных расстояний. При нулевой температуре эти профили становятся  $\delta$ -функциями.

##### б) Структурный фактор

Согласно (4.27) амплитуда рассеяния  $F(\mathbf{q})$  для одномерного кристалла определяется преобразованием Фурье функции плотности  $\rho(x)$ . Поскольку в выражении для функции плотности присутствует только сумма косинусов, преобразование Фурье дает только набор дискретных гармоник в точках  $q = mq_0 = 2\pi m/a$ . Структурный фактор (4.25) пропорционален интенсивности рассеяния  $F(\mathbf{q})F^*(\mathbf{q})$ , и также состоит из гармоник, представленных  $\delta$ -функциями при тех же значениях волновых векторов структуры  $q = 2\pi m/a$ , и имеющих амплитуды  $\rho_m^2$ :

$$S(q) = \sum_m \rho_m^2 \delta(q - mq_0). \quad (4.36)$$

Соответствующая дифракционная картина представляет собой набор дискретных эквидистантных линий в точках обратного пространства  $q = mq_0$  в направлении, задаваемым периодичностью кристалла. Угловой спектр

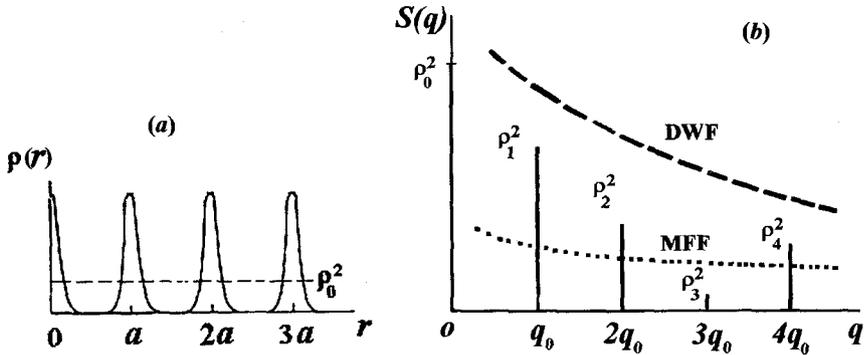


Рис. 4.17. Трехмерный кристалл, с периодичностью вдоль одной из координат: функция плотности с эквидистантными максимумами, размытая тепловыми флуктуациями (а) и угловой спектр структурного фактора (b). Высота  $\delta$ -образных пиков дается квадратами амплитуд гармоник функции плотности и дополнительно промодулирована как молекулярным форм-фактором (MFF), так и фактором Дебая—Уоллера (DWF)

структурного фактора схематически показан на рис. 4.17 (b). Амплитуды гармоник зависят от формы периодической функции плотности, вид которой определяет число и высоту  $\delta$ -образных пиков. Амплитуда пиков промодулирована молекулярным форм-фактором (MFF), а также фактором Дебая—Уоллера, учитывающим тепловые колебания решетки (DWF):  $I \propto \exp(-\langle u^2 \rangle q^2 / 3)$  для одномерного случая [1]. Здесь  $\langle u^2 \rangle$  — среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний атомов, пропорциональная абсолютной температуре. Вследствие экспоненциальной зависимости фактора Дебая—Уоллера интенсивность высших гармоник дифракции сильно уменьшается с увеличением температуры. При этом ширина рефлексов остается неизменной.

#### 4.5.2. Кристалл ограниченного размера

Эффект ограниченного размера кристаллов необходимо учитывать в случае тонких кристаллических пленок, а также, когда образцы разбиваются на домены (зерна) малого размера. Вначале рассмотрим простейшую модель бесконечного одномерного кристалла с функцией плотности, описываемой нулевой и первой гармоникой, рис. 4.18,

$$\rho(x) = \rho_0 + \rho_1 \cos \frac{2\pi x}{a}.$$

Преобразование Фурье этой функции дает две дельта функции с амплитудами  $\rho_0$  и  $\rho_1$  в точках на оси вектора рассеяния  $q = 0$  и  $q = 2\pi/a$ . Это

показано на вкладке к рис. 4.18. Не рассматривая нулевую Фурье гармонику, можно записать интенсивность рассеяния бесконечным одномерным кристаллом как:

$$I(q) = F(q)F^*(q) = \rho_1^2 \delta(q - 2\pi/a).$$

Ограниченный одномерный кристалл аналогичен волновому пакету, заключенному между координатами  $-A/2$  и  $A/2$  по оси абсцисс, см. рис. 4.18. Его амплитуда рассеяния записывается в виде

$$F(q) = \int_{-A/2}^{A/2} \rho_1 \cdot \cos(2\pi x/a) \cdot \exp(iqx) dx. \quad (4.37)$$

Напрямую интегрировать эту функцию достаточно сложно. Однако для вычисления амплитуды рассеяния можно воспользоваться упомянутой выше теоремой умножения (4.31 *b*). В самом деле, под знаком интеграла (4.37) стоит произведение двух функций, т. е. мы ищем Фурье-образ произведения  $f_1(x) \cdot f_2(x)$ , где  $f_1 = \rho_1$  в пределах от  $-A/2$  до  $A/2$  (как в случае параллелепипеда) и  $f_2 = \cos(2\pi x/a)$ . Применяя теорему умножения, мы получаем амплитуду рассеяния как свертку двух амплитуд, вычисленных ранее, см. выражения (4.29) и (4.36) для  $m = 1$ :

$$F(q) = \mathfrak{F}[f_1(x)f_2(x)] = F_1(q) * F_2(q) = \rho_1 A \frac{\sin(Aq/2)}{(Aq/2)} * \delta(q - q_0).$$

Мы опять получили амплитуду рассеяния в форме sinc-функции. Соответствующий спектр интенсивности напоминает спектр параллелепипеда, рис. 4.11 (*b*):

$$I(q) = F(q)F^*(q) = A^2 \rho_1^2 \frac{\sin^2[A(q - q_0)/2]}{[A(q - q_0)/2]^2}. \quad (4.38)$$

Однако, имеет место сдвиг дифракционного спектра параллелепипеда на величину  $q_0$  на шкале векторов рассеяния: спектр параллелепипеда в отсутствии модуляции плотности симметричен относительно  $q = 0$ , в то время как дифракционный спектр «обрезанной» гармонической функции имеет центр при  $q = q_0$ . Такой сдвинутый угловой спектр интенсивности дифракции похож на тот, что наблюдается в свободно подвешенных пленках

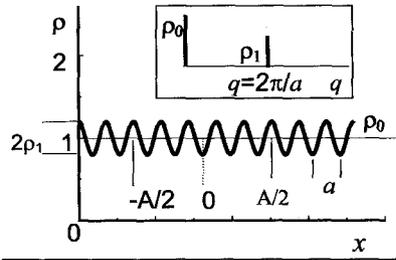


Рис. 4.18. Гармоническая функция плотности одномерного бесконечного кристалла с амплитудами  $\rho_0$  и  $\rho_1$  (основной график) и ее угловой спектр (вкладка)

смектических жидких кристаллов, содержащих ограниченное число слоев. Он позволяет определять как период смектических слоев, так и толщину пленки в целом.

## 4.6. Структура изотропной и нематической фаз

### 4.6.1. Изотропная жидкость

Изотропная фаза по своему строению совершенно противоположна кристаллу. Здесь нет дискретных элементов симметрии, и трансляционной инвариантности, характерных для кристаллических тел. Корреляционная функция плотности  $G(r)$  представляет собой сферически симметричную быстро убывающую функцию. Для дальнейшего рассмотрения будет полезно вычислить структурный фактор (4.26) среды, обладающей сферической симметрией. Мы будем использовать сферическую систему координат с объемным элементом  $dV = r^2 \sin \vartheta d\varphi d\vartheta dr$ :

$$S(q) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin \vartheta \int_0^{\infty} G(r) e^{iqr} r^2 dr .$$

Поскольку  $qr = q r \cos \vartheta = t$ , заменяем  $\sin \vartheta d\vartheta$  на  $-dt/qr$ , и в итоге получаем

$$S(q) = 2\pi \int_0^{\infty} G(r) dr \int_{-qr}^{qr} e^{it} \frac{r^2}{qr} dt = 4\pi \int_0^{\infty} G(r) r^2 \frac{\sin qr}{qr} dr .$$

Теперь мы можем воспользоваться простейшей корреляционной функцией плотности для изотропной неструктурированной жидкости, имеющей вид  $G(r) = \rho^2 r^{-1} e^{-kr}$ , где  $k = \xi^{-1}$  — величина, обратная корреляционной длине  $\xi$ . Последняя определяет характерное расстояние, на котором спадают позиционные корреляции, и сравнима с молекулярными

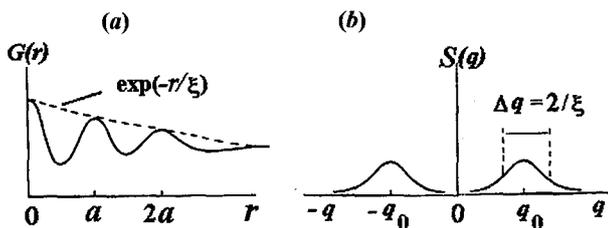


Рис. 4.19. Изотропная фаза. Парная корреляционная функция плотности (а) и соответствующий структурный фактор (б)

размерами [5]. Затем, используя формулу Эйлера и интегрируя по координате  $r$ , мы находим структурный фактор простой жидкости:

$$S(q) = \frac{2\pi\rho^2}{iq} \int_0^\infty e^{-\kappa r} (e^{iqr} - e^{-iqr}) dr = \frac{2\pi\rho^2}{iq} \left( \frac{1}{\kappa - iq} - \frac{1}{\kappa + iq} \right) = \frac{4\pi\rho^2}{q^2 + \kappa^2}. \quad (4.39 a)$$

Структурный фактор и интенсивность рассеяния (4.25) имеют вид симметричной функции Лоренца с центром при нулевом значении вектора рассеяния  $q_c = 0$ . Полная ширина кривой на середине высоты (FWHM) равна  $2\kappa = 2/\xi$ .

В реальных жидкостях наблюдается ближний позиционный порядок, поскольку каждая выделенная молекула имеет ближайших соседей, формирующих так называемые координационные сферы. Следовательно, молекулы «чувствуют» своих ближайших и следующих за ближайшими соседями, и корреляционная функция  $G(r)$  осциллирует. Для простоты мы можем взять только первую гармонику осцилляций плотности и записать корреляционную функцию в виде:

$$G(r) \cong \rho_0^2 + \rho_1^2 r^{-1} \exp(-r/\xi) \cos 2\pi r/a. \quad (4.39 b)$$

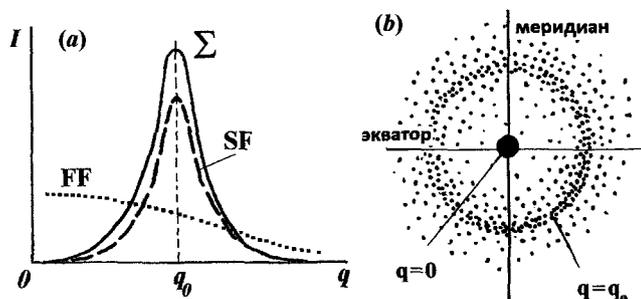
Эта формула показывает, что *позиционные корреляции*, описываемые гармоническим множителем, убывают на характерном расстоянии  $\xi$ , как показано на рис. 4.20 (a). Интенсивность рассеяния жидкостью может быть найдена из (4.39 b) и (4.35) с помощью теоремы умножения (см. (4.31 b)):

$$\begin{aligned} I(q) &= \mathfrak{I}[G(r)] \cong \rho_0^2 \int_0^r \exp(iqr) dr + \rho_1^2 \int_0^r r^{-1} \exp(-r/\xi) \cos(2\pi r/a) \exp(iqr) dr = \\ &= \rho_0^2 \delta(0) + \rho_1^2 [\mathfrak{I}(r^{-1} e^{-r/\xi}) * \mathfrak{I}(\cos 2\pi r/a)]. \end{aligned}$$

Первый член, отвечающий за рассеяние вперед,  $q = 0$ , не так интересен. Второй член с множителем  $\rho_1^2$  представляет собой свертку двух трансформант Фурье, которые мы уже вычисляли ранее, а именно, структурный фактор жидкости, представляющий собой функцию Лоренца (4.39 a), и структурный фактор кристалла, записываемый как дельта-функция, см. (4.36):

$$I(q) \propto S(q) \propto \frac{4\pi\rho_1^2}{q^2 + \xi^{-2}} * \delta(q - 2\pi/a) = \frac{4\pi\rho_1^2}{|q - q_0|^2 + \xi^{-2}}. \quad (4.40)$$

Таким образом, структурный фактор жидкости с ближним позиционным порядком представляет собой два лоренциана с центрами в точках  $q = q_0 = 2\pi/a$  и  $q = -q_0$ , рис. 4.19 (b). Их положение определяет средний молекулярный размер  $a$ , а их ширина является мерой корреляционной длины  $\xi$ . Полная интенсивность рассеяния показана на рис. 4.20 (a). Профиль полной интенсивности слегка асимметричен, так как эта функция



**Рис. 4.20.** Изотропная фаза. Угловая зависимость структурного фактора (SF), молекулярного форм-фактора (FF) и полной интенсивности рассеяния  $\Sigma$  (a) и типичная картина рассеяния, наблюдаемая в эксперименте (b)

в соответствии с выражением (4.25) является произведением молекулярного форм-фактора и структурного фактора.

Экспериментально наблюдаемая картина рассеяния жидкостью выглядит так, как показано на рис. 4.20 (b). Рассеяние вперед при  $q = 0$  совпадает с первичным пучком и перекрывается миниатюрным поглотителем (заглушкой). Рассеяние сконцентрировано в области диффузного кольца, отвечающего вектору рассеяния  $q_0$  или углу рассеяния  $\vartheta_0$ , связанных соотношением

$$q_0 = \frac{2\pi}{a} = \frac{4\pi \sin \vartheta_0}{\lambda} \quad \text{или} \quad a = \frac{\lambda}{2 \sin \vartheta_0}.$$

Таким образом, средний молекулярный размер  $a$  может быть найден из угла  $\vartheta_0$ .

#### 4.6.2. Нематическая фаза

Корреляционная функция плотности для нематиков также отвечает ближнему (жидкостному) порядку, однако, в отличие от изотропной жидкости, обладает цилиндрической симметрией. Вдоль двух главных направлений, параллельному и перпендикулярному директору  $n = n_z$ , корреляционные длины различны,  $\xi_{\parallel}$  и  $\xi_{\perp}$ :

В плоскости, перпендикулярной директору (направления  $x$  и  $y$ ):  $G_{\perp}(r_{\perp}) \propto r_{\perp}^{-1} \exp(-r_{\perp} / \xi_{\perp})$ , а в направлении вдоль  $z$ :  $G_{\parallel}(z) \propto z^{-1} \exp(-z / \xi_{\parallel})$ .

В простейшем приближении функции  $G_{\perp}(r_{\perp})$  и  $G_{\parallel}(z)$  определяют структурный фактор нематика, представляющий собой два лоренциана, ширина которых обратно пропорциональна  $\xi_{\parallel}$  и  $\xi_{\perp}$ . Плавно меняющийся форм-фактор слабо влияет на дифракционную картину, однако, может быть легко рассчитан для палочкообразных молекул.

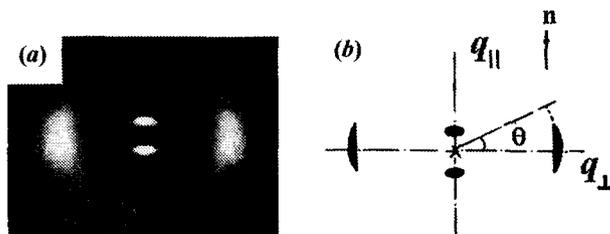


Рис. 4.21. Типичная рентгенограмма нематического жидкого кристалла с директором ориентированным вертикально (а) и схема, поясняющая эту дифракционную картину (b)

Типичная рентгенограмма нематического жидкого кристалла представлена на рис. 4.21 (а) [6]. Молекулы ориентированы вертикально. Вдоль вертикального направления в области малых углов видны два рефлекса, отвечающих векторам рассеяния  $q_{||} = 2\pi/a_{||}$ . Это позволяет рассчитать среднюю длину палочкообразной молекулы  $a_{||}$ . Вдоль экватора рентгенограммы (горизонтальное направление) дифракционные рефлексы находятся на большем расстоянии от центра,  $q_{\perp} = 2\pi/a_{\perp} > q_{||}$ . Положение рефлексов вдоль  $q_{\perp}$  позволяет рассчитать диаметр молекул. Обычно  $a_{||}/a_{\perp} \approx 4 - 5$ . Таким образом, из рентгеновского эксперимента два молекулярных размера и две корреляционные длины могут быть определены в направлении вдоль и перпендикулярно ориентации директора [7].

Экваториальные рефлексы в вертикальном направлении и имеют форму арок: интенсивность убывает с увеличением угла  $\vartheta$  как показано на рис. 4.21 (b). Это результат не идеального ориентационного порядка: чем выше ориентационный параметр порядка  $S$ , тем уже рефлексы. Из распределения интенсивности в области больших углов можно в принципе восстановить ориентационную функцию распределения молекул  $f(\vartheta)$ , как схематично показано на рис. 4.22, и вычислить  $S$ . В общем случае форма функции  $f(\vartheta)$  определяется различными полиномами Лежандра  $P_2(\cos\vartheta)$ ,  $P_4(\cos\vartheta)$ , и т. д. (см. раздел 2.3), что позволяет, в принципе, определить различные ориентационные параметры порядка нематика из эксперимента.

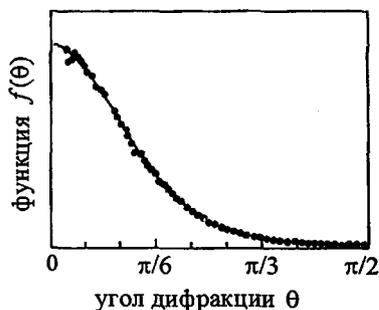


Рис. 4.22. Качественный вид ориентационной функции распределения молекул в нематике, рассчитанной из угловой зависимости рассеянной интенсивности вдоль дуги рентгенограммы, показанной на рис. 4.21 (b)

## 4.7. Сметические фазы: порядок и дифракция

### 4.7.1. Сметик-А

Сметик-А является одномерным кристаллом, и в то же время двумерной жидкостью. Какую дифракционную картину мы ожидаем увидеть в этом случае? Наивное представление о дифракции объемного (или бесконечно-го) образца сметика-А выглядит следующим образом. Если у нас имеется одномерная волна плотности в направлении оси  $z$ ,  $\rho = \rho_1 \cos(2\pi z/a) + \dots$ , и мы не будем учитывать члены более высокого порядка, тогда картина дифракции в направлении  $q_z$  будет представлять собой одиночный  $\delta$ -образный брэгговский пик в точке  $q = 2\pi/a$ , как показано на вставке к рис. 4.18. Заметим, что дополнительный пик, связанный с постоянной плотностью  $\rho_0$ , всегда присутствует при  $q = 0$ . В направлениях  $x$  и  $y$ , перпендикулярных директору, картина дифракции должна быть такой же, как и в нематической фазе, так как жидкостной порядок в плоскости слоев остается неизменным. Действительно, в сметике-А в плоскости, перпендикулярной директору, регистрируется профиль рассеяния лоренцева типа, как на рис. 4.19, что соответствует ближним позиционным корреляциям типа  $G(x, y) \propto \exp(-r_{\perp}/\xi_{\perp})$ .

Что касается рассеяния в направлении  $q_z = q_{\parallel}$ , рентгеновские эксперименты, выполненные с высоким разрешением [8], обнаруживают вместо дельтаобразных брэгговских пиков  $\delta(q_{\parallel} - q_0)$ , квази-брэгговские сингулярности, для которых падение интенсивности на крыльях пиков, описывается степенными зависимостями,

$$I(q) \propto (q_{\parallel} - q_0)^{-2+\eta}, \quad (4.41 a)$$

как показано на рис. 4.23 (а), с малым показателем степени  $\eta \sim 0,1$ , зависящим от температуры. Подобное поведение можно объяснить тем, что корреляционная функция плотности более не является константой, как в истинных кристаллах, но меняется с расстоянием степенным образом [8,9]:

$$G(z) \propto z^{-\eta}. \quad (4.41 b)$$

Таким образом, вместо истинного, дальнего порядка, характерного для трехмерных кристаллов, в сметиках мы имеем квази-дальний позиционный порядок с корреляционной функцией плотности типа (4.41 b), качественно представленной на рис. 4.23 (b).

Но каков физический смысл показателя степени  $\eta$ ? Ответ может быть дан на основе теоретических представлений, связанных с более общими вопросами, а именно, могут ли существовать в природе одномерные и двумерные кристаллы, в частности, стабильны ли одномерно-периодические

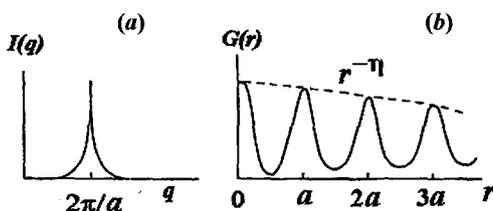


Рис. 4.23. Интенсивность дифракции (а) и корреляционная функция плотности (б) для смектической-А фазы с квази-дальним позиционным порядком в направлении нормали к смектическим слоям

смектики-А, или двумерно-периодические дискотические жидкие кристаллы. Здесь мы сталкиваемся с новыми типами порядка, ранее известными только в теории.

#### 4.7.2. Неустойчивость Ландау—Пайерлса

Хорошо известно, что при данной температуре положения атомов или молекул в кристаллах (или жидких кристаллах) колеблются относительно равновесных позиций, т. е. плотность  $\rho(\mathbf{r})$  является флуктуирующей величиной. С увеличением размера образца среднеквадратичные смещения атомов, вследствие их теплового движения, могут расти. Вопрос, на который необходимо ответить, заключается в следующем: остается ли кристаллическая структура стабильной по отношению к тепловым флуктуациям при бесконечном увеличении размера образца. Ландау и Пайерлс [5] пришли к заключению, что ответ зависит от размерности кристалла.

##### а) Смещения решетки и свободная энергия деформированного кристалла

Пусть  $\mathbf{u}(x, y, z)$  является вектором смещения небольшой области трехмерного кристалла в точке  $x, y, z$ . Характерные линейные размеры кристалла —  $L$ . Наша задача состоит в том, чтобы найти выражение для среднеквадратичной амплитуды смещений [10]. Для начала разложим функцию смещений  $\mathbf{u}(x, y, z) = \mathbf{u}(\mathbf{r})$  в ряд Фурье. Теперь каждая гармоника смещений описывается своей собственной амплитудой  $\mathbf{u}_q$  [м] и волновым числом  $\mathbf{q}$  [м<sup>-1</sup>]:

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{u}_q \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) . \quad (4.42)$$

В этом разложении компоненты вектора  $\mathbf{q}$  принимают как положительные, так и отрицательные значения  $\mathbf{u}_{-\mathbf{q}} = \mathbf{u}_q^*$  в области  $2\pi/L < |q| < 2\pi/a$ , где

$a$  является постоянной решетки. Нас интересует дополнительный вклад в свободную энергию системы  $\delta F$ , связанный со смещениями решетки:

$$\delta F = \frac{1}{2} C_3 \int_V \left[ \frac{\partial u(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \right]^2 d^3 r. \quad (4.43)$$

Здесь и далее для простоты мы записываем смещения  $u$  как скалярную величину, и используем в качестве коэффициента упругости одну из компонент тензора упругости  $C_3$ , считая трехмерный кристалл твердой изотропной средой. Модуль упругости  $C_3$  по порядку величины составляет  $10^9 - 10^{10}$  Дж/м<sup>3</sup>. Отметим, что  $\delta F$  не может зависеть от величины смещения непосредственно, так как любой вектор  $\mathbf{u} = \text{const}$  отвечает сдвигу кристалла, как целого и  $\delta F = 0$ . Линейные члены  $\partial u / \partial x$ , и т. д. не дают вклада в  $\delta F$  потому, что  $\delta F$  имеет минимум при  $\mathbf{u} = 0$ . Следовательно, для малых смещений, в соответствии с законом Гука, только члены, квадратичные по первой производной смещения, существенны. Используя (4.42), находим Фурье разложение производных смещения

$$\frac{\partial u}{\partial \mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{q}} (i\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} u_{\mathbf{q}}$$

и, подставляя их в (4.43), получаем выражение для избыточной свободной энергии

$$\delta F = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{q}'} C_3 u_{\mathbf{q}} u_{\mathbf{q}'} (-1) \mathbf{q} \mathbf{q}' \int_V e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{q}')\mathbf{r}} d^3 r.$$

Отметим, что  $u_{\mathbf{q}} u_{\mathbf{q}'} = u_{\mathbf{q}} u_{\mathbf{q}'}^* = |u_{\mathbf{q}}|^2$ , и интеграл  $\int_V e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{q}')\mathbf{r}} d^3 r = V \delta_{\mathbf{q}+\mathbf{q}'}$ .

Для  $\mathbf{q} = -\mathbf{q}'$  символ Кронекера  $\delta_{ii} = 1$ , и интеграл равен объему системы  $V$ ; для  $\mathbf{q} \neq -\mathbf{q}'$  символ  $\delta_{ij} = 0$ , и интеграл обращается в нуль. Следовательно,

$$\delta F = \frac{1}{2} V C_3 \sum_{\mathbf{q}} q^2 |u_{\mathbf{q}}|^2 = \sum_{\mathbf{q}} \delta F_{\mathbf{q}}.$$

Используя теорему о равномерном распределении энергии  $\langle \delta F_{\mathbf{q}} \rangle = k_B T / 2$ , находим Фурье компоненты среднеквадратичных смещений (в  $\mathbf{q}$ -пространстве):

$$\langle |u_{\mathbf{q}}|^2 \rangle = \frac{k_B T}{V C_3 q^2}. \quad (4.44)$$

Для среднеквадратичных смещений в  $\mathbf{r}$ -пространстве имеем

$$\langle u^2(\mathbf{r}) \rangle = \sum_{\mathbf{q}} \langle |u_{\mathbf{q}}|^2 \rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \langle |u_{\mathbf{q}}|^2 \rangle d^3 q.$$

Здесь суммирование заменено интегрированием по объему в  $q$ -пространстве, а  $1/(2\pi)^3$  — множитель, связывающий объемы в прямом и обратном пространствах в трех измерениях. В общем случае, в пространстве  $D$  измерений этот множитель записывается в виде  $1/(2\pi)^D$ . В одномерном случае ( $D = 1$ ), вектор обратной решетки  $q = (2\pi)/a$ , для  $D = 2$  площадь в обратном пространстве записывается как  $q_x q_y = (2\pi)^2/ab$  и т. д.

Используя выражение (4.44), можно вывести величину среднеквадратичного смещения для трехмерного случая ( $d^3 q = 4\pi q^2 dq$  — объем сферического слоя в  $q$ -пространстве):

$$\langle u^2(\mathbf{r}) \rangle = \frac{k_B T}{(2\pi)^3 C_3} \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} \frac{d^3 q}{q^2} = \frac{k_B T}{2\pi^2 C_3} q^{2\pi/a} = \frac{k_B T}{\pi C_3} \left( \frac{1}{a} - \frac{1}{L} \right) = \text{const}. \quad (4.45)$$

Для пространства размерности  $D$ , можно записать более общее выражение:

$$\langle u^2(\mathbf{r}) \rangle = \frac{k_B T}{(2\pi)^D C_D} \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} \frac{d^D q}{q^2}. \quad (4.46)$$

В зависимости от размерности пространства, упругие коэффициенты  $C_D$  имеют различную размерность, в частности [Дж·м<sup>-2</sup>] для  $D = 2$  и [Дж·м<sup>-1</sup>] для  $D = 1$ .

#### *b) Стабильность кристаллических решеток различной размерности*

Вернемся снова к *трехмерным кристаллам* и выражению (4.44). Пусть размер кристалла  $L$  возрастает до бесконечности; это соответствует переходу к, так называемому, термодинамическому пределу. Тогда

$$\langle u^2(\mathbf{r}) \rangle \rightarrow \frac{k_B T}{\pi C a} = \text{const},$$

и среднеквадратичные смещения не зависят от размера кристалла. Из этого выражения, используя значения констант  $k_B T \approx 4 \cdot 10^{-21}$  Дж и  $a \approx 10^{-9}$  м (молекулярный кристалл) получаем небольшие смещения, порядка  $\langle u^2(\mathbf{r}) \rangle^{1/2} \approx 10^{-11}$  м или 0,1 Å. Кристаллический порядок не нарушается, т. е. имеет место *истинный дальний порядок*.

*Двумерные кристаллы* ( $D = 2$ ) есть ничто иное, как атомный или молекулярный монослой. Примерами последнего является графен, или лентмюровский монослой, плавающий на поверхности воды. Для подобного монослоя,  $d^2 q = 2\pi q dq$  и выражение (4.46) принимает вид:

$$\langle u^2(\mathbf{r}) \rangle = \frac{k_B T}{2\pi C_2} \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} \frac{dq}{q} = \frac{k_B T}{2\pi C_2} \ln \left| \frac{2\pi/a}{2\pi/L} \right| = \frac{k_B T}{2\pi C_2} \ln \frac{L}{a}. \quad (4.47)$$

При  $L \rightarrow \infty$ , этот интеграл расходится с ростом размера монослоя логарифмически, то есть очень медленно. В этих случаях говорят о *квази-дальнем порядке*.

*Одномерный кристалл* ( $D = 1$ ) представляет собой одиночную цепочку атомов или молекул не взаимодействующую с окружающей средой. Выражение (4.46) теперь выглядит как:

$$\langle u^2(\mathbf{r}) \rangle = \frac{k_B T}{2\pi C_1} \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} \frac{dq}{q^2} = \frac{k_B T}{2\pi C_1} (-q^{-1}) \Big|_{2\pi/L}^{2\pi/a} = \frac{k_B T}{4\pi^2 C_1} L. \quad (4.48)$$

Среднеквадратичные смещения растут линейно с длиной цепи, и в пределе  $L \rightarrow \infty$  интеграл расходится. В этих условиях только ближний порядок может существовать. Сметическая-А фаза является трехмерной структурой, которая сочетает в себе свойства одномерного кристалла в направлении нормали к сметическим слоям и двумерной жидкости в плоскости слоев. Поэтому выражение (4.46) не может быть напрямую применено к этой сильно анизотропной системе. Мы рассмотрим эту проблему более подробно в Главе 7 после обсуждения анизотропных упругих свойств сметической-А фазы. Здесь же только заметим, что по сравнению с линейно расходящимся позиционным порядком в одномерной цепи, следующим из выражения (4.48), двумерная ( $x, y$ ) жидкостная структура сметических слоев стабилизирует флуктуации смещений вдоль нормали к слою (ось  $z$ ). Как следствие, возрастание среднеквадратичного смещения с расстоянием вдоль оси  $z$  следует логарифмическому закону, как в двумерных кристаллах — выражение (4.48), и порядок становится квази-дальним. Именно такой тип порядка приводит к степенным сингулярностям, показанным на рис. 4.23 (b). Соответственно, степенной показатель  $\eta$  в выражении (4.41) может быть записан в терминах межплоскостного расстояния  $l$  в сметической-А фазе или  $q_0 = 2\pi/l$ , и упругих модулей  $B$ , отвечающих сжатию слоев, и деформации директора  $K$  [11].

$$\eta \approx \frac{q_0^2 k_B T}{8\pi(KB)^{1/2}}. \quad (4.49)$$

Оценки приводят к значениям  $\eta$  порядка 0,1–0,5.

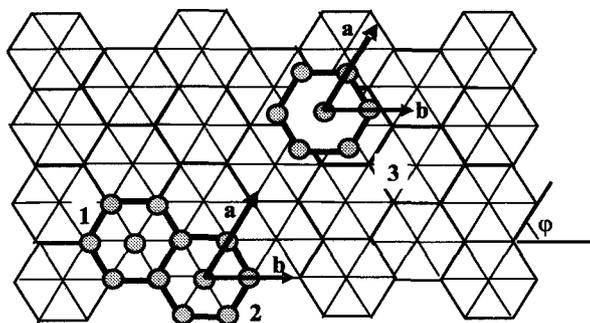
### 4.7.3. Ориентационный порядок «связей» в сметическом монослое и гексатическая фаза

Представим себе, что у нас имеется пленка, толщиной всего в одну молекулу — сметический монослой. Мы не будем обсуждать нематический ориентационный порядок в направлении нормали к монослою, хотя,

в принципе, некоторый ориентационный порядок (или беспорядок) длинных молекулярных осей может иметь значение. Нас интересует новый тип квази-дальнего порядка в двумерной системе, не находящийся под запретом следствия (4.47) теоремы Ландау—Пайерлса.

Монослой обладает жидкостным порядком, и проекции молекул (в виде темных кружков) могут располагаться произвольно в любой его точке. Тем не менее, вследствие плотной упаковки ближайшие молекулы образуют локальные гексагоны, отвечающие первой координационной сфере в жидкости, рис. 4.24. Жидкостной порядок означает, что не только расстояния между молекулами не фиксированы, но и отсутствуют дальние корреляции в ориентации локальных гексагонов. При понижении температуры дальний трансляционный порядок в монослое не устанавливается. Однако может возникнуть новый тип порядка, связанный с ориентацией кристаллографических осей, или «связей» в монослое (их не следует путать с химическими связями). Речь идет о квази-дальнем порядке в ориентации сторон локальных гексагонов. При этом позиционный порядок остается жидкостным, и расстояния между молекулами не воспроизводятся. В качестве иллюстрации рассмотрим рис. 4.24, где молекулы в соседних областях 1 и 2 сидят в узлах гексагональной решетки. Однако на некотором расстоянии от области 1, например, в области 3, положения молекул не совпадают с узлами решетки. Тем не менее, векторы решетки  $a$  и  $b$ , определяющие ориентацию сторон гексагонов, остаются параллельными друг другу в областях 1 и 3, тем самым, сохраняя ориентационный гексагональный порядок.

Двумерная фаза с квази-дальним порядком в ориентации связей называется *гексатической фазой* [12,13]. Ее симметрия определяется поворотной



**Рис. 4.24.** Схематическое изображение молекулярного упорядочения в смектической фазе с ближним (жидкостным) позиционным порядком (гексагоны 1 и 2) и квази-дальним гексатическим ориентационным порядком (гексагон 3 в сравнении с гексагонами 1 и 2)

осью 6-го порядка  $D_{6h}$ , и она описывается двухкомпонентным параметром порядка

$$\Psi = \Psi_0 \exp i6\phi(\mathbf{r}), \quad (4.50)$$

где  $\phi(\mathbf{r})$  — угол ориентации вектора локальной «связи» относительно системы координат, а  $\Psi_0$  — амплитуда параметра порядка. Среднеквадратичные смещения  $\langle(\delta\phi)^2\rangle$  логарифмически убывают с увеличением размера двумерного гексатика в соответствии с выражением (4.47), в котором, однако, присутствует специальный, связанный с деформацией углов «связи», упругий модуль  $K_b$ . Корреляционная функция в гексатической фазе следует степенному закону  $G_\Psi(\mathbf{r}) \propto r^{-\eta\Psi}$  вследствие тепловых флуктуаций угла «связи». Зависящая от температуры амплитуда  $\Psi_0$  двухкомпонентного параметра порядка  $\Psi$  принимает значения между 0 и 1. Отметим аналогию с двухкомпонентным параметром порядка смектической С фазы, хотя две фазы имеют различную симметрию.

Таким образом, существуют два типа *смектических монослоев*: жидко-костные и гексатические. Свойства этих двумерных систем показаны в табл. 4.1. При плавлении двумерного кристалла сначала может образоваться двумерный гексатический монослой, который затем переходит в состояние жидкости. Замечательной особенностью гексатических слоев является то, что они подобно жидкостям не поддерживают деформацию сдвига [14]. Слой может быть смещен под действием сколь угодно малой силы (напряжения).

Таблица 4.1

Различные виды порядка и корреляции в плоскости двумерных монослоев

Порядок	Тип слоев	Жидкий слой	Гексатический слой	Кристаллический слой
Позиционный порядок		Жидкостной	Жидкостной	Квази-дальний
Позиционные корреляции		$\exp(-r/\xi)$	$\exp(-r/\xi)$	$r^{-\eta}$
Ориентационный порядок «связей»		Жидкостной	Квази-дальний	Дальний
Корреляции «связей» $\langle\psi\psi\rangle$		$\exp(-r/\xi)$	$r^{-\eta}$	Const

#### 4.7.4. Трехмерные смектики, гексатики, кристаллы

##### а) Одноосные ортогональные фазы

Структура и свойства фаз в пространстве трех измерений существенно отличаются от рассмотренных выше монослоев смектиков и гексатиков. Главное отличие заключается во *взаимодействии между слоями*, которое может стабилизировать мезофазы пониженной размерности. Мы

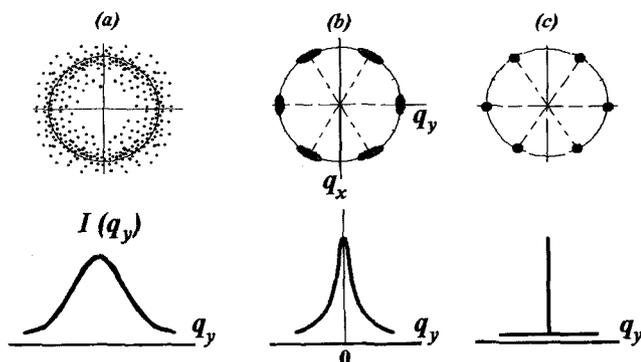
Таблица 4.2

Различные виды порядка и корреляции в трехмерных сметических-А, гексатических- $V_{hex}$  и кристаллических- $V_{cr}$  фазах

Порядок \ Одноосная фаза	Сметик-А	Гексатик- $V_{hex}$	Кристалл- $V_{cr}$
Позиционный порядок в плоскости слоев	жидкостной	жидкостной	дальний
Позиционные корреляции в плоскости слоев	$\exp(-r/\xi)$	$\exp(-r/\xi)$	const
Ориентационный порядок «связей» в плоскости слоев	$\exp(-r/\xi)$	дальний	дальний
Корреляции «связей» в плоскости слоев	$\exp(-r/\xi)$	const	const
Межплоскостной позиционный порядок	квази-дальний	квази-дальний	дальний
Межплоскостные позиционные корреляции	$z^{-\eta}$	$z^{-\eta}$	const

начнем с рассмотрения трехмерных, одноосных и ортогональных (без молекулярного наклона) фаз. Структурные характеристики сметической-А и гексатической- $V_{hex}$  фаз в плоскости слоев представлены в табл. 4.2. Отметим, что в трехмерных гексатических фазах квази-дальний порядок ориентации «связей», присущий монослоям, замещается истинным, дальним порядком с корреляционной функцией  $G_{\Psi}(r_{\perp})$ , являющейся константой. Что касается межслоевых позиционных корреляций в  $V_{hex}$ -фазе, они являются такими же квази-дальними со степенным законом спада  $z^{-\eta}$  как и в сметических фазах [14]. Содержание табл. 4.2 частично проиллюстрировано рис. 4.25. Хорошо видно как непрерывное, диффузное дифракционное кольцо в плоскости слоев, типичное для сметической-А фазы, замещается шестью диффузными пятнами с симметрией 6-го порядка в гексатической- $V_{hex}$  фазе, и затем эти 6 диффузных рефлекса собираются в  $\delta$ -образные брэгговские пики, характерные для кристаллической  $V_{cr}$ -фазы. Примеры экспериментальных дифракционных картин для объемных образцов сметических-А и  $V_{cr}$ -фаз показаны на рис. 4.16.

С другой стороны, эксперименты с очень тонкими свободно подвешенными пленками сметиков показали, что кристаллический порядок в некоторых веществах со слабым межслоевым взаимодействием может существовать только в поверхностных слоях [11]. В толстых пленках сметические слои в основном жидкие. Однако, в одной и той же тонкой сметической пленке при понижении температуры можно наблюдать кристаллизацию, происходящую слой за слоем. Например, вся последовательность

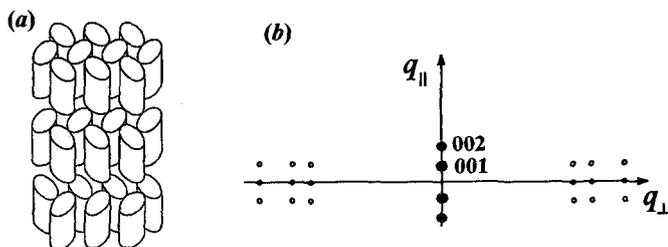


**Рис. 4.25.** Сравнение дифракционных картин в плоскости слоев для смектической-А (а), гексатической- $B_{hex}$  (b) и кристаллической- $B_{cr}$  (с) фаз. Ниже показаны качественные зависимости профилей рассеяния для трех фаз

фазовых переходов  $A-B_{hex}-B_{cr}$  происходит послойно с переходом от поверхности к внутренним областям, начиная от 1-го (поверхностного) слоя ко 2-му, 3-му, и т. д. слоям. Это означает, что роль поверхностных взаимодействий чрезвычайно важна в стабилизации тех или иных слоевых фаз. Кроме того, поверхность преимущественно стабилизирует более упорядоченные фазы (гексатики, кристаллы) по сравнению с жидкостными слоевыми фазами типа смектика-А.

### б) Двуосные ортогональные фазы

Симметрия двуосных ортогональных смектиков ниже, чем у их одноосных модификаций. Например, теория групп предсказывает фазовый переход из смектической-А фазы (симметрия  $D_{\infty h}$ ) в смектическую- $A_b$  фазу с



**Рис. 4.26.** Кристаллическая Е фаза. Молекулы в слоях упакованы «в елочку» (а), и соответствующая дифракционная картина (b). Вектора рассеяния  $q_{\parallel}$  и  $q_{\perp}$  соответственно параллельны и перпендикулярны директору. В качестве примера, вдоль  $q_{\parallel}$  показаны рефлексы с соответствующими индексами Миллера. Они отвечают первому и второму порядку дифракции от горизонтальных кристаллографических плоскостей

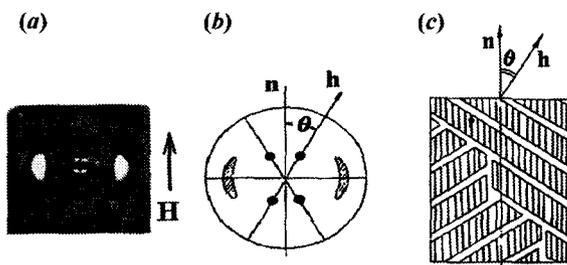
симметрией  $C_{2h}$ , представляющую собой двусную сметическую-А фазу, в которой вращение молекул вокруг их длинных осей затруднено. Возможен также переход из сметика-В в довольно экзотическую сметическую-В<sub>q</sub> фазу с симметрией  $D_{3h}$ , стабильность которой обеспечивается специальным распределением положительных и отрицательных зарядов, чередующихся вдоль периметра гексагональных ячеек [15]. Существование подобных фаз до сих пор не было подтверждено.

При охлаждении гексатическая  $V_{hex}$  фаза (симметрия  $D_{6h}$ ) иногда переходит в кристаллическую Е фазу ( $E_{cr}$ ) с упаковкой молекул «в елочку» и точечной группой симметрии  $C_{2h}$ . Эта фаза показана на рис. 4.26 вместе со схематическим изображением соответствующей дифракционной картины.

### с) Двусные наклонные фазы

В тех случаях, когда длинные молекулярные оси (директор) наклонены по отношению к нормали к сметическим слоям, возникает четкое соответствие между наклонными и ортогональными фазами: сметик-С — сметик-А (в обеих фазах слои жидкостные); сметик-F — сметик-В<sub>hex</sub> (гексатическая слоевая структура); кристалл-Н — кристалл-В<sub>cryst</sub> (кристаллическая слоевая структура).

В качестве примера рассмотрим рентгеновскую дифракцию в сметической-С фазе жидкого кристалла *n*-дигептилоксиазобензола [16]. Существует возможность ориентировать директор магнитным полем вдоль определенного выделенного направления, например, вертикально, как на рис. 4.27. При этом нормали к сметическим слоям развернуты по отношению к вертикали на угол, равный углу наклона молекул в слоях. Поскольку все азимутальные направления наклона по отношению к выделенной оси равновероятны, нормали к слоям образуют в пространстве конус. В этом слу



**Рис. 4.27.** Сметическая С фаза в магнитном поле, ориентированном в вертикальном направлении,  $H \parallel n$ . Типичная рентгенограмма (а) и ее схема (б), поясняющие 4-точечную картину расположения отражений от сметических слоев в области малых углов; система слоев с двумя противоположными направлениями наклона (с)

чае в картине дифракции в малых углах, вместо пары слоевых рефлексов первого порядка появляется характерная картина в виде четырех точек, как показано на рентгенограмме 4.27 (а). Это так называемая четырехточка, — дифракционная картина, позволяющая однозначно идентифицировать смектическую-С фазу. В некоторых случаях конус наклона слоев выражается в систему слоев с двумя противоположными направлениями наклона как показано на рис. 4.27 (с). Угол наклона молекул может быть найден, как показано на рис. 4.27 (b, c). Уширенная арка на экваториальной (горизонтальной) оси связана с неидеальным ориентационным (нематическим) порядком.

### Литература к Главе 4

1. Kittel Ch. Introduction to Solid State Physics, 4<sup>th</sup> Edition, J. Wiley & Sons, New-York, 1971.
2. Вайнштейн Б. К. Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, Издательство АН СССР, Москва, 1963.
3. De. Santo M., Barberi R., Blinov L. M., Electric force microscopic observations of electric surface potentials, in «Surface and Interfaces of Liquid Crystals», eds. Th. Rasing and I. Mušević, Springer, Berlin, 2004, pp.194–210.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория поля, Наука, Москва, 1967, глава 9.
5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика, Наука, Москва, 1976.
6. Osipov M. A., Ostrovskii B. I. Study of the orientational order in liquid crystals by X-ray scattering, Cryst. Rev. 3, 113–156 (1992).
7. Vertogen G., de Jeu W. H. Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals, Springer Verlag, Berlin, 1988.
8. Als-Nielsen J., Lütster J. D., Birgenau R. J., Kaplan M., Safinia C. R., Lindegaard-Andersen A., Mathiesen S. Observation of algebraic decay of positional order in a smectic liquid crystal, Phys. Rev. B 22, 314–320 (1980).
9. Caillé A. Remarques sur la diffusion des rayons X dans les smectiques, Acad. C. R. Sci. B 247, 891 (1972).
10. de Gennes P. G., Prost J. The Physics of Liquid Crystals, 2<sup>nd</sup> edition, Oxford Sci. Publ., 1995.
11. de Jeu W. H., Ostrovskii B. I., Shalaginov A. N. Structure and fluctuations of smectic membranes, Rev. Mod. Phys., 75, 181–235 (2003).
12. Halperin B. I., Nelson D. R. Theory of two-dimensional melting, Phys. Rev. Lett. 19, 2456 (1979).
13. Pershan P. S. Structure of Liquid Crystal Phases, World Scientific, Singapore, 1988.
14. Pindak R., Moncton D. Two-dimensional systems, Physics Today, May, 1982. P. 57–66.
15. Пукин С. А. Структурные превращения в жидких кристаллах, Наука, Москва, 1981.
16. Ostrovskii B. I. X-ray Diffraction Study of Nematic, Smectic A and C Liquid Crystals, Soviet Sci. Rev. A, 12, pt.2, 85–146 (1989).

## Глава 5

### Фазовые переходы

В жидких кристаллах при изменении температуры, давления или соотношения компонентов в смеси происходят переходы между различными фазами. Фазовые переходы делятся на две группы, первого и второго рода, и сопровождаются интересными предпереходными явлениями. Для описания фазовых переходов обычно используются феноменологическая теория Ландау или молекулярно-статистические подходы. В данной главе мы рассмотрим фазовые переходы между изотропной и нематической фазами, нематиком и смектиком-А, а также между смектическими А и С фазами. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических жидких кристаллах будут рассмотрены в Главе 12.

#### 5.1. Теория Ландау

На рис. 5.1 показан пример экспериментальной фазовой диаграммы гомологического ряда 4-этоксibenзол-4'-амино-*n*-алкил- $\alpha$ -метил коричной кислоты [1]. Отчетливо видно, что с увеличением длины концевых алкильных цепей температурная область нематической фазы становится уже. Эта область ограничена линиями фазовых переходов изотропная жидкость — нематик и нематик — смектик-А. Как можно объяснить эту фазовую диаграмму? Можно начать со свойств индивидуальных молекул, написать вы-

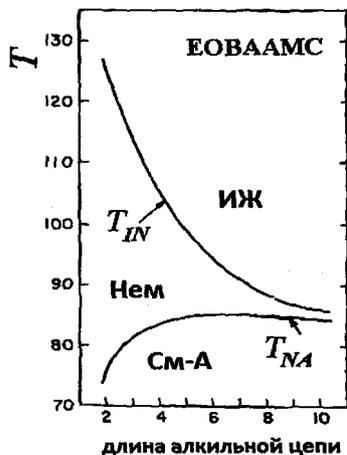


Рис. 5.1. Пример экспериментальной фазовой диаграммы гомологического ряда производных коричной кислоты. Вдоль шкалы абсцисс отложено число алкильных звеньев в концевых фрагментах отдельных молекул. Линии отвечают температурам фазовых переходов

ражения для межмолекулярных взаимодействий, и попытаться рассчитать область температурной стабильности данной фазы, величины параметров порядка, используя термодинамические функции системы типа свободной энергии и т. д. Этот подход мы обсудим в конце данной главы. Другой способ описания фазовых переходов является чисто феноменологическим и носит название теории Ландау. Главным здесь являются симметрия фаз и соответствующие параметры порядка. Подобный подход при его относительной простоте позволяет получить основные характеристики фазового перехода.

Представим себе последовательность переходов между фазами различной симметрии, происходящими по мере понижения температуры, рис. 5.2. Начнем с того, что выберем один из этих фазовых переходов, и рассчитаем температурную зависимость параметра порядка и другие термодинамические функции в его окрестности [2]. Для этого необходимо произвести следующие действия.

- (i) Исходя из соображений симметрии, выбираем подходящий параметр порядка для фазы, обладающей более низкой симметрией.
- (ii) Учитывая малость выбранного параметра порядка, записываем выражение для плотности свободной энергии в виде разложения по степеням параметра порядка. При этом предполагается, что только первый член разложения зависит от температуры.
- (iii) Температурная зависимость параметра порядка в низкосимметричной фазе определяется путем минимизации выражения для плотности свободной энергии.
- (iv) Зная выражение для параметра порядка, можно переписать разложение плотности свободной энергии в явном виде.
- (v) Другие термодинамические параметры могут быть найдены с помощью полученного выражения для плотности свободной энергии.

В качестве свободной энергии ниже мы будем использовать свободную энергию Гельмгольца:  $F = U - TS$  ( $U$ ,  $S$  и  $T$  — внутренняя энергия, энтропия и абсолютная температура, соответственно), которая описывает состояние системы при постоянных температуре  $T$  и объеме  $V$  (или плотности  $\rho$ ). В тех случаях, когда выполняется условие  $p$ ,  $T = \text{const}$  ( $p$  — давление в системе), необходимо использовать термодинамический потенциал Гиббса  $\Phi = F + pV$ .

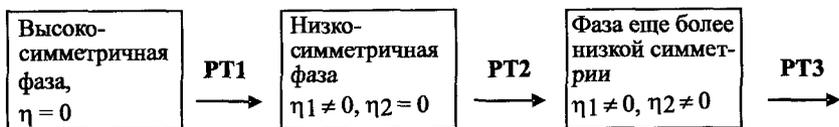


Рис. 5.2. Последовательность фазовых переходов с понижением симметрии системы, при уменьшении температуры. Новые параметры порядка  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  и т. д. вводятся для каждой новой фазы по мере понижения симметрии системы

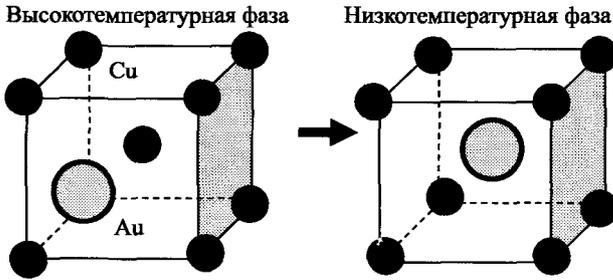


Рис. 5.3. Переход порядок — беспорядок в сплаве Cu-Au. В низкотемпературной (низкосимметричной) фазе атомы золота чаще занимают центральный узел кубической решетки

Рассмотрим фазовый переход типа порядок — беспорядок в сплаве Cu-Au (8 : 1). Для этого случая в качестве параметра порядка выбирается скалярный параметр  $\eta$ , представляющий собой нормализованную разность между вероятностями нахождения атомов золота или меди в центре объемно-центрированной кубической решетки, рис. 5.3. В высокотемпературной фазе (более симметричной) атомы золота с равной вероятностью могут находиться в любом узле кристаллической решетки, в том числе и в центральном узле, и параметр порядка  $\eta = 0$ . В идеально упорядоченном сплаве, при нулевой температуре, атомы Au всегда занимают позицию в центре ячейки, и  $\eta = 1$ . При более высоких температурах, в области существования низкотемпературной (менее симметричной) фазы, центральная позиция с большей вероятностью заполнена атомами золота, чем меди, соответственно  $0 < \eta < 1$ .

Пренебрегая изменением плотности при фазовом переходе, разложение Ландау для плотности свободной энергии можно записать в виде

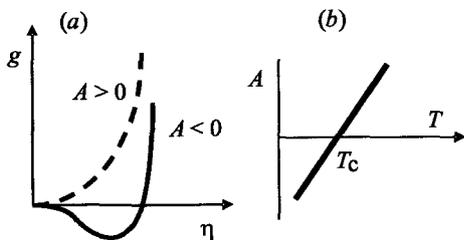
$$g(T, \eta) = g(T, 0) + \lambda \eta + \frac{1}{2} A(T) \eta^2 + \frac{1}{3} B \eta^3 + \frac{1}{4} C \eta^4 + \dots \quad (5.1)$$

Здесь  $g(T, 0)$  представляет собой свободную энергию высокотемпературной фазы. В равновесии функция  $g(T, \eta)$  должна принимать минимальные значения, следовательно, при любой температуре:

$$\frac{dg}{d\eta} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{d^2g}{d\eta^2} > 0.$$

Производя дифференцирование выражения (5.1), получаем

$$\lambda + A(T)\eta + B\eta^2 + C\eta^3 + \dots = 0.$$



**Рис. 5.4.** Плотность свободной энергии в зависимости от параметра порядка в высокосимметричной ( $A > 0$ ) и низкосимметричной ( $A < 0$ ) фазах (а); температурная зависимость коэффициента при квадратичном члене в разложении Ландау (б)

ной энергии при  $\eta = 0$ . Напротив, в низкосимметричной фазе  $A(T)$  должен быть отрицательным, поскольку минимуму свободной энергии должны соответствовать отличные от нуля значения параметра порядка  $\eta$ , рис. 5.4 (а). Таким образом, коэффициент  $A(T)$  меняет знак в точке фазового перехода  $T = T_c$ . В общем случае фазовый переход может происходить и при изменении других внешних параметров системы, таких как давление  $p$ , концентрация  $X$ , и т. д., при этом коэффициент  $A(T, p, X...)$  меняет знак при фазовом переходе как функция этих переменных. Раскладывая коэффициент  $A(T)$  в ряд Тэйлора в окрестности  $T = T_c$ , и, ограничиваясь первым членом разложения, получаем ( $p, X \cong \text{const}$  вблизи  $T_c$ )

$$A = a(T - T_c) \quad \text{при} \quad a = \left. \frac{dA}{dT} \right|_{T_c} > 0,$$

что схематически показано на рис. 5.4 (б).

С учетом вышесказанного выражение для изменения плотности свободной энергии при переходе в низкосимметричную фазу приобретает вид

$$\Delta g = g(T, \eta) - g(T, 0) = \frac{1}{2} a (T - T_c) \eta^2 - \frac{1}{3} B \eta^3 + \frac{1}{4} C \eta^4 + \dots \quad (5.2)$$

Знак минус при коэффициенте  $B$  в члене разложения третьего порядка выбран для удобства дальнейших вычислений. Условие термодинамической стабильности записывается в виде

$$\frac{d\Delta g}{d\eta} = a(T - T_c)\eta - B\eta^2 + C\eta^3 + \dots = 0. \quad (5.3)$$

Из этого выражения следует, что коэффициент  $\lambda$  при линейном члене в разложении Ландау обращается в нуль, поскольку состояние минимальной свободной энергии в высокосимметричной фазе есть состояние с  $\eta = 0$ .

Что касается коэффициента  $A(T)$  при квадратичном члене в выражении (5.1), он должен принимать положительные значения в высокосимметричной фазе, чтобы обеспечить минимум плотности свободной энергии при  $\eta = 0$ .

Это уравнение имеет три корня,  $\eta = 0$  в высокосимметричной фазе и

$$\eta = \frac{B \pm [B^2 - 4aC(T - T_c)]^{1/2}}{2C} \quad (5.4)$$

в низкосимметричной фазе. Таким образом, температурная зависимость параметра порядка найдена исключительно с использованием симметрии! Заметим, что коэффициенты  $a$ ,  $B$  и  $C$  не зависят от температуры, и при этом их физический смысл (молекулярная природа) остается неизвестным. Эти коэффициенты могут быть рассчитаны на основе конкретных микроскопических моделей.

Рассмотрим особый случай,  $B = 0$ . Тогда в низкосимметричной фазе

$$\eta = \pm \left[ \frac{a(T_c - T)}{C} \right]^{1/2} \quad (5.5)$$

Таким образом, в отсутствии кубического члена в разложении Ландау низкосимметричная фаза нечувствительна к знаку параметра порядка. Кроме того, параметр порядка меняется непрерывным образом вблизи фазового перехода, от нуля до конечного значения. Подобная  $\eta = \pm 1$  симметрия соответствует *фазовому переходу второго рода* (как, например, в случае фазовых переходов нематик — См-А или См-А — См-С). При фазовом переходе второго рода симметрия системы в точке перехода изменяется, однако параметр порядка и другие термодинамические функции, например, энтропия, меняются непрерывно. Только вторые производные свободной энергии, как, например, теплоемкость, испытывают скачок в точке фазового перехода.

В случае  $B \neq 0$  два ненулевых корня уравнения (5.3) различны, и рассмотренная выше симметрия  $\eta = \pm 1$  исчезает. Как следствие, параметр порядка и другие термодинамические функции меняются скачком. Это соответствует *фазовому переходу первого рода*, как, например, в случае перехода изотропная жидкость — нематик. Отметим, что фазовый переход первого рода возможен и в случае  $B = 0$ , и при этом плотность свободной энергии симметрична по отношению к знаку  $\eta$ . Этот сценарий реализуется при  $C < 0$ , если мы опустим все нечетные члены разложения Ландау (в том числе член 5-го порядка,  $D = 0$ ) и, для устойчивости системы, добавим член 6-го порядка. Тогда мы получим разложение Ландау в виде

$$\Delta g = \frac{1}{2}a(T - T_c)\eta^2 - \frac{1}{4}C\eta^4 + \frac{1}{4}E\eta^6 + \dots \quad (5.6)$$

Это биквадратное выражение также приводит к скачку параметра порядка и других термодинамических величин при температуре  $T_c$ . Мы рассмотрим этот случай позже.

## 5.2. Фазовый переход изотропная жидкость — нематик

### 5.2.1. Разложение Ландау—де Жена

Что известно из эксперимента об этом фазовом переходе?

- (i) Наблюдается очень небольшой скачок плотности в точке фазового перехода  $T = T_{\text{Н}}$ , около 0,3 %. Следовательно, величину плотности следует рассматривать как постоянную в окрестности перехода; величина давления также постоянна.
- (ii) Ориентационный параметр порядка не симметричен, его величина варьируется в пределах  $S_{\text{max}} = +1$ ,  $S_{\text{min}} = -1/2$ . Такого рода асимметрия приводит к появлению кубического члена в разложении Ландау, поэтому следует ожидать, что фазовый переход окажется 1-го рода.
- (iii) Необходимо принять во внимание тензорный характер ориентационного параметра порядка, обладающего в простейшем случае одноосной симметрией [3,4]:

$$Q_{\alpha\beta} = S \left( n_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right). \quad (5.6)$$

С учетом этой особенности разложение Ландау—де Жена для плотности свободной энергии в окрестности фазового перехода в нематическую фазу имеет вид

$$g_N = g_{\text{iso}} + \frac{1}{2} A Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\alpha} - \frac{1}{3} B Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\gamma} Q_{\gamma\alpha} + \frac{1}{4} C (Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\alpha})^2, \quad A = a(T - T_c^*) \quad (5.7)$$

Здесь  $T_c^*$  является температурой *виртуального* фазового перехода второго рода. Ниже мы покажем, что это — температура абсолютной потери устойчивости изотропной фазы при охлаждении. Для известных соединений эта точка на шкале температур находится немного ниже  $T_{\text{Н}}$ . Коэффициенты  $B$  и  $C$  не зависят от  $T$ . Для дальнейших вычислений имеет смысл упростить выражение (5.7), переписав его как функцию амплитуды параметра порядка  $S$ , являющуюся скалярной величиной. Для этого необходимо выбрать систему координат, в которой матрица  $Q_{\alpha\beta}$  в выражении (5.6) становится диагональной. Проводя суммирование по повторяющимся индексам, получаем  $Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\alpha} = (2/3)S^2$  и  $Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\gamma} Q_{\gamma\alpha} = (2/9)S^3$ . С учетом этого, выражение для изменения плотности свободной энергии при переходе в нематическую фазу (в единицах [Дж/м<sup>3</sup>]) приобретает вид [5,6]:

$$\Delta g = g_N - g_{\text{iso}} = \frac{1}{3} a(T - T_c^*) S^2 - \frac{2}{27} B S^3 + \frac{1}{9} C S^4, \quad (5.9)$$

а условие стабильности означает:

$$\frac{d\Delta g}{dS} = a(T - T_c^*) S - \frac{1}{3} B S^2 + \frac{2}{3} C S^3 = 0. \quad (5.10)$$

### 5.2.2. Температурная зависимость нематического параметра порядка

Выражение (5.10) имеет три решения:  $S = 0$  для изотропной фазы и

$$S_{\pm} = \frac{B}{4C} \left\{ 1 \pm \left[ 1 - \frac{24aC(T - T_c^*)}{B^2} \right]^{1/2} \right\} \quad (5.11)$$

для нематической фазы. Прежде всего, необходимо решить какой знак следует выбрать в выражении (5.11) для амплитуды параметра порядка. Это не так-то просто. Давайте введем некоторую температуру  $T_c$  (не обязательно равную  $T_c^*$ ), при которой свободные энергии нематической и изотропной фаз совпадают, т. е.  $\Delta g$  в выражении (5.9) обращается в нуль. Полагая  $T = T_c$ , умножим обе части выражения (5.10) на  $S/3$  и вычтем его из выражения (5.9). При этом мы получим

$$\frac{1}{27}BS_c^3 = \frac{1}{9}CS_c^4 \quad \text{или} \quad S_c^3 \left( CS_c - \frac{B}{3} \right) = 0. \quad (5.12)$$

Как видно из выражения (5.11), только отрицательный знак перед скобками может обеспечить  $S_c = 0$  при  $T_c = T_c^*$ . Другое решение уравнения (5.12), а именно,  $S_c = B/3C$ , будучи подставленным в выражение (5.11) с положительным знаком перед скобками, приводит к соотношению

$$\frac{1}{3} = \left[ 1 - \frac{24aC(T_c - T_c^*)}{B^2} \right]^{1/2},$$

позволяющему выразить введенную выше температуру  $T_c$  через коэффициенты разложения Ландау—де Жена:  $T_c = T_c^* + B^2/27aC$ . Это решение отвечает скачку нематического параметра порядка  $S = B/3C$  при температуре  $T_c$ , которая *превышает* температуру «виртуального фазового перехода второго рода»  $T_c^*$ . Следовательно, решение  $S_+$  из (5.11) является более стабильным, чем  $S_-$ . Поэтому для дальнейшего анализа мы будем использовать знак (+) в решении уравнения (5.11), обеспечивающего стабильность системы:

$$S = \frac{B}{4C} \left\{ 1 + \left[ 1 - \frac{24aC(T - T_c^*)}{B^2} \right]^{1/2} \right\}. \quad (5.13)$$

Наконец, из соотношения (5.13) можно найти еще одну критическую температуру:  $T_c^+ = T_c^* + B^2/24aC$ , которая отвечает скачку параметра порядка  $S = B/4C$  и лежит на шкале температур выше  $T_c$ . Как уже говорилось, эта точка отвечает абсолютной потере устойчивости нематической фазы при перегреве. В целом мы имеем теперь три характерных температуры:  $T_c^*$  (виртуальная, переход 2-го рода)  $< T_c = T_c^* + B^2/27aC$  ( $\Delta g = 0$ )  $< T_c^+ = T_c^* + B^2/24aC$  (потеря устойчивости нематической фазы).

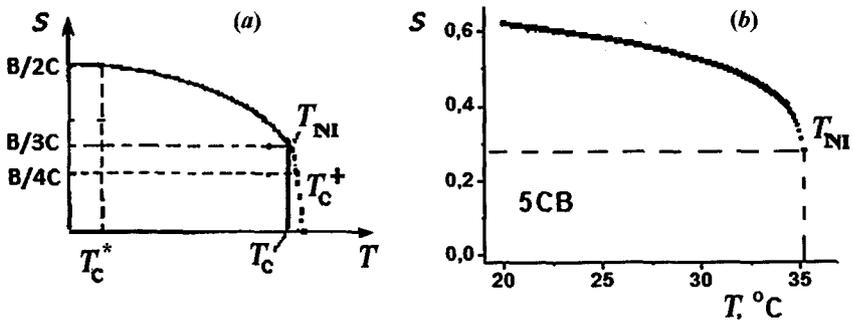


Рис. 5.5. а) Температурная зависимость параметра порядка в модели Ландау—де Жена;  $B$  и  $C$  — коэффициенты соответствующего разложения.  $T_{NI} \approx T_c$  экспериментальное значение температуры перехода изотропная жидкость — нематик. б) Экспериментальная зависимость нематического параметра порядка для нематика 5СВ

В интервале температур  $T_c^* < T < T_c^+$  при проведении циклов нагревание—охлаждение должен наблюдаться гистерезис величин параметра порядка. Подобный гистерезис часто наблюдается в поляризационном микроскопе в виде областей сосуществования двух фаз: изотропной и нематической. При наблюдении образца между скрещенными поляроидами темные области изотропной фазы отчетливо контрастируют со светлыми участками нематика (как на рис. В во Введении). Качественно температурное поведение функции  $S(T)$  показано на рис. 5.5 (а). Там использованы следующие обозначения:

$$S^+ = B/4C \text{ (при } T_c^+), S_c = B/3C \text{ (при } T = T_c), S^* = B/2C \text{ (при } T = T_c^*). \quad (5.14)$$

Таким образом, универсальное соотношение  $S_c/S^* = 2/3$  должно выполняться для разложения свободной энергии типа Ландау—де Жена, и при этом значение  $T_c^*$  может быть уточнено с использованием других независимых экспериментов, например, измерений магнитного или электрического двулучепреломления в изотропной фазе (см. раздел 5.2.4). Экспериментальная зависимость  $S(T)$  для жидкого кристалла 5СВ показана на рис. 5.5 (б).

### 5.2.3. Свободная энергия

Для понимания свойств фазового перехода N—I было бы полезно взглянуть на зависимость свободной энергии от нематического параметра порядка, выражение (5.9). Для этого нам надо знать величин коэффициентов разложения Ландау—де Жена  $a$ ,  $B$  и  $C$ . Эти величины можно определить из измеренных значений скачка параметра порядка  $S_c$ , температуры перехода  $T_c$ , температуры  $T_c^*$  и скрытой теплоты перехода  $\Delta H$  (см. раздел 5.2.4). Виртуальная температура перехода второго рода  $T_c^*$  определяется из экспериментов по рассеянию света или магнитного (электрического) двулучепреломления.

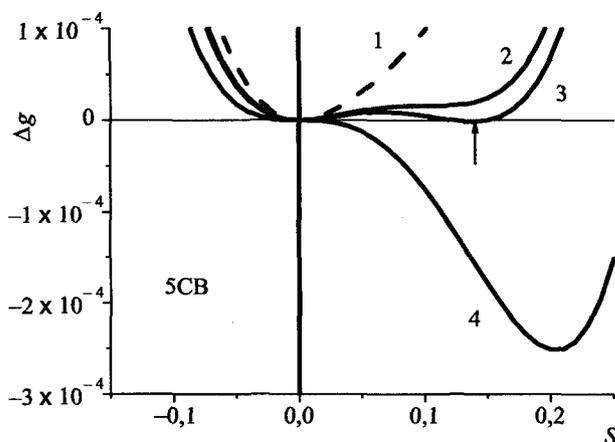


Рис. 5.6. Свободная энергия жидкого кристалла в зависимости от параметра порядка  $S$  в окрестности фазового перехода  $N-I$  при различных температурах:  $T > T_c^+$  (кривая 1),  $T = T_c^+$  (2),  $T = T_c$  (3),  $T = T_c^*$  (4)

чепреломления в изотропной фазе (см. ниже). Важно отметить, что экспериментально определяемая разность  $T_{c-T_c^*}$  составляет величину порядка 1 К, в то время как теория Ландау предсказывает значения на порядок больше,  $T_{c-T_c^*} \approx 10$  К. Никакого внятного объяснения подобного рода расхождения в настоящее время не существует.

В качестве примера приведем коэффициенты разложения Ландау для жидкого кристалла 5CB:  $T_c = 309$  К,  $a = 0,13 \cdot 10^6$  Дж/м<sup>3</sup>К,  $B = 1,6 \cdot 10^6$  Дж/м<sup>3</sup> и  $C = 3,9 \cdot 10^6$  Дж/м<sup>3</sup> [7]. Обращает на себя внимание малость коэффициентов разложения  $B$  и  $C$  по отношению к  $aT_c = 40,2 \cdot 10^6$  Дж/м<sup>3</sup>. Для вычисления объемной плотности энергии удобно использовать безразмерные единицы. Соответствующим множителем служит плотность свободной энергии изотропной фазы  $g_{iso} = (\rho_{NI} N_A / M) \cdot k_B \cdot T_{NI}$ , где  $k_B$  — константа Больцмана,  $N_A$  — число Авогадро,  $M$  — молекулярная масса,  $\rho_{NI}$  — плотность в точке перехода (для 5CB  $g_{iso} \approx 1,03 \cdot 10^7$  Дж/м<sup>3</sup>).

Результаты вычисления  $\Delta g(S)$  показаны на рис. 5.6. Для лучшего понимания физического смысла трех введенных выше критических температур рассмотрим процесс охлаждения из высокотемпературной изотропной фазы. Для  $T > T_c^+$  (пунктирная кривая 1 на рисунке) абсолютный минимум приходится на  $S = 0$ , и это отвечает стабильной изотропной фазе. По мере понижения температуры, при  $T = T_c^+$ , образуется второй (локальный) минимум над осью абсцисс, соответствующий нематикку с  $S > 0$  (кривая 2). Однако, поскольку абсолютный минимум по-прежнему находится в точке  $S = 0$ , система остается изотропной. Если же нагрев осуществляется из

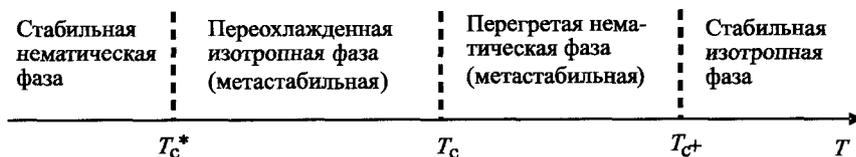


Рис. 5.7. Положения стабильных и метастабильных фаз, наблюдаемых при изменении температуры вблизи фазового перехода (N-I)

нематической фазы, она может оставаться метастабильной в этом интервале температур.

При  $T = T_c$  два минимума имеют одну и ту же плотность свободной энергии, равную нулю, но между ними существует барьер, показанный стрелкой (кривая 3). В этой точке нематическая фаза с  $S \neq 0$  и изотропная фаза с  $S = 0$  могут, в принципе, сосуществовать сколь угодно долго. В интервале  $T_c^* < T < T_c$  минимум в точке  $S = 0$  становится локальным, а в точке  $S > 0$  — абсолютным. Соответственно стабильной становится нематическая фаза, а изотропная может оставаться метастабильной при охлаждении. Наконец, при  $T < T_c^*$  левый минимум исчезает, и единственно стабильной фазой остается нематическая (кривая 1 с глубоким минимумом). рис. 5.7 иллюстрирует последовательность стабильных (метастабильных) фаз в окрестности NI перехода.

#### 5.2.4. Физические свойства в окрестности N-I перехода

Физические свойства нематиков в окрестности фазового перехода N-I могут быть описаны в рамках разложения Ландау—де Жена [8]. Например, мы можем рассчитать изменение энтропии в точке фазового перехода  $T_c$ , используя выражение (5.9) и известную величину скачка параметра порядка  $S_c = B/3C$ :

$$\Delta\Sigma = - \left. \frac{\partial(g_N - g_{iso})}{\partial T} \right|_{T_c} = -\frac{1}{3} a S_c^2 = -\frac{aB^2}{27C^2}.$$

Соответственно для скрытой теплоты перехода имеем

$$\Delta H = \Delta\Sigma T_c = -\frac{aB^2}{27C^2} T_c.$$

Как мы уже отмечали выше, коэффициенты разложения Ландау—де Жена  $a$ ,  $B$  и  $C$  могут быть определены из измерений  $S(T)$  и скрытой теплоты перехода  $\Delta H$  с использованием различных методик, таких как поляризационная микроскопия (для нахождения  $T_c$ ), дифференциальная скани-

рующая калориметрия (для определения  $T_c$  и  $\Delta H$ ), рефрактометрия или ЯМР (для нахождения  $S_c$ ), магнитное и электрическое двулучепреломление, рассеяние света в изотропной фазе (для определения  $T_c^*$ ).

На рис. 5.8 показано температурное поведение таких важных характеристик фазового перехода N—I как теплоемкость  $C_p$  и обобщенная восприимчивость  $\zeta$ , рассчитанные на основе модели Ландау—де Жена. Теплоемкость, определяемая как  $C_p = -T(\partial^2 g / \partial T^2)_p$ , изменяется по закону  $C_p \propto (T_c^+ - T)^{-1/2}$ , рис. 5.8 (a).

С уменьшением температуры  $C_p$  выходит на плато, величина которого,  $a^2/2C$ , определяет размер скачка теплоемкости в точке фазового перехода  $T_c$ . Таким образом, к обычному скачку теплоемкости в теории Ландау фазовых переходов второго рода добавляется еще и корневая особенность. В экспериментах эти характерные черты N—I перехода оказываются смазанными вследствие флуктуаций нематического параметра порядка и эффектов ближнего порядка в изотропной фазе [8]. Другой важной характеристикой фазового перехода N—I является обобщенная восприимчивость  $\zeta$ , задаваемая через соотношение  $\zeta^{-1} = \partial^2 \Delta g / \partial S^2$ . Ее не следует путать с электрической  $\chi_E$  или магнитной  $\chi_M$  восприимчивостями, определяющими отклик системы на внешнее поле. В величину  $\zeta$  значительный вклад вносят эффекты ближнего порядка, т. е. масштаб флуктуаций параметра порядка в изотропной фазе вблизи перехода в нематическую фазу [3]. По сути,  $\zeta$  определяет крутизну кривой свободной энергии вблизи ее минимума (пунктирная кривая 3 на рис. 5.6). Выше  $T_c$  параметр порядка мал,  $S \rightarrow 0$ , и вкладом в плотность свободной энергии (5.9) вида  $S^3$  и  $S^4$  можно пренебречь. В этом случае обратная восприимчивость  $\zeta^{-1} = \frac{2}{3} a(T - T_c)$  следует закону Кюри—Вейсса, рис. 5.8 (b).

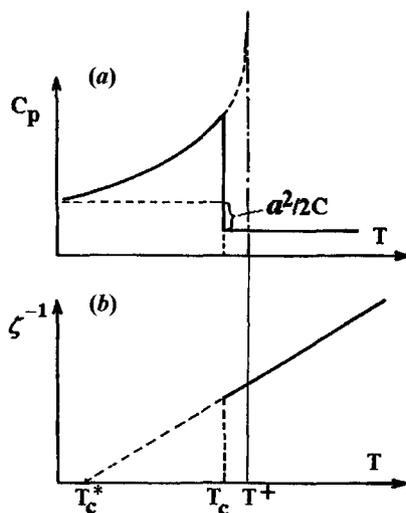


Рис. 5.8. Температурная зависимость теплоемкости (a) и величины обратной обобщенной восприимчивости  $\zeta^{-1}$  (b) в окрестности фазового перехода N—I

Обобщенная восприимчивость может быть исследована в изотропной фазе с помощью электрооптических или магнитооптических измерений. Действительно, анизотропия электрической или магнитной восприимчи-

ностей пропорциональна параметру порядка  $S$ , см. выражение (2.15). Например, нематический жидкий кристалл приобретает дополнительную свободную энергию  $-(1/2)\chi_a B^2/\mu_0 = -(1/2)\chi_a^{\max} S B^2/\mu_0$  в магнитном поле  $B$ , параллельном директору (здесь  $\mu_0$  магнитная постоянная,  $\chi_a^{\max}$  — анизотропия магнитной восприимчивости для идеального нематика). Тогда, в соответствии с выражением (5.9), энергия системы в изотропной фазе, где присутствует только ближний нематический порядок, приобретает вид

$$\Delta g(iso) = -\frac{1}{2}\mu_0^{-1}\chi_a^{\max} B^2 S + \frac{1}{3}a(T - T_c^*)S^2.$$

Минимизируя это выражение по  $S$ , получаем величину наведенного полем нематического параметра порядка.

$$S_H = \frac{3\mu_0^{-1}\chi_a^{\max} B^2}{4a(T - T_c^*)}.$$

В свою очередь это приводит к изменению показателя преломления в направлении вдоль поля. Появление двулучепреломления  $\delta n(B)$  в изотропной жидкости, индуцированное магнитным полем, называется эффектом Коттона—Мутона. Его аналог в электрическом поле есть не что иное как эффект Керра. В обоих случаях  $\delta n$  следует закону Кюри—Вейсса, и коэффициент разложения Ландау—де Жена  $a$  может быть найден из этих экспериментов. Необходимо отметить, что численный коэффициент,  $3/4$ , весьма условен, и зависит от выбора численных коэффициентов в исходном разложении Ландау (5.7). Мы также не рассматривали возможное влияние пространственных флуктуаций параметра порядка  $\delta S(\mathbf{r})$  на величину двулучепреломления.

В рамках теории Ландау мы также можем обсудить вопрос о влиянии внешних магнитного или электрического поля на фазовый переход N—I. Представим себе, что мы приложили электрическое поле  $E$  вдоль директора нематика. В случае положительной диэлектрической анизотропии  $\epsilon_a$ , сколь угодно малое поле изменит симметрию обеих фаз на симметрию конуса ( $C_{3v}$ ), и, строго говоря, фазовый переход исчезает. С другой стороны, внешнее поле индуцирует нематический порядок в изотропной фазе (по аналогии с эффектом магнитного поля на спины при температуре выше перехода в ферромагнетик). Соответствующий вклад в плотность свободной энергии для случая магнитного поля имеет вид  $-(1/2\mu_0)\chi_a^{\max} S B^2$ . В результате фазовый переход сдвигается в область высоких температур, а величина скачка параметра порядка уменьшается. При некотором критическом поле скачок параметра порядка исчезает, и зависимость  $S(T)$  становится непрерывной, однако на ней появляется характерная точка перегиба, свидетельствующая о том, что линия фазовых переходов N—I первого рода закончилась в критической точке.

Достижение критической точки фазового перехода N–I требует очень высоких полей. Однако обнаружить изменение температуры перехода в поле вполне возможно. Для начала давайте оценим величину сдвига температуры перехода N–I в поле  $E$ . Поскольку выражение, связывающее энтальпию перехода с изменением плотности свободной энергии, имеет вид  $\delta\Delta g/\delta T = -\Delta H/T_c$ , мы можем записать вариацию  $\Delta g$  в виде  $\delta\Delta g = -\Delta H\delta T/T_c$ . Когда  $E \parallel \mathbf{n}$ , имеется разница во вкладах в энергию квадратичных по полю членов в нематической и изотропной фазах:  $\Delta g_E = (\epsilon_0/2)(\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{iso})E^2$ . Зная эту разницу, легко оценить индуцированный полем сдвиг  $\delta T_E$  температуры перехода  $T_c$  [9]:

$$\Delta T_E = \frac{\epsilon_0(\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{iso})E^2 T_c}{2 \cdot \Delta H_c}.$$

Для нематиков с высокой положительной диэлектрической анизотропией разница  $\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{iso} \approx 10$  довольно обычна, поэтому для типичных значений  $\Delta H \approx 2,5 \cdot 10^6$  Дж/м<sup>3</sup>, в поле напряженностью  $1,5 \cdot 10^7$  В/м возможен сдвиг  $\Delta T_E \approx 1$  К, что и подтверждается в эксперименте [9].

В заключение этого раздела хотелось бы подчеркнуть роль коэффициента  $B$  при члене третьей степени в разложении Ландау—де Жена. В случае  $B = 0$ , плотность свободной энергии симметрична по отношению к знаку параметра порядка,  $\pm\eta$ , и фазовый переход становится второго рода. Для малых  $B \neq 0$  переход приобретает черты *слабого перехода первого рода* (или, как говорят, становится близким к переходу второго рода) вследствие малости скачка параметра порядка и приближению  $T_c^*$  к  $T_c$ . Обычные экспериментальные системы, хорошо описываемые теорией Ландау, как, например, сегнетоэлектрики, имеют безразмерные коэффициенты разложения в ряд порядка единицы. В нематиках эксперименты дают  $B, C \approx 0,1$  или меньше. В результате фазовый переход N–I оказывается близким к переходу второго рода. В экспериментах это проявляется в малости теплоты перехода, небольшой величине  $T_c - T_c^* \approx 1$  К, и в сильных предпереходных явлениях, таких как индуцированное полем двулучепреломление и рассеяние света в изотропной фазе. Стоит также отметить, что двуосность молекул, а также их гибкость, существенно влияет на величину коэффициента  $B$ , а следовательно и на характер N–I перехода.

### 5.3. Фазовый переход нематик — смектик А

#### 5.3.1. Параметр порядка

В большинстве случаев к моменту перехода в смектическую А фазу ориентационный порядок в нематике оказывается весьма совершенным,  $S \approx 0,6 \div 0,8$ . Поэтому мы можем зафиксировать свободную энергию нема-

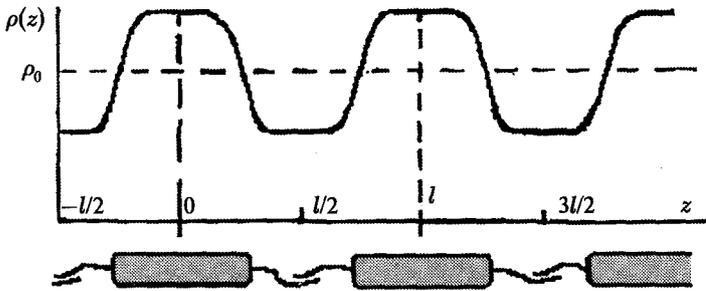


Рис. 5.9. Вверху — одномерное распределение плотности  $\rho$  в смектической А фазе, модулированное с периодом  $l$ . Внизу — схематическая упаковка молекул в направлении вдоль нормали к смектическому слою

тической фазы и считать, что ориентационный параметр порядка в обеих фазах один и тот же,  $S_A = S_N$ . Затем мы можем ввести новый параметр порядка, учитывающий тот факт, что в смектической А фазе симметрия понижается с образованием одномерного трансляционного порядка. Напомним, что в СМА фазе функция плотности промодулирована вдоль направления нормали к смектическим слоям, рис. 5.9,

$$\delta\rho(z) = \rho(z) - \rho_0 = \sum_m \rho_m \cos\left(\frac{2\pi mz}{l} + \varphi_m\right).$$

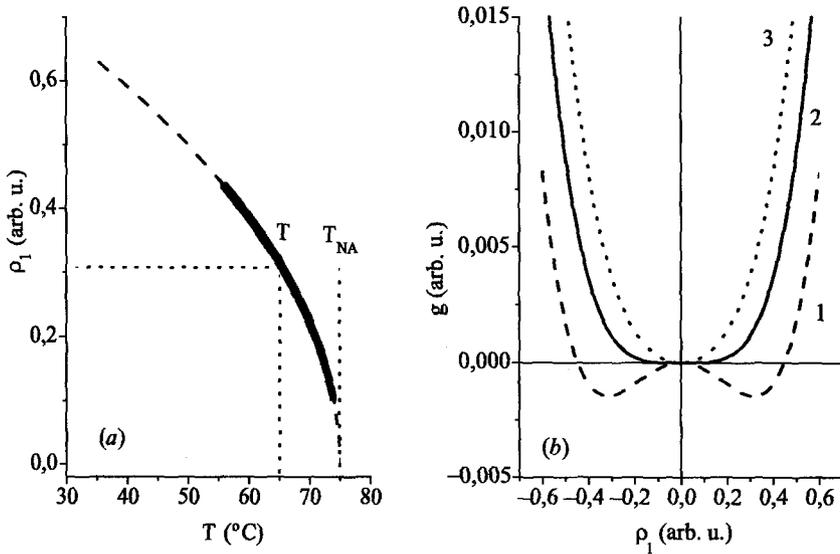
Здесь  $l$  — межслойное расстояние, а  $\rho_m$  и  $\varphi_m$  — амплитуды и фазы комплексных параметров порядка с  $m = 1, 2, 3 \dots$ . В нематической фазе амплитуды этих гармоник обращаются в ноль. Обычно модуляция плотности не очень глубока, и, в простейшем приближении, мы можем оставить только наиболее сильную Фурье гармонику с  $m = 1$ . Роль гармоник более высокого порядка будет обсуждена ниже. Тогда,

$$\delta\rho(z) = \rho_1 \cos\left(\frac{2\pi z}{l} + \varphi_1\right). \quad (5.15)$$

Комплексный параметр  $\rho_m \exp(i\varphi_m)$  является параметром порядка смектической-А фазы и используется при написании разложения плотности свободной энергии в окрестности фазового перехода СМ-А — нематик. В тех случаях, когда искажения слоев можно пренебречь, полагают  $\varphi_1 = 0$  при  $z = 0$  и оперируют с амплитудой волны плотности  $\rho_1$ .

### 5.3.2. Разложение свободной энергии

Смектическая-А структура инвариантна по отношению к знаку  $\rho_1$ . Это легко понять, если учесть, что изменение фазы волны плотности на  $\pi$ ,



**Рис. 5.10.** а) Теоретическое (штриховая кривая) и экспериментальная (сплошная кривая) зависимости смектического параметра порядка  $\rho_1$  от температуры,  $T_{NA} = 75^\circ\text{C}$  для холестерил-нонаноата [10]. б) Свободная энергия смектической-А фазы в зависимости от параметра порядка  $\rho_1$  для различных температур:  $10^\circ\text{C}$  ниже перехода (кривая 1), в точке  $T = T_{NA}$  (кривая 2) и  $10^\circ\text{C}$  выше  $T_{NA}$  (кривая 3)

меняющее знак  $\rho_1$  на противоположный, означает просто сдвиг всей кривой вдоль оси  $z$ , при этом энергия системы, естественно, не меняется. Как следствие, плотность свободной энергии раскладывается в ряд только по четным степеням  $\rho_1$ :

$$g_A = g_N + \frac{1}{2}A\rho_1^2 + \frac{1}{4}C\rho_1^4 + \dots; \quad A = a(T - T_{NA}), \quad a > 0. \quad (5.16)$$

После минимизации выражения (5.16) по параметру  $\rho_1$  получаем

$$\frac{\partial g_A}{\partial \rho_1} = \rho_1[a(T - T_{NA}) + C\rho_1^2] = 0 \quad (5.17)$$

Решение  $\rho_1 = 0$  очевидно отвечает высокотемпературной нематической фазе. Другое решение с  $\rho_1 \neq 0$  определяет трансляционно-инвариантную См-А фазу, причем параметр порядка непрерывно меняется с температурой от нулевого значения в точке перехода до некоторого конечного значения:

$$\rho_1 = \pm \left[ \frac{a(T_{NA} - T)}{C} \right]^{1/2}. \quad (5.18)$$

Как и следовало ожидать, теория Ландау в виде (5.16) предсказывает фазовый переход второго рода с корневой зависимостью параметра порядка (сравните с выражением (5.5)). Температурная зависимость  $\rho_1$ , в принципе, может быть найдена с помощью дифракции рентгеновских лучей. Для этого необходимо измерить интенсивность Брэгговского пика, отвечающего дифракции на смектической структуре с периодом слоев  $l$ . Сравнение экспериментальной зависимости  $\rho_1(T_{NA} - T)$  для холестерил-нонаноата с теоретической представлено на рис. 5.10(a) [10]. Заметим, что холестерическая геликоидальная структура никак не проявляется в этом эксперименте, поскольку в масштабе периода слоев  $l$ , нематическая и холестерическая фазы неразличимы. Из этого графика можно найти  $\rho_1 = 0,31$  при  $T_{NA} - T = 10^\circ\text{C}$ . Следовательно, зная  $T_{NA} = 348\text{ K}$ , и вычислив отношение  $a/C = 0,01$ , можно отложить свободную энергию как функцию параметра порядка  $\rho_1$ . Для этого необходимо переписать уравнение (5.16) в безразмерном виде:

$$\frac{g_A - g_N}{\frac{1}{2}aT_{NA}} = \left( 1 - \frac{T}{T_{NA}} \right) \rho_1^2 + 0,143\rho_1^4 + \dots$$

На рис. 5.10(b) представлены соответствующие зависимости свободной энергии для трех температур:  $T < T_{NA}$  (кривая 1),  $T = T_{NA}$  (кривая 2) и  $T > T_{NA}$  (кривая 3). Энергия симметрична относительно  $\rho_1 = 0$ . Для  $T \geq T_c$  высокосимметричная нематическая фаза является стабильной, при  $T < T_c$  смектическая-А фаза с  $\rho_1 \neq 0$  отвечает минимуму свободной энергии. Отметим, что два минимума на кривой 1 расположены при  $\rho_1 = \pm 0,31$ , что отражает симметрию энергии по отношению к фазе (0 или  $\pi$ ) волны плотности.

Имеет смысл обсудить также обобщенную восприимчивость, отвечающую фазовому переходу См-А — нематик. По аналогии с переходом N-I ее можно определить как

$$\chi_{NA}^{-1} = \frac{\partial^2 g_A}{\partial \rho_1^2} = a(T - T_{NA}). \quad (5.19)$$

Это очень специфическая восприимчивость, связанная с реакцией системы на *формирование слоев* с той или иной амплитудой плотности. В нематической фазе вблизи фазового перехода N-A система оказывается чрезвычайно чувствительной к возникающему из-за флуктуаций пространственно периодическому молекулярному полю, индуцирующему волну плотности с периодичностью  $l$ . Для изучения этих явлений желательно было бы поставить эксперименты с какой либо внешней периодической

силой с периодом  $l$ , которая бы индуцировала образование слоев, однако в настоящее время это невозможно технически. Тем не менее, существуют другие возможности изучения эффектов, связанных с  $\chi_{NA}$ . Ключевую роль при этом играет рентгеновское излучение, длина волны которого сопоставима с периодом слоев  $l$ . Рассеяние рентгеновских лучей на флуктуациях смектического порядка, возникающих в нематической фазе, приводит к появлению диффузных пиков, положение которых определяется периодом слоев  $l$ . По мере приближения к точке перехода  $T_{NA}$  со стороны нематика интенсивность пиков растет по закону  $I \sim \chi_{NA} = [a(T - T_{NA})]^{-1}$ . Таким образом, рентгеновское рассеяние является, по сути, единственным методом, позволяющим определить коэффициент разложения Ландау  $a$ , а также другие характеристики перехода Смектик-А — нематик (См-А – N), например, температурные зависимости продольной и поперечной корреляционных длин (см. Главу 4).

Фазовый переход См-А – N изучался в самых разных соединениях с помощью прецизионной калориметрии и рентгеновского рассеяния. Эти исследования показали, что поведение различных термодинамических величин в окрестности перехода определяется сильно развитыми флуктуациями смектического параметра порядка. Это означает, что вблизи перехода См-А – N параметр порядка изменяется в пространстве и во времени  $\rho_1 = \rho_1(\mathbf{r}, t)$ . Например, аномалии теплоемкости в окрестности перехода нематик — смектик-А описываются степенными зависимостями, показатели которых удовлетворяют соотношениям анизотропного скейлинга [11]. Эксперименты показывают, что См-А – N переход может быть не только второго рода, но и первого. Это различие определяется шириной области существования промежуточной нематической фазы между смектической-А и изотропной фазами. При некотором, достаточно узком температурном интервале этой области, порядка 1 К, линия фазовых переходов второго рода См-А – N переходит в линию фазовых переходов первого рода.

### 5.3.3. Слабые переходы первого рода

В большинстве случаев фазовый переход См-А – N является переходом второго рода, однако имеются случаи, когда он становится слабым переходом первого рода. Основываясь на формализме теории Ландау можно указать, по крайней мере, два фактора, позволяющие объяснить подобную метаморфозу:

- a) Появление в разложении свободной энергии высших гармоник волны плотности в дополнение к использовавшемуся ранее параметру порядка  $\rho_1$ ;
- b) Взаимодействие ориентационного и трансляционного параметров порядка в смектической-А фазе.

Рассмотрим каждый из этих случаев в отдельности.

а) Влияние Фурье компонент высокого порядка

Как и ранее, считаем, что ориентационный порядок не меняется в окрестности перехода,  $SN = SA$ , и используем вторую гармонику волны плотности  $\rho_2$  как дополнительный параметр порядка в  $Sm-A$  фазе

$$\delta\rho(z) = \rho_1 \cos \frac{2\pi z}{l} + \rho_2 \cos \frac{4\pi z}{l}.$$

Таким образом, у нас есть два параметра порядка для описания одного фазового перехода, при этом плотность свободной энергии можно представить в виде:

$$g_A = g_N + \frac{1}{2} A_1 \rho_1^2 + \frac{1}{2} A_2 \rho_2^2 - B \rho_1^2 \rho_2 + \frac{1}{4} C_1 \rho_1^4 + \frac{1}{4} C_2 \rho_2^4 + C_{12} \rho_1^2 \rho_2^2; \quad (5.20)$$

$$A_1 = a_1(T - T_1); \quad A_2 = a_2(T - T_2).$$

Мы полагаем, что  $T_1 > T_2$ , т. е. при охлаждении волну плотности формирует первая гармоника, появляющаяся при более высокой температуре, и уже затем, при более низкой температуре,  $T_2$ , в функции плотности появляется вторая гармоника  $\rho_2$ . Как обычно, коэффициенты  $a_1$  и  $a_2$  считаются положительными, кроме того, в рассматриваемой ситуации  $\rho_1 > \rho_2$ , что позволяет включить в разложение (5.20) только один перекрестный член с коэффициентом  $B$ . Минимизация выражения (5.20) по параметру  $\rho_2$  позволяет получить уравнение равновесия вида

$$\frac{\partial g_A}{\partial \rho_2} = A_2 \rho_2 + C_2 \rho_2^3 - B \rho_1^2 + 2C_{12} \rho_1^2 \rho_2 = 0. \quad (5.21)$$

Вследствие малости параметра  $\rho_2$ , вторым и четвертым членами в этом уравнении можно пренебречь, и мы находим приближенное выражение для  $\rho_2$ :

$$\rho_2 \approx \frac{B}{A_2} \rho_1^2. \quad (5.22)$$

Подставляя полученное выражение для  $\rho_2$  в уравнение для плотности свободной энергии (5.20), и опуская члены с  $\rho_1^8$ , мы получаем биквадратное уравнение типа (5.6):

$$g_A = g_N + \frac{1}{2} A_1 \rho_1^2 - \frac{1}{4} \left( \frac{2B^2}{A_2} - C_1 \right) \rho_1^4 + \frac{1}{6} D_1 \rho_1^6, \quad (5.23)$$

где  $D_1 = 12C_{12}B^2/A_2^2$ . По аналогии с выражением (5.10), условие для фазового перехода первого рода имеет вид

$$\frac{2B^2}{A_2} - C_1 > 0,$$

в противном случае фазовый переход является переходом второго рода. Следовательно, появление в волне плотности смектика дополнительной гармоники может при определенных условиях приводить к изменению рода фазового перехода N-A со второго на первый.

*b) Взаимодействие двух параметров порядка*

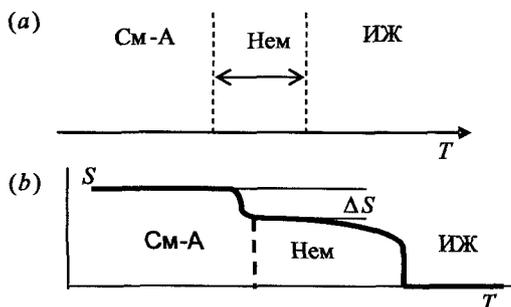
Многочисленные эксперименты, проведенные на различных гомологических рядах жидких кристаллов, позволили прийти к следующим заключениям:

При достаточно узком температурном интервале нематической фазы, рис. 5.11 (a), переход СмА-N приобретает черты фазового перехода первого рода. В некотором смысле смектическая-А фаза «чувствует» близость перехода в изотропную фазу. Можно сказать и иначе, в изотропной фазе обнаруживаются следы как нематического, так и смектического *ближнего порядка*.

Появление трансляционного порядка в смектической-А фазе сопровождается возрастанием ориентационного порядка,  $\Delta S = S_A - S_N$ . Причина этого заключается в том, что в нематической фазе с узким температурным интервалом ориентационный порядок не успевает выйти на уровень насыщения, а более плотная молекулярная упаковка в смектических слоях способствует более высоким значениям  $S$ , рис. 5.11 (b).

С учетом возрастания ориентационного порядка  $\Delta S$  при переходе в смектическую-А фазу, плотность свободной энергии последней можно записать в виде:

$$g_A = g_N + \frac{1}{2} A_1 \rho_1^2 + \frac{1}{2} A_2 (\Delta S)^2 - B \rho_1^2 (\Delta S) + \frac{1}{4} C_1 \rho_1^4. \quad (5.24)$$



**Рис. 5.11.** Последовательность жидкокристаллических фаз на температурной шкале (a). Качественная зависимость ориентационного параметра порядка  $S$  в нематической и смектической-А фазах (b). При некоторой критической величине  $\Delta S$  переход СмА-N становится переходом первого рода

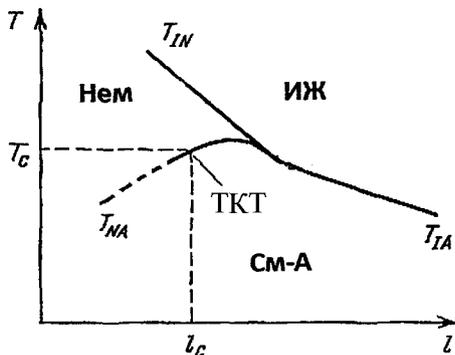


Рис. 5.12. Фазовая диаграмма «изотропная жидкость — нематик — смектик-А» с трикритической точкой ТКТ при критической температуре  $T_c$  и длине  $l_c$  алкильной цепи

второго рода является  $2B^2/A_2 - C_1 < 0$ , а *трикритической точке* (ТКТ) соответствует  $2B^2/A_2 - C_1 = 0$ . ТКТ находится на линии фазовых переходов, разделяющих нематическую и смектическую фазы, как показано на фазовой диаграмме, рис. 5.12. В трикритической точке линия фазовых переходов второго рода переходит в линию фазовых переходов первого рода [12]. Эту точку не следует путать с *тройной точкой*, в которой встречаются изотропная, нематическая и смектическая-А фазы. На рис. 5.12, для членов гомологического ряда, длина алкильной цепи которых короче  $l_c$ , переход N-СмА является переходом второго рода и показан штриховой кривой. С увеличением длины цепи температурный интервал существования нематической фазы сужается (как на рис. 5.1) и, в ТКТ фазовый переход N-СмА становится первого рода (сплошная кривая).

### 5.3.4. Возвратные фазы

Как правило, уменьшение температуры или увеличение давления приводит к появлению плотных, более упорядоченных фаз. Однако, здесь имеются исключения, и жидкие кристаллы демонстрируют немало случаев, когда, например, при понижении температуры (увеличении давления) смектическая-А фаза снова переходит в нематическую [13]. Таким образом, более симметричная фаза, в данном случае нематическая, снова появляется или «возвращается» в те области фазовых диаграмм, где их появление выглядит неожиданным. Характерный пример показан на рис. 5.13 [14]. Двигаясь вдоль горизонтальной линии справа налево

Минимизируя это выражение по  $\Delta S$ , получаем

$$\frac{\partial g_A}{\partial \rho_2} = A_2 \Delta S - B \rho_1^2 = 0 \quad (5.25)$$

$$\text{или } \Delta S = \frac{B}{A_2} \rho_1^2.$$

В результате мы приходим к тому же самому выражению для коэффициента при члене четвертого порядка ( $\rho_1^4$ ), что и в уравнении (5.23).

Таким образом, мы можем снова записать условие, при котором возможен фазовый переход первого рода,  $2B^2/A_2 - C_1 > 0$ . Условием фазового перехода

при постоянном давлении около 2 кбар ( $1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$ ), мы начинаем с нематической фазы, затем с понижением температуры пересекаем смектическую-А фазу, и снова попадаем в нематическую (возвратную) фазу. Аналогичная последовательность фаз наблюдается, если двигаться снизу вверх вдоль вертикальной линии при постоянной температуре.

Подобное необычное поведение может быть объяснено с помощью молекулярных моделей, рис. 5.14. Дело в том, что возвратные фазы наблюдаются в жидких кристаллах, состоящих из сильно асимметричных полярных молекул, таких как *n*-октил-окси-*n*'-цианобифенил (8ОСВ). Для них характерно образование молекулярных димеров с антипараллельно направленными концевыми диполями (по типу тех, что показаны на рис. 2.9). Степень перекрытия подобных димеров, и, следовательно, их длина зависят от температуры и давления. Центральная часть димеров, образованная жесткими бифенильными фрагментами, занимает больший объем, чем их концевые части, представляющие собой алкильные цепи. Вследствие разницы в поперечных сечениях центральных и периферийных фрагментов димеров, образованная ими смектическая фаза неустойчива и легко плавится в нематик при увеличении давления или уменьшении температуры системы, рис. 5.14. Этим и объясняется возвратное поведение сильно асимметричных мезогенных молекул.

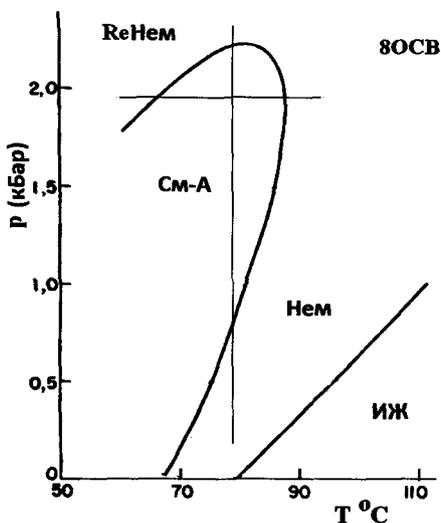


Рис. 5.13. Фазовая диаграмма «изотропная жидкость (ИЖ) — нематик (Нем) — смектик (См-А) — возвратный нематик (Re-Нем)» *n*-октил-окси-цианобифенила в координатах давление — температура [14]

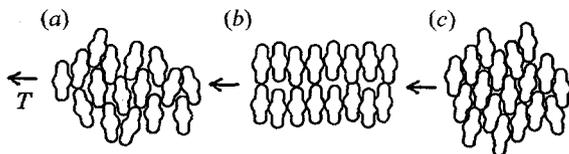


Рис. 5.14. Упаковка молекулярных димеров в нематической (а), смектической А (b) и возвратной нематической (с) фазах. Размер димеров и их упаковка в слоях зависят от температуры и давления

## 5.4. Фазовый переход смектик-А — смектик-С

### 5.4.1. Разложение Ландау

В смектической-С фазе появляется новая особенность — согласованный наклон молекул по отношению к нормали к слоям. Вследствие этого симметрия См-С фазы ( $C_{2h}$ ) ниже, чем в смектике-А, и она характеризуется двухкомпонентным параметром порядка  $\vartheta \exp(i\varphi)$  [15]. В этом выражении  $\vartheta$  — полярный угол наклона, а  $\varphi$  — соответственно, азимутальный угол. Для простоты мы можем зафиксировать угол  $\varphi$  и в дальнейшем оперировать со скалярным параметром порядка  $\vartheta$ : Разложение Ландау может быть записано в виде

$$g_C = g_A + \frac{1}{2} A \vartheta^2 + \frac{1}{4} C \vartheta^4 + \frac{1}{6} D \vartheta^6 \quad (5.26)$$

Нечетные члены в этом выражении отсутствуют вследствие  $\pm \vartheta$  симметрии. После минимизации по параметру  $\vartheta$  (без учета члена 6-й степени), получаем

$$\vartheta = \pm \left( \frac{A}{C} \right)^{1/2} = \left[ \frac{a(T - T_C)}{C} \right]^{1/2},$$

т. е. хорошо знакомую нам корневую температурную зависимость, типичную для фазовых переходов второго рода, см., например, рис. 5.10 (а). Обратная обобщенная восприимчивость (так называемая, «мягкая мода») для полярного угла  $\vartheta$  записывается в виде

$$\zeta_C^{-1} = \frac{\partial^2 g_C}{\partial \vartheta^2} = a(T - T_{CA}), \quad (5.27)$$

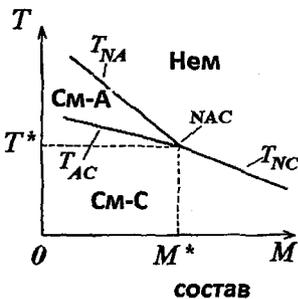


Рис. 5.15. Фазовая диаграмма «нематик — смектик-А — смектик-С» с тройной NAC точкой при температуре  $T^*$  и концентрации смеси  $M^*$

и, как и ожидается, имеет ту же линейную температурную зависимость как в нематиках, рис. 5.8 (b), так и смектиках-А.

Однако, если принять во внимание «взаимодействие» параметров порядка смектика-А и смектика-С, включение соответствующего перекрестного члена  $\rho_1^2 \vartheta^2$  приведет к появлению трикритической точки на линии фазовых переходов См-А — См-С (А-С). Расчеты показывают, что ТКТ лежит на линии фазовых переходов А-С в непосредственной близости от тройной точки NAC на фазовой диаграмме системы,

рис. 5.15. [8,16]. Таким образом, могут наблюдаться фазовые переходы А–С как первого, так и второго рода в зависимости от их положения относительно ТКТ. Экспериментально подобная фазовая диаграмма может быть получена путем подбора соотношения компонентов двойной или тройной смеси.

#### 5.4.2. Влияние внешних полей

В рамках теории Ландау можно проанализировать влияние магнитного или электрического поля на симметрию фаз и величину параметров порядка [17]. Ниже мы рассмотрим влияние магнитного поля на температуру фазового перехода А–С [11]. Пусть магнитное поле приложено вдоль нормали к смектическим слоям. Тогда, его воздействие можно учесть, если добавить соответствующий полевой член в выражение (5.26)

$$g_C = g_A + \frac{1}{2}a(T - T_{CA})\vartheta^2 - \frac{1}{2}\mu_0^{-1}\chi_a(\mathbf{Bn})^2.$$

Мы рассматриваем ситуацию, когда углы наклона малы, и можно пренебречь членами разложения с коэффициентами  $C$  и  $D$ . Для малых углов скалярное произведение есть просто  $Bn(1 - \vartheta^2/2)$ , и после минимизации мы получаем

$$a(T - T_{CA})\vartheta + \frac{1}{2}\mu_0^{-1}\chi_a B^2\vartheta = 0.$$

В результате, температурный сдвиг точки фазового перехода А–С в магнитном поле дается соотношением:

$$T - (T_{CA} - \frac{1}{2a}\mu_0^{-1}\chi_a B^2) = 0. \quad (5.28)$$

Следовательно, для положительных  $\chi_a$  (или  $\epsilon_a$  в случае электрического поля) температура перехода уменьшается с увеличением поля.

### 5.5. Динамика параметра порядка

#### 5.5.1. Уравнение Ландау—Халатникова

Возвращаясь к началу этой секции, вспомним условия термодинамического равновесия, определяющие минимум плотности свободной энергии:  $dg/d\eta = 0$  и  $d^2\eta/d\eta^2 > 0$ . Что произойдет, если эти условия не будут выполнены? Например, под воздействием внешних полей параметр порядка системы может отклониться от равновесного значения. Затем, после выключения поля, параметр порядка релаксирует к своему равновесному значению.

Проблема заключается в том, как найти это время релаксации? Ниже мы будем рассматривать только фазовые переходы второго рода, и только малые отклонения от равновесия, т. е. малые значения производной  $dg/d\eta$ .

Мы пренебрегаем флуктуациями параметра порядка, и предполагаем, что существует простая линейная связь между возвращающей силой  $dg/d\eta$  и скоростью релаксации  $d\eta/dt$ . Физически это означает, что чем круче потенциальный рельеф  $g(\eta)$  (больше производная  $dg/d\eta$ ), тем быстрее происходит релаксация (больше  $d\eta/dt$ ) параметра порядка к своему равновесному значению. В итоге получаем уравнение Ландау—Халатникова

$$\frac{d\eta}{dt} = -\Gamma \frac{\partial g}{\partial \eta}, \quad (5.29)$$

где кинетический коэффициент  $\Gamma$  предполагается независимым от температуры.

### 5.5.2. Скорость релаксации

Скорость релаксации может быть найдена из разложения Ландау плотности свободной энергии (5.1), где оставлены только четные по степеням параметра порядка члены:

$$g = g_0 = \frac{1}{2}a(T - T_c)\eta^2 + \frac{1}{4}C\eta^4 + \dots$$

Равновесное значение параметра порядка для  $T < T_c$  такое же, как (5.5):

$$\bar{\eta} = \left[ \frac{a(T_c - T)}{C} \right]^{1/2}. \quad (5.30)$$

Уравнение (5.29) после дифференцирования по  $\eta$  принимает вид:

$$\frac{d\eta}{dt} = -\Gamma[a(T - T_c)\eta + C\eta^3]. \quad (5.31)$$

Для дальнейшего рассмотрения удобно ввести разность между значениями параметра порядка в искаженном и равновесном состояниях  $\delta\eta = \eta - \bar{\eta}$ .

Тогда для *высокосимметричной фазы* ( $T > T_c$ ),  $\bar{\eta} = 0$  и линеаризованное уравнение Ландау—Халатникова для  $\delta\eta$  записывается в виде:

$$\frac{d\eta}{dt} \approx -\Gamma a(T - T_c)\delta\eta = -\frac{\delta\eta}{\tau} \quad (5.32)$$

с характерным временем релаксации

$$\tau_{ec} = \frac{1}{\Gamma a(T - T_c)} = \frac{\gamma}{a(T - T_c)} \quad (5.33)$$

Коэффициент  $\gamma = \Gamma^{-1}$  является аналогом коэффициента трения (вязкости для жидких кристаллов), и определяет процесс релаксации. Его размерность в системе СИ  $[\gamma] = \text{с} \cdot \text{Дж}/\text{м}^3 = \text{с} \cdot \text{Н}/\text{м}^2$  или Па·с (1 Па·с = 10 пуаз).

Для *низкосимметричной фазы* ( $T < T_c$ ), проводя линеаризацию правой части уравнения (5.31) относительно  $\delta\eta$ , получаем

$$-\Gamma\eta[(T - T_c)a + C\eta^2] = -\Gamma\eta[(T - T_c)a + C(\bar{\eta}^2 + 2\bar{\eta}\delta\eta + \dots)].$$

Справа, в скобках, только член  $2\bar{\eta}\delta\eta C$  включает вариацию  $\delta\eta$ . Поэтому, сохраняя его и пренебрегая членами более высокого порядка, содержащими  $(\delta\eta)^2$ , получаем

$$\frac{d\delta\eta}{dt} = -\Gamma\eta 2C\bar{\eta}\delta\eta = -2\Gamma C(\bar{\eta} + \delta\eta)\bar{\eta}\delta\eta \approx -2\Gamma C\bar{\eta}^2\delta\eta.$$

Наконец, используя выражение (5.30) для равновесного параметра порядка, исключаем  $C$ , и получаем для *низкосимметричной фазы*:

$$\frac{d\delta\eta}{dt} = 2\Gamma a(T - T_c)\delta\eta = -\frac{\delta\eta}{\tau} \quad (5.34)$$

со временем релаксации

$$\tau_{nc} = \frac{1}{2\Gamma a(T_c - T)} = \frac{\gamma}{2a(T_c - T)}. \quad (5.35)$$

Решения (5.33) и (5.35) имеют принципиальное значение. Нам известно, что при фазовых переходах второго рода обобщенная восприимчивость расходится (закон Кюри—Вейсса). Теперь мы видим, что времена релаксации также расходятся, т. е., при приближении к точке перехода с обеих сторон, процесс релаксации становится все медленнее и медленнее, и в точке перехода времена релаксации достигают бесконечности («размягчение» перехода).

Если бы мы приняли во внимание члены более высокого порядка по  $\delta\eta$ , то расходимость времен релаксации исчезла бы, т. е. расходимость типа Кюри—Вейсса появляется в теории только в рассмотренном выше линейном приближении. Температурные зависимости времен релаксации были изучены в типичном нематике (5СВ), рис. 5.16. Измерения были проведены с использованием импульсной пирозлектрической методики [18]. Фазовый переход нематик — изотропная жидкость в 5СВ является слабым фазовым переходом первого рода, поэтому проведенные измерения явно свидетельствуют о «размягчении» перехода: время релаксации ориентационного параметра порядка со стороны нематической фазы возрастает в пять раз.

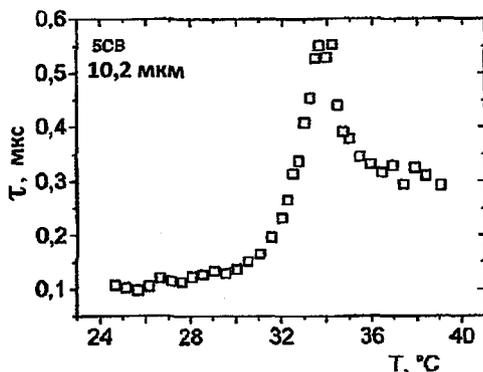


Рис. 5.16. «Размягчение» фазового перехода N-I: времена релаксации ориентационного параметра порядка как функции температуры в *n*-амил-цианобифениле (5CB)

Имеются также и другие причины, обрезавшие расходимость времен релаксации параметра порядка, к которым, в частности, относится пространственная неоднородность внешних полей. Для описания пространственно неоднородных систем в свободную энергию Ландау необходимо добавить член квадратичный по градиентам параметра порядка,  $G(\nabla\eta)^2$ , и все выражение должно быть проинтегрировано по объему системы:

$$F = \int [g_0 + \frac{1}{2}a(T - T_c)\eta^2 + \frac{1}{4}C\eta^4 + G(\nabla\eta)^2 + \dots] dV. \quad (5.36)$$

Тогда в уравнении, описывающим релаксацию, появится дополнительный член.

Например, в низкосимметричной фазе, при  $T < T_c$ :

$$\frac{\partial \delta\eta}{\partial t} = - \left( \frac{\delta\eta}{\tau} - 2\Gamma G \Delta(\delta\eta) \right),$$

где  $\Delta$  — оператор Лапласа. Функция  $\delta\eta(\mathbf{r})$ , описывающая неоднородное пространственное распределение может быть разложена в ряд Фурье по пространственным гармоникам, и для каждой Фурье компоненты с номером  $m$ , мы получаем свое уравнение Ландау—Халатникова

$$\frac{d\delta\eta_m}{dt} = - \frac{\delta\eta_m}{\tau_m}$$

с различными временами релаксации

$$\frac{1}{\tau_m} = \frac{1}{\tau} + m^2 \Gamma G. \quad (5.37)$$

Таким образом, при  $T = T_c$ , времена релаксации остаются конечными. С такой ситуацией мы еще встретимся в разделе 12.1.3.

## 5.6. Молекулярно-статистическое описание фазовых переходов

При молекулярно-статистическом подходе уравнение состояния и термодинамические функции жидкокристаллической фазы выводятся из свойств составляющих ее молекул (формы, поляризуемости, дипольного момента, хиральности). Проблема, которую мы собираемся обсудить, относится к наиболее трудным в физике жидких кристаллов. Поэтому, скромная цель данной главы — это ознакомить читателя с основополагающими работами в этой области [2, 5, 19]. Чтобы осветить проблему хотя бы на качественном уровне, нам нужны соответствующие методы статистической физики. Наиболее важной концепцией в этом случае является свободная энергия системы, которая на микроскопическом уровне базируется на понятии *статистической суммы*. Эта функция находится из энергетического спектра рассматриваемой молекулярной системы. В свою очередь, энергетический спектр связан с энтропией системы, и сначала мы обсудим смысл энтропии на микроскопическом уровне.

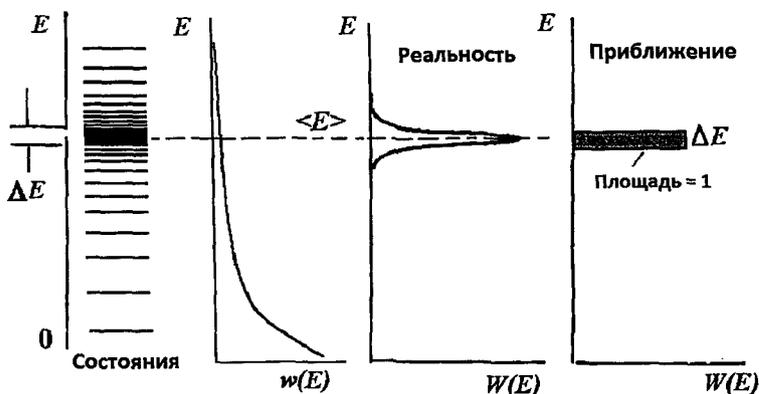
### 5.6.1. Энтропия, статистическая сумма, свободная энергия

#### а) Энтропия

Мы рассматриваем малую, однако, макроскопическую часть большой молекулярной системы. Даже в условиях равновесия такая подсистема всегда включает в себя колоссальное число  $n$  статистических конфигураций, т. е. квантовых состояний [2]. Любое изменение положения, скорости или внутримолекулярных движений приводит макроскопическую подсистему в какое-то новое состояние с энергией  $E_n$ . Система соответствующих энергетических уровней оказывается исключительно плотной, как схематически показано на рис. 5.17, и мы можем ввести непрерывную функцию распределения  $w(E) = w(E_n)$  для вероятности нашей подсистемы находиться в одном из состояний с энергией  $E = E_n$ . Число энергетических уровней, находящихся ниже конкретной энергии  $E$ , обозначим через  $\Gamma(E)$ , и теперь мы собираемся соотнести энтропию с этим энергетическим спектром.

По определению, безразмерная энтропия записывается, как

$$s = \ln \Delta \Gamma(E), \quad (5.38)$$



**Рис. 5.17.** Энергетические уровни макроскопической квантовой подсистемы, вероятность  $w(E)$  для подсистемы находиться в состоянии  $E$ , и вероятность  $W(E)$  для подсистемы находиться внутри интервала энергий между  $E$  и  $E + dE$ , имеющая форму, близкую к реальной и, для простоты, замененную прямоугольником

где  $\Delta\Gamma$  — так называемый, статистический вес макроскопического состояния молекулярной подсистемы, связанный с колоссальным числом микроскопических квантовых состояний. Вероятность нахождения молекулярной системы в интервале энергий между  $E$  и  $E+dE$

$$W(E) = \frac{d\Gamma(E)}{dE} w(E), \quad (5.39)$$

где  $d\Gamma/dE$  — плотность разрешенных состояний на энергетической шкале.

Поскольку энергия подсистемы при заданных экспериментальных условиях незначительно флуктуирует около среднего значения  $\langle E \rangle$ , функции плотности состояний и вероятности  $w(E)$  имеют исключительно острый максимум, близкий к  $\delta$ -функции, при энергии  $E = \langle E \rangle$ , как показано надписью «реальность» на рис. 5.17. Следовательно, условие нормализации можно записать так:

$$\int W(E)dE \approx W(\langle E \rangle)\Delta E = 1. \quad (5.40)$$

С другой стороны, число квантовых состояний  $\Delta\Gamma$  в интервале  $\Delta E$ ,  $\Delta\Gamma = \frac{d\Gamma(\langle E \rangle)}{dE} \Delta E$ , означает, что  $\Delta E = \Delta\Gamma \frac{dE}{d\Gamma(\langle E \rangle)}$ , и теперь условие (5.40) с учетом (5.39) приводит к уравнению:

$$W(\langle E \rangle) \cdot \Delta E = \frac{d\Gamma(\langle E \rangle)}{dE} w(\langle E \rangle) \cdot \Delta\Gamma \frac{dE}{d\Gamma(\langle E \rangle)} = 1.$$

Отсюда следует, что  $w(\langle E \rangle) \Delta\Gamma = 1$ , и мы получаем безразмерную энтропию, выраженную через функцию вероятности  $w(E_n)$

$$s = \ln \Delta\Gamma = -\ln w(\langle E \rangle) = -\langle \ln w(E_n) \rangle. \quad (5.41)$$

Возможность перехода от второй функции к третьей в (5.41) следует из статистической независимости событий, описываемых функцией распределения (для  $w_{12} = w_1 w_2$  имеем  $\ln w_{12} = \ln w_1 + \ln w_2$ , etc).

Энтропию можно записать в единицах [Дж/К] с помощью постоянной Больцмана:

$$S = k_B s = -k_B \langle \ln w(E_n) \rangle. \quad (5.42)$$

Чтобы прочувствовать величину энтропии, возьмем фантастическое число точек в фазовом пространстве, например,  $10^{100}$ . Тогда,  $s = 230$  и  $S = 3 \cdot 10^{-7}$  Дж/К — совсем небольшие величины, которые нелегко измерить.

Итак, мы ввели число  $\Delta\Gamma$  квантовых состояний («ячеек») в многомерном фазовом пространстве, с координатами  $q_i$  и импульсами  $p_i$  ( $i = 1, 2, \dots, l$ ), где  $l$  — число степеней свободы. Каждая ячейка имеет объем  $h^l$  ( $h = 2\pi\hbar$  — постоянная Планка). В общем случае, рассматриваемые состояния включают самые разные степени свободы, такие как трансляционное и вращательное движение всех молекул, движение атомов, составляющих молекулы, взаимодействие молекул друг с другом и внешними силами и т. д. В классическом пределе, вместо  $\Delta\Gamma$  вводится объем  $(\Delta p \Delta q)^l$  того фазового пространства, в котором эволюционирует подсистема. В этом случае, чтобы получить абсолютную величину энтропии вводится элементарная ячейка с объемом  $(2\pi\hbar)^l$  в фазовом пространстве. Тогда энтропия принимает безразмерную форму

$$s = \ln \frac{(\Delta p \Delta q)^l}{(2\pi\hbar)^l}. \quad (5.43)$$

#### b) Статистическая сумма и свободная энергия

В квантово-механическом подходе, вероятность  $w(E_n)$  подсистемы иметь энергию квантового состояния  $E_n$  дается распределением Гиббса:

$$w_n = Z^{-1} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right), \quad (5.44)$$

где постоянную  $Z$  находят с помощью нормализации

$$\sum_n w_n = Z^{-1} \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) = 1,$$

и называют статистической суммой. Она включает все степени свободы подсистемы:

$$Z = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right). \quad (5.45)$$

Теперь, используя уравнения (5.42) и (5.44), можно записать энтропию в следующей форме:

$$S = -k_B \langle \ln w(E_n) \rangle = -k_B \left\langle \ln Z^{-1} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \right\rangle = -k_B \ln Z^{-1} + \frac{\langle E \rangle}{T},$$

которая эквивалентна уравнению

$$\langle E \rangle - TS = k_B T \ln Z^{-1}. \quad (5.46)$$

Поскольку свободная энергия *макроскопически* определена как  $F = \langle E \rangle - TS$ , можно связать свободную энергию со статистической суммой:

$$F = k_B T \ln Z^{-1} = -k_B T \ln Z. \quad (5.47)$$

В итоге, с учетом (5.45) выражение для свободной энергии принимает микроскопическую форму:

$$F = -k_B T \ln \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right). \quad (5.48)$$

Эта формула является основой расчета всех термодинамических функций любой системы с известным энергетическим спектром. Ниже мы проиллюстрируем этот подход на двух системах, а именно, идеальном газе и жидкости (плотном газе), состоящих из сферических частиц.

В классическом пределе, вместо дискретного распределения  $w_n(E_n)$  имеется непрерывная функция  $\rho(p, q)$ , описывающая вероятность подсистемы иметь заданные координаты  $q$  и импульсы  $p$  в фазовом пространстве:

$$\rho(p, q) = A \exp\left(-\frac{E(p, q)}{k_B T}\right).$$

Тогда, в выражении для свободной энергии, вместо статистической суммы появляется, так называемый, статистический интеграл

$$F = -k_B T \ln \int' \exp\left(-\frac{E(p, q)}{k_B T}\right) d\Gamma,$$

где  $d\Gamma = (dp_i dq_i / 2\pi\hbar)^l$ , а штрих у знака интеграла означает, что интегрирование проводится только по физически различающимся состояниям. Чтобы обойтись без штриха, можно проводить интегрирование по всем состояниям  $N$  частиц (молекул), но затем поделить результат на число перестановок  $N!$ :  $\int' \dots d\Gamma = (1/N!) \int \dots d\Gamma$ .

### 5.6.2. Уравнения состояния газа и жидкости

#### а) Идеальный газ сферических частиц

Чтобы проиллюстрировать сказанное выше, рассмотрим идеальный газ из  $N$  сферических, точечных, не взаимодействующих частиц (молекул) без внутренних степеней свободы. Тогда в статистической сумме будет учитываться только трансляционное движение с тремя степенями свободы (для сферических частиц вращения ничего не меняют):

$$Z_{иг} = \frac{1}{N!} \left( \sum_k \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{k_B T}\right) \right)^N. \quad (5.49)$$

Здесь  $k$  состояний с энергией  $\varepsilon_k$  относятся к индивидуальной частице, и суммирование проводится по всем этим состояниям. Частицы не взаимодействуют друг с другом, и статистическая сумма для  $N$  независимых частиц есть произведение  $N$  сумм, рассчитанных для индивидуальной частицы. Как сказано выше, чтобы исключить суммы, соответствующие физически одинаковым состояниям, в знаменатель введено число перестановок  $N!$ .

Трансляционное движение частиц — чисто классическое, и кинетическая энергия одной молекулы  $\varepsilon_k(p_x, p_y, p_z) = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) / 2m$ . Поэтому суммирование можно заменить интегрированием по фазовому пространству с объемом газа  $V$ :

$$\begin{aligned} \sum_k \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{k_B T}\right) &= \sum_k \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} e \iiint_V \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right) dp_x dp_y dp_z dV = \\ &= V \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} = V \lambda(T)^3. \end{aligned}$$

Заметим, что в тройном интеграле, каждый интеграл по  $p_i$  с пределами  $(-\infty, \infty)$  имеет гауссову форму:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad \text{и} \quad \lambda(T) = \frac{(2\pi)^{1/2} \hbar}{(mk_B T)^{1/2}},$$

и тогда получаем статистическую сумму для  $N$  частиц:

$$Z_{ИГ} = \frac{\lambda^{-3N}}{N!} \int dr_1 dr_2 \dots dr_N = \frac{\lambda^{-3N} V^N}{N!}. \quad (5.50)$$

В (5.50) учтено, что интегрирование выполнено в координатном пространстве  $N$  измерений с объемом  $V^N$ . Теперь найдем свободную энергию с помощью (5.47):

$$F = k_B T (3N \ln \lambda(T) - N \ln V + \ln N!) = -k_B T N (\ln V - \ln N - 3 \ln \lambda(T) - 1),$$

где была использована формула Стирлинга для больших чисел

$$N (\ln N! \cong N \ln(N/e), e = 2,718\dots)$$

Окончательно, находим давление газа

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{Nk_B T}{V},$$

и получаем уравнение состояния идеального газа с плотностью числа частиц  $\rho = N/V$ :

$$p_{ИГ} V = Nk_B T \quad \text{или} \quad p_{ИГ} = \rho k_B T. \quad (5.51)$$

### *b) Уравнение состояния плотного газа или жидкости*

Если мы собираемся обсуждать неидеальный, плотный газ взаимодействующих твердых сферических частиц конечного размера, то необходимо ввести понятие исключенного объема и учесть отталкивание частиц на коротких расстояниях друг от друга, а также и их взаимные притяжения на относительно больших расстояниях. Тогда статистическая сумма вида (5.48) будет включать два дополнительных вклада и станет достаточно сложной. Тем не менее, этот подход позволяет обсуждать уравнение Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{Nk_B T}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (5.52)$$

на микроскопическом уровне и прояснить смысл параметров  $a$  (притяжение) и  $b$  (отталкивание), введенных Ван-дер-Ваальсом феноменологически.

Для простой жидкости, состоящей из твердых сферических молекул, уравнение состояния можно записать через плотность числа частиц  $\rho$ :

$$p = p_{hs} - \frac{1}{2} J_0 \rho^2. \quad (5.53)$$

Здесь первый и второй члены описывают, соответственно, положительное давление, обусловленное отталкиваниями молекул, и отрицательное давление из-за сил притяжения молекул друг к другу. Наша задача — понять микроскопический смысл параметров  $J_0$  и  $p_{hs}$ , где индекс *hs* (*hard spheres*) обычно применяется для обозначения жестких сфер.

Прежде всего, нам нужна соответствующая статистическая сумма. Пусть части межмолекулярного потенциала  $u(r_{ij})$  и  $-W(r_{ij})$  отвечают, соответственно, за отталкивание и притяжение молекул  $i$  и  $j$ . Тогда можно написать статистическую сумму для числа  $N$  сферически симметричных молекул с массой  $m$  и радиусом  $r_0$  [5]:

$$Z = \frac{\lambda^{-3N}}{N!} \int dr_1 \dots dr_N e_{ij}^N \left\{ \exp \left[ \frac{1}{2} \beta \sum_{k \neq l} W(r_{kl}) \right] \right\}^N. \quad (5.54 a)$$

Здесь  $\beta = 1/k_B T$ ,  $\lambda$  — коэффициент, введенный для идеального газа, см. (5.58 b),  $e_{ij} = \exp[-\beta u(r_{ij})]$ . Функцию  $Z$  можно представить как произведение функции  $Z_0$ , отвечающей только за молекулярное отталкивание, и усредненной по температуре части, описывающей притяжение между  $k$  и  $l$ :

$$Z = Z_0 \left\langle \exp \left[ \frac{1}{2} \beta \sum_{k \neq l} W(r_{kl}) \right] \right\rangle. \quad (5.54 b)$$

Вначале мы оценим  $Z_0$ , а затем сомножитель, отвечающий за притяжение. Это связано с тем, что в сумме (5.54 a), усреднение по ансамблю (системе отсчета) зависит от типа этого ансамбля. В простейшем случае, в качестве отправной точки можно взять систему жестких сфер с отталкивающим потенциалом в форме жесткой стенки, показанной на рис. 5.18 (a) а именно, таким, что  $u(r_{ij}) = \infty$  и  $e_{ij} = 0$  при  $r_{ij} \leq 2r_0$  и  $u(r_{ij}) = 0$  и  $e_{ij} = 1$  при  $r_{ij} \geq 2r_0$ .

Далее, поскольку жесткие сферы (молекулы) имеют свой объем  $V_m = (4/3)\pi r^3$  и касаются друг друга, свободный объем для их поступательного движения значительно уменьшается. Как видно на рис. 5.18 (b) присутствие сферы 1 уменьшает возможный объем для сферы 2 на величину  $8V_m$ . Это общий объем для двух сфер, следовательно, исключенный объем на одну сферу составляет  $4V_m$ , а объем всей системы из  $N$  молекул уменьшается до величины  $V - 4NV_m$ . Тогда сумму (5.50) для идеального газа точечных сфер, которая соответствует тем же трансляционным степеням

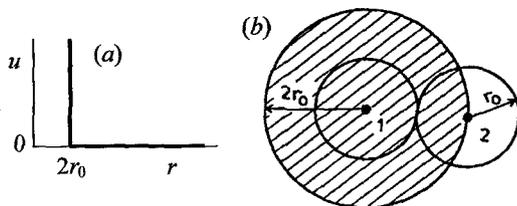


Рис. 5.18. Межмолекулярный потенциал в форме жесткой стенки (а) и иллюстрация исключенного объема для двух сферических частиц радиуса  $r_0$  (b)

свободы, следует откорректировать на исключенный объем, введя коэффициент упаковки  $\eta = \rho V_m$ :

$$Z_0 = \frac{\lambda^{-3N} V^N (1-4\eta)^N}{N!}. \quad (5.55)$$

Следовательно, ту часть свободной энергии, которая связана с отталкиванием жестких молекул, теперь можно выразить через плотность  $\rho = N/V$  и с учетом формулы Стирлинга записать так:

$$F_{hs} = -k_B T \ln Z_0 = Nk_B T [3 \ln \lambda + \ln \rho - 1 - \ln(1-4\eta)].$$

Отсюда получаем ту часть давления, которая обусловлена силами отталкивания молекул:

$$p_{hs} = -\frac{\partial F_{hs}}{\partial V} = \frac{Nk_B T}{V - 4NV_m} = \frac{Nk_B T}{V(1-4\eta)} \approx \rho k_B T (1 + 4\eta + 16\eta^2 + 64\eta^3 + \dots) \quad (5.56)$$

Это разложение справедливо при малых плотностях  $\rho$ , т. е. при малом коэффициенте упаковки  $\eta$ . Отметим, что при  $\eta = 0$ , мы получаем уравнение состояния (5.51) для идеального газа,  $p = \rho k_B T$ .

Остается оценить часть свободной энергии, связанную с притяжением молекул, т. е. второй множитель в (5.54 b). Из-за очень серьезных математических трудностей приходится отказаться от суммирования:

$$\left\langle \exp \left[ \frac{1}{2} \beta \sum_{k \neq l} W(r_{kl}) \right] \right\rangle \approx \exp \left[ \frac{1}{2} \beta N \rho J_0 \right]. \quad (5.57)$$

Фактически, вместо суммирования мы усреднили межмолекулярный потенциал  $W(r_{kl})$  с учетом радиальной функции распределения плотности жестких частиц  $\rho_{hs}$ , уже знакомой нам в связи с обсуждением в Главе 4 функции корреляций плотности изотропной жидкости. В результате была

получена новая постоянная  $J_0 = \int W(r)\rho_{hs}(r)dr$  и уравнение (5.57) дает вклад в свободную энергию, обусловленный силами притяжения:

$$F_{прит} = -k_B T \left( \frac{1}{2k_B T} N \rho J_0 \right) = -\frac{1}{2V} N^2 J_0.$$

Соответственно, получаем и вклад в давление

$$p_{прит} = -\frac{\partial F_{прит}}{\partial V} = \frac{1}{2} N^2 J_0 \left( -\frac{1}{V^2} \right) = -\frac{1}{2} \rho^2 J_0.$$

Окончательно, мы находим уравнение состояния плотного газа (или жидкости) с взаимодействующими жесткими молекулами:

$$p = \frac{\rho k_B T}{1 - 4\eta} - \frac{1}{2} J_0 \rho^2. \quad (5.58)$$

Эта формула соответствует как уравнению состояния (5.53), так и уравнению Ван-дер-Ваальса (5.52), и теперь феноменологические параметры  $a$  и  $b$  в (5.52) приобрели физический смысл. Параметр  $b = 4N\rho V_m$  отражает плотность молекул с учетом исключенного объема, а параметр  $a = N^2 J_0 / 2$  включает величину усредненного потенциала межмолекулярного притяжения. Теперь мы видим, как осуществляется учет межмолекулярных взаимодействий в изотропной жидкости, и теперь перейдем к жидким кристаллам.

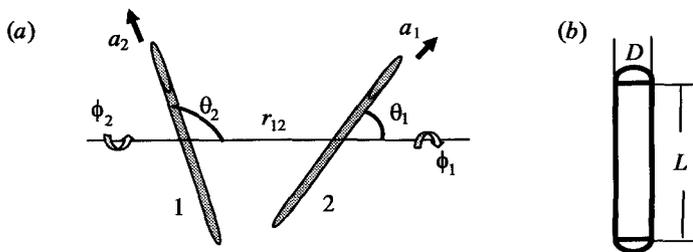
## 5.7. Переход изотропная жидкость — нематик (молекулярная теория)

### 5.7.1. Потенциал взаимодействия и статистическая сумма

Рассмотрим простейший случай нематической фазы, состоящей из одноосных стержнеобразных молекул. В общем случае, межмолекулярные взаимодействия и здесь включают вклады отталкивания и притяжения, но теперь они становятся анизотропными. Потенциал парных взаимодействий молекул можно записать в следующей общей форме:

$$W_{12} = W_{12}(\mathbf{r}_{12}, \theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2). \quad (5.59)$$

Заметим, что угол Эйлера  $\Psi$  для одноосных молекул не рассматривается, а другие углы показаны на рис. 5.19 (а). Вектор  $\mathbf{r}_{12}$  соединяет центры тяжести молекул-стержней. Если конкретная форма потенциала  $W_{12}$  известна, ее можно использовать для нахождения статистической суммы молекул



**Рис. 5.19.** Геометрия взаимодействия стержнеобразных молекул (а) и схема молекулы-сфероцилиндра (б)

с номерами  $k$  и  $l$ . Эту сумму можно написать по аналогии с уравнением (5.54 а) для простых жидкостей:

$$Z = Z_{HR} \left\langle \exp \left[ \frac{1}{2} \beta \sum_{k \neq l} W(r_{kl} \mathbf{a}_k \mathbf{a}_l) \right] \right\rangle. \quad (5.60)$$

Эта функция теперь включает вклад отталкивания жестких стержней  $Z_{HR}$  (hard rods) и вклад от притяжения молекул-стержней. Чтобы найти  $Z_{HR}$ , нужно вычислить исключенный объем, однако для жестких стержней — это очень трудная задача. Вообще, вся процедура расчета исключительно трудна. Даже если функция  $Z_{HR}$  найдена, для расчета вклада притяжения молекул требуется несколько усреднений: (i) по всем ориентациям молекулы 1, (ii) по всем ориентациям молекулы 2 и (iii) по всем расстояниям  $r_{12}$ .

Поэтому ниже мы обсудим два крайних типа нематика, в которых учитываются только отталкивание длинных жестких стержней или только притяжение коротких палочкообразных молекул. Первый случай относится к длинным, жестким молекулам типа вируса табачной мозаики и других биологических веществ и требует тяжелых вычислений (Онзагер [20]). Этот случай мы рассмотрим лишь схематически чуть ниже. Второй подход много проще (Майер и Заупе [21]), и описывает широкий спектр нематических жидких кристаллов, используемых в технике. Он будет рассмотрен подробнее в разделе 5.7.3.

### 5.7.2. Модель Онзагера

Рассмотрим среду, состоящую из длинных, жестких, цилиндрически симметричных молекул, моделированных сфероцилиндрами и показанных на рис. 5.19 (б). Для сфероцилиндра можно ввести параметр

$$x = \frac{L+D}{D}, \quad (5.61)$$

который сводится к  $x = 2D$  для сферических частиц. Сфероцилиндр имеет кинетическую энергию трансляций  $p^2/m$  и вращений вокруг коротких  $p_\theta^2/2I_\theta$  и длинных  $p_\phi^2/2I_\phi$  осей. Соответственно  $I_\theta$  и  $I_\phi$  — моменты инерции, а углы  $\phi$  и  $\theta$  показаны на рис. 5.19 (а). Таким образом, стержни имеют пять степеней свободы, и, кроме того, имеется парное взаимодействие стержней  $k$  и  $l$  друг с другом. Потенциал взаимодействия  $u_{kl} = \infty$ , когда стержни перекрываются и  $u_{kl} = 0$ , если перекрытия нет. Гамильтониан системы  $N$  стержней имеет форму

$$H = \sum_{k=1}^N T_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^N u_{kl}, \quad (5.62)$$

и статистический интеграл записывается следующим образом:

$$Z_{HR} = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{5N}} \int \left[ d\mathbf{r} d\mathbf{p}_i d p_{\theta_i} d p_{\phi_i} d\theta_i d\phi_i \exp(-\beta H) \right]^N. \quad (5.63)$$

При этом Онзагер использовал небольшой коэффициент упаковки  $\eta = \rho V_m$ , т. е. приближение малой плотности, и рассчитал величину исключенного объема  $V_{искл}(\mathbf{a}, \mathbf{a}_j)$ , зависящую от ориентации стержней. Далее, с помощью (5.63) и аппроксимаций, относящихся к процедуре усреднений, он нашел свободную энергию и уравнение состояния для системы жестких сфероцилиндров.

На следующем этапе, с использованием среднеквадратичных проекций  $a_{x,y,z}$  молекулярного вектора  $\mathbf{a}$ , был введен параметр одноосного ориентационного порядка  $S$ ,

$$\langle a_x^2 \rangle = \langle a_y^2 \rangle = (1/3)(1-S); \quad \langle a_z^2 \rangle = (1/3)(1+2S).$$

Этот параметр зависит от коэффициента упаковки  $\eta$ , в свою очередь зависящего от температуры. С понижением температуры  $\eta$  увеличивается, и изотропная фаза переходит в нематическую. В уравнение для параметра порядка  $S$

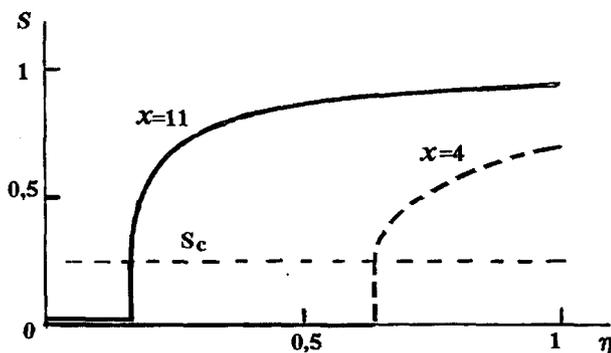
$$S \left( 2S^3 - S - 1 + \frac{3}{8\eta\gamma} \right) \quad (5.64)$$

входит только коэффициент упаковки  $\eta$  и параметр  $\gamma$ , включающий молекулярную анизотропию  $x$ :

$$\gamma = \frac{2(x-1)^2}{\pi(3x-1)}.$$

Уравнение (5.64) имеет три решения,  $S = 0$  для изотропной фазы и

$$S_{\pm} = \frac{1}{4} \pm \frac{3}{4} \left( 1 - \frac{1}{3\eta\gamma} \right)^{1/2} \quad (5.65)$$



**Рис. 5.20.** Модель Онзагера: зависимость параметра порядка от коэффициента упаковки молекул  $\eta$  для двух значений анизотропии сфероцилиндров  $x = 4$  (штриховая кривая) и  $x = 11$  (сплошная кривая).  $S_c = 0,25$  — амплитуда скачка параметра порядка при фазовом переходе

для нематической фазы, причем решение со знаком (+) стабильно. Сингулярность  $3\eta\gamma = 1$  соответствует фазовому переходу из изотропной в нематическую фазу. Качественная зависимость параметра порядка от коэффициента упаковки показана на рис. 5.20. На этом графике температура понижается слева направо. Для очень длинных молекул ( $x = 11$ ) фазовый переход наступает при гораздо меньших плотностях, чем для коротких молекул ( $x = 4$ ), а при  $x < 3,08$  переход вообще не наблюдается. При переходе параметр порядка изменяется скачком на величину  $S_c = 0,25$ , что указывает на фазовый переход первого рода.

### 5.7.3. Приближение среднего поля для нематической фазы

#### а) Потенциал взаимодействия и статистическая сумма

С потенциалом межмолекулярного взаимодействия (5.59) работать очень трудно. Проще использовать симметрию интересующей нас фазы, в частности нематической, и принять такую форму потенциальной энергии молекул, которая позволила бы избежать парных взаимодействий выбранной молекулы с окружающими ее молекулами. Гораздо легче представить себе, что молекула взаимодействует не с соседями, а с некоторым средним молекулярным полем. В этом — сущность *приближения среднего поля* [1], при котором мы пренебрегаем эффектами ближнего порядка. Теория среднего поля хорошо зарекомендовала себя в физике твердого тела, в частности, в магнетизме, сегнетоэлектричестве и сверхпроводимости.

Обратимся к нематической жидкокристаллической фазе с симметрией  $D_{\infty h}$  и параметром ориентационного порядка

$$\langle P_2 \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \vartheta - 1 \rangle$$

с углом  $\vartheta$ , образованным длинной молекулярной осью и осью  $C_{\infty}$  (директором). Задача молекулярной теории состоит в том, чтобы, используя симметрию и свойства молекул (i), найти температурную зависимость  $\langle P_2 \rangle(T)$ , (ii) рассчитать с ее помощью термодинамические и другие свойства фазы, (iii) обсудить природу фазового перехода и (iv) роль более высоких параметров порядка, например,  $\langle P_4 \rangle$  и  $\langle P_6 \rangle$ .

Ключевой проблемой является форма потенциала межмолекулярного взаимодействия. Двухчастичный потенциал (5.59) слишком сложен, и его следует заменить одночастичным потенциалом отдельной молекулы. При этом можно оттолкнуться от того же потенциала (5.59):

- (1) Вначале, парный потенциал  $W_{12}$  разлагается в ряд по сферическим гармоникам  $Y_1$  и  $Y_2$ . При этом, с учетом симметрии  $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$  только четные члены останутся в разложении. К счастью, ряд быстро сходится. Затем зависимость  $W_{12}(r_{12})$  от межмолекулярного расстояния отделяется от зависимости  $W_{12}$  от ориентации молекул. Теперь существенна только разность углов  $\varphi_1 - \varphi_2$ , а не каждый угол в отдельности.
- (2) Затем вводится новая, полярная система координат с директором  $\mathbf{n}$  в роли полярной оси. Чтобы получить одночастичный потенциал  $W_1$ , зависящий от ориентации молекулы 1 по отношению к  $\mathbf{n}$ , нужно провести три последующих усреднения потенциала  $W_{12}$ : (i) по всем ориентациям межмолекулярного вектора  $\mathbf{r}$ , (ii) по всем ориентациям молекулы 2 и (i) по всем расстояниям между молекулами  $|\mathbf{r}|$ .

Окончательно, одночастичный потенциал можно записать в форме разложения по полиномам Лежандра:

$$W_1(\cos \vartheta) = \nu \langle P_2 \rangle P_2(\cos \vartheta) + \mu \langle P_4 \rangle P_4(\cos \vartheta) + 6^{th} + \dots \quad (5.66)$$

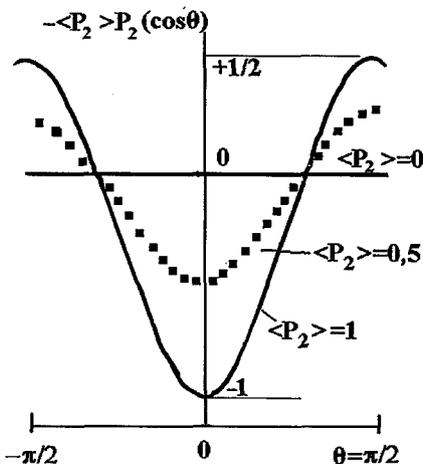


Рис. 5.21. Зависимость безразмерного нематического потенциала среднего поля от молекулярного угла  $\vartheta$  при трех различных величинах  $\langle P_2 \rangle = 0$  (горизонтальная линия), 0,5 (точечная кривая) и 1 (сплошная кривая)

В простейшем случае можно ограничиться только первым членом разложения

$$W_1(\cos \vartheta) \approx -\nu \langle P_2 \rangle P_2(\cos \vartheta), \quad (5.67)$$

как показано на рис. 5.21. При этом  $P_2(\cos \vartheta)$  — универсальная функция, меняющаяся от  $-1/2$  до  $+1$ , а  $\nu \langle P_2 \rangle$  — это число, определяющее глубину потенциальной ямы. Заметим, что число  $\nu$  зависит только от свойств молекулы (формы или электронной структуры).

Теперь запишем четную функцию распределения Гиббса  $f(\cos \vartheta)$ , описывающую вероятность молекулы находиться под углом  $\vartheta$  к директору  $\mathbf{n}$ :

$$f(\cos \vartheta) = Z^{-1} \exp\left(-\frac{W(\cos \vartheta)}{k_B T}\right).$$

Вероятность найти молекулу под любым углом  $\vartheta$  в интервале от 0 до  $\pi$  равна 1. Отсюда получается выражение для одночастичного статистического интеграла:

$$Z = \int_0^1 \exp\left(-\frac{W(\cos \vartheta)}{k_B T}\right) d \cos \vartheta. \quad (5.68)$$

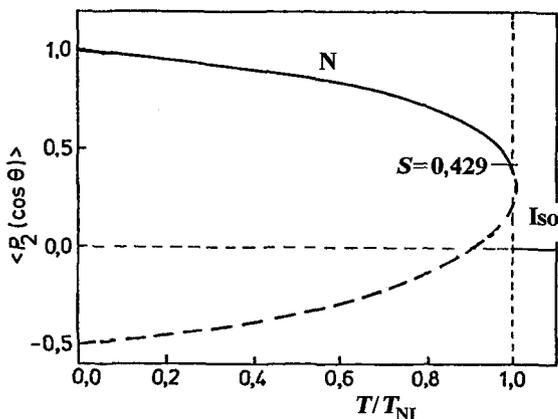
В данном случае в интеграле фигурирует только одна степень свободы (углы  $\vartheta$ ). Другие степени свободы можно не учитывать, поскольку мы интересуемся лишь избытком свободной энергии нематической фазы по отношению к изотропной жидкости. На данном этапе уравнения (5.67) пока еще не достаточно для расчета термодинамических параметров нематика, так как в нем остается неизвестной величина  $\langle P_2 \rangle$  в потенциале среднего поля  $W$ . Однако, используя теорему о среднем, можно записать  $\langle P_2 \rangle$  в форме

$$\langle P_2 \rangle = \int_0^1 P_2(\cos \vartheta) f(\cos \vartheta) d \cos \vartheta, \quad (5.69)$$

справедливой для любой функции распределения, в частности,  $f(\cos \vartheta)$ . Теперь уже можно объединить уравнения (5.67), (5.68) и (5.69), чтобы получить самосогласованное определение параметра ориентационного порядка  $\langle P_2 \rangle$  зависящее от функции  $k_B T/\nu$ :

$$\langle P_2 \rangle = \frac{\int_0^1 P_2(\cos \vartheta) \exp\left[\frac{\nu \langle P_2 \rangle P_2(\cos \vartheta)}{k_B T}\right] d \cos \vartheta}{\int_0^1 \exp\left[\frac{\nu \langle P_2 \rangle P_2(\cos \vartheta)}{k_B T}\right] d \cos \vartheta}. \quad (5.70)$$

Хотя уравнение выглядит сложным, мы можем задавать величины  $k_B T/\nu$ , и для каждой из них численно рассчитывать  $\langle P_2 \rangle$  с помощью интег-



**Рис. 5.22.** Модель среднего поля для нематической фазы; температурная зависимость параметра порядка. Две ветви соответствуют как стабильной нематической фазе с положительным  $\langle P_2 \rangle$  (сплошная линия), так и нестабильной фазе с отрицательным  $\langle P_2 \rangle$  (штриховая линия)

рирования по  $\vartheta$ . Тогда получается универсальный результат, отображенный рис. 5.22.

Теперь мы можем резюмировать, пока еще предварительные, но важные заключения.

- (i) Две ветви соответствуют двум упорядоченным фазам, одна из которых — стабильная нематическая фаза с  $\langle P_2 \rangle > 0$ , а другая, пока еще не открытая, фаза с отрицательными значениями  $\langle P_2 \rangle$ . Положительная ветвь хорошо согласуется с результатами феноменологической теории Ландау, см. рис. 5.5.
- (ii) При температуре  $T_c$  параметр порядка  $\langle P_2 \rangle$  возрастает скачком от 0 до величины 0,429, свидетельствуя о том, что N-Iso переход — первого рода.
- (iii) Фазовый переход происходит при  $k_B T_c / \nu = 0,222$ . С помощью этой величины и, используя экспериментальное значение температуры перехода  $T_c = 400$  К, можно сделать оценку высоты потенциального барьера

$$\nu = \frac{k_B T_c}{0,222} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 400}{0,222} = 2,5 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 0,15 \text{ эВ}.$$

Однако, молекулярная природа параметра  $\nu$  пока еще не ясна, и мы не можем рассчитать статистическую сумму и свободную энергию системы. Это можно сделать, используя подходящие молекулярные модели.

*b) Теория Майера—Заупе*

Результаты относительно простой теории среднего поля нематической фазы оказались впечатляющими [1, 21]. Однако некоторые экспериментальные наблюдения, например, разные температурные зависимости параметра порядка в разных веществах или заметный скачок плотности вещества при фазовом переходе, не объясняются простой теорией. Можно перечислить основные недостатки рассмотренного подхода: (i) нет прямой зависимости параметра  $\langle P_2 \rangle$  от плотности вещества; (ii) слишком проста форма потенциальной ямы; (iii) оценка глубины  $\nu$  потенциальной ямы сделана чисто феноменологически.

Если вернуться обратно к уравнению (5.66), то с учетом членов 4-го, 6-го и т. д. порядков можно найти новый статистический интеграл и более точно рассчитать термодинамические параметры нематической фазы (свободную энергию, энтропию и другие). В самом деле, результаты таких расчетов лучше согласуются с экспериментальными данными по  $\langle P_2 \rangle$  и  $\langle P_4 \rangle$  для различных веществ [22]. Но проблема расчета параметров потенциала  $\nu$  и  $\mu$  требует отдельного рассмотрения, и ответ на вопрос о природе первого и наиболее важного из них ( $\nu$ ) был дан в теории Майера и Заупе [21].

Вся физика межмолекулярных взаимодействий скрыта в потенциале  $W_1$ . Его зависимость от объема вещества при заданном числе молекул не известна. Однако, пропорциональная зависимость  $W_1 \propto -\frac{A}{V^2}$  согласуется с типичной зависимостью энергии притяжения от расстояния  $r^{-6}$  между молекулами (в соответствии, например, с потенциалом  $r^{12-6}$  Леннарда-Джонса). Форма  $V^{-2}$  — это результат усреднения взаимодействия по трехмерному объему, и этот закон справедлив для дисперсионных сил, отражающих взаимодействия типа «индуцированный диполь — индуцированный диполь», см. раздел 2.2. Поскольку палочкообразные молекулы имеют анизотропную поляризуемость, Майер и Заупе пришли к заключению, что именно *анизотропные дисперсионные силы* ответственны за образование нематической фазы. С учетом вклада от молекулярного объема  $V_m = V/N$ , потенциал среднего поля теперь приобретает новую форму

$$W_1 = -\frac{A}{V_m^2} \langle P_2 \rangle P_2 (\cos \vartheta), \quad (5.71)$$

которая позволяет разделить эффекты молекулярной упаковки ( $V_m$ ), параметра порядка ( $\langle P_2 \rangle$ ) и спектральных свойств молекул, ответственных за анизотропию поляризуемости молекул ( $A$ ). При этом коэффициент  $A$  рассматривается как константа, найденная из эксперимента. В принципе, ее можно оценить из теории дисперсионных сил. Классическая формула энергии взаимодействия осциллирующего электрона (диполя) одного атома с другим, нейтральным атомом (или молекулой)

$$w(r) = -\frac{2\hbar\omega\alpha_0^2}{r^6} = -\frac{C}{r^6} \quad (5.72)$$

включает частоту  $\omega$  осцилляции электрона первого атома, поляризуемость  $\alpha_0$  второго атома и расстояние  $r$  между ними. Этот результат качественно согласуется с квантово-механической теорией Лондона. Для расчета параметра  $A$  в (5.71) Майер и Заупе использовали именно эту формулу, но дополнительно учли и анизотропию поляризуемости молекул  $\Delta\alpha$ . Именно величина  $\Delta\alpha$  определяет стабильность нематической фазы.

Теория Майера—Заупе оказалось чрезвычайно успешной для объяснения корреляций температурной стабильности нематической фазы и анизотропии молекулярной поляризуемости. Вплоть до настоящего времени она очень популярна среди химиков, хотя встречаются вещества (например, из класса циклогексил-циклогексанов), имеющие очень малую анизотропию  $\Delta\alpha$ , но образующие очень стабильную нематическую фазу. Главный недостаток этой замечательной теории — это полное игнорирование эффектов ближнего порядка, т. е. важности стерического взаимодействия, которое, например, учитывается в модели Онзагера. Оба этих подхода дополняют друг друга. Однако, из-за сложности проблемы, даже более детальные модели могут дать только полуквантитативные картины структуры жидкокристаллических фаз [23].

## Литература к Главе 5

1. *Wojtowicz P.*, Introduction to molecular theory of nematic liquid crystals, in «Introduction to Liquid Crystals», eds. E. B. Priestley, P. Wojtowicz, P. Sheng, Plenum Press, N-Y, 1975. Chapter 3, pp.31–43.
2. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.*, Статистическая физика, 5-е изд., Наука, Москва, 2001.
3. *Gennes P. G. de*, Short-range order effects in the isotropic phase of nematics and cholesterics, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **12**, 193–214 (1971).
4. *Gennes P. G. de, Prost J.*, The Physics of Liquid Crystals, 2<sup>nd</sup> ed., Clarendon Press, Oxford, 1993.
5. *Vertogen G., Jeu W. H. de*, Thermotropic Liquid Crystals. Fundamentals, Springer-Verlag, Berlin, 1987.
6. *Priestley E. B., Sheng P.*, Landau-de Gennes theory of liquid crystal phase transitions, in «Introduction to Liquid Crystals», eds. E. B. Priestley, P. Wojtowicz, P. Sheng, Plenum Press, N-Y, 1975, Chapter 10, pp. 143–201
7. *Coles H. J.*, Laser and Electric Field Induced Birefringence Studies in the Cyanobiphenyl Homologues, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Letters)* **49**, 67–74 (1978).
8. *Anisimov M. A.*, Critical Phenomena in Liquid Crystals, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Special topics*, **162a**, 1–96 (1988).
9. *Helfrich W.*, Effect of electric fields on the temperature of phase transitions of liquid crystals, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 201–203 (1970).

10. *McMillan W. L.*, X-ray scattering from liquid crystals: 1. Cholesteryl nonanoate and myristate, *Phys. Rev. A* **6**, 936–947 (1972).
11. *Thoen J.*, Thermal Methods, in «Physical Properties of Liquid Crystals» Eds. D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Wiley-VCH, Weinheim, 1999, pp. 208–232.
12. *Пикин С. А.*, «Структурные превращения в жидких кристаллах», Наука, Москва, 1981.
13. *Cladis P. E.*, Re-entrant Phase Transitions in Liquid Crystals, in «Physical Properties of Liquid Crystals» Eds. D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Wiley-VCH, Weinheim, 1999, pp.289–303.
14. *Kasting G. B., Lushington K. T. and Garland C. W.*, Critical heat capacity near the nematic-smectic A transition in octyloxycyanobiphenyl in the range 1–2000 bar, *Phys. Rev. B* **22**, 321–331 (1980).
15. *Gennes P. G. de*, Sur la transition smectique A — smectique C, *C. R. Acad. Sci.* **274**, 758–760 (1972).
16. *Barois Ph.*, Phase Transition Theories, in «Physical Properties of Liquid Crystals» Eds. D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Wiley-VCH, Weinheim, 1999, pp.179–207.
17. *Dunmur D. A. and Palffy-Muhoray P.*, Effect of electric and magnetic fields on orientational disorder in liquid crystals, *J. Phys. Chem.* **92**, 1406–1419 (1988).
18. *Blinov L. M., Ozaki M., Yoshino K.*, Flexoelectric polarization in nematic liquid crystals measured by a field on-off pyroelectric technique, *Письма в ЖЭТФ*, **69**, 320–225 (1999).
19. *Osipov M. A.*, Molecular theories of liquid crystals, in «Physical Properties of Liquid Crystals» Eds. D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Wiley-VCH, Weinheim, 1999, pp.40–71.
20. *Onsager L.*, The effects of shape on the interaction of colloidal particles, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **51**, 627–659 (1949).
21. *Maier W. und Saupe A.*, Eine einfache molekular-statistische Theorie der nematischen kristallinflüssigen Phase. Teil I, *Z. Naturforschg.* 14a, 882–889 (1959); Teil II, *Z. Naturforschg.* 15a, 287–292 (1960).
22. *Wojtowicz P.*, Generalized mean field theory of nematic liquid crystals, in «Introduction to Liquid Crystals», eds. E. B. Priestley, P. Wojtowicz, P. Sheng, Plenum Press, N-Y, 1975, Chapter 4, pp.45–81.
23. *Аверьянов Е. М.*, «Стерические эффекты заместителей и мезоморфизм», Издательство СО РАН, Новосибирск, 2004.

## Часть II

# Физические свойства

### Глава 6

## Магнитные, электрические и транспортные свойства

Некоторые свойства жидких кристаллов зависят, главным образом, от свойств их молекул и более или менее подчиняются принципу аддитивности, т. е. молекулярные свойства определяют свойства мезофаз с учетом симметрии среды. Соответствующие феноменологические характеристики жидких кристаллов такие, как магнитная или диэлектрическая восприимчивость, электро- и теплопроводность, коэффициенты диффузии и другие, могут быть количественно определены усреднением соответствующих молекулярных параметров с помощью одночастичных функций распределения. Другие свойства жидких кристаллов как, например, упругость или вязкость, коренным образом зависят от межмолекулярных взаимодействий, и теория таких свойств оперирует с многочастичными функциями распределения. В этой главе мы будем обсуждать свойства первой группы и к тому же ограничимся лишь жидкокристаллическими фазами наиболее высокой симметрии, а именно одноосными фазами, нематической и смектической-А. Их анизотропные свойства определяются тензорами второго ранга, которыми уже обсуждались в разделе 2.5. В пределах всей Главы 6 поле директора считается однородным и неизменным,  $n(r) = \text{const}$ .

### 6.1. Магнитные свойства

#### 6.1.1. Магнитная анизотропия

По определению, в системе СИ намагниченность  $\mathbf{M} = \chi\mathbf{V}/\mu_0$  означает магнитный момент единицы объема вещества, где  $\mathbf{V}$  — макроскопическая

напряженность (или индукция, измеряемая в Тесла, кг/Ас<sup>2</sup>) магнитного поля,  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Гн/м (кгм/А<sup>2</sup>с<sup>2</sup>) — магнитная постоянная, а  $\chi$  — безразмерная магнитная восприимчивость. За исключением ферромагнитных веществ  $\chi \ll 1$ , например, для жидкого кристалла п-азоксанизола средняя восприимчивость  $\langle \chi \rangle = -5 \cdot 10^{-7}$ . Для анизотропных веществ компоненты вектора намагниченности  $M_\alpha$  выражаются через тензор магнитной восприимчивости  $\chi_{\alpha\beta}$ :  $M_\alpha = \mu_0^{-1} \chi_{\alpha\beta} B_\beta$ , и вклад магнитного поля в плотность свободной энергии жидкого кристалла дается общей формулой [1]:

$$g_B = - \int_0^{B_\alpha} M_\alpha dB_\alpha = -\mu_0^{-1} \int_0^{B_\beta} B_\alpha \chi_{\alpha\beta} dB_\beta = -\frac{1}{2} \mu_0^{-1} \chi_{\alpha\beta} B_\alpha B_\beta.$$

Для одноосных фаз имеем  $\chi_{\alpha\beta} = \chi_\perp \delta_{\alpha\beta} + \chi_a n_\alpha n_\beta$ , и, следовательно,

$$g_B = -\frac{1}{2} \mu_0^{-1} \left[ \chi_\perp B^2 + \chi_a (n_\alpha B_\alpha)^2 \right], \quad (6.1)$$

или в векторной форме

$$g_B = -\frac{1}{2} \mu_0^{-1} \left[ \chi_\perp \mathbf{B}^2 + \chi_a (\mathbf{Bn})^2 \right]. \quad (6.2)$$

Здесь  $\mathbf{Bn} = B \cos \alpha$ , где  $\alpha$  — угол между магнитным полем и директором жидкого кристалла. Второй член связан с анизотропией среды и определяет ориентацию директора в магнитном поле: когда  $\chi_a > 0$ , директор  $\mathbf{n}$  ориентируется параллельно полю  $\mathbf{B}$ , а при  $\chi_a < 0$  он выстраивается перпендикулярно  $\mathbf{B}$ . Знак  $\chi_a = \chi_\parallel - \chi_\perp$  определяется диамагнитным и парамагнитным вкладами в восприимчивость.

### 6.1.2. Диамагнетизм

Диамагнетизм вызван дополнительными электрическими токами в молекуле, вызванными магнитным полем. Его вклад в восприимчивость  $\chi_{\alpha\beta}$  отрицателен, не зависит от наличия постоянных магнитных моментов и присутствует во всех молекулярных материалах [2].

#### а) Диамагнетизм отдельного электрона

Пусть в отсутствие магнитного поля имеется круговой ток  $i$  из-за вращения электрона, см. рис. 6.1. Приложение поля вызывает дополнительный ток, индуцированный силой Лоренца, действующей на движущийся электрон. По правилу Ленца дополнительный ток  $\delta i$  направлен противоположно току  $i$ , экранируя внешнее поле  $\mathbf{B} = B_z$ . Фактически, добавка  $\delta i$

проявляется в прецессии круговой орбиты электрона с угловой частотой  $\omega_L$  в соответствии с теоремой Лармора:

$$\omega_L = \frac{eB}{2m_e}, \quad (6.3)$$

где  $e$  и  $m_e$  — заряд и масса электрона. Прецессия электрона эквивалентна диамагнитному вкладу в ток:

$$\delta I = -e \frac{\omega_L}{2\pi} = -\frac{e^2 B}{4\pi m_e}.$$

Как известно, магнитный момент круговой рамки с током  $\mathbf{p}_m = \delta I \times \mathbf{s}$  это векторное произведение тока  $\delta I$  на вектор площади рамки  $\mathbf{s}$  с модулем  $s = \pi \langle \rho^2 \rangle$ . Тогда, для электрона, движущегося по орбите (периметру рамки), перпендикулярной вектору поля  $\mathbf{B}$ , индуцированный полем магнитный момент и магнитная восприимчивость на один электрон определяются следующим образом:

$$p_m^e = -\frac{e^2 B}{4m_e} \langle \rho^2 \rangle, \quad \langle \rho^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle, \quad \gamma_{magn}^e = \frac{\mu_0 p_m^e}{B} = -\frac{\mu_0 e^2}{4m_e} \langle \rho^2 \rangle.$$

Поскольку ток в нашей модели не имеет проекции на ось  $z$ , в этих формулах  $\langle \rho^2 \rangle$  означает средний квадрат расстояния между электроном и осью  $z$ . Для круговой электронной орбиты радиуса  $r$ , получим  $\langle \rho^2 \rangle = r^2$ , а в общем случае атома с электронной орбитой, наклоненной по отношению к полю  $\mathbf{B}$ , средний квадрат расстояния от электрона до ядра атома запишется так:  $\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle$ .

#### б) Диамагнетизм молекул

Для сферически симметричных молекул радиуса  $r$ ,  $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle$  и  $\langle \rho^2 \rangle = (2/3) \langle r^2 \rangle$ . Тогда, магнитная восприимчивость одной молекулы с числом электронов  $Z$

$$\gamma_{magn} = -\frac{\mu_0 Z e^2}{6m_e} \langle r^2 \rangle \quad (6.4)$$

Для цилиндрических молекул с длиной  $L$  и диаметром  $D$ ,  $\gamma_{magn}$  будет тензором с двумя главными компонентами

$$\gamma_{magn}^{\parallel} = -\frac{\mu_0 Z e^2}{2m_e c^2} \langle D^2 \rangle \quad \text{и} \quad \gamma_{magn}^{\perp} = -\frac{\mu_0 Z e^2}{4m_e c^2} \langle L^2 + D^2 \rangle. \quad (6.5)$$

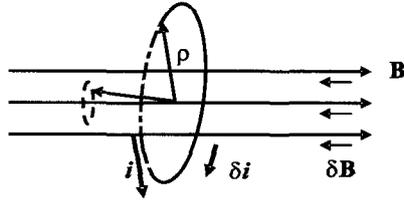


Рис. 6.1. Диамагнетизм одиночного электрона: вращение электрона по круговой орбите создает ток  $I$ , а при включении магнитного поля  $\mathbf{B}$  возникает дополнительный ток  $\delta I$ , противоположный  $I$

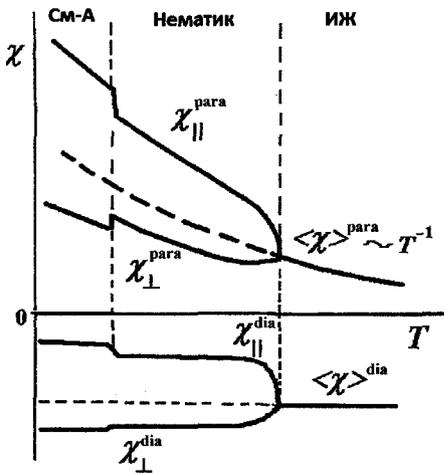


Рис. 6.2. Качественные температурные зависимости главных компонент диамагнитной (отрицательной) и парамагнитной (положительной) восприимчивости каламитных фаз, изотропной, нематической и смектической-А

кольца и дают значительный отрицательный вклад в диамагнитную восприимчивость. Поэтому продолговатые молекулы мезогенов, включающие ряд из двух или трех бензольных колец, как правило, имеют *отрицательную молекулярную восприимчивость* с абсолютным минимумом в направлении поперек оси молекулы  $\gamma_{\text{magn}}^{\perp}$ . Соответственно, и в одноосной фазе минимум  $\chi^{\text{dia}}$  будет наблюдаться в направлении поперек директора. Для таких молекул сумма  $\langle L^2 + D^2 \rangle / 2$  превышает значение  $\langle D^2 \rangle$  в (6.6), и каламитные одноосные фазы с бензольными фрагментами молекул имеют *положительную диамагнитную анизотропию*,  $\chi_a^{\text{dia}} = \chi_{||}^{\text{dia}} - \chi_{\perp}^{\text{dia}} > 0$ , см. рис. 6.2, (здесь индексы  $||$  и  $\perp$  относятся к директору). На графике также видно, что компоненты диамагнитной восприимчивости нематической и смектической-А фаз почти не зависят от температуры.

В очень редких случаях, например, когда каламитные фазы состоят только из алифатических соединений или производных циклогексана, их диамагнитная анизотропия может оказаться очень малой или почти нулевой. Что же касается дискотических фаз, то, как правило, они имеют *отрицательную анизотропию*  $\chi_a^{\text{dia}} = \chi_{||}^{\text{dia}} - \chi_{\perp}^{\text{dia}} < 0$ , из-за значительно более вы-

Отсюда мы находим безразмерную диамагнитную анизотропию одноосной жидкокристаллической фазы с числом молекул  $n_v$  на единицу объема и параметром ориентационного порядка  $S$ :

$$\chi_a^{\text{dia}} = -\frac{n_v Z e^2 \mu_0}{2m_e} S \left[ \langle D^2 \rangle - \frac{1}{2} \langle L^2 + D^2 \rangle \right]. \quad (6.6)$$

Из (6.6) следует, что в зависимости от геометрии молекул анизотропия  $\chi_a^{\text{dia}}$  может оказаться положительной или отрицательной. В частности, в бензольном кольце, являющимся важным структурным фрагментом многих молекул, сильные токи  $\delta i$ , наведенные магнитом, текут по периметру

соких отрицательных значений компоненты, параллельной нормали к дискам, а, значит и директору (для дискотиков величина  $\chi_{\perp}^{dia}$  была бы ближе к нулевой линии, чем  $\chi_{\parallel}^{dia}$  на графиках, подобным рис. 6.2).

### 6.1.3. Парамагнетизм и ферромагнетизм

#### а) Парамагнетизм

Восприимчивость парамагнитных веществ в основном определяется постоянными магнитными моментами  $\mathbf{p}_m$ , направление которых зависит от магнитного поля. Намагниченность, индуцированная полем, представляет собой сумму всех проекций молекулярных моментов  $n_v$  в единице объема на направление поля:  $M_{para} = n_v p_m \langle \cos \theta \rangle$ , где  $\theta$  — угол, образованный каждым моментом  $\mathbf{p}_m$  с направлением поля  $\mathbf{B}$ . Для изотропной среды распределение этих моментов дается формулой Ланжевена [3]:

$$\begin{aligned} \langle \cos \theta \rangle &= \frac{\int_{\Omega} \exp(-\mu_0^{-1} p_m B / k_B T) \cos \theta d\Omega}{\int_{\Omega} \exp(-\mu_0^{-1} p_m B / k_B T) d\Omega} = L(\mu_0^{-1} p_m B / k_B T) = \\ &= \text{cth}(\mu_0^{-1} p_m B / k_B T) - (k_B T / \mu_0^{-1} p_m B) \end{aligned} \quad (6.7)$$

Здесь  $x = p_m B / \mu_0 k_B T$ , а  $L(x) = \text{cth}(x) - (1/x)$  — функция Ланжевена. При  $x \ll 1$ ,  $\text{cth}(x) \approx 1/x + x/3 - \dots$  и  $\langle \cos \theta \rangle \approx x/3$ . Отсюда, при слабом магнитном поле,  $p_m B \ll \mu_0 k_B T$ , получаем наведенную намагниченность:

$$M_{para} = \frac{n_v p_m^2 B}{3\mu_0 k_B T}. \quad (6.8)$$

Природа магнитного момента молекулы  $p_m$  требует квантовомеханического рассмотрения. За молекулярный парамагнетизм в основном отвечают неспаренные спины электронов в молекуле. Магнитный момент спина свободного электрона известен:

$$p_m^e = -g \mu_B \sqrt{s(s+1)},$$

где  $s$  — квантовое число спина,  $g = 2,0023$  — фактор Ланде, а  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$  —

магнетон Бора для электрона. Из (6.8) находим, что спиновая намагниченность и восприимчивость следуют закону Кюри,  $\chi \propto T^{-1}$ :

$$M_s = n_v \frac{g^2 \mu_B^2 s(s+1)}{3\mu_0 k_B T} B; \quad \chi_s = n_v \frac{g^2 \mu_B^2 s(s+1)}{3\mu_0 k_B T}. \quad (6.9)$$

Типичные температурные зависимости парамагнитной восприимчивости  $\chi^{para}$  сопоставлены кривыми  $\chi^{dia}$  на рис. 6.2. Порядок абсолютных величин  $\chi^{dia}$  и  $\chi^{para}$  одинаков,  $\approx 10^{-7}$ . Что, касается анизотропии  $\chi_a^{para}$ , то нужно иметь в виду большую свободу вращения неспаренных спинов в молекуле. Поэтому, внешнее магнитное поле, свободно поворачивая спиновый момент, почти не затрагивает громоздкий скелет молекулы. На самом деле, конечно, есть некоторое взаимодействие спинов с вращательным моментом молекулярных орбиталей, т. е. спин-орбитальное взаимодействие. Тогда и становится возможным поворот молекулярных осей за счет парамагнетизма (к диамагнетизму это не относится). В этом случае  $g$ -фактор приобретает тензорные свойства, что и является причиной анизотропии парамагнитной восприимчивости жидких кристаллов. Для одноосных фаз, парамагнитная анизотропия дается выражением

$$\chi_a^{para} = \frac{n_v \mu_B^2 S(S+1)}{k_B T} S(g_{\perp}^2 - g_{\parallel}^2), \quad (6.10)$$

где  $S$  — параметр ориентационного порядка, а разность квадратов  $g$ -факторов  $(g_{\perp}^2 - g_{\parallel}^2)$  и определяет величину и знак анизотропии. Как и для диамагнитной анизотропии  $\chi_a^{dia}$ , парамагнитный вклад  $\chi_a^{para}$  может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от ориентации  $g$ -тензора по отношению к направлению директора. Например, для комплексов меди с электронной конфигурацией  $d^9$  и вытянутой формой, в жидкокристаллической фазе  $\chi_a^{para} < 0$ , и в конкретных веществах магнитное поле ориентирует директор по-разному в зависимости от величины всегда позитивного вклада диамагнитной составляющей. С другой стороны, комплексы  $d^1$ -ванадила приносят только положительный вклад  $\chi_a^{para} > 0$  и всегда выстраиваются вдоль магнитного поля.

### б) Ферромагнетизм

Ферромагнетизм органических соединений обнаружен сравнительно недавно в комплексах, содержащих атомы железа, кобальта или никеля. Ферромагнитные свойства наблюдаются при очень низких температурах (единицы К), при которых жидкокристаллические фазы не образуются. Однако ферромагнитные материалы можно приготовить в форме коллоидных растворов ферромагнитных частиц, таких как наночастицы магнетита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) или феррита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Такие растворы называются ферро-жидкостями (*ferrofluids*). Поскольку частицы обладают постоянными магнитными моментами  $\mathbf{p}_m$ , они ориентируются магнитным полем, собираясь в цепочки и образуя упорядоченные структуры.

Такие же частицы можно вводить и в жидкие, например, нематические кристаллы [4]. Если частицы имеют вытянутую форму, даже в отсутствие магнитного поля они могут быть упорядочены молекулами жидкого кристалла, ориентированного, например, границами ячейки или слабым электрическим полем. Так как магнитное поле может поворачивать магнитные частицы, то в достаточно сильном поле жидкий кристалл будет переориентироваться вместе с ними. Такие жидкокристаллические суспензии могут обладать интересными магнитооптическими свойствами.

## 6.2. Диэлектрические свойства

### 6.2.1. Диэлектрическая проницаемость изотропной жидкости

Жидкие кристаллы — это анизотропные жидкости и обсуждение их диэлектрических свойств невозможно без тех фундаментальных принципов, на которых основана физика изотропных жидкостей. Поэтому мы напомним основные положения, относящиеся к проблеме.

#### *а) Диэлектрический спектр*

Уравнения Максвелла для электромагнитного поля в проводящих немагнитных материалах, таких как органическая жидкость, записываются в системе СИ следующим образом:

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \mathbf{H} &= \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{j} \quad (a), & \operatorname{rot} \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (b), \\ \operatorname{div}(\varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) &= \rho \quad (c), & \operatorname{div} \mathbf{B} &= \mathbf{0} \quad (d). \end{aligned} \quad (6.11)$$

Здесь  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$  — векторы макроскопической напряженности электрического и магнитного поля,  $\mathbf{P}$  и  $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$  — векторы поляризации и индукции электрического поля, а  $\varepsilon_0$  и  $\mu_0$  — диэлектрическая и магнитная постоянные. Электрическая поляризация определена как  $\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi^E \mathbf{E}$ , где  $\chi^E$  — электрическая восприимчивость. Вектор электрического тока в правой части уравнения (а) представляет собой сумму тока смещения  $\partial \mathbf{D} / \partial t$  и тока свободных зарядов (омического тока)  $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$ , где  $\sigma$  — проводимость вещества.

В пределе  $\omega = 2\pi f \rightarrow \infty$  никакие динамические процессы в веществе не успевают следовать за переменным полем; электрическая восприимчивость исчезает ( $\chi^E \rightarrow 0$ ) и вектор электрической индукции  $\mathbf{D} = \varepsilon_0(1 + \chi^E)\mathbf{E}$  совпадает с  $\varepsilon_0 \mathbf{E}$  ( $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$  Ф/м — электрическая постоянная или диэлектрическая проницаемость вакуума). Безразмерную величину  $(1 + \chi^E) = \varepsilon$  принято называть диэлектрической проницаемостью. С уменьшением час-

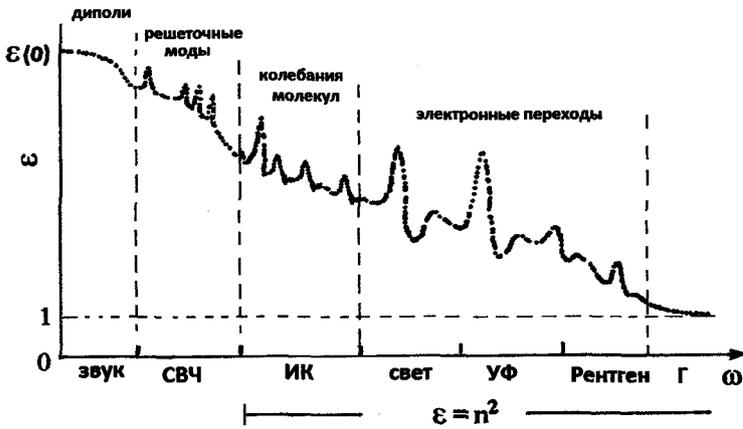


Рис. 6.3. Качественная картина спектра диэлектрической проницаемости в широком диапазоне частот электромагнитного излучения

тоты быстрые электронные процессы успевают следовать за полем, и на оптических частотах наблюдаются особенности в области электронных полос поглощения (нормальная и аномальная дисперсия коэффициента преломления  $n$  при условии  $\epsilon = n^2$ ). На более низких частотах начинают давать свой вклад в поляризацию колебания молекул, и величина  $\epsilon$  в этой области заметно возрастает, а затем начинают проявляться вклады, связанные с поворотами диполей, и диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  оказывается существенно выше  $n^2$ , см. рис. 6.3 (пример — вода, у которой  $n^2 \approx 1,77$ , а  $\epsilon = 81$ ).

Отметим, что для синусоидального поля  $\partial E/\partial t \propto \omega E$  и с повышением частоты, в соответствии с (6.11а), роль тока проводимости  $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$  (и самой проводимости  $\sigma$ ) уменьшается. Тогда, при частотах  $\omega \gg 1/\tau_M = \sigma/\epsilon\epsilon_0$  вещество можно считать непроводящим. Характерное время  $\tau_M = \epsilon_0\epsilon/\sigma$  называется максвелловским временем диэлектрической релаксации.

#### б) Локальное поле и уравнения Клаузиуса—Мосотти и Онзагера

Векторы электрической индукции  $\mathbf{D}$  и поляризации среды  $\mathbf{P}$  связаны уравнениями состояния:

$$\epsilon = \frac{\mathbf{D}}{\mathbf{E}} = \frac{\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}}{\mathbf{E}} = \epsilon_0 + \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{E}} = \epsilon_0(1 + \chi^E) \quad \text{и} \quad \chi^E = \epsilon - 1. \quad (6.12)$$

Серьезная проблема состоит в том, как связать эти макроскопические величины с соответствующими микроскопическими величинами, такими как поляризуемость молекул и их дипольный момент. С определенными

оговорками поляризацию изотропной жидкости можно считать суммой дипольных моментов, индуцированных в молекулах электрическим полем. Число таких молекул в единице объема равно  $n_v = \rho N_A / M$ , где  $\rho$  — плотность вещества,  $N_A$  — число Авогадро, а  $M$  — масса молекулы:

$$\mathbf{P} = \sum_{n_v} \mathbf{p}_e = n_v \gamma \mathbf{E}_{loc}. \quad (6.13)$$

В этой формуле  $\gamma$  (в общем случае тензор  $\gamma_{ij}$ ) означает поляризуемость молекулы (размерность  $\text{Ф} \cdot \text{м}^2$ ), а  $\mathbf{E}_{loc}$  — локальное электрическое поле, действующее на конкретную молекулу и наводящее в ней дипольный момент  $\mathbf{p}_e$ . Теперь, если мы найдем  $\mathbf{E}_{loc}$  и  $\mathbf{P}$ , то, зная макроскопическое поле  $\mathbf{E}$  и используя (6.12), рассчитаем величину  $\epsilon$ , см. рис. 6.4 (а).

Локальное поле можно вычислить с помощью разных моделей, в частности, модели Лоренца [3]. В этой модели некоторая часть молекул помещена в фиктивную сферическую полость, как показано на рис. 6.4 (b). Выберем одну из этих молекул и рассмотрим локальное поле  $\mathbf{E}_{loc}$  как сумму четырех полей, действующих на нее:

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 + \mathbf{E}_3. \quad (6.14)$$

Здесь

$\mathbf{E}_0$  — внешнее поле, созданное зарядами снаружи образца;

$\mathbf{E}_1 = -k\mathbf{P}/\epsilon_0$  — деполяризующее поле от зарядов на внешней поверхности эллипсоида, см. верхний рисунок (а);

$\mathbf{E}_2$  — поле от зарядов на стенках лоренцевой полости, см. нижний рисунок (b);

$\mathbf{E}_3$  — поле от зарядов молекул в объеме полости, за исключением зарядов от выбранной нами молекулы.

Деполяризующее поле  $\mathbf{E}_1$  противоположно внешнему полю и безразмерный коэффициент деполяризации  $k$  (в общем случае тензор) зависит от геометрии образца. Если образец имеет форму эллипсоида и ориентирован

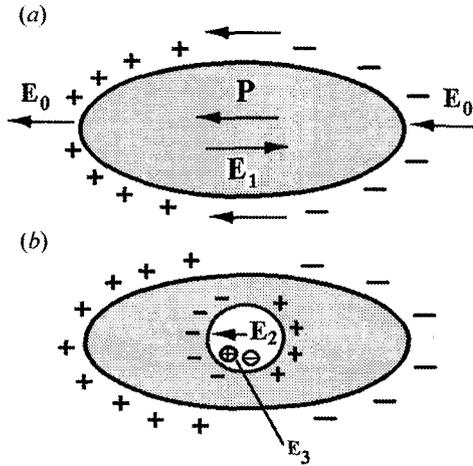


Рис. 6.4. Модель Лоренца для определения локального поля. Поляризация образца диэлектрика эллипсоидальной формы и возникновение деполяризующего поля  $\mathbf{E}_1$  (а); поле  $\mathbf{E}_2$ , вызванное зарядами на стенках сферической лоренцевой полости, и поле  $\mathbf{E}_3$ , действующее на молекулы внутри полости (b)

одной из главных осей в направлении внешнего поля, то тензорный коэффициент  $k_{ij}$  становится скалярной величиной  $k$ , зависящей от отношения полуосей эллипсоида. Например, для образца сферической формы  $k = 1/3$ , а для тонкой пластинки с нормалью, параллельной полю,  $k = 1$ .

Из рис. 6.4 (а) следует, что макроскопическое поле в диэлектрическом эллипсоиде  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_0 - k\mathbf{P}/\varepsilon_0$  и, когда поляризация очень велика, поле  $\mathbf{E}$  сильно уменьшается. Направление поля Лоренца  $\mathbf{E}_2$  совпадает с направлением внешнего поля и для сферической полости в точности равно  $+ \mathbf{P}/3\varepsilon_0$ . Поэтому, в частном случае сферической полости в сферическом образце  $\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E}_0 - \mathbf{P}/3\varepsilon_0 + \mathbf{P}/3\varepsilon_0 + \mathbf{E}_3 = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_3$ . Что касается поля молекул в полости  $\mathbf{E}_3$ , действующего на выбранную молекулу, то оно полностью скомпенсировано только в средах с высокой симметрией таких, как изотропная жидкость или кристаллы кубической симметрии.

Таким образом, в сферических образцах с изотропным веществом локальное поле совпадает с внешним полем,  $\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E}_0$ . Для образцов произвольной формы с изотропным веществом деполяризующее поле  $\mathbf{E}_1$  зависит от формы образца, и напряженность локального поля можно записать так:

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1 + \mathbf{P}/3\varepsilon_0 = \mathbf{E} + \mathbf{P}/3\varepsilon_0. \quad (6.15)$$

Часто встречается случай, когда образец непосредственно подключен к источнику напряжения. Тогда разность потенциалов между электродами фиксирована, и деполяризующие заряды на внешних поверхностях образца скомпенсированы током источника. В этом случае  $\mathbf{E}_1 = 0$ , и локальное поле, действующее на выбранную молекулу в полости, дается условием

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{P}/3\varepsilon_0 = (2\varepsilon_0\mathbf{E}_0 + \mathbf{D})/3\varepsilon_0 = (2\varepsilon_0\mathbf{E}_0 + \varepsilon\mathbf{E}_0)/3\varepsilon_0 = \mathbf{E}_0(\varepsilon + 2)/3. \quad (6.16)$$

Коль скоро локальное поле найдено, можно получить соотношение между макроскопическим полем  $\mathbf{E}$  в образце с поляризацией  $\mathbf{P}$ , используя (6.13 и 6.15):

$$\mathbf{P} = n_v\gamma\mathbf{E}_{loc} = n_v\gamma(\mathbf{E} + \mathbf{P}/3\varepsilon_0). \quad (6.17)$$

Отсюда мы получаем макроскопическую величину восприимчивости среды в единицах ( $F \cdot m^2$ ), выраженную через микроскопические (молекулярные) параметры:

$$\chi^E = \frac{\mathbf{P}}{\varepsilon_0\mathbf{E}} = \frac{n_v\gamma}{1 - n_v\gamma/3\varepsilon_0}. \quad (6.18)$$

Для малых значений молекулярной поляризуемости  $\gamma$ , восприимчивость  $\chi^E$  зависит линейно от  $\gamma$ . Однако, при достаточно больших значениях молекулярной поляризуемости  $\gamma$ , макроскопическая восприимчивость и поляризация становятся бесконечными. При более детальном рассмотрении оказывается, что поляризация остается конечной и может существо-

вать даже в отсутствие внешнего поля. Такая поляризация называется *спонтанной*, и она ответственна за пиро- и сегнетоэлектричество, а также линейные пьезоэлектрический и электрооптический эффекты в твердых и жидких кристаллах (см. Главы 3 и 12), которые, однако, не наблюдаются в изотропных жидкостях.

Окончательно, комбинируя (6.18) с определением диэлектрической проницаемости  $\epsilon = 1 + \chi^E$ , и полем от источника (6.15), мы получаем уравнение Клаузиуса—Мосотти:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{n_v}{3\epsilon_0} \gamma = \frac{\rho N_A}{3\epsilon_0 M} \gamma. \quad (6.19)$$

Слева здесь осталась единственная макроскопическая величина  $\epsilon$ , а справа — молекулярные параметры. С помощью этого уравнения можно рассчитать поляризуемость молекул, если измерить с помощью электрического моста емкость образца с известной геометрией и найти  $\epsilon$ .

Поляризуемость молекулы включает в себя электронный  $\gamma_{el}$  и ориентационный  $\gamma_{or}$  вклады. Электронный вклад очень слабо зависит от температуры и частоты, и для него справедлива формула Лоренц—Лоренца:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\rho N_A}{3\epsilon_0 M} \gamma_{el}. \quad (6.20)$$

Напротив, ориентационная поляризуемость  $\gamma_{or}$ , обусловленная поворотами постоянных молекулярных диполей электрическим полем, сильно зависит от температуры и частоты поля. Соответственно, макроскопическую поляризацию, определяемую суммой проекций дипольных моментов  $p_e$  на направление поля, как и в случае парамагнетизма, можно найти с помощью уравнения Ланжевена (6.7) с заменой  $p_m$  на  $p_e$ :

$$\mathbf{P}_{dip} = \frac{n_v p_e^2 \mathbf{E}}{3k_B T}. \quad (6.21)$$

Отсюда видно, что дипольная (ориентационная) восприимчивость следует закону Кюри:

$$\gamma_{or} = \frac{p_e^2}{3k_B T}. \quad (6.22)$$

Используя последние три уравнения, мы можем находить молекулярные параметры  $\gamma_{el}$  и  $p_e$  из независимых измерений плотности  $\rho$ , показателей преломления света  $n$  и температурных зависимостей диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  на низких частотах.

Уравнение Клаузиуса—Мосотти базируется на простейшей, лоренцевой формуле локального поля (6.15). На самом деле, индуцированный по-

лем диполь выбранной молекулы сам создает, так называемое, *поле реакции*, которое изменяет результирующее поле в полости. С учетом этого обстоятельства Онзагер получил несколько более сложное уравнение для диэлектрической проницаемости среды

$$\varepsilon - 1 = \frac{\rho N_A}{\varepsilon_0 M} F h \left( \gamma_{el} + F \frac{p_e^2}{3k_B T} \right), \quad (6.23)$$

в которое включены безразмерные поправки на форму полости  $h$  и поле реакции  $F$ :

$$h = 3\varepsilon / (2\varepsilon + 1), \quad F = \frac{(2\varepsilon + 1)(n^2 + 2)}{3(2\varepsilon + n^2)}.$$

Уравнение Онзагера хорошо согласуется с экспериментальными данными измерений  $\varepsilon$  в жидкостях и, как мы увидим в следующем разделе, легко обобщается на нематические жидкие кристаллы с тензором диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{ij}$ .

### 6.2.2. Статическая диэлектрическая анизотропия нематиков и смектиков

#### а) Теория Майера—Мейера

В экспериментах с нематическими жидкими кристаллами наблюдается как положительная, так и отрицательная диэлектрическая анизотропия  $\varepsilon_a$ , и ее знак зависит от химической структуры молекул. Величина  $\varepsilon_a$  обычно пропорциональна параметру ориентационного порядка  $S$ , и в изотропной фазе анизотропия исчезает. Типичные температурные зависимости  $\varepsilon_{\parallel}$  и  $\varepsilon_{\perp}$  показаны на рис. 6.5. Такой характер кривых достаточно хорошо объясняется теорией Майера—Мейера[5], основанной на следующих допущениях:

- (i) Молекулы принимаются сферически симметричными с радиусом  $a$  (для определенных расчетов), однако их поляризуемость считается тензорной величиной,  $\gamma_a = \gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp} > 0$ .

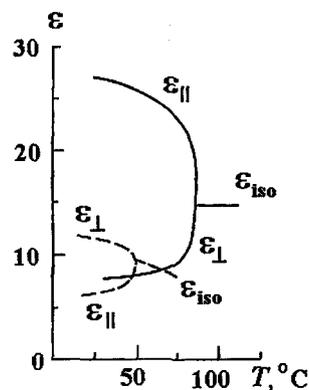


Рис. 6.5. Типичные температурные зависимости главных компонент диэлектрической проницаемости для двух нематических жидких кристаллов, а именно, с положительной (сплошные линии) и отрицательной (штриховые линии) анизотропией  $\varepsilon_a$  (iso — означает изотропную фазу)

- (ii) Точечный молекулярный диполь  $p_e$  образует угол  $\beta$  с осью максимальной поляризуемости.
- (iii) Нематический жидкий кристалл имеет центр симметрии и характеризуется квадрупольным параметром порядка.
- (iv) Предполагается онзагеровская форма (6.23) вычисления локального поля для полярных жидкостей, и средняя величина диэлектрической проницаемости  $\langle \epsilon \rangle$  берется с учетом факторов  $h$  и  $F$ .
- (v) Диэлектрическая анизотропия считается малой,  $\epsilon_a = |\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}| \ll \langle \epsilon \rangle$ ;
- (vi) При расчете поля реакции тензорная природа поляризуемости  $\gamma_{ij}$  для простоты не учитывается, а используется скалярная величина  $\langle \gamma \rangle = (\gamma_{\parallel} + 2\gamma_{\perp}) / 3$ .

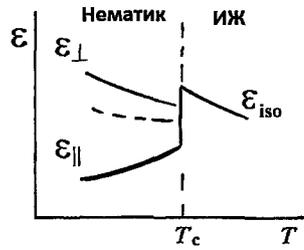
(vii) Межмолекулярные взаимодействия полностью игнорируются.

С учетом всех этих ограничений Майер и Мейер рассчитали температурные зависимости главных значений диэлектрической проницаемости и ее анизотропии:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\parallel} - 1 &= \frac{\rho N_A}{\epsilon_0 M} F h \left\{ \langle \gamma \rangle + \frac{2}{3} \gamma_a S + F \frac{p_e^2}{3k_B T} \left[ 1 - \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \beta) S \right] \right\}, \\ \epsilon_{\perp} - 1 &= \frac{\rho N_A}{\epsilon_0 M} F h \left\{ \langle \gamma \rangle - \frac{1}{3} \gamma_a S + F \frac{p_e^2}{3k_B T} \left[ 1 + (1 - 3 \cos^2 \beta) S \right] \right\}, \\ \epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} &= \frac{\rho N_A}{\epsilon_0 M} F h \left[ \gamma_a - F \frac{p_e^2}{2k_B T} (1 - 3 \cos^2 \beta) \right] S. \end{aligned} \quad (6.24)$$

В изотропной фазе  $S = 0$  и, как ожидается,  $\epsilon_{\parallel} = \epsilon_{\perp} = \epsilon_{iso}$ , а уравнение (6.24) сводится к (6.23). Теория приводит к следующим заключениям:

- (i) Средняя молярная восприимчивость нематической фазы  $\langle \epsilon - 1 \rangle M / \rho$  не зависит от параметра  $S$  и равна молярной восприимчивости изотропной фазы  $\langle \epsilon \rangle_N = \epsilon_{iso}$ . Поэтому теория не может объяснить разрыв в значениях  $\langle \epsilon \rangle$  при фазовом переходе нематик — изотропная жидкость, наблюдаемый на опыте и показанный на рис. 6.6.
- (ii) При малых углах  $\beta$  между дипольным моментом и осью максимальной поляризуемости молекулы, см. рис. 6.7, скобка  $1 - 3 \cos^2 \beta \approx -2$ ,



**Рис. 6.6.** Разрыв в температурной зависимости  $\langle \epsilon \rangle$  (штриховая кривая) при фазовом переходе нематик — изотропная жидкость (ИЖ); нематик имеет отрицательную диэлектрическую анизотропию



**Рис. 6.7.** Стандартное определение угла  $\beta$  между молекулярным дипольным моментом и длинной осью молекулы, которая обычно соответствует оси максимальной поляризуемости молекулы. Заметьте, что в теории Майера—Мейера молекулы имеют сферическую форму, но ось максимальной поляризуемости молекулы задана

и даст положительный вклад в квадратную скобку и  $\epsilon_a$ . С увеличением  $\beta$  этот ориентационный вклад уменьшается и при магическом угле ( $\beta \approx 55^\circ$ ), заданном скобкой ( $1 - 3 \cos^2 \beta = 0$ ), становится равным нулю [6]. При дальнейшем увеличении угла  $\beta$ , определяемого условием

$$\gamma_a - F \frac{P_2^2}{2k_B T} [(1 - 3 \cos^2 \beta)] = 0,$$

диэлектрическая анизотропия полностью исчезает, а затем меняет знак с положительного на отрицательный. Это соответствует эксперименту: действительно, для палочкообразных молекул с достаточно большим дипольным моментом анизотропия  $\epsilon_a$  всегда положительна при малых углах  $\beta$  и отрицательна при достаточно больших  $\beta$ .

(iii) Температурная зависимость средней диэлектрической проницаемости  $\langle \epsilon \rangle$  входит в (6.24) явно через  $k_B T$  и неявно через тензор параметра порядка  $S$  (2.16), который и определяет тензор диэлектрической анизотропии одноосного нематика:

$$\hat{\epsilon} = \langle \epsilon \rangle + \epsilon_a [n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta}] = \epsilon_\perp \delta_{\alpha\beta} + \epsilon_a (n_\alpha n_\beta). \quad (6.25a)$$

Заметим, что  $\langle \epsilon \rangle = (\epsilon_\parallel + 2\epsilon_\perp) / 3 = \epsilon_\perp + \epsilon_\parallel / 3 - \epsilon_\perp / 3 = \epsilon_\perp + \epsilon_a / 3$ .

Используя (6.25a), можно рассчитать величину диэлектрической проницаемости одноосной фазы  $\epsilon(\vartheta, \varphi)$  при любых углах  $\vartheta$  и  $\varphi$  по отношению к директору. Пусть, например директор жестко фиксирован магнитным полем вдоль оси  $z$ ,  $\mathbf{n} = (0, 0, 1)$ . Тогда только один ненулевой член  $n_\alpha n_\beta = 1$  остается в уравнении (6.25a), которое мы запишем в тензорной форме:

$$\hat{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_\perp & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_\perp & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_\perp \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon_\perp & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_\perp & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_\parallel \end{pmatrix}.$$

Предположим теперь, что слабое электрическое поле дополнительно приложено под углами  $\vartheta$  и  $\varphi$ , по отношению к осям  $z$  и  $x$ :  $\mathbf{E} = (E \cos \vartheta \cos \varphi, E \cos \vartheta \sin \varphi, E \cos \vartheta)$ . Затем мы рассчитаем компоненты вектора индукции  $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E}$

$$\begin{aligned} D_x &= \varepsilon_0 \begin{pmatrix} \varepsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\parallel} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E \sin \vartheta \cos \varphi \\ E \sin \vartheta \sin \varphi \\ E \cos \vartheta \end{pmatrix} = E \varepsilon_{\perp} \sin \vartheta \cos \varphi \\ D_y &= \varepsilon_0 \begin{pmatrix} \varepsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\parallel} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E \sin \vartheta \sin \varphi \\ E \sin \vartheta \cos \varphi \\ E \cos \vartheta \end{pmatrix} = E \varepsilon_{\perp} \sin \vartheta \sin \varphi \\ D_z &= \varepsilon_0 \begin{pmatrix} \varepsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\parallel} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E \sin \vartheta \cos \varphi \\ E \sin \vartheta \sin \varphi \\ E \cos \vartheta \end{pmatrix} = E \varepsilon_{\parallel} \cos \vartheta \end{aligned}$$

и найдем  $D^2 = D_x^2 + D_y^2 + D_z^2 = \varepsilon_0^2 \varepsilon^2 E^2 = \varepsilon_0^2 E^2 (\varepsilon_{\perp}^2 \sin^2 \vartheta + \varepsilon_{\parallel}^2 \cos^2 \vartheta)$ . Отсюда получаем диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon(\vartheta, \varphi)$ , в данном случае не зависящую от азимутального угла  $\varphi$ , как и ожидалось для одноосного нематика:

$$\varepsilon(\vartheta) = (\varepsilon_{\perp}^2 \sin^2 \vartheta + \varepsilon_{\parallel}^2 \cos^2 \vartheta)^{1/2}. \quad (6.25 \text{ б})$$

Очевидно, что структура формулы (6.25 б) будет верна для любых свойств одноосных фаз, которые описываются формой тензора (6.25 а) таких, как магнитная восприимчивость, термо- и электропроводность, диффузия и других.

Индукцию  $\mathbf{D}$  можно записать в векторной форме  $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_{\perp} \mathbf{E} + \varepsilon_0 \varepsilon_a (\mathbf{nE})\mathbf{n}$ , и ее вклад в плотность свободной энергии будет определяться векторным уравнением

$$g_{el} = -\frac{1}{2} \mathbf{E} \mathbf{D} = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{\perp}}{2} E^2 - \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_a}{2} (\mathbf{nE})^2, \quad (6.26)$$

которое можно сравнить с его магнитным аналогом (6.2).

### б) Сметическая-А фаза и роль трансляционного порядка

В основном, теория Майера—Мейера [5] объясняет статические диэлектрические свойства нематической фазы [7,8]. Переход от нематической к сметической-А фазе сопровождается увеличением параметра ориентационного порядка  $S$ . Если молекулы не обладают слишком большими продольными дипольными моментами, то система уравнений (6.24) остается справедливой и в сметикте-А. Обычно, диэлектрическая анизотропия с понижением температуры увеличивается пропорционально  $S$ , как показано на рис. 6.8, и в этом случае периодичность сметических слоев не играет большой роли. Однако, уже в нематической фазе некоторых веществ по мере приближения к сметической-А фазе при охлаждении, диэлектрическая анизотропия  $\varepsilon_a$  может уменьшаться, несмотря на рост параметра ориентационного порядка [9]. Более того,  $\varepsilon_a$  может сменить знак еще в нематической или уже в сметической-А фазе, как на рис. 6.9 [7]. Причиной этого эффекта являются анизотропные диполь-дипольные корреляции молекул,

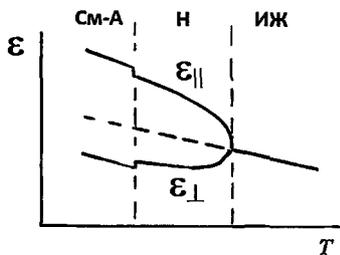


Рис. 6.8. Типичные температурные зависимости главных компонент диэлектрической проницаемости в нематической (Н) и смектической-А фазах

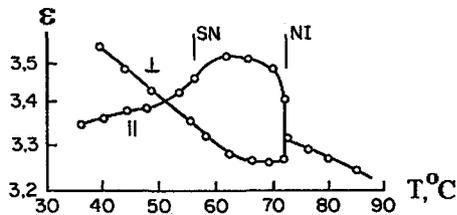


Рис. 6.9. Аномалия температурной зависимости главных компонент диэлектрической проницаемости в нематической и смектической-А фазах ди-*n*-гептил-азоксибензола [7]

которые не учитывались в теории Майера—Мейера, основанной на одночастичной функции распределения молекул. Когда с понижением температуры нарастает амплитуда волны плотности  $\rho(z)$ , продольные дипольные моменты стремятся организовать в пары с противоположным направлением диполей, и дипольные моменты пар заметно уменьшаются. Эта корреляция уменьшает положительную анизотропию, и обычно учитывается в теории введением, так называемых, *факторов Кирквуда*.

### с) Смектическая-С фаза

Точечная группа симметрии смектической-С фазы  $C_{2h}$  отличается от группы  $D_{oh}$  нематика и смектика-А. Теперь тензор диэлектрической проницаемости может быть представлен двусным эллипсоидом с тремя различными главными компонентами  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  и  $\epsilon_3$ , как показано на рис. 6.10.

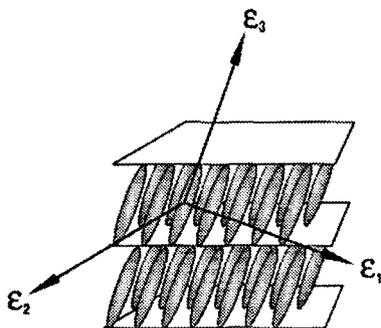


Рис. 6.10. Три главных компоненты диэлектрической проницаемости двусной смектической-С фазы;  $\epsilon_3$  параллельна директору,  $\epsilon_2$  параллельна оси симметрии  $C_2$ , а  $\epsilon_1$  перпендикулярна  $\epsilon_3$  и  $\epsilon_2$

Компонента  $\epsilon_3$  параллельна директору ( $\epsilon_3 = \epsilon_{||}$ ),  $\epsilon_2$  параллельна оси симметрии  $C_2$ , а  $\epsilon_1$  перпендикулярна  $\epsilon_3$  и  $\epsilon_2$ . Двусность, однако, выражена слабо и  $\epsilon_1 \approx \epsilon_2$ .

### 6.2.3. Динамика диполей в изотропной жидкости

Чтобы подготовиться к обсуждению частотной дисперсии диэлектрической проницаемости жидких кристаллов, мы должны вернуться

к свойствам изотропной жидкости. Сначала мы найдем характерное время релаксации молекулярных диполей и затем обсудим реальную и мнимую компоненты комплексной проницаемости  $\epsilon^*$  [10].

#### а) Дипольная релаксация

Электрическое поле понижает группу симметрии  $K_h$  изотропной жидкости до группы  $C_{\infty v}$  (симметрия неподвижного конуса) и создает анизотропию функции распределения дипольных молекул по углам; она становится несколько похожей на яйцо, рис. 6.11. Если мы забудем на некоторое время о температуре, то поворот диполей на угол  $\vartheta$ , вызванный полем  $E$ , можно описать следующим уравнением движения:

$$I \frac{d^2 \vartheta}{dt^2} + \xi_d \frac{d\vartheta}{dt} = -p_e E \sin \vartheta. \quad (6.27)$$

Здесь  $\vartheta$  — возрастающий во времени угол между дипольным моментом  $p_e$  и полем  $E$ , а  $\xi_d$  — коэффициент трения вращающегося диполя, [в единицах  $\text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ]. Обычно, из-за большой вязкости жидкости, в (6.27) можно пренебречь первым членом с моментом инерции диполя  $I$ :

$$\frac{d\vartheta}{dt} = -\frac{p_e E \sin \vartheta}{\xi_d}.$$

Проекция диполя на ось  $E$ ,  $p_e^E = p_e \cos \vartheta$ , определяет наведенную дипольную поляризацию, и скорость возрастания этой проекции дается формулой

$$\frac{dp_e^E}{dt} = -p_e \sin \vartheta \frac{d\vartheta}{dt} = p_e^2 \frac{E \sin^2 \vartheta}{\xi_d}.$$

Теперь мы можем написать кинетическое уравнение для индуцированной полем поляризации  $P_E$  в системе произвольно ориентированных диполей в единице объема  $n_v$ :

$$\frac{dP_E}{dt} = \frac{n_v p_e^2 E \langle \sin^2 \vartheta \rangle}{\xi_d} - \frac{P_E}{\tau_D}. \quad (6.28)$$

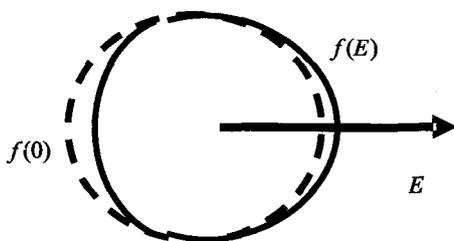


Рис. 6.11. Распределение молекулярных диполей по углам в изотропной жидкости в отсутствие поля (сфера, ограниченная штриховой линией) и при воздействии электрического поля на среду (сплошная линия)

Среднюю величину  $\langle \sin^2 \vartheta \rangle$  в первом члене справа можно заменить численным коэффициентом  $k \approx 2/3$ , как если бы функция распределения диполей в поле осталась сферической. Более точное значение  $\langle \sin^2 \vartheta \rangle$  было найдено Дебаем путем усреднения  $P_E$  по  $\vartheta$  с использованием более реалистичной функции, которая схематично показана штриховой линией на рис. 6.11. Второй член в правой части отражает дезориентацию упорядоченных полей диполей под влиянием температуры и уменьшает полярный порядок  $P_E$ , наведенный полем. В качестве первого приближения, скорость релаксации описывается величиной  $P_E/\tau_D$ , где  $\tau_D$  — характерное время релаксации дипольного порядка. Чтобы найти это время, нужно рассмотреть стационарное значение  $P_E$  при  $dP_E/dt = 0$ :

$$P_E = \tau_D \frac{2n_v p_e^2 E}{3\xi}. \quad (6.29)$$

Эту величину  $P_E$  можно сравнить с той же поляризацией  $P_{dip}$ , вычисленной по формуле Ланжевена (6.21). Отсюда находим время релаксации дипольного (или полярного) порядка:

$$\tau_D = \frac{\xi_d}{2k_B T}. \quad (6.30)$$

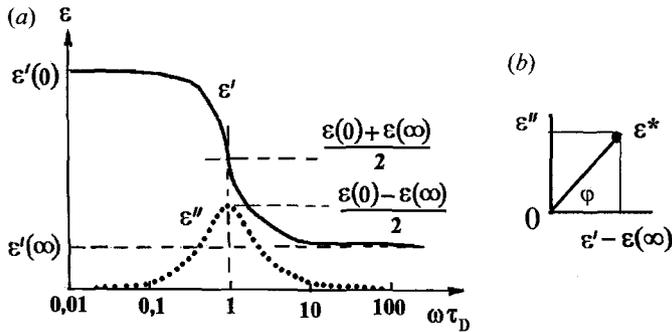
Теперь можно оценить силу трения для вращающихся диполей. Если, для простоты, мы зададимся *сферической формой* дипольной молекулы с объемом  $(4/3)\pi R^3$  и предположим, что такая молекула вращается в жидкой среде с вязкостью  $\eta$  [в единицах Па·с = кг·м<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>], то сила трения окажется равной  $\xi_d = 8\pi\eta R^3$ , а  $\tau_D = 4\pi\eta R^3/k_B T$  пропорциональной объему молекулы. Эта модель очень проста, но правильно предсказывает величину и температурную зависимость времен релаксации диполей в изотропной жидкости.

В области частот  $\omega \approx \tau_D^{-1}$ , молекулярные диполи поворачиваются с некоторым отставанием от поля, т. е. ориентационная компонента поляризации  $P$  приобретает *фазовую задержку* по отношению к  $E$ . Поэтому диэлектрическая проницаемость становится комплексной функцией частоты:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega). \quad (6.31)$$

Мнимая часть отражает диссипацию энергии из-за потерь на трение молекул в среде. Эти диэлектрические потери означают появление электрической проводимости без участия свободных зарядов. Частотную зависимость  $\varepsilon^*$  можно записать в форме *закона дисперсии Дебая* [10]

$$\varepsilon^* - \varepsilon(\infty) = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 - i\omega\tau_D}, \quad (6.32)$$



**Рис. 6.12.** Частотные зависимости действительной (сплошные линия) и мнимой (точечная кривая) частей диэлектрической проницаемости изотропной жидкости (а) и определение фазового угла  $\varphi$  (б)

где проницаемости  $\varepsilon(0)$  и  $\varepsilon(\infty) = n^2$  соответствуют нулевой частоте и частотам  $\omega \gg \tau_D^{-1}$ , соответственно. Частотные зависимости действительной  $\varepsilon'$  и мнимой  $\varepsilon''$  компонент  $\varepsilon^*$ , см. рис. 6.12 (а), описываются формулами

$$\varepsilon'' = \frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)]\omega\tau_D}{1 + \omega^2\tau_D^2}, \quad \varepsilon' = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + \omega^2\tau_D^2}, \quad (6.33)$$

а отношение  $\varepsilon''/\varepsilon'$  определяет фазовый угол  $\varphi$ , см. рис. 6.12 (б):

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon' - \varepsilon(\infty)} = \omega\tau_D. \quad (6.34)$$

### б) Диаграммы Дебая и Коул—Коул диаграммы

Часто диэлектрический спектр растворов молекул с разными дипольными фрагментами отражает вращательное движение нескольких дипольных групп и иногда становится много сложнее чем тот, который показан на рис. 6.12 (а). Кривые  $\varepsilon'(\omega)$  и  $\varepsilon''(\omega)$  становятся расплывчатыми, и по ним трудно найти время релаксации  $\tau_D$  диполей с достаточной точностью. Чтобы улучшить анализ экспериментальных данных, Дебай придумал простую процедуру, основанную на уравнении (6.32).

Заметим, что  $\sin\varphi = \operatorname{tg}\varphi / \sqrt{1 + \operatorname{tg}^2\varphi}$ ,  $\cos\varphi = 1 / \sqrt{1 + \operatorname{tg}^2\varphi}$ , и тогда уравнение (6.33) можно записать в новой форме:

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)} = \cos^2\varphi = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\cos 2\varphi, \quad \frac{\varepsilon''}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)} = \sin\varphi\cos\varphi = \frac{1}{2}\sin 2\varphi$$

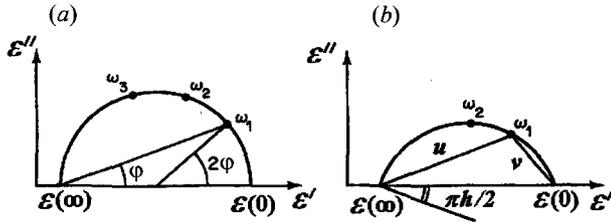


Рис. 6.13. Диаграмма Дебая (а) и Коул—Коул диаграмма (б) для расчетов характеристических времен релаксации диполей

или

$$\epsilon' = \frac{\epsilon(\infty) + \epsilon(0)}{2} + \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{2} \cos 2\varphi, \quad \epsilon'' = \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{2} \sin 2\varphi \quad (6.35)$$

Эти два уравнения представляют круг с радиусом  $R$  и центром в точке  $x_0, y_0$ :  $x = x_0 + R \cos 2\varphi$ ,  $y = y_0 + R \sin 2\varphi$ , где угол  $\varphi$  связан с частотой уравнением (6.34). Следовательно, откладывая экспериментальные значения  $\epsilon''$  в зависимости от  $\epsilon'$ , можно получить полуокружность ( $\epsilon'' > 0$ ) с центром в точке  $\epsilon' = \frac{1}{2}[\epsilon(\infty) + \epsilon(0)]$ ,  $\epsilon'' = 0$  и радиусом  $\frac{1}{2}[\epsilon(\infty) - \epsilon(0)]$  на разных частотах  $\omega$ , как показано на диаграмме Дебая, рис. 6.13 (а). И, если, действительно, все экспериментальные точки укладываются, пусть с некоторым разбросом, на полуокружность, мы можем найти единственное время релаксации диполей по любой подходящей экспериментальной точке, используя уравнение (6.34).

Правда, иногда, экспериментальные точки образуют полуокружность с центром, который оказывается ниже оси  $\epsilon'$ , как мы видим на Коул—Коул диаграмме, рис. 6.13 (б). Тогда, частотную зависимость диэлектрической проницаемости можно описать эмпирической формулой

$$\epsilon^*(\omega) - \epsilon(\infty) = \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{1 + (i\omega\tau_D)^{1-h}}, \quad (6.36)$$

где угол  $\pi h/2$  задает положение центра полуокружности. В этом случае

время релаксации можно рассчитать из соотношения  $\omega\tau_D = \left(\frac{v}{u}\right)^{1-h}$  после

того, как центр полуокружности будет найден. При  $h = 0$ ,  $v/u = \tan \varphi$ , и Коул—Коул диаграмма сводится к диаграмме Дебая. Параметр  $h$  обычно возрастает с повышением температуры и по мере увеличения числа степеней свободы молекулы (например, из-за вращения дипольных моментов разных молекулярных групп).

В смесях полярных молекул, у которых времена релаксации разные, должны проявляться несколько спектральных максимумов  $\epsilon''$ . Однако, как правило, эти времена отличаются незначительно, и спектральные максимумы трудно отделить один от другого. В таких случаях на диаграммах можно выделить несколько характерных полуокружностей, и это позволяет найти близкие друг другу времена  $\tau_D$  с достаточной степенью точности.

#### 6.2.4. Частотная дисперсия $\epsilon_{\parallel}$ и $\epsilon_{\perp}$ в нематиках

##### а) Релаксационные моды

Исследования диэлектрической релаксации в жидких кристаллах показывают, что соображения, относящиеся к рис. 6.12 остаются в силе и для анизотропных сред. Однако, в нематиках мы наблюдаем три типа вращательного движения, см. рис. 6.14. Это — относительно медленное вращение молекул вокруг их коротких осей (низкие частоты  $\omega_1 \approx 10^6$  Гц); прецессия длинной оси молекулы относительно директора  $n$  (средние частоты  $\omega_2 \approx 10^9$  Гц); и быстрое вращение молекул относительно их длинных осей (высокие частоты  $\omega_3 \approx 10^{12}$  Гц) [6]. Соответствующие диэлектрические спектры качественно иллюстрируются рис. 6.15.

Удивляет сильное замедление релаксации компоненты проницаемости  $\epsilon_{\parallel}$ , параллельной директору (частота  $\omega_1$ ). Действительно, по сравнению

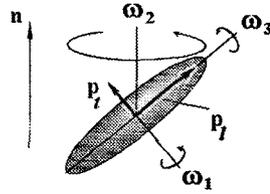


Рис. 6.14. Три релаксационных моды в нематиках: относительно медленное вращение молекул вокруг их коротких осей с частотой  $\omega_1$ , прецессия длинной оси молекулы относительно директора  $n$  с частотой  $\omega_2$  и быстрое вращение молекул относительно их длинных осей с частотой  $\omega_3$

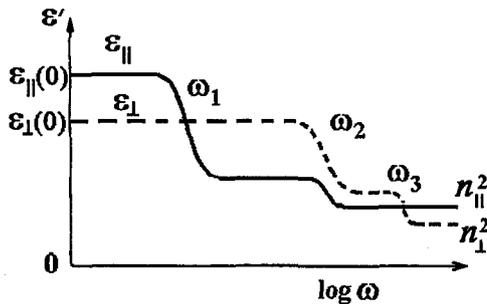
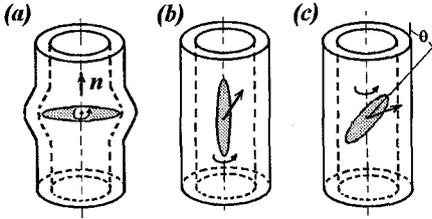


Рис. 6.15. Спектры двух компонент диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\parallel}$  и  $\epsilon_{\perp}$  нематической фазы. Области дисперсии на частотах  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  и  $\omega_3$  соответствуют релаксационным модам на рис. 6.14



**Рис. 6.16.** Механическая модель для пояснения процессов замедления и ускорения вращения молекул в потенциальной яме молекулярного поля: замедленное вращения при углах  $\vartheta \approx \pi/2$  (а), ускоренное вращение вокруг длинной молекулярной оси при углах  $\vartheta \approx 0$  или  $\pi$  (б) и относительно быстрая прецессия при малых углах  $\vartheta$  (с)

нематический порядок сильно влияет на релаксацию  $\epsilon_{\parallel}$ . В самом деле, палочкообразная молекула находится под потенциалом молекулярного поля  $W(\cos\vartheta)$ , форма которой обратна по отношению к функции распределения молекул по ориентациям  $f(\vartheta)$ , показанной на рис. 2.15. При этом вращательное движение молекулы ограничено стенками потенциальных ям с минимумами при  $\vartheta = 0$  или  $\vartheta = \pi$  и глубиной порядка 0,15 эВ. Стенки предотвращают отклонения палочкообразных молекул от директора на большие углы, как это видно на примитивной механической модели с молекулами в резиновой трубке, рис. 6.16. Чтобы длинная ось молекулы отклонилась на угол  $\vartheta$  от 0 до  $\pi/2$ , молекула должна преодолеть высокий барьер  $W_N$  и ее угловая скорость, а, следовательно, и частота вращения должны сильно снизиться (частота  $\omega \rightarrow \omega_1$ , левый рисунок а). Коэффициент замедления  $j_{\parallel}$  зависит от высоты барьера и может быть выражен формулой

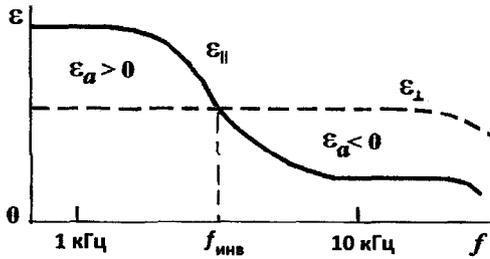
$$j_{\parallel} = \frac{k_B T}{W_N} \exp \frac{W_N}{k_B T},$$

где  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж·К<sup>-1</sup> — постоянная Больцмана.

Это выражение дает правильный порядок величины  $j_{\parallel}$ : например, при  $W_N = 0,16$  эВ и  $T = 400$  К,  $k_B T / W_N \approx 0,21$ , получаем  $j_{\parallel} \approx 25$ . Заметим, что для нематика замедление напрямую не связано с величиной дипольных моментов, а диктуется формой молекулы.

Для вращения той же молекулы вокруг ее длинной оси барьера нет (средний рисунок б), и частота вращения  $\omega_3$  очень велика. В каком-то смысле молекулярное трение для такого вращения даже ниже, чем в изотропной фазе, и вместо коэффициента замедления  $j_{\parallel}$  мы получаем коэффициент ускорения  $j_{\perp} < 1$ . Наконец, когда жесткая молекула прецессирует вокруг директора с малым углом наклона  $\vartheta$ , она остается в области потен-

с изотропной фазой, время релаксации  $\tau_{\parallel} = \omega_1^{-1} = j_{\parallel} \tau_{iso}$  удлиняется в  $j_{\parallel} = 10-100$  раз. Зато время релаксации компоненты  $\epsilon_{\perp}$  несколько уменьшается  $\tau_{\perp} = \omega_3^{-1} = j_{\perp} \tau_{iso}$  (коэффициент  $j_{\perp} \approx 0,5$ ) по сравнению с релаксацией  $\epsilon$  в изотропной фазе. Более того, возрастание времени релаксации  $\tau_{\parallel}(T)$  с понижением температуры, т. е. с увеличением параметра порядка  $S$ , значительно сильнее, чем экспоненциальное увеличение вязкости среды. Очевидно, что



**Рис. 6.17.** Спектры компонент диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{||}$  и  $\epsilon_{\perp}$  нематической фазы. Сплошная кривая демонстрирует инверсию знака диэлектрической анизотропии на низкой частоте  $f_{\text{инв}}$

циала вблизи его минимума (правый рисунок *c*) и является более или менее свободной. Поэтому, частота  $\omega_2$  соответствует достаточно быстрому движению молекулы, причем прецессия дает вклад как в  $\epsilon_{||}$  так и  $\epsilon_{\perp}$ . Все три области дисперсии диэлектрической проницаемости наблюдаются экспериментально [11].

#### *b) Двухчастотная адресация*

Из опыта следует, что с возрастанием длины молекул коэффициент замедления  $j_{||}$  очень сильно возрастает. В нематических кристаллах на основе производных терфенила (с молекулами, включающими цепочку из трех бензольных колец) частота  $\omega_1$  сдвигается вниз вплоть до 1–10 кГц. В приведенной выше формуле для  $j_{||}$  длина молекулы «спрятана» в высоте барьера  $W_N$ , а в механической модели ее роль достаточно очевидна. Сильная низкочастотная дисперсия  $\epsilon_{||}$  хорошо видна на рис. 6.17 в сравнении с постоянным значением  $\epsilon_{\perp}$  вплоть до самых высоких частот, и, вследствие этого, на частоте  $f_{\text{инв}}$  наблюдается смена знака диэлектрической анизотропии:  $\epsilon_a > 0$  при  $f < f_{\text{инв}}$  и  $\epsilon_a < 0$  при  $f > f_{\text{инв}}$ . Этот эффект очень интересен для практического применения в области дисплейных технологий, так как внешнее переменное поле низкой частоты (например, 1 кГц,  $\epsilon_a > 0$ ) выстраивает директор (т. е., в данном случае, оптическую ось) вдоль направления поля, а поле высокой частоты (например, 10 кГц,  $\epsilon_a < 0$ ) — перпендикулярно этому направлению. Изменяя частоту, мы можем быстро переключать направление оптической оси. Быстрота обусловлена тем, что в этом, так называемом, двухчастотном режиме адресации дисплея, при любой частоте поля директор испытывает большой вращающий момент  $\pm \epsilon_0 \epsilon_a E^2$  от сильного поля  $E$ , что приводит к высокой скорости переключения  $\tau^{-1} \propto \epsilon_a E^2$ . В этом режиме элемент жидкокристаллического дисплея всегда находится в поле, а медленная стадия релаксации директора в отсутствие поля исключается.

### 6.3. Транспортные свойства

#### 6.3.1. Теплопроводность

Как следует из закона Фурье, скалярный коэффициент теплопроводности  $k$  соотносит плотность потока тепла  $Q$  [в Дж·м<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>] с градиентом температуры  $Q = -k\bar{\nabla}T$  [единицы  $k$ : Дж·м<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>]. Соответствующий коэффициент диффузии тепла [в м<sup>2</sup>с<sup>-1</sup>] включает в себя плотность вещества  $\rho$  и теплоемкость  $C_p$  (при постоянном давлении)

$$D_T = \frac{k}{\rho C_p}$$

и определяет время  $\tau_T$  переноса тепла на расстояние  $L_T$ , называемое термической диффузионной длиной:

$$\tau_T = \frac{L_T^2}{2D_T}. \quad (6.37)$$

Эту формулу можно получить из общего уравнения диффузии Эйнштейна—Смолуховского, для случайного процесса типа броуновского движения, которое дает среднее расстояние,  $\langle x^2 \rangle = 2D\tau$ , пройденное блуждающей частицей за время  $\tau$ . Температурные зависимости теплопроводности нематической и смектической-А фаз похожи на зависимости магнитной восприимчивости от температуры [12]. Хорошим примером служит *n*-октил-*n*'-цианобифенил (8СВ), см. рис. 6.18. На этом рисунке не наблюдается острых пиков функции  $k(T)$  в окрестности фазовых переходов, в отличие от пиков теплоемкости, обсуждавшихся в разделе 5.2.4. Причина заключается в том, что теплопроводность в основном определяется одночастичной функцией распределения молекул по ориентациям, в то время как теплоемкость сильно зависит от крупномасштабных флуктуаций параметра ориентационного порядка.

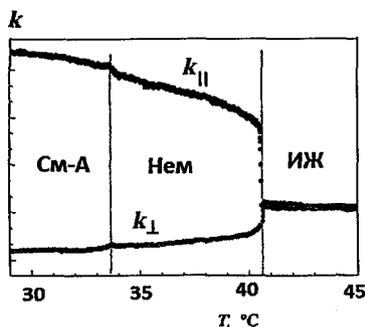
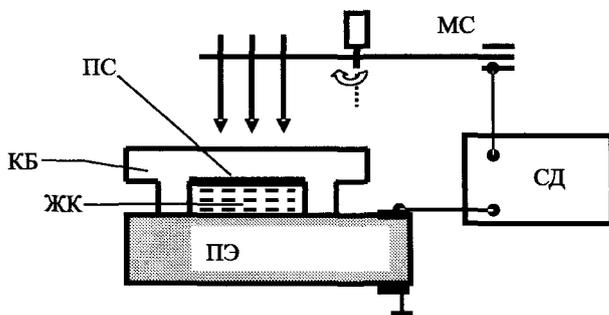


Рис. 6.18. Анизотропия теплопроводности 8СВ в нематической и смектической-А фазах (ИЖ — изотропная жидкость)

В анизотропных фазах интенсивность теплового потока зависит от направления градиента температуры  $\nabla T$

$$Q_i = -k_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j},$$



**Рис. 6.19.** Схема установки для измерения теплопроводности и теплоемкости жидких кристаллов. Здесь ПЭ — пирозлектрик, ЖК — жидкий кристалл, КБ — кварцевый блок, ПС — поглотитель света, М — модулятор пучка света, СД — синхронный детектор

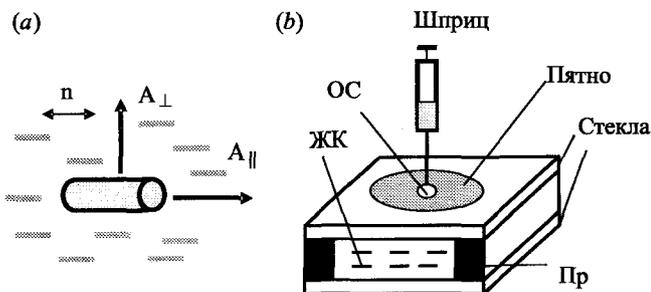
причем в одноосных фазах тензор теплопроводности имеет уже знакомую нам форму (6.25а):  $k_{ij} = k_{\perp} \delta_{ij} + k_a n_i n_j$ , где  $k_a = k_{\parallel} - k_{\perp} > 0$  для каламитных фаз и  $k_a < 0$  для дискотиков.

Коэффициенты  $k_{\parallel}$  и  $k_{\perp}$  измеряют довольно сложными методами такими, как адиабатическая калориметрия на переменном токе, фотоакустика или фотопирозлектрическая техника. Последний метод очень чувствителен и позволяет измерять  $k_{\parallel}$  и  $k_{\perp}$  на малых количествах жидких кристаллов [13]. Идею метода иллюстрирует рис. 6.19. Луч света (показан стрелками) с интенсивностью  $I$  модулируется прерывателем по закону  $I = I_m \cos \omega t$  и поглощается черной краской, нанесенной на дно кварцевого блока. Поток тепла от краски проходит сквозь слой хорошо ориентированного жидкого кристалла и достигает кристаллического пирозлектрического детектора. Детектор генерирует электрический сигнал на частоте  $\omega$ , амплитуда и фаза которого измеряется синхронным детектором. По измеренной амплитуде определяется тепловая энергия, достигшая детектора, и зависящая от теплоемкости среды, а измеренная фаза сигнала позволяет рассчитать время  $\tau_T$  переноса тепла через слой жидкого кристалла и затем найти коэффициенты диффузии тепла и теплопроводности с учетом (6.37).

### 6.3.2. Диффузия молекул

Диффузия — это кинетический процесс переноса молекул или мельчайших частиц под действием градиента их концентрации  $c$ . Коэффициент диффузии  $D$  связывает вектор потока частиц  $\mathbf{J}$  с вектором градиента  $\vec{\nabla} c$  (первый закон Фика):

$$\mathbf{J} = -D \vec{\nabla} c.$$



**Рис. 6.20.** Анизотропия фактора  $A_i$  для цилиндрических молекул (а) и простой метод (б) измерения отношения коэффициентов диффузии  $D_{\parallel}/D_{\perp}$  молекул красителя, растворенных в нематическом жидком кристалле. Здесь сокращения означают жидкий кристалл (ЖК), прокладки между стеклами (Пр) и отверстие в стекле (ОС)

Заметим, что в отличие от гидродинамических процессов, диффузионный процесс не сопровождается переносом массы, скорость массы  $v(x, y, z) = 0$ , и плотность массы остается постоянной. Поэтому диффузия в анизотропной среде описывается простым тензором второго ранга  $D_{ij}$ :

$$J_i = -D_{ij} \frac{\partial c}{\partial x_j}, \quad D_{ij} = D_{\perp} \delta_{ij} + D_a n_i n_j, \quad D_a = D_{\parallel} - D_{\perp}.$$

На микроскопическом уровне, диффузия частиц в изотропной или нематической фазе термически активирована. В этом случае мы имеем дело с процессом Аррениуса и энергией активации  $\Delta E$ , которая никак не связана с ориентационным потенциалом  $W \cos \theta$ . Фактически процесс диффузии зависит от потенциального барьера другого типа, связанного с прыжками (трансляцией) молекул из одной потенциальной «ямки» в другую:

$$D_i \propto A_i \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right).$$

Однако предэкспоненциальный множитель  $A_i$  зависит от функции распределения молекул по углам.

Вспомним закон Стокса, связывающий силу ( $F$ ), действующую на сферу радиуса  $R$ , со скоростью шарика в жидкости с вязкостью  $\eta$ ,  $v = F/4\pi\eta R$ . По аналогии, правда, довольно грубой, с шариком в вязкой жидкости, положим, что коэффициент диффузии пропорционален продольным и поперечным размерам молекулы. В нематической каламитной фазе цилиндрические молекулы с длиной  $L$  и радиусом  $R$  выстроены почти параллельно директору  $\mathbf{n}$ , как на рис. 6.20 (а). Так как  $2R < L$ , диффузия происходит быстрее в направлении директора  $A_{\parallel} \propto 1/2R > A_{\perp} \propto 1/(2LR)^{1/2}$ . Следовательно,

отношение коэффициентов диффузии  $D_{\parallel}/D_{\perp} \propto (L/2R)^{1/2} > 1$ , и анизотропия  $D_a = D_{\parallel} - D_{\perp} > 0$ . Очевидно, что параметр ориентационного порядка  $S$  влияет на анизотропию диффузии; в нематической фазе  $D_a$  увеличивается с увеличением  $S$ , а при  $S \rightarrow 0$  анизотропия исчезает  $D_{\parallel} = D_{\perp} = D_{iso}$ . При комнатной температуре типичные значения коэффициента диффузии примесных молекул в нематической фазе жидкого кристалла имеют порядок величины  $D \approx 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$  и отношение  $D_{\parallel}/D_{\perp} \approx 1-2$ .

В смектических фазах с трансляционной симметрией ситуация совершенно другая, поскольку молекулы, диффундирующие в направлении нормали к слоям, должны просачиваться сквозь смектические слои, преодолевая высокие потенциальные барьеры  $\Delta W_{tr}$ . Например, в смектике-А энергия активации для коэффициента диффузии  $D_{\perp}$  вдоль слоев включает только «нематическую» часть энергии активации  $\Delta E$  (по Аррениусу), в то время как барьер в направлении директора определяется суммой энергий  $W_{tr} = \Delta E + \Delta W_{tr} \gg \Delta E$ . Поэтому отношение  $D_{\parallel}/D_{\perp}$  оказывается много меньше единицы,

$$\frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}} \propto \exp\left(-\frac{\Delta W_{tr}}{k_B T}\right) \ll 1,$$

а анизотропия коэффициентов диффузии  $D_{\parallel} - D_{\perp} < 0$ .

Коэффициенты диффузии измеряются разными методами. Один из них, очень простой, иллюстрируется рис. 6.20 (b). Ячейка-сэндвич заполнена исследуемым жидким кристаллом с директором ориентированным в определенном направлении в плоскости стекол. Небольшое количество раствора красителя в том же жидком кристалле впрыскивается в ячейку через маленькое отверстие в верхнем стекле. Теперь, с помощью микроскопа можно наблюдать диффузию красителя по разным направлениям. Спустя некоторое время  $\tau_D$  (несколько минут), окрашенное пятно приобретает форму эллипса с отношением квадратов полуосей, определяющим отношение коэффициентов  $D_{\parallel}/D_{\perp} = (l_{\parallel}/l_{\perp})^2$ . При этом их абсолютные величины, например,  $D_{\parallel}$  можно найти из уравнения диффузии  $\tau_D^{\parallel} = l_{\parallel}^2 / 2D_{\parallel}$ . Вместо красителя можно ввести в нематик некоторое количество хиральной добавки и наблюдать пятно, образованное неоднородной текстурой хирального нематика. Что касается самодиффузии молекул жидких кристаллов, ее исследуют методами спинового эха или квазиупругого рассеяния нейтронов.

### 6.3.3. Электропроводность

#### а) Подвижность ионов

В этом разделе мы будем иметь дело с омическим током  $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$  в уравнении Максвелла (6.11a) для  $\text{rot } \mathbf{H}$ . Подавляющее большинство жидкокри-

сталлических фаз (нематик, смектики-А, С, В и так далее) можно рассматривать как слабые электролиты, в которых носителями заряда являются ионы. Однако появилось некоторое число публикаций, касающихся колоночных фаз дискотиков, в которых наблюдалась подвижность зарядов, аномально высокая для жидкостей. В принципе, в хорошо упорядоченных колонках органических молекул вполне возможна электронная и дырочная проводимость. В эксперименте быстрые электронные процессы относительно легко отделяются от ионных по времени пролета носителей заряда от одного электрода до другого, и этот метод (time of flight) все шире используется для исследования электронной проводимости жидких кристаллов. В данном разделе мы, однако, рассмотрим только ионные процессы, как наиболее важные при изучении электрических и электрооптических свойств мезофаз [14].

Электропроводность жидкостей определяется дрейфовой скоростью  $v_E$  ионов с зарядом  $q_i$ , движущихся в поле  $E$ . Плотность тока в единицах  $[A/m^2]$  зависит от концентрации  $n_i$  ионов в единице объема жидкости:

$$j = nq_i v_E. \quad (6.38)$$

В линейном режиме  $v_E = \mu E$ , где коэффициент  $\mu$  называется *подвижностью* (в данном случае, ионной). Отсюда, *проводимость* [в единицах  $\Phi \cdot m^{-1} \cdot c^{-1}$  или  $Om^{-1} m^{-1}$ ] можно определить так:

$$\sigma = \frac{j}{E} = q_i \mu n_i. \quad (6.39)$$

Подвижность ионов связана с коэффициентом их диффузии *соотношением Эйнштейна*:

$$\mu = \frac{q_i}{k_B T} D. \quad (6.40)$$

Причем, как  $\mu$ , так и  $D$  зависят от вязкости жидкости. Заметим, что энергия  $k_B T$  при комнатной температуре примерно равна 0,025 эВ и величина  $k_B T/q$  имеет размерность напряжения [В]. Для ионов с зарядом электрона  $q_i = e$  ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл) и типичном коэффициенте диффузии органических жидкостей  $D \approx 5 \cdot 10^{-11} m^2/c$ , подвижность ионов приблизительно равна  $2 \cdot 10^{-9} m^2/B \cdot c$ .

В жидких кристаллах анизотропия подвижности и проводимости определяется анизотропией диффузии ионов. Соответствующий тензор для одноосных фаз имеет стандартную форму:

$$\sigma_{ij} = \sigma_{\perp} \delta_{ij} + \sigma_a n_i n_j.$$

Как и в случае диффузии, анизотропия проводимости  $\sigma_a = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$  может быть положительной (в каламитных нематиках) или отрицательной

(например, в смектике-А или дискотических мезофазах). При комнатной температуре анизотропия проводимости типичных нематиков находится в интервале  $\sigma_a \approx 1,2-1,6$  в зависимости от типа и концентрации ионной примеси. Обычно анизотропия  $\sigma_a(T)$  пропорциональна параметру ориентационного порядка  $S(T)$ .

### *b) Концентрация ионов*

Откуда возникают ионы в жидких кристаллах? Их источники могут быть разными:

- (i) Часто ионные примеси могут остаться в жидком кристалле от недостаточной очистки вещества после его синтеза или появиться, например, под длительным воздействием на вещество температуры или ультрафиолетового света;
- (ii) Ионы могут быть умышленно введены в жидкий кристалл для управления его проводимостью;
- (iii) Ионизация нейтральных молекул в объеме может быть вызвана достаточно сильным внешним полем, в частности, вблизи электродов. Особенно это относится к тонким слоям жидкого кристалла: электроны или дырки могут быть инжектированы из электрода и почти немедленно (в течение  $10^{-5}-10^{-8}$  с) захвачены нейтральными молекулами жидкого кристалла, образуя отрицательные или положительные ионы. Эти ионы прежде, чем рекомбинировать, принимают участие в протекании тока через образец.

Рассмотрим процесс допирования раствора ионной примесью. Добавим органическую соль АВ с объемной концентрацией  $c$  [ $\text{м}^{-3}$ ] в изотропную жидкость (растворитель). Соль распадается на анионы  $\text{A}^-$  и катионы  $\text{B}^+$  с последующей рекомбинацией в соответствии с реакцией  $\text{AB} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{B}^+$ . По закону действующих масс получаем:

$$K_D c(1 - \alpha) = K_R (\alpha c)^2.$$

Здесь левая часть отражает скорость диссоциации нейтральных молекул со степенью ионизации  $\alpha$ , а справа скорость их бимолекулярной рекомбинации, причем  $\alpha c = n_v^+ = n_v^-$  — объемная концентрация ионов;  $K_D$  и  $K_R$  — соответствующие константы диссоциации и рекомбинации. Теперь можно ввести зависящий от температуры коэффициент ионизации

$$K = \frac{K_D}{K_R} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad \text{или} \quad c = \frac{K(1 - \alpha)}{\alpha^2} \quad (6.41)$$

и связать его со степенью ионизации

$$\alpha = \frac{-K + K \left[ 1 + \frac{4c}{K} \right]^{1/2}}{2c}. \quad (6.42)$$

Рассмотрим три частных случая:

- (i) При очень малой концентрации соли  $c \rightarrow 0$ , член с квадратной скобкой после его разложения в ряд Тейлора  $\approx [1 + (2c/K)]$  приводит к  $\alpha \rightarrow 1$ . Рекомбинации практически нет, и концентрация ионов достигает концентрации соли,  $n_v^+ = n_v^- = c$ .
- (ii) При более высокой концентрации соли, результат зависит от коэффициента ионизации. В сильных электролитах коэффициент  $K$  велик, и мы снова получаем  $4c/K \ll 1$ ,  $\alpha \rightarrow 1$  и  $n^+ = n^- = c$ .
- (iii) Если же коэффициент  $K$  мал (слабый электролит), то  $4c/K \gg 1$  и числитель (6.42) переходит в выражение  $-K + (4cK)^{1/2}$ , а степень ионизации — в формулу  $\alpha = -K/2 + (K/c)^{1/2}$  и тогда

$$n_v^+ = n_v^- = c\alpha = \sqrt{Kc} - \frac{K}{2}. \quad (6.43)$$

На рис. 6.21 показана качественная зависимость концентрации ионов от концентрации  $c$  растворяемой соли. Здесь виден переход от линейной зависимости к некоторому насыщению. Порядок величины типичных коэффициентов ионизации  $\sim 10^{25} \text{ м}^{-3}$ .

### с) Вольт-амперные характеристики тонких ячеек

При исследовании электрооптических эффектов в жидких кристаллах обычно имеют дело с толщинами слоев в интервале 1–50 мкм и напряженностями поля порядка  $10^6$ – $10^7$  В/м. В таких случаях дрейфом носителей заряда в электрическом поле пренебречь нельзя, хотя во многих случаях можно пренебречь электрохимическими процессами на электродах.

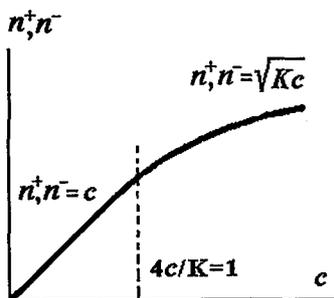


Рис. 6.21. Качественная зависимость концентрации положительных или отрицательных ионов от концентрации  $c$  растворяемой соли

Представим себе простейшую модель ионизации-рекомбинации с коэффициентами  $K_D$  и  $K_R$ , не зависящими от поля при его слабой или промежуточной напряженности. Случай сильного поля будет рассмотрен отдельно. Когда степень

ионизации  $\alpha \ll 1$ , объемная концентрация ионов  $n_v^+ = n_v^- = n_v (\text{см}^{-3})$  подчиняется уравнению

$$\frac{dn_v}{dt} = K_D c - K_R n_v^2 - \frac{E(\mu_+ + \mu_-)}{d} n_v, \quad (6.44)$$

где  $d$  — расстояние между электродами,  $\mu^+$  и  $\mu^-$  — подвижности положительных и отрицательных ионов, а  $c$  — концентрация соли. В правой части, первые два члена описывают скорости диссоциации молекул и рекомбинации ионов, а третий член учитывает процессы дрейфа ионов к электродам. В стационарном режиме

$$\frac{dn_v}{dt} = \frac{c}{\tau_D} - \frac{n_v}{\tau_R} - \frac{2n_v}{\tau_T} = 0, \quad (6.45)$$

где мы ввели времена  $\tau_D = 1/K_D$ ,  $\tau_R = 1/K_R n_v$ ,  $\tau_T = 2d/(\mu^+ + \mu^-)E$  — характерные, соответственно, для ионизации молекул, рекомбинации ионов и их дрейфа на электроды под действием поля. Рассмотрим опять частные случаи:

В режиме *слабого поля* (область 1 на рис. 6.22.) величина  $\tau_T$  велика, и третьим членом в (6.45) можно пренебречь. Тогда для концентрации ионов мы получаем предыдущий результат  $n_v^2 = (K_D / K_R)c = Kc$ , и проводимость (6.39) оказывается независимой от поля:

$$\sigma_1 = q(\mu^+ + \mu^-)\sqrt{Kc}. \quad (6.46)$$

В режиме *промежуточного поля* (область 2 на рис. 6.22.), учет дрейфа ионов необходим, но рекомбинацией можно пренебречь, поскольку поле отводит ионы к электродам достаточно быстро. Оценка характерного времени транзита ионов дает  $\tau_T = d^2/\mu U \approx 2,5$  мс ( $d = 10$  мкм,  $U = 10$  В,  $\mu = 4 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/В·с). Теперь концентрация ионов дается формулой

$$n_v = \frac{\tau_T}{2\tau_D} c = \frac{dK_D c}{(\mu^+ + \mu^-)E},$$

и «кажущаяся» проводимость становится зависящей от поля:

$$\sigma_2 = \frac{qdK_D c}{E}. \quad (6.47)$$

Следовательно, с усилением поля кривая плотности тока выходит на насыщение с величиной:

$$j = \sigma_2 E = qdK_D c.$$

При переменном поле с частотой  $\omega > 1/\tau_T$ , дрейфом ионов к электродам можно пренебречь с самого начала. Тогда линейный режим при постоянных

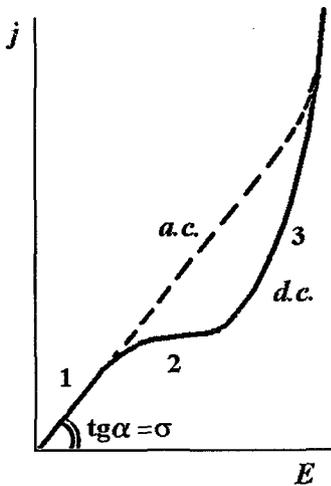


Рис. 6.22. Вольт-амперные кривые для тонкого слоя жидкого кристалла (слабого электролита) между плоскими электродами. Сплошная кривая соответствует постоянному току (д. с.) в режимах слабого (1), промежуточного (2) и сильного (3) поля. Штриховая кривая соответствует переменному полю (а. с.) и частично совпадает со сплошной кривой

значениях  $K_D$  и  $K_R$  занимает обе области вольт-амперной кривой (1 и 2), как показано штриховой линией на рис. 6.22.

В сильном поле коэффициент  $K_D$  увеличивается из-за ионизации молекул в поле, и мы опять можем пренебречь рекомбинационным членом в (6.45) и получить выражения

$$K_D(E)c - \frac{E(\mu_+ + \mu_-)}{d} n_v = 0$$

$$\text{или } n_v(E) = \frac{dK_D(E)c}{(\mu^+ + \mu^-)E},$$

а кривые тока приобретают форму, зависящую от поля не явно, а через коэффициент диссоциации  $K_D(E)$ .

$$J = qE(\mu^+ + \mu^-)n_v(E) = qcdK_D(E).$$

В отсутствие поля коэффициент диссоциации  $K_D$  описывается экспоненциальной зависимостью

$$K_D(E=0) = K_D^0 \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right),$$

где  $W$  — электростатическая энергия связи ионной пары. Если допустить, что внешнее поле снижает энергию барьера  $W$  на величину  $\Delta W \approx \text{const } E^{1/2}$  (в соответствии с моделью Шоттки для барьера на контакте металла с диэлектриком), то величина  $K_D$  будет экспоненциально зависеть от корня из напряженности поля. Тогда и ток будет экспоненциально зависеть от  $\sqrt{E}$  и линейно от толщины образца при заданном поле  $E$ :

$$j = \text{const} \cdot K_D^0 \exp\left(\frac{\beta E^{1/2}}{k_B T}\right). \quad (6.48)$$

Разумеется, в области 3 на рис. 6.22 режим насыщения тока больше не имеет места.

Представленная картина качественно согласуется с экспериментальными данными. Действительно, линейное возрастание тока при слабых полях с последующим насыщением часто наблюдается на постоянном токе. С другой стороны, из-за простоты модели и, в частности, пренебрежения

процессами инжекции носителей и накопления пространственного заряда, довольно трудно получить надежные экспериментальные данные для компонент тензора электропроводности. К тому же трудно избежать появления неконтролируемых примесей. Всегда желательно иметь жидкокристаллические материалы высокой чистоты с низкой электропроводностью, так как при необходимости можно целенаправленно допировать исходный материал примесями по выбору.

*d) Частотная зависимость ионной проводимости*

В обычных жидкостях, а также жидких кристаллах ионная проводимость не имеет дисперсии вплоть до микроволновых и даже оптических частот. Это можно показать, решая уравнение колебания иона с зарядом  $q$  во внешнем поле, создающем силу  $qE \exp(i\omega t)$ :

$$m_i \frac{dv}{dt} = qE \exp(-i\omega t) - \xi_i v \quad (6.49)$$

Здесь  $v$  — скорость иона массой  $m_i$ , а  $\xi_i v$  — сила трения иона. В данном случае нет упругой силы, хорошо нам знакомой по задаче о маятнике. Подставляя в (6.49) решение в форме  $v = v_0 \exp(-i\omega t)$ , получаем

$$v_0 (\xi_i - i\omega m_i) = qE.$$

Отсюда, вводя обратную величину времени релаксации ионов  $\tau_i^{-1} = \xi_i/m_i$ , находим комплексную амплитуду скорости иона

$$v_0 = \frac{qE}{m_i(\tau_i^{-1} - i\omega)} = \frac{q\tau_i^{-1}E}{m_i(\omega^2 + \tau_i^{-2})} + i\omega \frac{qE}{m_i(\omega^2 + \tau_i^{-2})} \quad (6.50)$$

и комплексную проводимость

$$\sigma^* = \sigma' + i\omega\sigma'' = qn_v v = \frac{q^2 n_v \tau_i}{m_i(1 + \omega^2 \tau_i^2)} + i\omega \frac{q^2 n_v \tau_i^2}{m_i(1 + \omega^2 \tau_i^2)}. \quad (6.51)$$

Видно, что на частотах  $\omega \ll \tau_i^{-1}$  ионная проводимость постоянна,  $\sigma = q^2 n_v / \xi_i$ . Остается найти коэффициент трения  $\xi_i$ , снова вспомнив закон Стокса:

$$F_\xi = \xi_i v = 6\pi R_0 \eta v, \quad (6.52)$$

где  $R_0$  — радиус сферического иона, а  $\eta$  — вязкость жидкости. Из (5.52) получаем  $\xi_i = 6\pi\eta R_0 \approx 9,5 \cdot 10^{-11}$  кг/с ( $R_0 = 5\text{Å} = 5 \cdot 10^{-10}$  м и  $\eta = 0,01$  Па·с). Следовательно, в рамках справедливости закона Стокса ионную проводимость и подвижность на частотах  $\omega \ll \tau_i^{-1}$  можно написать так

$$\sigma = \frac{q^2 n_v}{6\pi R_0 \eta}; \text{ и } \mu_i = \frac{\sigma}{qn_v} = \frac{q}{6\pi R_0 \eta}. \quad (6.53)$$

Численно, при  $q = e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл и  $\xi \approx 9,5 \cdot 10^{-11}$  кг/с мы получим порядок величины подвижности ионов  $\mu_i \approx 1,7 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/В·с, что достаточно близко к экспериментальным данным. Наконец, мы оценим характерное время трансляционной релаксации сферического иона (или молекулы) в вязкой жидкости:

$$\tau_i = \frac{m_i}{\xi_i} = \frac{m_i}{6\pi r_0 \eta}. \quad (6.54)$$

Масса типичной органической молекулы порядка  $m_i = Mm_p \approx 3,3 \cdot 10^{-25}$  кг (здесь относительный молекулярный вес  $M \approx 200$ , а  $m_p$  — масса протона) и, действительно, характерное время релаксации (или столкновений) ионов очень мало,  $\tau_i \approx 3,5 \cdot 10^{-15}$  с. Поэтому и дисперсия ионной проводимости могла бы обнаружиться лишь на частотах, где само понятие силы трения можно поставить под сомнение. Удивительно, что на частотах несколько более низких, чем  $\tau_i$ , закон Стокса еще не утрачивает своей силы.

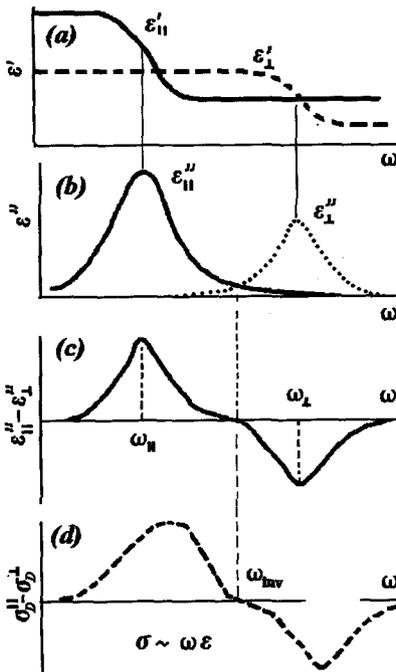


Рис. 6.23. Качественные частотные спектры компонент диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  (а) и  $\epsilon''$  (б), и соответствующая анизотропия мнимой компоненты диэлектрической проницаемости  $\epsilon''_{||} = \epsilon''_{||} - \epsilon''_{\perp}$  (в), а также анизотропия реальной проводимости на переменном токе  $\sigma_D^{||} - \sigma_D^{\perp}$  (д) в области дебаевской релаксации диполей. Здесь  $\omega_{inv}$  — частота инверсии, при которой анизотропия как  $\epsilon''_{||}$ , так и  $\Delta\sigma_D = \sigma_D^{||} - \sigma_D^{\perp}$  меняют знак

е) Проводимость, обусловленная диэлектрическими потерями

Вернемся снова к комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$ . Здесь  $\epsilon''$  описывает диэлектрические потери, т. е. диссипацию энергии в области дебаевской релаксации диполей. Мы можем ввести параметр  $\sigma_D = \omega \epsilon_0 \epsilon''$ , имеющий размерность проводимости [Ом<sup>-1</sup>м<sup>-1</sup>], и фактически неотличимый от омической проводимости на переменном токе. Величины

$\varepsilon''$  и  $\sigma_D$  становятся весьма существенными в частотном диапазоне дисперсии компоненты  $\varepsilon'$ , как мы видели в разделе 6.2.4.

То, о чем было сказано выше, справедливо как для изотропных жидкостей, так и для жидких кристаллов. Однако, в жидких кристаллах, благодаря их анизотропии, отношение

$$\sigma_D^{\parallel} / \sigma_D^{\perp} = (\varepsilon''_{\parallel} \omega_{\parallel}) / (\varepsilon''_{\perp} \omega_{\perp})$$

зависит от частоты исключительно сильно и, по крайней мере, теоретически может варьировать в диапазоне от  $+\infty$  до  $-\infty$ . Это хорошо видно на рис. 6.23.

Действительно, вследствие очень большой разницы частотных диапазонов дисперсии действительных компонент  $\varepsilon'_{\parallel}$  и  $\varepsilon'_{\perp}$ , максимумы мнимых компонент  $\varepsilon''_{\parallel}$  и  $\varepsilon''_{\perp}$  далеко разнесены друг от друга (рисунки *a* и *b*). Соответственно, знак анизотропии мнимых компонент  $\varepsilon''_{\parallel} - \varepsilon''_{\perp}$  и действительных компонент  $\sigma_D^{\parallel} - \sigma_D^{\perp}$  будет изменяться на частоте  $\omega_{inv}$  где-то в промежутке между максимумами  $\varepsilon''_{\parallel}$  и  $\varepsilon''_{\perp}$ .

Большая величина анизотропии  $\Delta\sigma_D$  влияет на электрооптические свойства нематиков, особенно в материалах с низкой частотой инверсии диэлектрической анизотропии  $\varepsilon_a$ , как, например, в случае, показанном на рис. 6.24. На частоте около  $f \approx 100$  Гц,  $\sigma_{\parallel}$  начинает сильно отклоняться от плато ионной проводимости, тогда как  $\sigma_{\perp}$  начинается лишь при  $f \approx 10$  кГц, при которой отношение  $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$  уже достигло 400. Возрастание проводимости с частотой в области  $\omega\tau_D < 1$  можно описать с помощью формулы Дебая (6.32) и таким образом определить характерное время  $\tau_D$ :

$$\sigma_D = \varepsilon_0 \varepsilon'' \omega = \varepsilon_0 [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \omega^2 \tau_D. \quad (6.55)$$

Полезно сравнить отношение компонент проводимостей  $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} \approx 1,5$  для ионных процессов с гораздо более высоким отношением  $\sigma_D^{\parallel} / \sigma_D^{\perp} \approx 10^2 - 10^3$  для проводимости, обусловленной диэлектрическими потерями. В первом случае нематический (ориентационный) потенциал  $W_N$  не влияет на трансляционное движение ионов в электрическом поле и величину компонент проводимости  $\sigma_{\parallel}$  и  $\sigma_{\perp}$ . Во втором случае, потери  $\varepsilon''$  связаны с ориентацией длинных осей молекул-диполей под действием поля. При этом потери  $\varepsilon''_{\parallel}$

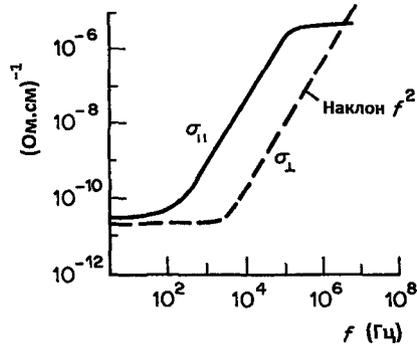


Рис. 6.24. Низкочастотный спектр главных компонент проводимости  $\sigma_{\parallel}$  и  $\sigma_{\perp}$  для типичного нематического жидкого кристалла, с частотной дисперсией  $\varepsilon_{\parallel}$  вблизи  $f = 1$  МГц

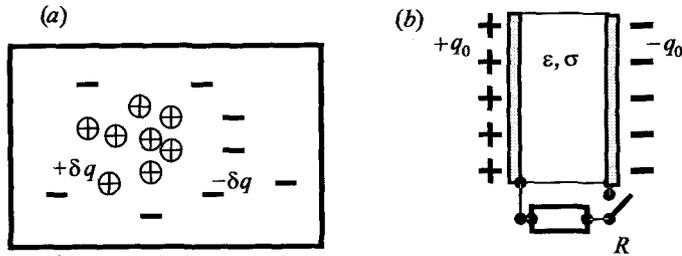


Рис. 6.25. Образование пространственного заряда в диэлектрическом веществе со слабой электропроводностью (а) и простая цепочка конденсатор — сопротивление для расчета времени релаксации заряда (b)

в происходят в условиях преодоления молекулами потенциального барьера  $W_N$ , а потери  $\varepsilon''_{\perp}$  происходят от более свободного вращения молекул вокруг их длинных осей в отсутствие барьера, что и приводит к высоким отношениям  $\varepsilon''_{\parallel} / \varepsilon''_{\perp}$  и  $\sigma_D^{\parallel} / \sigma_D^{\perp}$ .

#### f) Релаксация пространственного заряда

Многие явления в жидких кристаллах такие, как формирование двойных электрических слоев на границах двух сред, экранизация электронной поляризации ионами, возникновение электрогидродинамических неустойчивостей и другие, обязаны существованию в среде *пространственного или объемного заряда*. Его можно представить как облако некомпенсированного, например, положительного заряда  $+\delta q(\mathbf{r})$  в каком-то месте диэлектрической среды. Заряд противоположного знака  $-\delta q$  распределен где-то в другом месте, см. рис. 6.25 (а). При этом суммарный заряд равен нулю, а электронейтральность нарушается только локально.

В хороших проводниках тока, например, в металлах локальные электрические токи в среде восстановили бы электронейтральность немедленно и повсюду. В слабопроводящих материалах восстановление нейтральности требует некоторого времени. Это время легко найти, рассмотрев конденсатор с емкостью  $C$ , расстоянием  $d$  между его пластинами с площадью  $A$  и зарядами  $\pm q_0$ , рис. 6.25 (b). Вначале допустим, что диэлектрик идеален ( $\sigma = 0$ ), а к конденсатору присоединим сопротивление  $R$  и напишем уравнение для тока  $I$  разряда конденсатора:

$$I = \frac{dq}{dt} = C \frac{dU}{dt} = \frac{U}{R}.$$

Отсюда  $q = CU = q_0 \exp(-t/RC)$ , т. е. заряд стекает с постоянной времени  $RC$ .

Тот же самый заряд стечет с конденсатора за то же время  $RC$ , если мы уберем внешнее сопротивление, а допустим, что диэлектрик проводит ток и имеет внутреннее сопротивление  $R$ . Тогда:

$$\tau_M = RC = \left( \frac{d}{\sigma A} \right) \cdot \left( \frac{\epsilon_0 \epsilon A}{d} \right) = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{\sigma}. \quad (6.56)$$

Таким образом, мы исключили геометрические параметры конденсатора и нашли время релаксации  $\tau_M$ , зависящее только от материальных параметров среды, а именно проводимости  $\sigma$  и диэлектрической постоянной  $\epsilon$  (т. е. действительной части  $\epsilon'$ ). Найденное время называют *временем релаксации пространственного (или объемного) заряда*; это время уже встречалось нам под именем максвелловского времени диэлектрической релаксации в разделе 6.2.1. Заметим, что оно не имеет отношения ни к времени релаксации ионной проводимости  $\tau_i$ , ни к дебаевскому времени релаксации дипольной поляризации  $\tau_D$ .

Далее, коль скоро релаксация заряда вызвана встречным движением зарядов друг к другу в диффузионной среде, можно найти и характерную диффузионную длину для разных носителей заряда (электронов или ионов), отличающихся коэффициентом диффузии  $D$ :

$$L_D = (2D\tau)^{1/2} = \sqrt{\frac{2D\epsilon_0\epsilon}{\sigma}}. \quad (6.57)$$

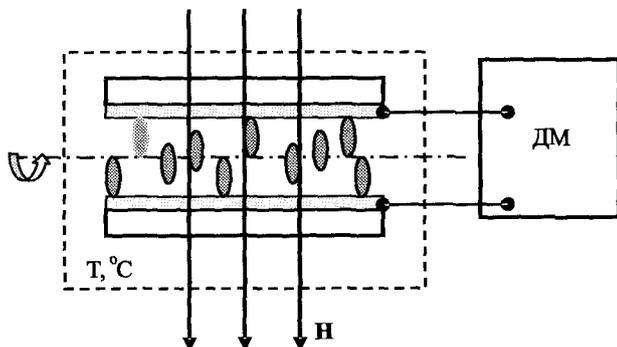
Обращаясь вновь к соотношению Эйнштейна  $D = \mu k_B T / q_i$  и  $\sigma = q_i n_{v,i}$ , где  $q_i$  — заряд частицы, получим формулу

$$L_D = \sqrt{\frac{2k_B T \epsilon_0 \epsilon}{q_i^2 n_v}} \quad (6.58)$$

для, так называемой *дебаевской длины экранирования*, играющей ключевую роль в любых процессах, связанных с локальными нарушениями электрической нейтральности. В частности, это относится к таким важным для техники элементам, как контакты металла с диэлектриком, полупроводниковые  $p$ - $n$  переходы или контакты жидких кристаллов с металлическими и полупроводниковыми электродами. Вследствие анизотропии  $\epsilon$ , в жидких кристаллах дебаевская длина также различна для различных направлений.

### г) Измерения анизотропии $\epsilon_a(\omega)$ и $\sigma_a(\omega)$

Для измерений  $\epsilon_a(\omega)$  и  $\sigma_a(\omega)$  широко используются диэлектрические мосты, позволяющие измерять емкость и проводимость жидких кристаллов в широком диапазоне частот (обычно  $1$ – $10^6$  Гц) и температур. Небольшой термостат с жидкокристаллической ячейкой помещается между полюсами



**Рис. 6.26.** Схема установки для измерений компонент диэлектрической проницаемости и электропроводности с помощью диэлектрического моста (ДМ), подключенного к плоским металлическим электродам

довольно сильного магнита. Для особо точных измерений толщина ячейки должна быть не менее 100 мкм, чтобы избежать поверхностных эффектов. Electroды должны быть хорошо проводящими, лучше всего золотыми, и не должны быть покрыты полимерными слоями, что особенно важно для высокочастотных измерений  $\epsilon_a(\omega)$  и низкочастотных измерений  $\sigma_a(\omega)$ , соответственно. Амплитуда переменного напряжения должна быть невысокой (обычно 0,1 В), чтобы исключить любую возможность влияния электрического поля на ориентацию жидкого кристалла.

Ориентация жидкого кристалла должна быть жестко фиксирована только направлением и напряженностью ( $\geq 200$  кА/м) магнитного поля так, чтобы всегда выполнялись условие  $\mathbf{n} \parallel \mathbf{H}$  (для каламитных фаз) или  $\mathbf{n} \perp \mathbf{H}$  (для дискотиков). На рис. 6.26 магнитное поле направлено вертикально, но ячейку можно поворачивать вокруг горизонтальной оси. В этом случае нормаль к ячейке, т. е. направление измерительного поля  $\mathbf{E}$ , устанавливается либо параллельно  $\mathbf{H}$  (для измерений  $\epsilon_{\parallel}$  и  $\sigma_{\parallel}$ ), либо перпендикулярно  $\mathbf{H}$  (для измерений  $\epsilon_{\perp}$  и  $\sigma_{\perp}$ ). Сказанное относится к каламитным фазам; для дискотических фаз направления должны  $\mathbf{E}$  нужно инвертировать, а для двuosных фаз геометрия эксперимента должна быть специально продумана.

*h) Сводка характеристических времен, встретившихся в данной главе*

$$\tau = \frac{L^2}{2D}$$

Общее выражение для времени диффузии частицы на расстояние  $L$  ( $D$  — коэффициент диффузии)

$$\tau_T = \frac{L^2}{2D_T} = \frac{\rho C_p L^2}{2k}$$

Время диффузии тепла ( $\rho$ ,  $C_p$  и  $k$  — соответственно, плотность, теплоемкость (при постоянном давлении) и теплопроводность

$\tau_L = \frac{1}{2}(K_R K_D c)^{-1/2}$	Ланжевеновское время химической релаксации ( $K_D, K_R$ — времена диссоциации и рекомбинации ионов, $c$ — концентрация растворенного вещества)
$\tau_T = \frac{L^2}{\mu U}$	Время, индуцированное полем транзита ионов на расстояние $L$ ( $\mu$ — подвижность ионов)
$\tau_M = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\sigma}$	Максвелловское время релаксации пространственного заряда ( $\sigma$ и $\varepsilon$ — проводимость и диэлектрическая проницаемость)
$\tau_i = \frac{m_i}{\xi_i}$	Время релаксации (соударений) для движения ионов с массой $m_i$ и коэффициентом их трения $\xi_i$ .
$\tau_D = \frac{4\pi\eta R^3}{k_B T}$	Время дебаевской релаксации дипольной поляризации жидкости ( $R$ — радиус молекулы, $\eta$ — коэффициент вязкости)
$\tau_D^{\parallel} = j_{\parallel} \tau_D; \tau_D^{\perp} = j_{\perp} \tau_D$	Дебаевские времена релаксации в нематике ( $j_{\parallel}, j_{\perp}$ — факторы замедления и ускорения)

## Литература к Главе 6

1. *De Gennes P. G., Prost J.* The Physics of Liquid Crystals, 2<sup>nd</sup> Ed., Clarendon Press, Oxford, 1995.
2. *Dunmur D., Toriyama K.* Magnetic Properties of Liquid Crystals, in «Physical Properties of Liquid Crystals» Eds. D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Wiley-VCH, Weinheim, 1999, pp. 102–112.
3. *Куммель Ч.* Введение в физику твердого тела, 4-е издание, Наука, Москва, 1978.
4. *Brochard F., de Gennes P. G.* Theory of magnetic suspensions in liquid crystals, J. Phys. (Paris) **31**, 691–708 (1970).
5. *Maier W., Meier G.* Eine einfache Theorie der dielektrischen Eigenschaften homogen orientierter kristallin-flüssiger Phasen des nematischen Typs, Z. Naturforschg. **16a**, 262–267 (1961); Hauptdielektrizitätskonstanten der homogen geordneten kristallin-flüssigen Phase des *p*-Azoxyanizols, *ibid*, **16a**, 470–477 (1961).
6. *Dunmur D., Toriyama K.* Dielectric Properties, in «Physical Properties of Liquid Crystals» Eds. D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Wiley-VCH, Weinheim, 1999, pp.129–150.
7. *de Jeu W. H.* The Dielectric Permittivity of Liquid Crystals, in «Liquid Crystals» Ed. L. Liebert (series Solid State Physics, Eds. H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull), Acad. Press, New-York, 1978, pp.109–174.
8. *de Jeu W. H.* «Physical Properties of Liquid Crystalline Materials», Gordon & Breach, New York, 1980.

9. *de Jeu W. H., Lathouwers Th. W., Bordewijk P.* Dielectric properties of di-*n*-heptyl azoxybenzene in the nematic and in the smectic A phases, *Phys. Rev. Lett.* 32, 40–43 (1974).
10. *Фрёлих Г.* Теория диэлектриков, ИЛ, Москва, 1960, глава 3.
11. *Wrobel S.* Dielectric relaxation spectroscopy, «Relaxation Phenomena» Eds. W. Haase, S. Wrobel, Springer-Verlag, Berlin, 2003, pp.13–35.
12. *Thoen J.* Thermal Methods, in «Physical Properties of Liquid Crystals» Eds. D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Wiley-VCH, Weinheim, 1999, pp. 208–232.
13. *Zammit U., Martinelli M., Pizzoferrato R., Scudieri F., Martelucci M.* Thermal conductivity, diffusivity, and heat capacity studies at the smectic-A — nematic transition in alkylcyanobiphenyl liquid crystals, *Phys. Rev. A* 41, 1153–1155 (1990).
14. *Блинов Л. М.* Электро- и магнитооптика жидких кристаллов, Наука, Москва, 1978.

## Глава 7

# Упругость и дефекты

### 7.1. Тензор упругости

#### 7.1.1. Закон Гука

В отличие от газов, жидкости почти не сжимаемы, т. е. имеют очень большой коэффициент сжимаемости и в то же время нулевой модуль сдвига. Например, лодку, плавающую на воде, можно сдвинуть одним пальцем, не преодолевая никакого потенциального барьера. Даже у очень вязких жидкостей статический модуль сдвига ничтожен, хотя их динамический модуль сдвига может быть достаточно велик, особенно на короткой временной шкале или высоких частотах. В противоположность жидкостям, изотропные твердые тела такие, как керамика или другие поликристаллические материалы имеют конечные модули сжимаемости и сдвига. Что касается упругости кристаллов, то она описывается целым набором коэффициентов упругости, который задается симметрией кристалла: чем ниже симметрия, тем больше число коэффициентов.

А как обстоит дело с жидкими кристаллами?

- (i) У нематических жидких кристаллов мы находим новую особенность. Как и у изотропных жидкостей, у них нет сдвиговой упругости, но есть ориентационная упругость, например, для изгиба или скручивания. Конечно, такой упругостью обладают и твердые кристаллы, но для нематиков соответствующие модули чрезвычайно малы. Именно ориентационная упругость и определяет замечательные электрооптические характеристики и практические применения жидких кристаллов, в особенности, нематиков.
- (ii) В других жидкокристаллических фазах, например, смектических наряду с ориентационной проявляются другие типы упругости, характерные для твердых кристаллов. При этом численные величины модулей изменяются почти от нуля до значений, наблюдаемых в трехмерных кристаллах.

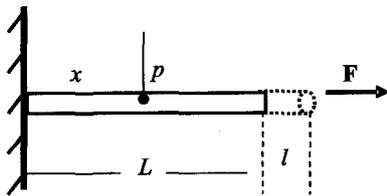


Рис. 7.1. Иллюстрация одномерного линейного смещения твердого материала под действием внешней силы (закон Гука)

Все, что обсуждается в данной главе, так или иначе, основано на законе Гука. Рассмотрим простой пример одномерного, обратимого растяжения длинного стержня с поперечным сечением  $A$  вдоль оси  $x$ , см. рис. 7.1. Сила, нормированная на единицу площади, т. е. механическое напряжение

$$\sigma_x = \frac{F}{A} = K \frac{l}{L} = K \frac{u_x}{x} = Ku, \quad (7.1)$$

вызывает относительное смещение материала в любой точке  $p(x)$  на величину  $l/L$  или  $u_x/x$ . Смещение следует линейному закону с коэффициентом пропорциональности, т. е. модулем упругости,  $K$ . Таким образом, в простейшем случае закон Гука связывает две векторных проекции на ось  $x$ , проекцию напряжения  $\sigma_x$  и проекцию относительной деформации  $u_x$  через скалярный модуль упругости  $K$  [единицы  $\text{Н/м}^2$ ]:

$$\sigma_x = Ku_x. \quad (7.2)$$

Упругая энергия, накопленная в стержне длиной  $L$  при его деформации, дается выражением

$$W = \int_0^l F dl = \int_0^l \frac{AK}{L} l dl = \frac{Kl^2}{2L} A = \frac{Ku_x^2}{2} LA = \frac{1}{2} Ku_x^2 V,$$

а плотность упругой энергии в одномерном случае

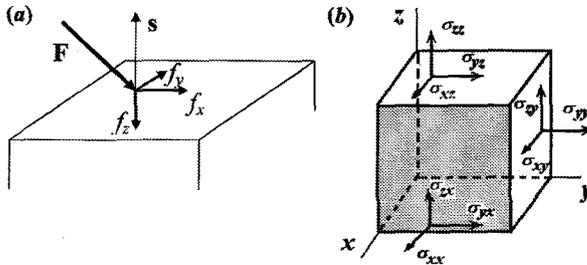
$$g = \frac{W}{V} = \frac{1}{2} Ku_x^2. \quad (7.3)$$

Механическое напряжение всегда вызывает деформацию, и ниже мы обобщим фундаментальные уравнения (7.2) и (7.3) на случай анизотропной среды.

### 7.1.2. Тензоры напряжения, деформации и упругости

#### а) Тензор напряжения

В общем случае, любой вектор поверхностной силы  $\mathbf{F}$ , действующей на тело, можно разложить на тангенциальную ( $f_x, f_y$ , сдвиг) и нормальную ( $f_z$ , давление) составляющие, как показано на рис. 7.2(a) [1]. В декартовой системе координат эти составляющие характеризуются индексом  $j = x, y, z$ . В свою очередь, элемент поверхности  $A$  представляет собой вектор с ам-



**Рис. 7.2.** Вектор силы  $\mathbf{F}$ , действующей на тело, и его тангенциальные ( $f_x$ ,  $f_y$ , сдвиг) и нормальная ( $f_z$ , давление) проекции (а), а также девять компонент тензора напряжений (б). Вектор элемента поверхности  $\mathbf{s}$  всегда направлен из объема тела наружу

плитудой  $A$ , равной площади элемента, и направлением, которое задается единичным вектором  $\mathbf{s}$  внешней нормали к этому элементу. Вектор  $\mathbf{s}$  тоже имеет три проекции с индексом  $i = x, y, z$ . Тогда тензор второго ранга напряжения определяется так:

$$\sigma_{ij} = \frac{s_i f_j}{A}. \quad (7.4)$$

В общем случае  $\sigma_{ij}$  имеет  $3 \times 3 = 9$  компонент, показанных на рис. 7.2 (б). Диагональные компоненты ( $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$ ,  $\sigma_{33}$ ) соответствуют давлению, а недиагональные — сдвигам. Так как тензор  $\sigma_{ij}$  симметричен ( $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ ), только шесть из девяти компонент оказываются независимыми. Обычно, наряду с поверхностными силами, в тот же тензор включаются и объемные силы, например, гравитационные или силы электрического и магнитного полей.

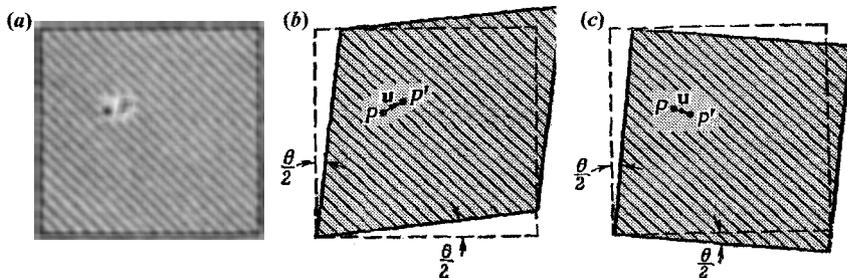
### б) Тензор деформации

Рассмотрим образец упругого вещества, в котором деформация может быть и неоднородной [2]. Любое смещение точки  $p$  в точку  $p'$ , вызванное тензором напряжения и показанное на рис. 7.3 (а, б, с) можно рассматривать как комбинацию четырех основных деформаций, а именно, (i) трансляций и (ii) вращений тела как целого, а также (iii) сдвиговой деформации и (iv) деформаций сжатия или растяжения.

Теперь мы исключим смещение тела как целого (т. е. трансляцию) и посмотрим, что будет происходить с компонентами соответствующих тензоров. Вернувшись к (7.2), вместо  $u_x/x = l/L$  напишем

$$u_x = e_{xx}x \quad \text{или} \quad \partial u_x = e_{xx} \partial x.$$

Для малых деформаций коэффициент  $e_{xx} = \partial u_x / \partial x$  будет числом, которое отвечает за деформацию (растяжение) вдоль оси  $x$ . Соответственно,



**Рис. 7.3.** Недеформированное тело (а) и иллюстрация разницы между деформацией сдвига (b) и вращения тела как целого (с). Для простоты, движения рассматриваются в одной плоскости

для растяжения по направлениям вдоль  $y$  и вдоль  $z$  мы получим коэффициенты

$$e_{yy} = \frac{\partial u_y}{\partial y}, \quad e_{zz} = \frac{\partial u_z}{\partial z}. \quad (7.5)$$

Таким образом, диагональные коэффициенты тензора деформаций с одинаковыми парами индексов отвечают за деформацию расширение-сжатие и, в общем случае неоднородной деформации, зависят от координат  $x, y, z$ .

Сдвиговую деформацию можно описать через углы  $\theta/2$ , как иллюстрирует рис. 7.3 (b). В этом случае, смещение какой-либо точки в направлении  $y$  оказывается пропорциональным расстоянию  $x$  и, наоборот,

$$u_x = \frac{\theta}{2}y; \quad u_y = \frac{\theta}{2}x \quad \text{и} \quad u_x = e_{xy}y; \quad u_y = e_{yx}x,$$

причем с одинаковым углом  $e_{xy} = e_{yx} = \theta/2$ . Однако, пока еще мы не можем выразить величины  $e_{xy}$  и  $e_{yx}$  в терминах производных  $(\partial u_x/\partial y)$  или  $(\partial u_y/\partial x)$ , так как похожие смещения относятся и к свободному вращению тела, как целого, без всяких деформаций. Действительно, как видно из рис. 7.3 (c),

$$u_x = \frac{\theta}{2}y; \quad u_y = -\frac{\theta}{2}x$$

и  $e_{xy} = -e_{yx}$ . Поэтому, чтобы получить чистый сдвиг в условиях возможного поворота тела, как целого, вводится комбинация

$$e_{xy} = e_{yx} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_y}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial y} \right),$$

в которой вклад, вызванный вращением, исключен. В общем случае, записываются две тензорные формулы, одна для *чистого сдвига*

$$e_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right), \quad (7.6)$$

а другая для чистого вращения

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right), \quad (7.7)$$

которые представляют симметричную (сдвиг) и антисимметричную (вращение) части одного тензора «сдвиг + вращение».

Итак, всякую деформацию можно описать симметричным тензором деформации второго ранга ( $3 \times 3$ )  $e_{kl}$  с диагональными элементами  $\partial u_i / \partial x_i$  (7.6), относящимися к растяжениям и сжатиям, и недиагональными элементами  $\partial u_i / \partial x_j$  (7.7), относящимися к сдвигам.

### с) Тензор упругости

Для *слабой деформации*, выполняется закон Гука, т. е. линейное соотношение между тензором механического напряжения и тензором деформации [3]:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} K_{ijkl} e_{kl} = K_{ijkl} e_{kl}. \quad (7.8)$$

Здесь правая часть является сокращенной формой записи средней части, предложенной Эйнштейном: так как символы  $k$  и  $l$  повторяются дважды в подстрочных индексах тензоров  $K_{ijkl}$  и  $e_{kl}$ , можно просто запомнить, что именно по ним нужно суммировать, и убрать громоздкий знак суммы. Тензор упругости  $K_{ijkl}$  — это тензор четвертого ранга с  $9 \times 9 = 81$  математически возможными компонентами. Однако, для кристаллов даже самой низкой симметрии (принадлежащих к триклинной системе), из-за физической эквивалентности  $K_{ijkl} = K_{jikl} = K_{ijlk} = K_{klij}$  число коэффициентов (модулей) упругости сокращается до 21. С повышением симметрии точечной группы число модулей шаг за шагом уменьшается следующим образом:

- шесть модулей для тетрагональной системы (группа  $D_{4h}$ ),
- пять модулей для гексагональной системы ( $D_{6h}$ ),
- три модуля для кубической системы ( $O$ ): один модуль сжимаемости и два модуля сдвига (последние два перпендикулярны ребрам и диагоналям куба)
- два модуля для изотропного твердого вещества (модули сжимаемости и сдвига),
- один модуль (сжимаемости) для изотропной жидкости.

Плотность упругой энергии, отвечающая линейному закону (7.8) — это скалярная величина, квадратичная по величине деформации:

$$g_d = \frac{1}{2} K_{ijkl} u_{ij} u_{kl}. \quad (7.9)$$

При разных геометриях деформации мы получаем множество (максимум 21 для триклинной системы) скалярных величин энергии. Для изотермических процессов упругая энергия дает непосредственный вклад в свободную энергию вещества.

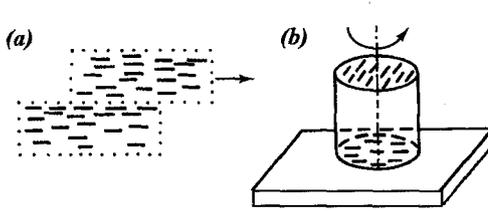
## 7.2. Упругость нематиков и холестериков

### 7.2.1. Элементарные деформации

Статическая континуальная теория упругости нематических жидких кристаллов развита работами Озеена, Эриксона, Лесли, Франка и других крупных ученых [4]. Именно Озеен ввел в физику жидких кристаллов концепцию векторного поля директора и пришел к выводу, что нематический жидкий кристалл можно описать четырьмя модулями упругости  $K_{11}$ ,  $K_{22}$ ,  $K_{33}$ , и  $K_{24}$  [4, 5], о чем мы поговорим ниже. Эриксен впервые осознал важность асимметрии тензора напряжения для гидростатики нематиков [6] и разработал теоретическую базу континуальной теории жидких кристаллов на основе законов сохранения массы, импульса и момента импульса. Чуть позже Лесли развил динамический подход к проблеме упругости и вязкости нематиков (Глава 8), и сегодня континуальная теория жидких кристаллов называется теорией Эриксона—Лесли. Что касается Франка, то именно ему принадлежит наиболее ясное изложение статической части проблемы и исключительно важный вклад в развитие теории дефектов. В данной главе мы будем обсуждать упругие свойства нематиков, исходя из наиболее популярного подхода, развитого Франком [7].

#### *а) Специфические особенности упругости нематиков*

Как уже отмечалось, при фиксированной ориентации директора  $\mathbf{n}$  модуль сдвига нематика равен нулю, рис. 7.4 (а), поскольку сдвиг жидкости не требует никакого внешнего усилия. При этом модуль сжимаемости нематика  $B$  не отличается от модуля сжимаемости соответствующей изотропной фазы. Новые особенности упругих свойств нематической фазы проявляются, когда ориентационная часть тензора нематического порядка  $Q_{ij}(\mathbf{r})$ , т. е. направление директора  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  изменяется в пространстве, рис. 7.4 (б). При этом можно считать, что амплитуда тензора  $Q_{ij}(\mathbf{r})$ , т. е. параметр порядка  $S$ , не изменяется.



**Рис. 7.4.** Разница между трансляционной (а) и вращательной (b) упругостью нематика: для трансляционного смещения верхнего слоя жидкости по отношению к нижнему упругий модуль равен нулю, в то время как для закрутки верхних слоев по отношению к нижним модуль имеет конечное значение

Предположим, что нематическая жидкость несжимаема,  $B \rightarrow \infty$ , и обсудим ориентационную упругость нематической фазы (упругость, связанную в данном случае с закруткой). Деформация, показанная на правом рисунке, вызвана механическим напряжением, связанным с кривизной поля директора. Здесь *тензор кривизны поля директора*  $dn_i/dx_j$  играет роль тензора деформации  $u_{ij}$ , индексы  $i, j = 1, 2, 3$ , а  $x_i$  означает набор осей декартовой системы координат. Механическое напряжение может быть вызвано граничными условиями, электрическим или магнитным полем, или какими-то другими причинами. Предполагается, что линейное соотношение между напряжением и кривизной поля директора выполняется (обобщение закона Гука). Мы хотим записать очень важное выражение для плотности упругой энергии  $g_d$  типа (7.9), но относящееся к кривизне поля директора. Чтобы сразу же обсудить общий случай, мы предположим, что плотность энергии  $g_d$  зависит не только от квадратичных комбинаций производных  $\partial n_i/\partial x_j$ , но и их линейных комбинаций:

$$g_d = K_{ij} \frac{\partial n_i}{\partial x_j} + \frac{1}{2} K_{ijklm} \frac{\partial n_i}{\partial x_j} \cdot \frac{\partial n_l}{\partial n_m}. \quad (7.10)$$

Как мы увидим ниже, первый член суммы, линейный по  $\partial n_i/\partial x_j$ , позволяет рассмотреть не только традиционный нематический жидкий кристалл с симметрией  $D_{\infty h}$ , но также и нематические фазы со спонтанными деформациями. Например, спонтанная закрутка переводит нематик в холестерическую фазу с нарушенной зеркальной симметрией, а спонтанная деформация поперечного изгиба (см. ниже), — в полярную нематическую фазу с нарушенной симметрией  $\mathbf{n} \neq -\mathbf{n}$ . Для обсуждения стандартного нематика можно ограничиться только вторым членом в правой части (7.10).

#### b) Элементарные деформации нематического жидкого кристалла

Пусть вначале директор ориентирован вдоль длинной оси  $z$ ,  $\mathbf{n} = (0, 0, 1)$ , рис. 7.5а. Затем, на расстоянии  $\delta x$  от начала координат  $O$  он как-то откло-

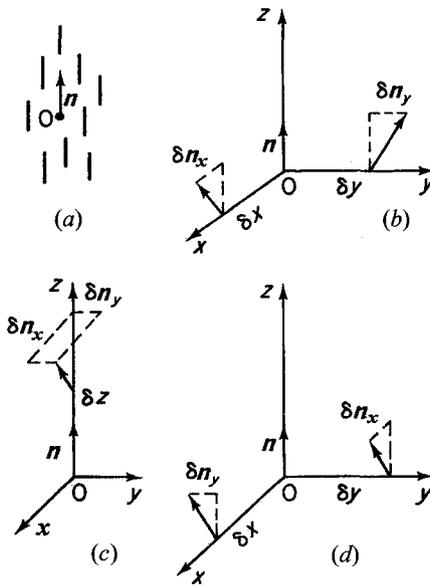


Рис. 7.5. Элементарные деформации поля директора при упрощенной геометрии (а) с  $n \parallel z$ : поперечный изгиб (b), продольный изгиб (c) и кручение (d)

ние  $\delta z$  от точки  $O$ , как показано на рис. 7.5 (c), мы определим две элементарные деформации *продольного изгиба* или В-деформации (от английского «bend» — изгиб):

$$\frac{\partial n_x}{\partial z} = a_3; \quad \frac{\partial n_y}{\partial z} = a_6.$$

Отметим, что отклонения директора  $\delta n_x$  и  $\delta n_y$  в обоих случаях (S- и В-) находятся в плоскости  $xy$ , перпендикулярной исходному направлению директора  $n$ .

Последняя элементарная деформация кручения или Т-деформация (от английского «twist» — кручение), показана на рис. 7.5 (d)

$$\frac{\partial n_x}{\partial y} = a_2; \quad -\frac{\partial n_y}{\partial x} = a_4.$$

Здесь минус появляется из-за разных знаков  $\delta n_y$  и  $\delta n_x$  с учетом однозначного вращения  $x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x$  относительно осей в правой координатной системе.

нен на некоторый угол в плоскости  $zOx$ , см. рис. 7.5 (b). Такая относительная деформация описывается отношением инкремента  $x$ -компоненты директора  $\delta n_x$  к расстоянию  $\delta x$ , на котором произошла деформация. Точно такую же операцию можно провести с компонентой директора  $\delta n_y$  в плоскости  $zOy$ . Этот тип деформации называется несколько громоздко *деформацией поперечного изгиба* или просто S-деформацией (от английского «spray», т. е. скос) [8], и в этой книге мы будем использовать оба этих названия. Итак, мы запишем элементарные S-деформации в виде:

$$\frac{\partial n_x}{\partial x} = a_1; \quad \frac{\partial n_y}{\partial y} = a_5.$$

Далее, рассматривая отклонения директора  $\delta n_x$  и  $\delta n_y$  на расстоя-

Теперь три компоненты поля директора  $n_z = 1$ ,  $n_x(x, y, z)$  и  $n_y(x, y, z)$  можно выразить через шесть относительных деформаций  $a_1$ – $a_6$  (пока только 6, а не 9, поскольку мы рассматриваем частный случай  $n = n_z$ ). Для малых деформаций получаем

$$\begin{aligned}n_z &= 1 + O(r^2); \\n_x &= a_1x + a_2y + a_3z + O(r^2); \\n_y &= a_4x + a_5y + a_6z + O(r^2),\end{aligned}$$

где  $O(r^2)$  описывает члены более высокого порядка, зависящие от  $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ :

### с) Тензор кривизны поля директора

Для рассматриваемого частного случая с условием  $n_z \approx 1 + \dots$  и  $\partial n_z / \partial x_j \approx 0$  ( $j = x, y, z$ ) получаем «усеченный» тензор кривизны поля директора с шестью производными:

$$n_{i,j} = \frac{\partial n_i}{\partial x_j} = \begin{pmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ a_4 & a_5 & a_6 \end{pmatrix}.$$

Здесь, по договоренности, в левой части  $n_{i,j}$  запятая между индексами  $i, j$  означает производную по координатам.

Для общего случая, когда  $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ , мы просто добавим отсутствующие элементарные деформации  $a_7, a_8$ , и  $a_9$ , которые можно было бы найти, несколько изменив рис. 7.5), и запишем полную форму тензора 2-го ранга кривизны поля директора:

$$n_{i,j} = \begin{pmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ a_4 & a_5 & a_6 \\ a_7 & a_8 & a_9 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \partial n_x / \partial x & \partial n_x / \partial y & \partial n_x / \partial z \\ \partial n_y / \partial x & \partial n_y / \partial y & \partial n_y / \partial z \\ \partial n_z / \partial x & \partial n_z / \partial y & \partial n_z / \partial z \end{pmatrix}. \quad (7.11)$$

Теперь мы вернемся к уравнению (7.10) для плотности свободной энергии и обсудим смысл коэффициентов упругости  $K_{ij}$  и  $K_{ijlm}$ .

## 7.2.2. Энергия Франка

### а) Тензоры упругости

(i) Тензор  $K_{ij}$ . Поскольку плотность энергии  $g_d$  — скалярная величина, а тензор кривизны имеет ранг 2, то и тензор упругости  $K_{ij}$  должен иметь тот же ранг с девятью компонентами (коэффициентами упругости). В отличие от тензора параметра порядка  $Q$ , этот тензор не имеет квадрупольной симметрии. Однако, он имеет одноосную полярную симметрию

конуса, и поэтому инвариантен по отношению к вращению вокруг полярной оси  $z$  ( $x' = y$ ,  $y' = x$ ,  $z' = z$ ). Таким образом, тензор  $K_{ij}$  сводится к форме:

$$K_{ij} = \begin{pmatrix} K_1 & K_2 \\ -K_2 & K_1 \end{pmatrix}. \quad (7.12)$$

В (7.12), оба коэффициента  $K_1$  и  $K_2$  не равны нулю и, соответственно, отвечают за спонтанную закрутку ( $K_2$ ) и спонтанный поперечный изгиб ( $K_1$ ). В этом случае мы имеем дело с полярной холестерической фазой (пока еще, по-видимому, не открытой).

Далее, если фаза имеет хотя бы одну плоскость симметрии, например,  $xz$  и  $yz$  тензор  $K_{ij}$  становится инвариантным по отношению к отражению от этих плоскостей ( $x' = -x$ ,  $y' = -y$ ). Теперь коэффициент  $K_2$  исчезает, фаза остается полярной, но уже ахиральной. Новый тензор соответствует виртуальному нематикку с полярной осью  $z$ :

$$K_{ij} = \begin{pmatrix} K_1 & 0 \\ 0 & K_1 \end{pmatrix}. \quad (7.13 a)$$

Наконец, если сохраняется симметрия «голова — хвост», т. е.  $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$  ( $z' = -z$ ), полярная ось исчезает, и мы остаемся со стандартной нематической фазой квадрупольной симметрии с модулем  $K_{ij} = 0$ . Однако, коэффициент  $K_2$  остается в хиральной, неполярной нематической, т. е. холестерической фазе:

$$K_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & K_2 \\ -K_2 & 0 \end{pmatrix}. \quad (7.13 b)$$

(ii) Тензор  $K_{ijlm}$ . В общем случае, этот тензор имеет 81 компоненту, однако, снова полагая  $\mathbf{n} \parallel z$  и  $a_{7,8,9} = 0$  для тензора  $n_{ij}$  (7.11), мы оставим лишь 36 коэффициентов. Теперь мы опять обратимся к симметрии. Обычный нематик одноосен, и число модулей сокращается до 18, причем только 5 из них независимы, а, именно,  $K_{11}$ ,  $K_{22}$ ,  $K_{33}$ ,  $K_{24}$  и  $K_{12}$ , так как  $K_{15} = K_{11} - K_{22} - K_{24}$ :

$$K_{ijlm} = \begin{pmatrix} K_{11} & K_{12} & 0 & -K_{12} & K_{15} & 0 \\ K_{12} & K_{22} & 0 & K_{24} & K_{12} & 0 \\ 0 & 0 & K_{33} & 0 & 0 & 0 \\ -K_{12} & K_{24} & 0 & K_{22} & -K_{12} & 0 \\ K_{15} & K_{12} & 0 & -K_{12} & K_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & K_{33} \end{pmatrix}. \quad (7.14)$$

Далее, с учетом симметрии  $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$  и трансформации координат  $x' = x$ ,  $y' = y$ ,  $z' = -z$ , мы освобождаемся от модуля  $K_{12}$  и пока остаемся с тремя известными уже коэффициентами  $K_{11}$ ,  $K_{22}$ ,  $K_{33}$  и модулем  $K_{24}$ , о котором речь пойдет ниже.

b) Упругая энергия стандартного нематика в геометрии  $\mathbf{n}||z$

Рассмотрим свободную энергию как комбинацию знакомых нам элементарных деформаций  $(a_1 + a_5)$ ,  $(a_2 + a_4)$ , и  $(a_3 + a_6)$  с соответствующими модулями деформаций поперечного изгиба ( $K_{11}$ ), кручения ( $K_{22}$ ) и продольного изгиба ( $K_{33}$ ). Из-за ограничения  $\mathbf{n}||z$  (т. е.  $dn_z = 0$ ), плотность упругой свободной энергии одноосного неполярного нематика с квадрупольным параметром порядка дается «усеченным» выражением

$$g_d = \frac{1}{2} \left[ K_{11}(a_1 + a_5)^2 + K_{22}(a_2 + a_4)^2 + K_{33}(a_3 + a_6)^2 \right], \quad (7.15 a)$$

которое мы хотим представить в более компактной, векторной форме. Но сначала нужно пояснить смысл векторных комбинаций с модулями  $K_{11}$ ,  $K_{22}$ , и  $K_{33}$

Запишем дивергенцию вектора  $\mathbf{n}$  с условием  $dn_z = 0$ :

$$\operatorname{div} \mathbf{n} = \frac{\partial n_x}{\partial x} + \frac{\partial n_y}{\partial y}$$

Здесь сразу видны производные  $a_1$  и  $a_5$ , отвечающие за S-деформацию. Теперь попробуем  $\operatorname{rot} \mathbf{n}$  с условием  $dn_z = 0$ ,

$$\operatorname{rot} \mathbf{n} = -\frac{\partial n_y}{\partial z} \mathbf{i} + \frac{\partial n_x}{\partial z} \mathbf{j} + \left( \frac{\partial n_y}{\partial x} - \frac{\partial n_x}{\partial y} \right) \mathbf{k}$$

и увидим, что эта форма не согласуется ни с одним членом в (7.15a). Однако, если в правой части скалярного произведения

$$\mathbf{n} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{n} = -n_x \frac{\partial n_y}{\partial z} + n_y \frac{\partial n_x}{\partial z} + n_z \left( \frac{\partial n_y}{\partial x} - \frac{\partial n_x}{\partial y} \right) \approx \left( \frac{\partial n_y}{\partial x} - \frac{\partial n_x}{\partial y} \right)$$

пренебечь первыми двумя членами второго порядка малости и учесть  $n_z = 1$ , мы получим комбинацию  $(a_2 + a_4)$ , отвечающую за деформацию кручения. И, наконец, векторное произведение

$$\mathbf{n} \times \operatorname{curl} \mathbf{n} = -\left( \frac{\partial n_x}{\partial z} \mathbf{i} + \frac{\partial n_y}{\partial z} \mathbf{j} \right),$$

при условии малости  $n_x, n_y \ll n_z \approx 1$  точно соответствует деформации продольного изгиба  $(a_3 + a_6)$  с модулем  $K_{33}$ . Действительно, несмотря на знак «минус» и векторную форму произведения, «усеченная» квадратичная форма свободной энергии полностью соответствует физическому смыслу:

$$g_d = \frac{1}{2} \left[ K_{11} \left( \frac{\partial n_x}{\partial x} + \frac{\partial n_y}{\partial y} \right)^2 + K_{22} \left( \frac{\partial n_x}{\partial y} - \frac{\partial n_y}{\partial x} \right)^2 + K_{33} \left[ \left( \frac{\partial n_x}{\partial z} \right)^2 + \left( \frac{\partial n_y}{\partial z} \right)^2 \right] \right] \quad (7.15 b)$$

## с) Формула Франка

Чтобы получить общее выражение для  $g_d$ , нужно добавить члены  $\partial n_z/\partial z$ ,  $\partial n_x/\partial x$  и  $\partial n_y/\partial y$  и переписать (7.15 б) на случай произвольной деформации поля директора  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  в декартовой системе координат. Тогда и получим элегантную формулу Франка для плотности упругой энергии в векторной форме:

$$g_d = \frac{1}{2} [K_{11}(\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + K_{22}(\mathbf{n} \cdot \operatorname{curl} \mathbf{n})^2 + K_{33}(\mathbf{n} \times \operatorname{curl} \mathbf{n})^2]. \quad (7.16)$$

Здесь хорошо видны векторные формы S-, T- и B-деформаций, соответственно. В эксперименте каждую из этих них можно легко получить в отдельности. Например, деформации можно создать механическими силами, с использованием соответствующей жесткой ориентации директора на внутренних границах стекол ячейки, как показано на рис. 7.6.

Вернемся теперь к модулю седловидного изгиба  $K_{24}$ , который играет важную роль, когда идет речь о двумерных и трехмерных структурах, например, о каплях нематика, окруженных изотропным растворителем [8] или о голубых фазах [9]. Тогда в упругую энергию и входит так называемый «дивергентный» член с модулем  $K_{24}$ , имеющий линейную форму  $g_d \propto \operatorname{div} \mathbf{n}$ . В одномерной геометрии (вдоль  $z$ ), при минимизации свободной энергии с использованием процедуры Эйлера—Лагранжа (раздел 7.3) первая производная директора  $\partial n/\partial z$  не дает вклада в объем образца, но дает вклад в граничные условия и сливается с более существенными вкладами в поверхностную энергию. В более сложной геометрии седловидная деформация проявляется и в объеме, и роль модуля  $K_{24}$  становится очень важной. Например, можно получить тонкие пленки с тангенциальными (т. е. в плоскости пленки вдоль  $x$ ) граничными условиями на одной стороне и гомеотропными условиями (вдоль  $z$ ) на противоположной стороне пленки. Тогда эта, так называемая гибридная ориентация в плоскости  $xz$  оказывается нестабильной, и, из-за вклада  $K_{24}$ , абсолютный минимум свободной энергии достигается в неоднородной, периодической структуре линейных дефектов (доменных полосок) в плоскости  $xy$  [10].

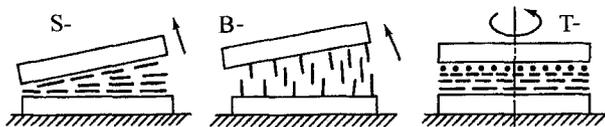


Рис. 7.6. Деформации поперечного (S), и продольного (B) изгибов, а также деформация кручения (T) в нематическом жидком кристалле, ограниченном стеклами, обработанными для планарной, однородной ориентации (для S и T) и гомеотропной ориентации (для B). Короткими черточками показано расположение молекул

Коэффициенты упругости нематика имеют размерность силы. В формуле Франка все три модуля положительны, а модуль  $K_{24}$  может быть как положительным, так и отрицательным. Все модули имеют один и тот же порядок величины, который просто можно оценить по отношению энергии межмолекулярного взаимодействия  $W$  к межмолекулярному расстоянию  $l \approx 0,5$  нм. Для оценки  $W$  в нематике можно исходить из температуры фазового перехода нематик — изотропная жидкость  $k_B T \approx 0,033$  эВ при  $T = 400$  К. Тогда порядок величины  $K \approx W/l \approx 10^{-11}$  Н. Если же исходить из нематического потенциала  $W_N \approx 0,15$  эВ, то получим оценку примерно в 5 раз меньше. Экспериментальные значения находятся в интервале  $10^{-12}$ – $10^{-11}$  Н, и для нескольких, особенно популярных жидких кристаллов (п-азоксианизола (РАА), п-метоксибензилиден-п'-бутиланилина (МВВА) и п-пентил-п'-цианобифенила (5СВ)) коэффициенты  $K_{ii}$  приведены в таблице во введении к книге [11].

### 7.2.3. Холестерики и полярные нематики

#### а) Холестерики

Как уже говорилось, для хиральных нематиков члены  $K_2$  тензора (7.12) не равны нулю, и модуль  $K_2$  можно добавить к слагаемому  $\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n}$ . Формально можно ввести скалярную величину  $q_0 = K_2 / K_{22}$  и получить упругую энергию холестерика в форме

$$g_d = \frac{1}{2} [K_{11} (\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + K_{22} (\mathbf{n} \cdot \operatorname{curl} \mathbf{n} + q_0)^2 + K_{33} (\mathbf{n} \times \operatorname{curl} \mathbf{n})^2]. \quad (7.17)$$

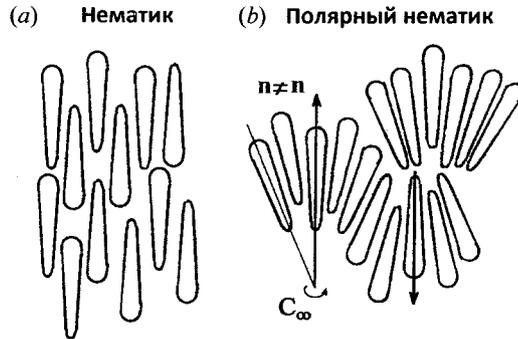
Теперь, разлагая второе слагаемое, получаем

$$K_{22} (\mathbf{n} \cdot \operatorname{curl} \mathbf{n})^2 + 2K_{22} q_0 (\mathbf{n} \cdot \operatorname{curl} \mathbf{n}) + K_{22} q_0^2$$

и замечаем, что последний член никак не связан с директором и потому не интересен, и только градиентный член  $K_{22} q_0 (\mathbf{n} \cdot \operatorname{curl} \mathbf{n})$  позволяет отличить упругую энергию холестерика от энергии нематика. В случае холестерика с закруткой поля директора относительно оси  $z$ , для компонент директора имеем  $\mathbf{n} = (\cos \varphi z, \sin \varphi z, 0)$ , и это приводит к уравнению  $\mathbf{n} \operatorname{curl} \mathbf{n} = -d\varphi/dz$ . Тогда при любой функции  $\varphi(z)$ , закрутка дает вклад в плотность упругой энергии холестерика

$$g_d(z) = \frac{1}{2} K_{22} \left( \frac{d\varphi(z)}{dz} - q_0 \right)^2. \quad (7.18)$$

Минимум энергий (7.18) соответствует равновесному волновому вектору  $q_0 = d\varphi/dz$  спиральной, гармонической структуры с шагом спирали  $P_0 = 2\pi/q_0$ . Практически,  $P_0$  варьирует от 0,1 мкм до  $\infty$ , и уравнение (7.18) справедливо, если  $P_0 \gg a$ , где  $a \approx 1$  нм — характерный размер молекулы. В противном случае, становится важной локальная двуосность среды.



**Рис. 7.7.** Упаковка молекул грушевидной (конической) формы в обычной нематической фазе (а) и гипотетической полярной нематической фазе (б)

### б) Полярные нематики

Аналогично, для нематической структуры с конечным коэффициентом  $K_1 \neq 0$  в тензоре (7.13) можно найти равновесную спонтанную деформацию поперечного изгиба, добавив вклад от  $K_1$  в слагаемое  $K_{11}(\text{div}n)^2$ . Если молекулы имеют форму груши, они, в принципе, могут упаковаться в нематической фазе двумя способами, как показано на рис. 7.7. В первом случае (а), получается обычная неполярная фаза. Во втором случае (б), симметрия фазы понижается от цилиндрической  $D_{\infty h}$  до конической  $C_{\infty v}$ , что предполагает наличие спонтанной поляризации вдоль полярной поворотной оси. Однако, такая фаза нестабильна, и упаковка (а) более вероятна. Структуры типа той, что изображена на рис. 7.7 (б) могут возникать вблизи поверхностей или в результате *флексозлектрической деформации* в электрическом поле. Нужно отметить, что поиск пока еще гипотетических полярных нематиков идет достаточно активно.

## 7.3. Вариационная проблема и вращательный момент

### 7.3.1. Уравнение Эйлера

Рассмотрим слой нематического жидкого кристалла, ограниченный двумя стеклянными пластинками. Эта конструкция широко используется в технике и, в частности, на ней базируются все жидкокристаллические дисплеи. Направления директора на противоположных границах ( $z = 0$  и  $z = d$ ) жестко фиксированы под углом  $\pi/2$  друг к другу, и такая структура называется твист-ячейкой, в данном случае 90-градусной. Предположим, что в плоскости слоя, вдоль осей  $x$  и  $y$  слой бесконечен, и направление ди-

ректора  $\mathbf{n}(z)$  зависит только от одной координаты  $z$ . Вопрос: как найти функцию  $\mathbf{n}(z)$ ?

Для простоты, все внешние поля не учитываются. Проблема состоит в том, чтобы найти такое распределение угла директора  $\varphi(z)$  по толщине слоя нематика, которое бы удовлетворяло минимуму свободной упругой энергии  $F$  при фиксированных граничных условиях. Это типичная вариационная проблема, хотя и очень простая в нашем частном случае. Вообще, идея вариационного метода заключается не в том, чтобы найти значение интеграла от функции (например, энергии)  $g(z, \varphi, \varphi')$  на интервале  $0 \leq z \leq d$  при известной функции  $\varphi(z)$ , а в том, чтобы найти *неизвестную функцию*  $\varphi(z)$ , обеспечивающую минимум интеграла. Понятно, что вместо трудоемкого перебора функций  $\varphi(z)$  лучше воспользоваться элегантною вариационной процедурой, разработанной Эйлером еще в XVIII веке. Вследствие важности вариационного подхода для физики жидких кристаллов, рассмотрим его подробно на нашем простом примере.

Рассмотрим функционал  $F$  (это число, которое в нашем случае соответствует упругой энергии жидкого кристалла в ячейке):

$$F = \int_a^b g(z, \varphi(z), \varphi'(z)) dz. \quad (7.19)$$

Здесь  $g$  — функция трех аргументов,  $z$ ,  $\varphi(z)$  и  $\varphi'(z) = d\varphi/dz$ . Формула (7.19) справедлива для любых непрерывных функций  $g(z)$ , имеющих непрерывные производные  $g'$ ,  $g''$  на интервале  $[a, b]$ . В нашем случае,  $g$  — это плотность свободной энергии в единице объема,  $\varphi(z)$  — угол, который директор образует с одной из координатных осей, а  $d = a - b$  — толщина слоя жидкого кристалла. Значения функции  $\varphi(z)$ , т. е. директора, жестко фиксированы на обоих краях интервала  $\varphi(a) = \varphi_a$  и  $\varphi(b) = \varphi_b$ .

Наша задача — найти необходимое условие экстремума функционала  $F$ . Представим, что функция  $\varphi(z)$  на рис. 7.8 как раз и соответствует экстремуму  $F$ , т. е.  $F = F_{extr}$  для  $\varphi(z)$  (фактически, из физических соображений мы имеем дело с минимумом  $F$ ). Далее, мы вводим другую, пробную функцию  $\varphi(z) + \alpha\eta(z)$ , где  $\alpha$  — малый численный коэффициент, а  $\eta(z)$  — произвольная функция, равная нулю на границах интервала  $[a, b]$ . Произведение  $\alpha\eta(z)$  называется *вариацией функции*  $\varphi(z)$ , которая будет приводить к изменению  $\delta F$  функционала  $F$  при изменении величины параметра  $\alpha$ . Следовательно, подставляя пробную функцию  $\varphi(z) + \alpha\eta(z)$  в функцию плотности энергии  $g(z)$ , мы получаем зависимость  $F$  от  $\alpha$ :

$$F(\alpha) = \int_a^b g[z, \varphi(z) + \alpha\eta(z), \varphi'(z) + \alpha\eta'(z)] dz \quad (7.20)$$

Теперь вспомним, что  $\varphi(z)$  соответствует экстремуму  $F_{extr}$ . Значит, при вариации  $\alpha$   $\varphi(z) + \alpha\eta(z)$  мы получим экстремум функционала  $F(\alpha)$  при  $\alpha = 0$ . Но ведь необходимое условие экстремума известно:  $dF/d\alpha = 0$ . Тогда мы можем записать это условие при нулевом коэффициенте  $\alpha$ ! Дифференцируя (7.20) по  $\alpha$ , а затем, полагая  $\alpha = 0$ , получаем

$$F'(0) = \frac{dF}{d\alpha} = \int_a^b \left[ \frac{\partial g}{\partial \varphi}(z, \varphi, \varphi')\eta(z) + \frac{\partial g}{\partial \varphi'}(z, \varphi, \varphi')\eta'(z) \right] dz = 0, \quad (7.21)$$

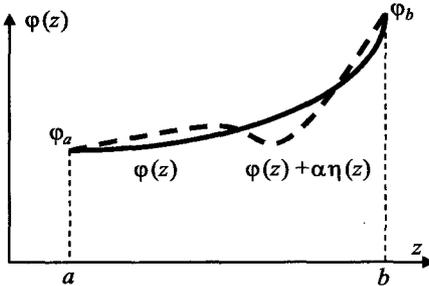
с учетом  $\frac{\partial g}{\partial \alpha} = \frac{\partial g}{\partial(\varphi + \alpha\eta)} \cdot \frac{\partial(\varphi + \alpha\eta)}{\partial \alpha} = \frac{\partial g}{\partial \varphi} \cdot \eta$  (при  $\alpha = 0$ ) и то же самое для члена с  $\varphi'$ ).

Интегрируя по частям второй член в (7.21) находим:

$$\begin{aligned} F'(0) &= \int_a^b \frac{\partial g}{\partial \varphi} \cdot \eta(z) dz + \left[ \frac{\partial g}{\partial \varphi'} \eta(z) \right]_a^b - \int_a^b \eta(z) \frac{d}{dz} \left( \frac{\partial g}{\partial \varphi'} \right) dz \\ &= \left[ \frac{\partial g}{\partial \varphi'} \eta(z) \right]_a^b + \int_a^b \eta(z) \left[ \frac{\partial g}{\partial \varphi} - \frac{d}{dz} \left( \frac{\partial g}{\partial \varphi'} \right) \right] dz = 0 \end{aligned}$$

Здесь первый член равен нулю, поскольку  $\eta(z) = 0$  на концах интервала  $[a, b]$ . А так как функция  $\eta(z)$  произвольна, выражение в квадратных скобках под интегралом также обязано быть равным нулю. И теперь мы приходим к замечательному дифференциальному уравнению Эйлера:

$$\frac{\partial g}{\partial \varphi} - \frac{d}{dz} \frac{\partial g}{\partial \varphi'} = 0. \quad (7.22)$$



**Рис. 7.8.** К пояснению вариационной процедуры: мы ищем такую функцию  $\varphi(z)$ , которая удовлетворяет экстремуму функционала (7.19). Здесь  $\varphi(z) + \alpha\eta(z)$  — пробная функция

Здесь, по-прежнему,  $g$  — функция  $z, \varphi(z)$  и  $d\varphi/dz$ . Так что же мы выиграли? Очень много: теперь, для того, чтобы найти функцию  $\varphi(z)$ , соответствующую минимуму функционала  $F_{extr}$ , нам нужно решить дифференциальное уравнение (7.22), вместо гораздо более сложного интегро-дифференциального уравнения (7.19). Две произвольные константы можно найти, используя граничные условия для функции  $\varphi(z)$ .

### 7.3.2. Твист-ячейка и уравнение Эйлера

Чтобы проиллюстрировать вариационный подход, исключительно полезный для дальнейшего обсуждения упругих и электрических свойств жидких кристаллов, рассмотрим конкретный пример твист-ячейки, показанной на рис. 7.9 (а). Нас интересует зависимость азимутального угла директора  $\varphi(z)$  от координаты  $z$  при условии его жесткой фиксации на границах  $\varphi(0) = 0$ ,  $\varphi(d) = \pi/2$ . Как уже отмечалось, равновесное распределение директора должно отвечать минимуму свободной (в данном случае только упругой) энергии ячейки в целом. Но сначала, нужно написать конкретную форму плотности свободной энергии Франка (7.16). Вследствие закрутки, директор в каждой точке  $z$  задается выражением  $\mathbf{n} = \cos \varphi(z) \mathbf{i} + \sin \varphi(z) \mathbf{j}$ , которое подразумевает  $n_z = 0$  как в объеме ячейки, так и на ее границах (нет предвратительного наклона молекул).

Плотность свободной энергии на единицу площади ячейки в плоскости  $xy$  находится очень просто, поскольку производные по  $x$  и  $y$  отсутствуют. Выпишем векторные формы

$$\text{rot} \mathbf{n} = -\frac{\partial n_y}{\partial z} \mathbf{i} + \frac{\partial n_x}{\partial z} \mathbf{j} = -\cos \varphi \frac{d\varphi}{dz} \mathbf{i} - \sin \varphi \frac{d\varphi}{dz} \mathbf{j};$$

$$\mathbf{n} \text{rot} \mathbf{n} = -\frac{d\varphi}{dz} \quad \text{и} \quad (\mathbf{n} \text{rot} \mathbf{n})^2 = \left( \frac{d\varphi}{dz} \right)^2.$$

Отсюда, с помощью (7.16), получаем плотность упругой энергии  $g_d$  [в Дж/м<sup>3</sup>] и полную упругую энергию [в Дж/м<sup>2</sup>], сохраняющуюся в ячейке:

$$g_d = \frac{1}{2} K_{22} \left( \frac{d\varphi}{dz} \right)^2; \quad F = \frac{1}{2} \int_0^d K_{22} \left( \frac{d\varphi}{dz} \right)^2 dz \quad (7.23)$$

Теперь, чтобы найти  $\varphi(z)$  нужно написать уравнение Эйлера (7.22) для функционала (7.23). В этом функционале, в явной форме нет ни аргумента  $z$ , ни функции  $\varphi(z)$ , поэтому

нужно провести дифференцирование только по  $\varphi'(z)$ . Получаем уравнение Эйлера:

$$-\frac{d}{dz} \frac{\partial g}{\partial \varphi'} = -K_{22} \frac{d^2 \varphi}{dz^2} = 0. \quad (7.24)$$

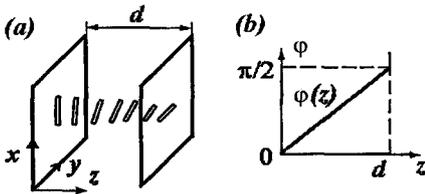


Рис. 7.9. Твист-ячейка в отсутствие внешних полей: геометрия задачи (а) и результат расчета углового распределения директора  $\varphi(z)$  по толщине ячейки (б)

Как правило, уравнение Эйлера можно рассматривать как уравнение баланса вращательных моментов в объеме среды. Одна-

ко, в данном случае момент упругих сил компенсируется только жесткими граничными условиями так, что директор может поворачиваться только вместе со стеклом. После первого интегрирования (7.24) находим константу:

$$q = d\varphi/dz = \text{const} = C. \quad (7.25)$$

Это важный результат, указывающий на однородное, линейное возрастание азимутального угла директора вдоль толщины слоя. Второе интегрирование дает величину константы  $C$ . Она зависит от разности углов директора на противоположных границах ячейки. В нашей модели были заданы углы  $\varphi_1 = 0$  при  $z = 0$  и  $\varphi_2 = \pi/2$  при  $z = d$ , следовательно,  $\varphi = Cz = \pi z / 2d$ , и эта линейная зависимость видна на рис. 7.9 (b). Уравнение (7.25) справедливо для любой однородной деформации кручения. Например, для нематика закрученного на углы  $\pi/4$  или  $\pi$ , получаем функции  $\varphi = (\pi z/4d)$  и  $\varphi = (\pi z/d)$ , соответственно. Линейная зависимость остается и при мягких (со слабым сцеплением директора с поверхностью) граничных условиях. Однако при наложении магнитного или электрического поля, линейная зависимость легко нарушается.

Полезно рассчитать упругую энергию на единицу площади типичной твист-ячейки, рассмотренной выше. Используя (7.23), получим

$$F = \frac{1}{2} \int_0^d K_{22} \left( \frac{\pi}{2d} \right)^2 dz = \frac{\pi^2 K_{22}}{8d}.$$

При толщине ячейки  $d = 10 \text{ мкм}$  ( $10^{-6} \text{ м}$ ),  $K_{22} = 3 \cdot 10^{-12} \text{ Н}$  находим энергию  $F \approx 370 \text{ нДж/м}^2$ .

Рассмотренный пример вариационного подхода очень прост, поскольку мы оперировали только с одной независимой переменной  $\varphi(z)$ , вдоль одного направления. Иногда приходится минимизировать функционал (как правило, энергию) по отношению к двум переменным. Фактически мы уже встречались с такой проблемой в разделе 5.3.3, но только в более простом случае бесконечной среды. Для двух переменных нужно использовать систему из двух уравнений Эйлера по тому же рецепту, как в предыдущем разделе. Иногда, правда, необходимо учитывать ограничения, как, например, в задачах с тремя проекциями директора, удовлетворяющих ограничению  $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 1$ . В таких случаях, для решения вариационных задач используют, так называемые, множители Лагранжа, однако этот, более общий подход Эйлера—Лагранжа в данной книге использоваться не будет.

### 7.3.3. «Молекулярное» поле и вращающие моменты

В нематической фазе директор  $\mathbf{n}$  можно перестроить из исходного в новое положение с помощью магнитного или электрического поля, так как поле создает вращающий момент, действующий на  $\mathbf{n}$ . Если поле достаточно

сильное, а магнитная  $\chi_a$  или диэлектрическая  $\varepsilon_a$  анизотропия положительна, то директор, как стрелка компаса, ориентируется вдоль направления поля. При выключении поля, директор, ранее отклоненный на вектор  $\delta\mathbf{n}$ , будет релаксировать в исходное положение за счет сил упругости. Это выглядит так, будто директор чувствует некое «молекулярное» поле, которое не следует путать со средним полем в молекулярной теории жидких кристаллов, см. Главы 2 и 5. Действительно, при термодинамическом равновесии всегда выполняется условие  $\mathbf{n} \parallel \mathbf{h}$ . Математически векторы «молекулярного» поля  $\mathbf{h}$  находят методом Эйлера—Лагранжа путем вариации компонент поля директора  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  с ограничением  $\mathbf{n}^2 = 1$  при минимизации суммарной, упругой и магнитной (или электрической) свободной энергии жидкого кристалла, находящегося под действием внешнего поля. Затем векторы  $\mathbf{h}$  можно использовать для нахождения соответствующих вращательных моментов.

В отсутствие внешних полей, с использованием формулы Франка (7.17) векторы «молекулярного» поля рассчитаны [9], для деформаций поперечного (S) и продольного (B) изгиба, а также кручения (T):

$$\begin{aligned} \mathbf{h}_S &= K_{11} \nabla(\operatorname{div} \mathbf{n}) \\ \mathbf{h}_B &= K_{33} \{[(\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n}) \times \operatorname{rot} \mathbf{n}] + \operatorname{rot}[\mathbf{n} \times (\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n})]\} \\ \mathbf{h}_T &= -K_{22} \{[(\mathbf{n} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{n} \cdot \mathbf{n}) \cdot \operatorname{rot} \mathbf{n}] + \operatorname{rot}[(\mathbf{n} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{n} \cdot \mathbf{n})] \cdot \mathbf{n}\} \end{aligned} \quad (7.26 a)$$

В приближении равенства модулей  $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$  уравнение для каждого вектора «молекулярного» поля становится одним и тем же:

$$\mathbf{h}_d = K \nabla^2 \mathbf{n}. \quad (7.26 b)$$

Когда речь идет о магнитном или электрическом поле (раздел 10.2), соответствующие вклады в «молекулярное» поле

$$\mathbf{h}_E = -\varepsilon_0 \varepsilon_a (\mathbf{E} \mathbf{n}) \mathbf{E}, \quad \mathbf{h}_H = -\mu^{-1} \chi_a (\mathbf{B} \mathbf{n}) \mathbf{B}, \quad (7.27)$$

добавляются к (7.26a). Сумма вкладов (7.26 и 7.27) численно определяет вращающий момент  $\Gamma$ , действующий на директор, и направленный в соответствии с векторным произведением

$$\Gamma = \mathbf{n} \times \sum \mathbf{h}_i. \quad (7.28)$$

В динамическом режиме этот момент может быть сбалансирован другими моментами, в частности, моментами сил вязкого трения  $\Xi$ . В этом случае, уравнение баланса моментов записывается так:

$$\mathbf{n} \times \sum \mathbf{h}_i + \Xi = 0. \quad (7.29)$$

#### 7.3.4. Флуктуации директора

Еще один пример успешного применения теории упругости среди многих других — это описание флуктуаций директора  $\mathbf{n}$  в нематиках, от-

ответственных за сильное рассеяние света. Фактически это рассеяние обязано малым величинам модулей упругости в формуле Франка. Это и приводит к сильным тепловым флуктуациям  $\mathbf{n}$ . Здесь, следуя Де Жену [12], мы рассмотрим относительно простой расчет амплитуды этих флуктуаций.

Мы опять рассмотрим основное состояние директора  $\mathbf{n}_0$  параллельное оси  $z$ . Флуктуирующая компонента директора имеет проекции  $(n_x, n_y, 0)$ . Общая упругая энергия Франка, связанная с флуктуациями директора в объеме  $V$ , дается интегралом плотности свободной упругой энергии (7.15 b):

$$F = \frac{1}{2} \int_V \left\{ K_{11} \left( \frac{\partial n_x}{\partial x} + \frac{\partial n_y}{\partial y} \right)^2 + K_{22} \left( \frac{\partial n_x}{\partial y} - \frac{\partial n_y}{\partial x} \right)^2 + K_{33} \left[ \left( \frac{\partial n_x}{\partial z} \right)^2 + \left( \frac{\partial n_y}{\partial z} \right)^2 \right] \right\} d\mathbf{r}. \quad (7.30)$$

После Фурье преобразования флуктуирующего поля директора гармоники проекций  $n_x(\mathbf{q})$  и  $n_y(\mathbf{q})$ , где  $\mathbf{q}$  — волновой вектор флуктуирующих мод, будут представлены интегралами по объему  $V$ :

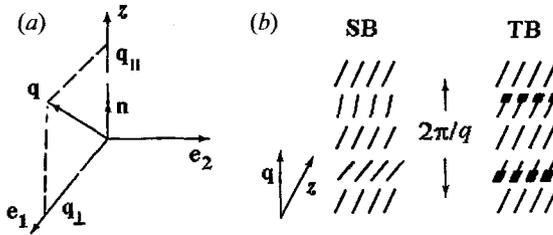
$$n_x(\mathbf{q}) = \int_V n_x(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r}; \quad n_y(\mathbf{q}) = \int_V n_y(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (7.31)$$

Теперь, в соответствии с (7.30), свободную энергию можно выразить через сумму гармоник  $q$ :

$$F = \frac{1}{2V} \sum_q \left\{ K_{11} |n_x(\mathbf{q})q_x + n_y(\mathbf{q})q_y|^2 + K_{22} |n_x(\mathbf{q})q_y - n_y(\mathbf{q})q_x|^2 + K_{33}q_z^2 [ |n_x(\mathbf{q})|^2 + |n_y(\mathbf{q})|^2 ] \right\}.$$

Вектор  $\mathbf{q}$  имеет три проекции  $(q_x, q_y, q_z)$ , и приведенная квадратичная форма для энергии с гармониками  $n_x(\mathbf{q})$  и  $n_y(\mathbf{q})$  оказывается слишком сложной, так как она не диагональна. Чтобы ее сделать диагональной, нужно учесть симметрию эксперимента по рассеянию света. Де Жен выбрал новую координатную систему с осью  $e_2$ , перпендикулярной  $\mathbf{n}_0 = z$  и в то же время перпендикулярной вектору рассеяния  $\mathbf{q}$ , как показано на рис. 7.10 (a). Другая ось  $e_1$  выбрана так, чтобы она была перпендикулярна как  $\mathbf{n}_0$ , так и  $e_2$ . Теперь вектор  $\mathbf{q}$  разлагается не на три компоненты, а только на две:  $q_z = q_{\parallel}$  и  $q_{\perp}$  ( $\parallel$  и  $\perp$  директору  $\mathbf{n}_0$ ). Соответственно, выделяются две нормальные моды флуктуаций.

На рис. 7.10 (b) видно, что флуктуационная мода  $n_1(\mathbf{q})$  есть смесь S- и В-деформаций, а мода  $n_2(\mathbf{q})$  — смесь Т- и В-деформаций. Это можно пояснить следующим образом: слева на рис. 7.10 (b) смешанная SB мода поперечного (менее важного) и продольного (более важного) изгибов соответствует флуктуациям молекул в плоскости  $qz$  по мере возрастания волнового вектора  $q$ . Напротив, справа на том же рисунке флуктуации отклоняются от плоскости  $qz$ . Это значит, что деформации кручения и продольного изгиба (ТВ мода) присутствуют в этих флуктуациях, а поперечный изгиб (S) отсутствует.



**Рис. 7.10.** Координатные оси,  $\mathbf{e}_1$  и  $\mathbf{e}_2$ , выбранные для обсуждения нормальных мод флуктуаций директора в нематическом жидком кристалле (а) и молекулярная структура нормальных мод (b), а именно, SB (поперечный и продольный изгиб) и TB (закрутка и продольный изгиб)

После перехода к новым переменным  $n_\alpha(\mathbf{q})$  ( $\alpha = 1, 2$ ) свободная энергия дается уравнением

$$F = \frac{1}{2V} \sum_q \sum_{\alpha=1,2} |n_\alpha(q)|^2 (K_{33}q_{\parallel}^2 + K_\alpha q_{\perp}^2), \quad (7.32)$$

где  $K_\alpha$  — комбинация модулей упругости  $K_{33}$  и  $K_{22}$ .

Уравнение (7.22) имеет замечательную особенность: различные Фурье-компоненты являются нормальными модами и развязаны друг от друга. Теперь к ним можно применить принцип равенства степеней свободы, означающий, что на каждую степень приходится энергия  $k_B T/2$ . Следовательно, для каждой моды с индексом  $\alpha = 1, 2$  можно написать уравнение для среднеквадратичной величины флуктуаций директора:

$$\langle |n_\alpha(q)|^2 \rangle = V \frac{k_B T}{K_{33}q_{\parallel}^2 + K_\alpha q_{\perp}^2}. \quad (7.33)$$

Это преобразование основано на распределении Гиббса, которое дает возможность найти вероятность среднеквадратичной величины  $|n_\alpha(\mathbf{q})|^2$  любой флуктуационной моды с волновым вектором  $\mathbf{q}$ , если средняя величина вероятности  $\langle |n_\alpha(\mathbf{q})|^2 \rangle$  для всех флуктуаций известна:

$$w \propto \exp \left[ - \frac{V(K_{33}q_{\parallel}^2 + K_\alpha q_{\perp}^2) |n_\alpha(\mathbf{q})|^2}{k_B T} \right] = \exp \left[ - \frac{|n_\alpha(\mathbf{q})|^2}{\langle |n_\alpha(\mathbf{q})|^2 \rangle} \right]$$

Наконец, используя (7.33) для флуктуаций директора, можно вывести амплитуды флуктуаций компонент диэлектрического тензора и затем величину сечения рассеяния света, см. раздел 10.1.3. Приведенное выше

континуальное описание флуктуаций директора [12] оказалось сильным аргументом против, так называемой теории «роев», основанной на дискретной модели нематических жидких кристаллов. Считалось, что среда состоит из блоков, в каждом из которых направление директора задано, но варьируется от блока к блоку, а границы между блоками (роями) вызывают рассеяние света [13]. Сегодня континуальная теория является одной из основ физики жидких кристаллов.

## 7.4. Дефекты в нематиках и холестериках

### 7.4.1. Текстуры нематиков и прием Вольтерры

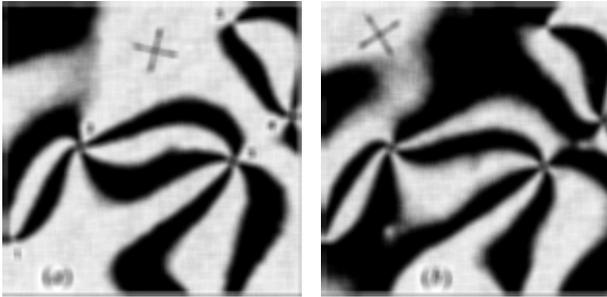
#### *а) Текстуры*

Концепция дефектов структуры жидких кристаллов заимствована из кристаллографии. Нарушения кристаллической решетки могут быть самыми разными. Например, это могут быть вакансии (точечные дефекты) или дислокации (линейные дефекты). В жидкокристаллических фазах наблюдается множество дефектов, причем часть из них не известна в классической кристаллографии. Изучение дефектов в жидких кристаллах важно как с научной, так и практической точек зрения [7,8], и можно отметить некоторые направления их исследования и использования:

- (i) идентификация различных мезофаз по характеристическим картинам дефектов, наблюдаемым под микроскопом;
- (ii) изучение упругих свойств сред по наблюдениям взаимодействий дефектов друг с другом;
- (iii) развитие теории трехмерных периодических структур, например, голубых фаз, с использованием концепции «решетки дефектов»;
- (iv) моделирование фундаментальных физических понятий и явлений таких, как, например, магнитный монополь или в взаимодействие кварков.

В оптической технологии, как правило, дефекты ухудшают качество приборов. В качестве примеров можно назвать доменные стенки в нематических твист-ячейках, зигзаг-дефекты в сегнетоэлектрических материалах, дисклинации в холестерических ячейках, используемых в микролазерах и т. д. Однако, совсем недавно появились исследования дефектных структур для практических применений в фотонных кристаллах (голубая фаза) и бистабильных холестерических дисплеях с памятью.

Исследуя нематические жидкие кристаллы в поляризованном микроскопе, можно наблюдать типы дефектов, которые отличаются размерностью: нуль-мерные (точки), одномерные (линии) и двумерные (стенки). При этом выделяют две типичные нематические текстуры в слоях разной толщины: (а) нитевидная текстура в толстых слоях и (b) шпирен-текстура в тонких.



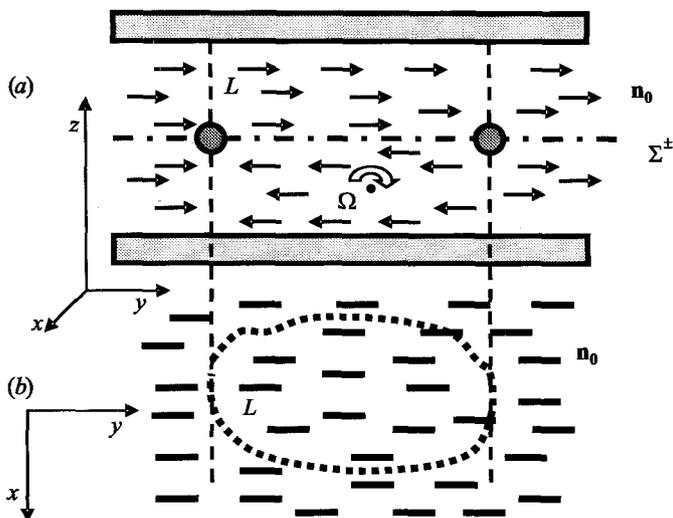
**Рис. 7.11.** Шлирен-текстура, наблюдаемая между скрещенными поляризатором и анализатором. При этом на фотографиях (а) и (b) ориентация пары полярироидов различается на  $45^\circ$ , как показано стрелками

На рис. 7.11 показана фотография нематической шлирен-текстуры в поляризационном микроскопе. Поляризатор и анализатор скрещены, но их угловое положение на фотографиях (а) и (b) различается на  $45^\circ$ . На обеих фотографиях видны характерные кисти, исходящие и заканчивающиеся в определенных точках. Эти точки — проекции линейных сингулярностей, перпендикулярных плоскости рисунка и называемых *дисклинациями*. Очевидно, что наблюдаемая картина определяет локальное распределение, т. е. поле директора  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ . Обратим внимание на то, что число кистей, исходящих из точек 1 и 5 равно двум, а из точек 3 и 4 — четырем, и, чтобы выяснить природу этих кистей, попробуем смоделировать дефекты с помощью, так называемого, процесса (или приема) Вольтерры.

#### *b) Процесс Вольтерры*

Значительная часть стрелок, направленных слева направо на рис. 7.12 (а), показывает исходную ориентацию директора  $\mathbf{n}_0$  во всем планарном слое нематического жидкого кристалла. Однако часть слоя, отмеченная стрелками, направленными справа налево, имеет предысторию: с помощью некой «магической» силы она была изъята, повернута на угол  $\pi$  вокруг оси  $\Omega$  и возвращена обратно на то же место. И, хотя не все стрелки теперь направлены в одну сторону, директор, вследствие симметрии  $\mathbf{n}_0 = -\mathbf{n}_0$ , везде параллелен  $\mathbf{n}_0$ . При этом обе части слоя (исходная и повернутая) топологически стабильны. Однако, в близкой окрестности плоскости  $\Sigma^\pm$ , на молекулярной шкале, ориентация директора меняется на  $\pi$ . Плоскость  $\Sigma^\pm$  параллельна подложкам и называется *стенкой*.

Имеется еще одна стенка, перпендикулярная плоскости  $xu$  и окружающая тот блок, который был повернут. Она показана, как вид сверху, точечной линией на нижнем рисунке. На пересечении двух стенок появляется



**Рис. 7.12.** Процесс Вольтерры. Нематический кристалл помещен между двумя стеклами, показанными с торцов (а) и сверху (б). Часть (блок) нематика, обозначенная вверху стрелками, направленными справа налево, была мысленно вырезана, повернута на угол  $\pi$  вокруг оси  $\Omega$  и возвращена обратно в то же место. В результате этого процесса директор повсюду остался параллелен  $n_0$ , но появились дефекты, а именно горизонтальная стенка  $\Sigma^\pm$  и дисклинация  $L$  на пересечении  $\Sigma^\pm$  с вертикальной стенкой

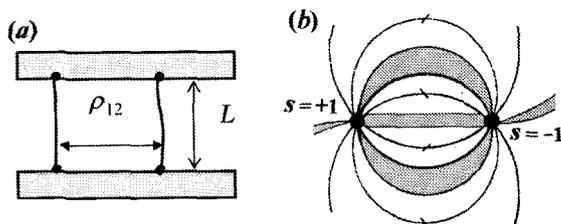
особый дефект  $L$ , называемый линейной дисклинацией, который, в отличие от стенки  $\Sigma^\pm$ , может наблюдаться под микроскопом в виде тонкой линии. На верхнем рисунке два темных кружочка показывают сечение дисклинации  $L$ .

Угол поворота виртуального блока не обязательно равен  $\pi$ ; он мог бы быть равен  $2\pi$ ,  $3\pi$  или, в общем случае,  $\Omega = 2\pi \cdot s$  где  $s$  — сила дисклинации. Дисклинации силы  $s = \pm 1/2$  или  $\pm 1$  наблюдаются очень часто. Именно они определяют число кистей исходящих из точек (дисклинаций), показанных на рис. 7.11 (две и четыре кисти соответствуют силам  $s = \pm 1/2$  и  $\pm 1$ ). Дисклинации силы  $s = \pm 3/2$  и  $\pm 2$  наблюдаются редко.

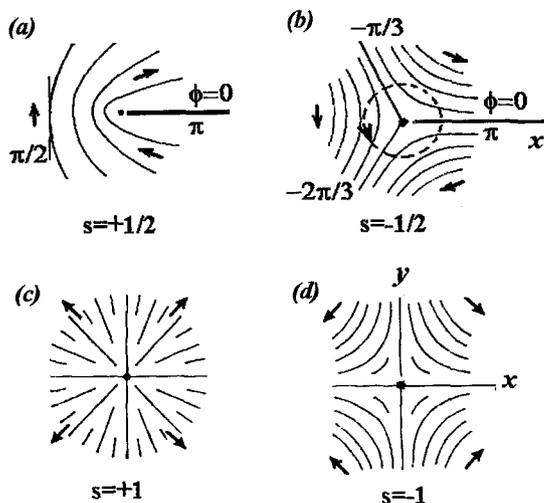
#### 7.4.2. Линейные сингулярности в нематиках

##### а) Сила дисклинации

Рассмотрим дисклинацию с концами, жестко закрепленными на противоположных стеклах планарной нематической ячейки, показанной на рис. 7.13 (а). Если посмотреть на ячейку сверху вдоль вертикали  $z$ , то будет видно, что директор располагается в плоскости  $xu$  вокруг дисклинации. Однако картины распределения  $n(x, y)$  в такой же ячейке, наблюдаемые



**Рис. 7.13.** Две дисклинации с концами, жестко закрепленными на противоположных стеклах планарной нематической ячейки, взаимодействуют друг с другом с упругой силой, пропорциональной  $1/\rho_{12}$  (а). Геометрия поля директора  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  вблизи двух дисклинаций с положительной и отрицательной силой  $s = \pm 1$ , и четыре темные кисти, наблюдаемые в микроскоп (б)



**Рис. 7.14.** Геометрия поля директора  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  (а–д) вокруг дисклинаций различной силы  $s$ . Величины  $s = \pm 1/2$  и  $\pm 1$  показаны внизу каждой схемы

в поляризационный микроскоп, оказываются разными, см. рис. 7.14, причем точки (дисклинации) в центрах каждого рисунка могут иметь разную силу  $s$ .

Сила дисклинации определяется с помощью, например, рис. 7.14 (б), где тонкими линиями показано поле директора вокруг дисклинации. Мы продвигаемся по закрытому контуру вокруг дисклинации против часовой стрелки и подсчитываем величину угла  $\Delta\phi$ , который накручивает директор при такой процедуре. Отсчет удобно вести от горизонтальной оси  $x$ . После завершения поворота угол  $\Delta\phi$  всегда оказывается равным целому числу  $\pi$ ,

$\Delta\varphi = m\pi$ , где  $m = 0, 1, 2, \dots$  и по определению сила  $s = m/2$ . Таким образом, изменение угла директора на  $\pm\pi$  или  $\pm 2\pi$  дает, соответственно, силу дисклинации  $s = \pm 1/2$  или  $s = \pm 1$ . Присутствие в текстуре дисклинаций силы  $s = \pm 1/2$  — это верный признак того, что жидкокристаллическая фаза обладает симметрией  $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$ .

Что касается знака, то он определяется соглашением по аналогии с электрическими зарядами. Так, например, на нижних рисунках  $s = +1$  соответствует истоку, а  $s = -1$  — стоку поля директора. Соответственно, линии поля в окрестности дисклинации расходятся или сходятся. Знак  $s$  можно установить вращением пары скрещенных поляроидов: если при поляроидах, вращающихся по часовой стрелке, кисти тоже вращаются по часовой стрелке, то  $s > 0$ , а, если против, то  $s < 0$ . Вообще, линии  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  очень похожи на линии электрического поля, см. рис. 7.13 (b). Например, дефекты одной силы, но противоположного знака могут аннигилировать, точно так же, как электрические заряды. В частности, это происходит вблизи температуры фазового перехода нематик — изотропная жидкость.

#### b) Поле директора вокруг дисклинаций

Чтобы рассчитать распределение директора вокруг дисклинации, обратимся опять к теории упругости, см. раздел 7.3 [14]. Пусть слой жидкого кристалла лежит в плоскости  $xy$  рисунка рис. 7.15, директор показан сплошной линией, а дисклинация проходит через центр координатной системы  $L$  параллельно нормали к слою  $z$ . Радиус-вектор  $\mathbf{r}$  произвольной точки  $r$  имеет длину  $\rho$  и направлен под углом  $\Psi$  по отношению к  $x$ . Нам нужно соотнести угол направления директора  $\varphi(\mathbf{r})$  с углом радиус-вектора  $\Psi(\mathbf{r})$ . Выпишем не зависящие от  $z$  компоненты поля директора  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  в плоскости  $xy$ :

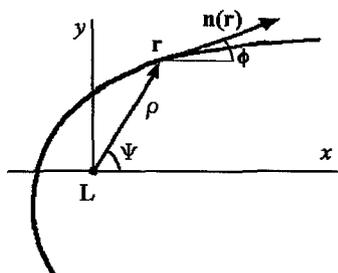


Рис. 7.15. Геометрия расчета поля директора  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  вокруг дисклинации  $L$  в слое нематика. Здесь  $\Psi$  — азимут произвольной точки  $r$  на плоскости  $xy$ , а  $\varphi$  — угол директора в точке  $r$

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}) = [\cos\varphi(x, y), \sin\varphi(x, y), 0].$$

Предположим, что все три модуля Франка одинаковы. Тогда плотность упругой энергии дается уравнением Лапласа

$$g_d(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} K \left[ \left( \frac{\partial\varphi}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial\varphi}{\partial y} \right)^2 \right]. \quad (7.34)$$

Введем цилиндрическую систему координат  $x = \rho \cos \Psi$ ,  $y = \rho \sin \Psi$ ,  $z$ , запишем общую формулу градиента  $\varphi$  в новой системе

$$\nabla\varphi = \frac{\partial\varphi}{\partial\rho} \cdot \vec{\rho} + \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial\varphi}{\partial\Psi} \cdot \vec{\psi} + \frac{\partial\varphi}{\partial z} \vec{k}$$

и, пренебрегая третьим членом, подставим  $\nabla\varphi$  в уравнение (7.34). Тогда получим плотность упругой энергии в цилиндрической системе:

$$g_d(\rho, \Psi) = \frac{1}{2} K \left[ \left( \frac{\partial\varphi}{\partial\rho} \right)^2 + \frac{1}{\rho^2} \left( \frac{\partial\varphi}{\partial\Psi} \right)^2 \right].$$

Теперь, если мы рассмотрим наиболее важный, частный случай, относящийся к рис. 7.11 и 7.14, то обнаружим, что угол директора  $\varphi$  довольно слабо меняется с расстоянием  $\rho$  от дисклинации, однако, очень сильно зависит от угла  $\Psi$ . Поэтому, мы сохраним лишь второй член в квадратной скобке, особенно важный при малых расстояниях  $\rho$ :

$$g_d(\Psi) = \frac{1}{2} K \frac{1}{\rho^2} \left( \frac{\partial\varphi}{\partial\Psi} \right)^2. \quad (7.35)$$

Соответствующее уравнение Эйлера (7.24)

$$K \frac{\partial^2\varphi}{\partial\Psi^2} = 0 \quad (7.36)$$

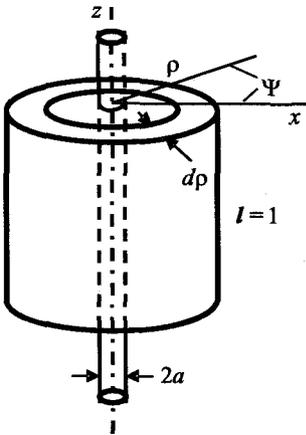
имеет общее решение  $\varphi = A\Psi + \varphi_0$ . Как следует из рис. 7.14, изменение угла  $\varphi$  на  $2\pi$  приводит к исходному состоянию поля директора, а, значит, первая произвольная константа интегрирования  $A$  должна удовлетворять соотношению  $A = \pm 1, \pm 2, \dots$  для любого, даже полярного нематического жидкого кристалла. Для обычных (неполярных) нематиков исходное состояние  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  достигается поворотом  $\varphi$  на  $1\pi$ , и  $A = \pm 1/2, \pm 1, \pm 3/2 \dots$ . Следовательно,  $A = s$  (сила дисклинации), и мы находим искомый угол отклонения директора от оси  $x$  при любом азимуте  $\Psi$ :

$$\varphi = s\Psi + \varphi_0. \quad (7.39)$$

Например, при  $s = 0$  поле директора однородно, с углом  $\varphi = \varphi_0$  к оси  $x$ . В случае  $s = + 1/2$ , показанном на рис. 7.14 (а), отсчитывая от  $x$  полный поворот на  $\Psi = 2\pi$  против часовой стрелки, мы видим, что директор меняет свое направление от  $\varphi = 0$  до  $\pi$  в соответствии с (7.39).

### с) Энергия дисклинации

Речь идет об упругой энергии, сохраняющейся в окрестности дисклинации на единице ее длины,  $l = 1$ , см. рис. 7.16. Ее можно рассчитать, интегрируя (7.35) в пределах от радиуса ядра дисклинации  $a$  до радиуса исследуемого образца  $\rho_{\max}$ .



**Рис. 7.16.** Геометрия для расчета упругой энергии линейной дисклинации с радиусом ядра  $a$  и единичной длиной  $l = 1$

$$F_{disc} = \frac{1}{2} K \int_0^{2\pi} d\Psi \int_a^{\rho_{max}} \frac{1}{\rho^2} \left( \frac{d\varphi}{d\Psi} \right)^2 \rho d\rho. \quad (7.40)$$

Поскольку  $d\varphi/d\Psi = s$ , мы сразу получаем энергию дисклинации

$$F_{disc} = \pi K s^2 \ln \frac{\rho_{max}}{a}, \quad (7.41)$$

расходящуюся логарифмически на расстояниях  $\rho \rightarrow \infty$ . Ясно, что в действительности образцы имеют конечные размеры, и, к тому же, имеются и другие ограничения, в частности, соседние, иногда многочисленные, дефекты. Практическая оценка энергии (7.41) при  $\rho_{max} \approx 10\text{--}100$  мкм,  $a \approx 10$  нм,  $\ln(\rho_{max}/a) \approx 10$  и типичной величине модуля упругости  $K = 3 \cdot 10^{12}$  Н дает значение  $F_{disc} \approx 3 \cdot 10^{-10}$  Дж/м.

Далее, если имеются две дисклинации, отстоящие друг от друга на расстояние  $\rho_{12}$ , то энергию их взаимодействия на единицу толщины ( $L$ ) образца, показанного на рис. 7.13 (а), можно также найти из (7.41):

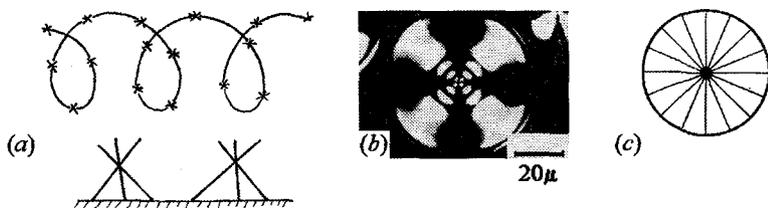
$$W_{12} \approx -2\pi K s_1 s_2 \ln \frac{\rho_{12}}{a}. \quad (7.42)$$

Сила взаимодействия двух дисклинаций оказывается пропорциональной  $1/\rho_{12}$ . Здесь прослеживается аналогия с силой взаимодействия двух проводников с электрическим током. Действительно, для дисклинаций противоположного знака  $s_1 s_2 < 0$  энергия взаимодействия положительна и увеличивается с сокращением расстояния  $\rho_{12}$ , т. е. такие дисклинации притягивают друг друга.

### 7.4.3. Точечные сингулярности и стенки

#### а) Точечные сингулярности в объеме (ежи)

Применения ежей в колючей проволоке, а также с противотанковых заграждениях нам хорошо известны, см. рис. 7.17 (а). В мирной жизни, изучая жидкие кристаллы, мы встречаем ежи при определенной температуре в сферических каплях нематиков, плавающих в изотропной жидкости. Коноскопическое изображение такой капли показано на фотографии (б).



**Рис. 7.17.** Ежи. Применения в военной технике (а), Коноскопическое изображение сферической капли нематика, плавающей в изотропной жидкости (b) и структура директора в капле вокруг точечного дефекта-ежа (с)

Когда окружающая жидкость обеспечивает гомеотропную (нормальную к поверхности) ориентацию директора на поверхности капли, в центре последней образуется точечный дефект (*еж*) с радиальным распределением линий директора, рис. 7.17 (с). Два таких ежа взаимодействуют друг с другом очень странно; энергия взаимодействия пропорциональна расстоянию между ними. Так взаимодействуют кварки, и эта аналогия обсуждается в литературе [15].

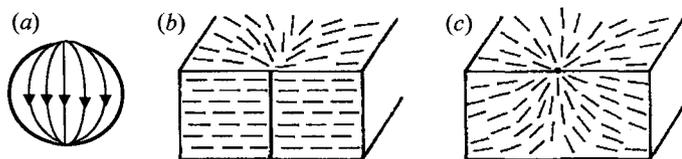
#### *b) Точечные сингулярности на поверхности (буджумы)*

При изменении температуры или химического состава растворителя, в котором плавают капли нематического жидкого кристалла, может происходить изменение условий ориентации директора на поверхности капли. Вместо ориентации, нормальной к поверхности, директор оказывается параллелен поверхностям с образованием двух полюсов капли, «северного» и «южного», как изображено на рис. 7.18 (а). Этим дефектам-полюсам было присвоено имя «буджумы», от некоего странного голоса или эха из книжки Л. Кэрролла «Охота на Снарка».

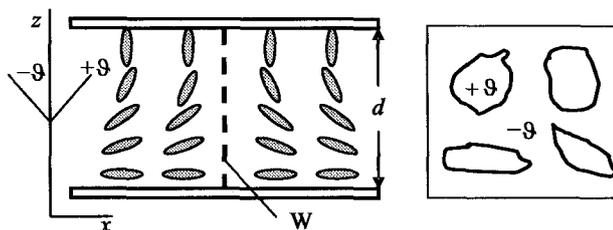
Однако, совсем не обязательно буджумам происходить от ежей. Они могут рождаться на внутренних поверхностях нематических ячеек. Например, линейная дисклинация силы  $s = \pm 1$ , отмеченная вертикальной чертой на рис. 7.18 (b), может аннигилировать в объеме ячейки при реконструкции поля директора при нагревании-охлаждении или в результате перемещения (потока) нематической жидкости. Тогда от дисклинации останутся лишь два точечных дефекта на поверхностях, рис. 7.18 (с). Можно сказать, что исчезнувшая линия породила два буджума. Это явление часто происходит в толстых нематических слоях с теми дисклинациями, которые являются истоками или стоками четверок кистей в шпирен-текстурах, обсуждавшихся ранее, рис. 7.11.

#### *с) Стенки*

Стенки — это двумерные дефекты, т. е. плоскости, разделяющие области жидкого кристалла с различной ориентацией директора. Мы уже встречались с ними, обсуждая процесс Вольтерры. Другой, широко извест-



**Рис. 7.18.** Буджумы. Поле директора с двумя буджумами в нематической капле при тангенциальных граничных условиях для директора на ее поверхности (а), линейная дисклинация с точечным дефектом на верхней поверхности нематической ячейки (b), и тот же дефект, превратившийся в буджум после аннигиляции линейной дисклинации (с)



**Рис. 7.19.** Стенки. Гибридная нематическая ячейка с планарной и гомеотропной ориентацией директора на нижней и верхней поверхности, соответственно, и двумя зеркально симметричными картинками, разделенными стенкой  $W$  (слева), и вид сверху на области с разным знаком наклона, окруженными стенками (справа)

ный пример — это, так называемая гибридная ячейка со слоем жидкого кристалла толщиной  $d$ , в которой директор выстроен параллельно одной из ограничивающих слой поверхностей  $\vartheta(0) = \pi/2$ , т. е. планарно, и перпендикулярно на противоположной поверхности  $\vartheta(d) = 0$ , т. е. гомеотропно. В таком слое структура поля директора в объеме может оказаться вырожденной в том смысле, что могут получиться две зеркально эквивалентные картины, как на рис. 7.19. Между двумя картинками ориентации директора, а именно,  $+\vartheta(z)$  и  $-\vartheta(z)$ , находится очень тонкий, дефектный слой вещества, называемый *стенкой*. Если наблюдать плоскую текстуру в поляризационный микроскоп сверху, то можно видеть тонкие линии, разделяющие зоны с углами  $\pm\vartheta(z)$  по отношению к нормали ячейки. Суммарные площади доменов, занятых разными зонами  $+\vartheta$  и  $-\vartheta$ , примерно одинаковы. При нормальном падении света на текстуру, зоны с наклоном разного знака практически не различимы, но стенки между ними хорошо заметны. Такое, не всегда желательное, вырождение директора в гибридных ячейках можно снять специальной обработкой поверхности (нижней на рис. 7.19) так, чтобы обеспечить предварительный наклон директора (преднаклон) в одну сторону, например,  $\vartheta(0) < \pi/2$ .

Еще один пример — это твист ячейка с планарной ориентацией директора на обеих границах в разных направлениях, а, именно,  $\varphi = 0$  и  $\pi/2$ . При этом твист ячейка может закручиваться на угол  $\varphi = +\pi/2$  или  $-\pi/2$  с равной вероятностью, образуя правые и левые домены. В таких ячейках, суммарные площади доменов с одинаковой закруткой примерно одинаковы. Разные домены разделены стенками, заметно рассеивающими свет, что не желательно. При конструировании дисплеев, доменные стенки убирают малыми добавками к нематику хиральной примеси одного знака, тем самым, снимая вырождение по симметрии.

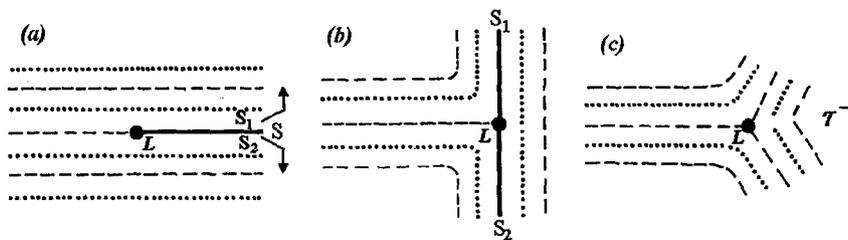
#### 7.4.4. Дефекты в холестериках

##### *а) Сингулярные $\tau$ - и $\lambda$ -линии в планарной текстуре*

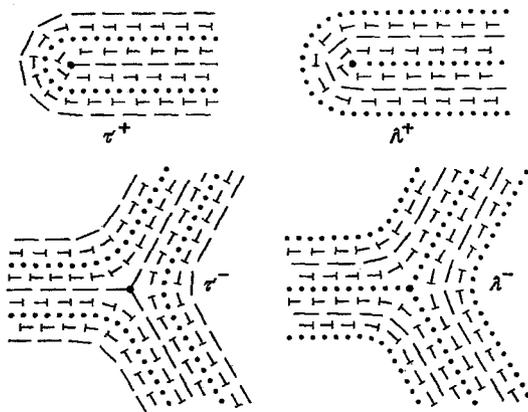
Мы уже рассматривали холестерическую текстуру Гранжана в разделе 3.7.4. Там мы имели дело с дисклинациями в клиновидных ячейках с плавно меняющейся толщиной холестерического слоя. Однако, даже наблюдая планарную холестерическую текстуру вдоль оси спирали, можно видеть сингулярности в виде линейных дефектов, более сложных, чем дисклинации в нематической фазе. Как уже обсуждалось, холестерический жидкий кристалл можно представить в виде стопки квази-нематических слоев с периодом, равным полушагу спирали  $P_0/2$ . Поэтому, к холестерику можно применить некоторые концепции, известные из физики твердого тела, например, теорию дислокаций. Чтобы понять причину появления таких дефектов, как дислокации, рассмотрим опять процесс Вольтерры [16].

На рис. 7.20 (а) мы видим стопку квази-слоев с вертикальной осью спирали. Штриховые и точечные линии показывают ориентацию директора в плоскости рисунка и перпендикулярно к ней, соответственно. Сделаем виртуальный разрез  $S$  вдоль штриховой линии вплоть до точки  $L$ , а затем отделим две «губы» друг от друга и будем разводить их в вертикальном направлении, как показано рисунке. Таким образом, границы разреза  $S_1$  и  $S_2$  поворачиваются кверху и книзу на углы  $\pm\pi/2$ . Затем мы добавляем материал холестерика справа от линии  $S_1$ — $S_2$  со слоями ориентированными вдоль вертикали. При этом поле директора не прерывается линией  $S_1$ — $S_2$ , как показано на рис. 7.20 (б). Наконец, вся виртуальная структура релаксирует, и мы обнаруживаем линейный дефект в ее центре рис. 7.20 (с). На ядре линии  $L$ , перпендикулярной рисунку и проходящей через центральную точку  $L$ , поле директора испытывает разрыв,  $\mathbf{n} \perp L$ . Эту сингулярную линию (дисклинацию) называют  $\tau^-$ -линией.

Если же мы, с самого начала сделали разрез  $S$  вдоль соседнего квази-слоя, где директор перпендикулярен разрезу (показано штриховой линией), и повторили бы точно такую же процедуру, то получилась бы другая картина поля директора с сингулярной линией, называемой  $\lambda^-$  линией. Эта линия



**Рис. 7.20.** Процесс Вольтерры. Стопка холестерических квази-слоев с вертикальной осью спирали и разрезом  $S$ , отмеченным сплошной линией, заканчивающейся в точке  $L$  (а). Разрез раскрывается вверх и вниз, и материал холестерика добавлен справа от разреза (б). Результирующая слоевая структура релаксирует, образуя линейный дефект  $\tau^-$  (с)



**Рис. 7.21.** Поле директора вокруг различных сингулярных линий (дисклинаций)  $\tau^-$ ,  $\lambda^-$  и  $\tau^+$ ,  $\lambda^+$  в холестерическом жидком кристалле. Знаки (-) и (+) соответствуют разным процессам Вольтерры

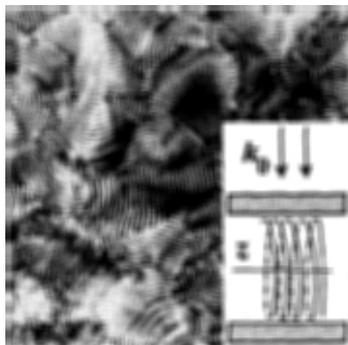
не имеет ядра, так как директор  $\mathbf{n}$  параллелен  $L$  и непрерывен вдоль дисклинации. Поле директора вокруг сингулярных линий  $\tau^-$  и  $\lambda^-$  показано для сравнения на рис. 7.21 (нижний рисунок). Известны также сингулярные линии  $\tau^+$  и  $\lambda^+$ , и соответствующая картина поля показана на том же рисунке сверху. Для этой картины проводится другой процесс Вольтерры, см. [16].

#### *б) Дефекты в полигональных текстурах*

Если внутренние поверхности холестерической ячейки обработаны поверхностно-активным веществом, директор выстраивается перпендику-

лярно поверхности. Эта (гомеотропная) ориентация, в принципе, не совместима со спиральной структурой холестерика, как показано на вставке к рис. 7.22, и порождает много дефектов.

Типичная полигональная структура, часто называемая также *текстурой отпечатков пальцев*, иллюстрируется фотографией на том же рисунке. Измеряя расстояние  $l$  между полосками под микроскопом, можно определить величину шага холестерической спирали ( $P_0 = 2l$ ). В холестериках можно также наблюдать фокально-конические домены, тоже связанные с периодической структурой. Картины этих доменов гораздо лучше проявляются в сметкических мезофазах, и мы детально обсудим их в следующем разделе. И, наконец, ранее (раздел 3.8) мы уже познакомились с голубыми фазами холестерических жидких кристаллов, наблюдаемых вблизи фазового перехода в изотропную фазу, и голубые фазы целиком обязаны дефектам, образующим жидкую трехмерную решетку.



**Рис. 7.22.** Текстура отпечатков пальцев холестерической фазы, наблюдаемой в геометрии, представленной вставкой к фотографии; стрелки указывают на направление света, падающего на текстуру

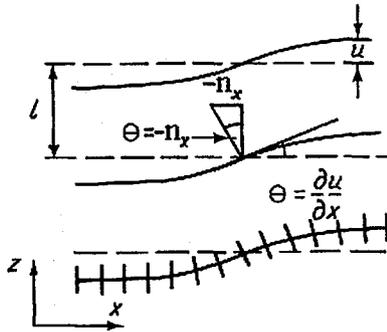
## 7.5. Сметкические фазы

### 7.5.1. Упругость сметктика-А

#### а) Свободная энергия

Сметктик-А можно рассматривать как одномерный кристалл с жидкими слоями, расстояния между которыми жестко фиксированы. Чтобы обсуждать упругие свойства такого кристалла, нужно ввести дополнительную переменную, которая бы описывала слоистую структуру. Рассмотрим малую деформацию сметкических слоев [17]. На рис. 7.23 штриховыми и сплошными линиями обозначены недеформированные и деформированные слои, соответственно, а короткие черточки, перпендикулярные к поверхности слоя, отмечают локальную ориентацию директора. Введем теперь локальное смещение слоя вдоль оси  $z$ ,  $u = u_z$ , и это смещение можно рассматривать как скалярное поле  $u_z(x, y, z)$ , в общем случае зависящее от всех трех координат. Градиент этого поля описывает два вида упругости.

- (i) Упругость, связанная с производной  $du/dz$ , т. е. с изменением межслоевого расстояния, определяет сжимаемость в направлении  $z$ .
- (ii) Упругость, связанная с производными  $du/dx$  и  $du/dy$  определяет кривизну слоя. Как видно из рисунка, при малых деформациях директор



**Рис. 7.23.** Деформация, т. е. отклонение смектических слоев (сплошные линии) от их равновесных положений (штриховые линии). В смектической-А фазе директор, показанный короткими черточками, всегда направлен вдоль нормали к слою

отклоняется в плоскости  $xz$  на угол  $\vartheta$ , определяемый таким образом:  $\vartheta \approx \partial u / \partial x = -\delta n \approx -n_x$ .

Вследствие одноосности смектика-А, то же самое получается для компоненты  $n_y$ , и все три компоненты директора можно записать так:

$$n_x = -\frac{\partial u}{\partial x} \ll 1; \quad n_y = -\frac{\partial u}{\partial y} \ll 1; \quad n_z \approx 1 \quad (7.43)$$

Плотность упругой энергии можно разложить вблизи ее равновесного значения  $g_0$ , сохранив для простоты только квадратичные члены:

$$g_d = g_0 + \frac{1}{2}B \left( \frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2}K_{11} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right)^2 \quad (7.44)$$

Здесь  $B$  и  $K_{11}$  — коэффициенты (модули) сжимаемости и кривизны слоев (как в нематике), соответственно. Возникает вопрос, почему получилась эта форма.

Во-первых, для исследования деформации кривизны с модулем  $K_{11}$  мы должны сразу взять вторые производные поля смещения  $u$ , так как первые производные описывают поворот слоя, как целого, без изменения упругой энергии, а более высокие производные отброшены за малостью. При этом, для слагаемого, ответственного за сжатие слоев, достаточно ограничиться первой производной ( $\partial u / \partial z$ ). Во-вторых, квадратичная форма обоих слагаемых с модулями  $B$  и  $K_{11}$  обусловлена симметрией  $n = -n$  смектика-А и законом Гука.

Остается понять, почему энергия искривления поля директора описывается в (7.44) лишь одним модулем упругости  $K_{11}$ , тогда как в формуле Франка для нематика были еще модули  $K_{22}$  и  $K_{33}$ . Рассматривая деформации поперечного (S) и продольного (B) изгибов на рис. 7.24, мы видим, что для смектика-А разрешена только S-деформация с  $K_{11}$ , так как она не требует изменения межслоевого расстояния  $l$ . Напротив, при B-деформации с  $K_{11}$  нужно «расщепить» слои, так, чтобы получилось  $l' > l > l''$ , и на это потребовалось бы затратить слишком много энергии. Отсутствие же с члена с модулем  $K_{22}$  объясняется тем, что  $\mathbf{n} \cdot \text{rot } \mathbf{n} = 0$  в (7.16). Действительно, с компонентами директора  $n_x = -\partial u / \partial x$  и  $n_y = -\partial u / \partial y$ ,  $n_z = 1$ ,  $\text{rot } \mathbf{n} = (\partial^2 u / \partial z \partial y) \mathbf{i} - (\partial^2 u / \partial z \partial x) \mathbf{j}$ , а  $\mathbf{n} = \mathbf{k}$ .

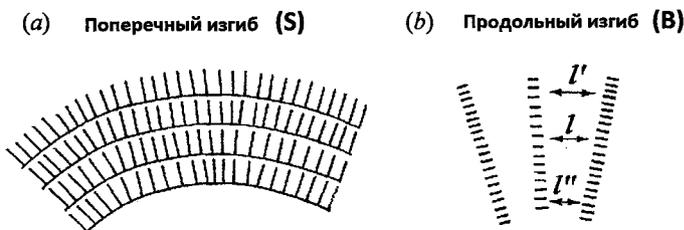


Рис. 7.24. Поперечный (а) и продольный (б) изгибы слоев (S- и B-) смектика-А

Порядок величины модуля поперечного изгиба в смектике-А такой же, как в нематике  $K_{11} \approx 10^{-12} - 10^{-11}$  Н. Модуль  $B$ , измеренный в смектической-А фазе жидкого кристалла 8OCB при температуре  $60^\circ\text{C}$ , оказался равным  $B = 8 \cdot 10^5$  Дж/м<sup>3</sup>. В этом эксперименте [18], деформация сжатия-растяжения смектических слоев осуществлялась внешней силой от пьезоэлектрического преобразователя.

#### б) Волнообразная неустойчивость

Известно, что ячейки с хорошо ориентированными слоями смектика-А более прозрачны, чем такие же ячейки, заполненные однородной нематической фазой. Поэтому вызывает интерес поведение смектических слоев на неровной поверхности. Предположим, что на твердой подложке создан одномерный гармонический рельеф, показанный на рис. 7.25 (а),

$$z(x) = \alpha \cos qx$$

с периодом  $\Lambda = 2\pi/q$ . Нас интересует, так называемая, длина проникновения  $L$  вдоль  $z$ , на которой периодическая деформация смектических слоев практически сглаживается. Величину локального смещения (искажения) можно записать в виде  $u(x, z) = u_0(z) \cos qx$  с условием  $u_0(z=0) = \alpha$  на подложке.

Плотность упругой энергии, усредненная в плоскости  $x$ , имеет, как обычно, квадратичную форму

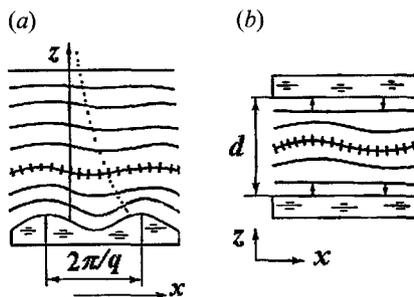


Рис. 7.25. (а) Деформация гомеотропно ориентированного смектического жидкого кристалла, вызванная неровным (синусоидальным) рельефом на поверхности подложки; точечная линия показывает экспоненциальное сглаживание рельефа с расстоянием от подложки. (б) Волнообразная S-деформация в тонком слое смектика-А, где стрелками отмечены направления локального давления, индуцированного деформацией

$$g_d = \frac{1}{2} B \left( \frac{du_0}{dz} \right)^2 \langle \cos^2 qx \rangle + \frac{1}{2} K_{11} q^4 u_0^2 \langle \cos^2 qx \rangle = \frac{1}{4} B \left[ \left( \frac{du_0}{dz} \right)^2 + \lambda^2 q^4 u_0^2 \right], \quad (7.45)$$

где  $\langle \cos^2 qx \rangle = 1/2$  и

$$\lambda_s = \left( \frac{K_{11}}{B} \right)^{1/2} \quad (7.46)$$

— так называемая, характеристическая длина смектика ( $\lambda \approx 1$  нм).

Далее, минимизируем (7.45) с помощью уравнения Эйлера

$$\frac{\partial g}{\partial u_0} - \frac{d}{dz} \left( \frac{\partial g}{\partial u'_0} \right) = 2\lambda_s^2 q^4 u_0 - \frac{d}{dz} 2u'_0 = 0,$$

и получаем

$$\frac{d^2 u_0}{dz^2} - \lambda_s^2 q^4 u_0 = 0 \quad (7.47)$$

с решением:  $u_0(z) = \alpha \exp(-z/L_p)$ . Теперь хорошо видно, что деформация слоев распространяется на *глубину проникновения рельефа*

$$L_p = \frac{1}{q^2 \lambda_s} = \frac{\Lambda^2}{4\pi^2 \lambda_s}, \quad (7.48 a)$$

т. е. на довольно длинную дистанцию. Действительно, если период поверхностного рельефа  $\Lambda = 1$  мкм, а характерная смектическая длина  $\lambda = 1$  нм, то  $L_p = 2,5$  мм и, чем больше период рельефа  $\Lambda = 2\pi/q$ , тем больше глубина  $L_p$ .

Этот результат имеет очень интересные следствия: (i) чтобы приготовить однородно ориентированные образцы смектика-А, нужны очень плоские стекла без всяких неровностей; (ii) даже маленькие инородные частицы, например, пылинки или другие неоднородности порождают характеристические дефекты полусферической формы, легко наблюдаемые в микроскоп и схематически показанные на рис. 7.29 (b), см. ниже; (iii) параллельность смектических слоев часто нарушается внешними факторами: в частности примесь хиральных молекул может привести к формированию дефектной TGB фазы, обсуждавшейся в разделе 3.10; (iv) тепловые флуктуации директора смектика-А очень малы, и образцы этой фазы гораздо прозрачнее довольно мутной нематической фазы. Оказывается, для смектика-А имеется критическая толщина образца, ниже которой коротковолновые флуктуации директора отсекаются.

В самом деле, рассмотрим слой смектика-А толщиной  $d$ , помещенный между двумя стеклами, как на рис. 7.25 (b). Плоские поверхности стекол закрепляют параллельную упаковку смектических слоев, а термические

флуктуации дестабилизируют ее, приводя к волнообразной картине деформации поперечного изгиба. Это означает, что в толстых ячейках поверхностная энергия несущественна для флуктуаций, и при  $d \gg L_p$  флуктуации сильны, а при  $d \ll L_p$  демпфированы. При этом важна величина волнового вектора флуктуаций  $q$ , и можно найти критический волновой вектор, при котором флуктуации еще выживают. Если мы положим, что критическая глубина проникновения деформации близка к толщине ячейки  $L_{pc} = d/\pi$ , то из (7.46) следует и величина критического волнового вектора

$$q_c = (1/L_{cp}\lambda_s)^{1/2} = (\pi/d\lambda_s)^{1/2}. \quad (7.48 \text{ b})$$

Для типичной толщины ячейки  $d \approx 10$  мкм и  $\lambda \approx 1$  нм,  $q_c \approx 1,8 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ , и это значит, что в данной ячейке выживают только флуктуации с периодом меньше, чем  $\Lambda < \Lambda_c = 2\pi/q_c \approx 0,35$  мкм.

### 7.5.2. Неустойчивость Ландау—Пайерлса в сметике-А

Общая проблема термодинамической стабильности фаз размерности 1, 2 и 3 уже обсуждалась в разделе 4.7.2. Здесь мы проанализируем устойчивость сметического-А, трехмерного, жидкого кристалла с одномерной периодичностью. Вопрос об устойчивости тесно связан с упругими свойствами фазы. Рассмотрим стопку сметических слоев, с толщиной  $l$  каждого из них и нормалью вдоль направления  $z$ . Зададим размеры образца:  $L$  — вдоль  $z$ ,  $L_\perp$  — вдоль  $x$  и  $y$ , получив объем образца  $V = L_\perp^2 L$ . Поле смещения слоев  $u(\mathbf{r}) = u(z, r_\perp)$  вдоль  $z$  и в обоих перпендикулярных направлениях флуктуирует по-разному, и эти пространственные флуктуации можно разложить на Фурье-компоненты (нормальные моды) с волновыми векторами  $q_z$  и  $q_\perp$ :

$$u_q = \int u(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Сумма энергий этих деформационных мод (смещений) в объеме  $\Omega = (2\pi)^3/V$   $q$ -пространства ( $q_x, q_y, q_z$ ), с учетом (7.44), запишется так:

$$F = \frac{1}{2(2\pi)^3} \int_\Omega d^3 q \left( Bq_z^2 + K_{11}q_\perp^4 \right) |u(\mathbf{q})|^2. \quad (7.49)$$

Далее, как и ранее при рассмотрении флуктуаций в нематиках (раздел 7.3.4), мы используем теорему о равномерном распределении энергии по степеням свободы ( $k_B T/2$  для каждой моды), и, с помощью (7.49) находим среднеквадратичное смещение слоев:

$$\langle u^2(\mathbf{q}) \rangle = \frac{k_B T}{(2\pi)^3} \int_\Omega \frac{d^3 q}{Bq_z^2 + K_{11}q_\perp^4}. \quad (7.50)$$

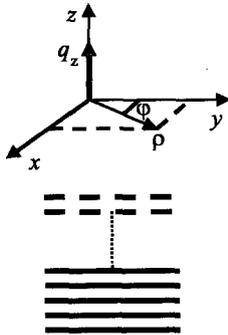


Рис. 7.26. Цилиндрические координаты (вверху) и стопка смектических слоев, теряющая устойчивость при  $L \rightarrow \infty$  (внизу)

Коэффициент  $1/2$  теперь отсутствует, так как каждая гармоника  $u(\mathbf{q})$  соответствует двум модам с волновыми векторами  $\pm \mathbf{q}$ .

Вследствие одноосности смектика-А, интегрирование удобно выполнить в цилиндрических координатах,

$$\rho = \sqrt{q_x^2 + q_y^2} = q_{\perp} \sqrt{2}; \quad d\rho = \sqrt{2} dq_{\perp} \quad \text{и} \quad \rho d\rho = 2q_{\perp} dq_{\perp},$$

см. рис. 7.26. Теперь пределы интегрирования нужно изменить

$$\frac{2\pi}{L} \leq q_z \leq \frac{2\pi}{l}; \quad \frac{2\pi}{L_{\perp}} \leq q_{\perp} \leq \frac{2\pi}{a_0} \quad \text{и} \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi,$$

где  $a_0$  — радиус палочкообразной молекулы. Можно, однако, положить  $a_0 \rightarrow 0$  и считать размеры смектического слоя в направлениях  $x$  и  $y$  бесконечными  $L_{\perp} \rightarrow \infty$ .

После первого интегрирования по углу  $\phi$  с учетом  $\lambda_s = (K_{11}/B)^{1/2}$  у нас остается двойной интеграл:

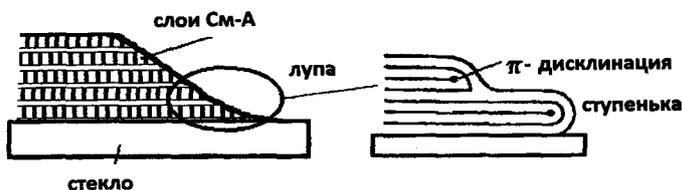
$$\langle u^2(\mathbf{q}) \rangle = \frac{k_B T}{4\pi^2} \iint \frac{2q_{\perp} dq_z dq_{\perp}}{Bq_z^2 + K_{11}q_{\perp}^4} = \frac{k_B T}{4\pi^2 K_{11}} \int_{2\pi/L}^{2\pi/l} dq_z \int_0^{\infty} \frac{2q_{\perp} dq_{\perp}}{\lambda_s^{-2} q_z^2 + q_{\perp}^4}. \quad (7.51)$$

Здесь интеграл по  $q_{\perp}$  имеет форму  $\int_0^{\infty} \frac{dm}{k^2 + m^2} = \frac{1}{k} \operatorname{arctg} \frac{m}{k} \Big|_0^{\infty} = \frac{\pi}{2k}$ , где

мы положили  $k = q_z / \lambda_s$  и  $m = q_{\perp}^2$ ,  $dm = 2q_{\perp} dq_{\perp}$ . Наконец, интегрируя по  $q_z$  с учетом  $dq_z = \lambda_s dk$ , мы приходим к окончательному результату:

$$\langle u^2(\mathbf{q}) \rangle = \frac{k_B T}{4\pi^2 K_{11}} \int_{2\pi\lambda/L}^{2\pi\lambda/l} \frac{\pi\lambda_s}{2k} dk = \frac{k_B T \lambda_s}{8\pi K_{11}} \ln \frac{L}{l} = \frac{k_B T}{8\pi (BK_{11})^{1/2}} \ln \frac{L}{l}. \quad (7.52)$$

Отсюда следует, что при сильном увеличении размера образца вдоль нормали к смектическим слоям ( $L \rightarrow \infty$ ), среднеквадратичная величина флуктуирующего смещения слоев расходится, т. е.  $\langle u^2(\mathbf{q}) \rangle \rightarrow \infty$ . Формально, смектическая-А фаза становится неустойчивой, так как флуктуации нарушают истинный, дальний порядок слоев в направлении  $z$ . Вместо этого остается квази-дальний трансляционный порядок, с которым мы познакомились в разделе 4.7. Однако, логарифмическая расходимость очень слаба, и ее можно оценить. Порядок величины смещения  $\langle u^2(\mathbf{q}) \rangle$  определяется коэффициентом перед  $\ln(L/l)$ , примерно равным  $6 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$  или  $0,06 \text{ нм}^2$ .



**Рис. 7.27.** Ступеньки на краю капли сметической-А фазы (слева); структура каждой ступеньки, содержащей одинокую  $\pi$ -дисклинацию, видна на увеличенном рисунке справа

При толщине сметических слоев  $l \approx 2$  нм в типичном образце толщиной  $L = 10$  мкм имеем  $\ln(L/l) \approx 8,5$  и  $\langle u^2(\mathbf{q}) \rangle \approx 0,5$  нм<sup>2</sup>, а при толщине  $L = 1$  м получаем  $\ln(L/l) \approx 20$  и  $\langle u^2(\mathbf{q}) \rangle \approx 1,2$  нм<sup>2</sup>. В любом случае речь идет о деформациях слоев порядка 1 нм. Однако, квази-дальний трансляционный порядок проявляет себя в экспериментах по рентгеновскому рассеянию: интенсивность рассеяния в зависимости от волнового вектора вместо  $\delta$ -образной функции приобретает форму клюва.

### 7.5.3. Дефекты в сметике-А

Нарушение слоистой структуры сметической-А фазы приводит к образованию целого ряда характерных дефектов. В этом разделе будут представлены только наиболее важные случаи.

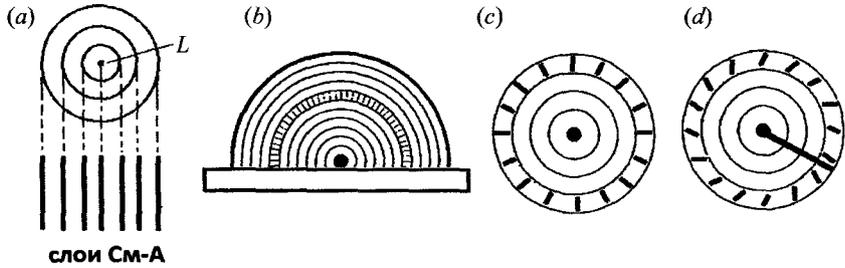
#### а) Ступеньки и дислокации

Ступеньки образуются на краях капель сметических жидких кристаллов, образующихся на стекле, обработанном поверхностно-активным веществом, как схематически показано на рис. 7.27. В правой части рисунка, в структуре каждой ступеньки видно ядро  $\pi$ -дисклинации ( $s = \pm 1/2$ ), перпендикулярной плоскости рисунка.

Трехмерный рисунок 7.28 позволяет увидеть разницу между  $\pi$ -дисклинацией и другим характерным дефектом, называемым *краевой дислокацией*, типичной для твердых кристаллов. Здесь между двумя сметическими слоями вклинивается дополнительный слой, и край этого нерегулярного слоя как раз и образует краевую дислокацию.



**Рис. 7.28.** Иллюстрация разницы между  $\pi$ -дисклинацией (а) и краевой дислокацией (б) в сметике-А



**Рис. 7.29.** Структура характеристических дефектов, наблюдаемых в смектической-А фазе, а, именно, цилиндров (а), полусфер (b), и радиальных ежей (с), а также монополей, наблюдаемых в смектиках-С (d)

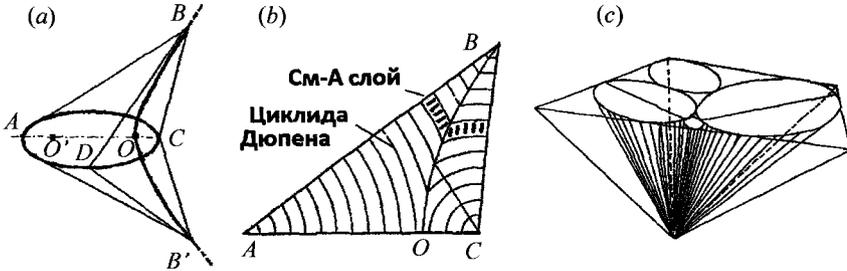
### b) Цилиндры, торы и ежи

Под микроскопом можно наблюдать разные структурные дефекты, обязанные своим происхождением несжимаемости смектических слоев. Среди них цилиндры, торы и полусферы образуются на поверхностях смектических ячеек, а радиальные ежи наблюдаются в каплях смектика-А, см. рис. 7.29 (a, b, c). Заметим, что в формировании всех перечисленных дефектов фундаментальная роль отводится деформации поперечного изгиба с модулем  $K_{11}$ , а другие виды деформации в игре не участвуют. Другие, более специфические дефекты, такие как стенки, образованные винтовыми дислокациями, наблюдаются в хиральной TGVA фазе.

### c) Фокально-конические текстуры

Это наиболее удивительные картины поля директора вообще в жидких кристаллах [19]. Несжимаемые смектические слои с модулем  $B \rightarrow \infty$  образуют поверхности, называемые *циклидами Дюпена*. Их можно видеть в торах на рис. 3.7 (b), т. е. дефектах, включающих в себя дисклинации. Такие циклиды могут образовывать конусы совершенно разных размеров, способные заполнить объем ячейки любой формы. Примером может быть *фокально-коническая пара*, состоящая из двух конусов с общей базой, которая имеет форму эллипса с вершинами А и С и фокусами в точках О и О'; см. рис. 7.30 (a). Гипербола В—В' соединяет вершины конусов и проходит через фокус эллипса О, причем фокус самой гиперболы совпадает с вершиной С эллипса. Заметим, что с помощью множества линий таких, как ВD или В'D можно построить две конические поверхности с вершинами в точках В и В'.

Объем полученных конусов можно заполнить смектическими слоями, которые видны на поперечном сечении верхнего конуса плоскостью АВС, рис. 7.30 (b). Обратим внимание на то, что на линии ОВ структура слоев



**Рис. 7.30.** Фокально-конический дефект сметика-А: пара конусов с общей базой в форме эллипса и гиперболой, соединяющей вершины конусов и проходящей через фокус эллипса (а); поперечное сечение верхнего конуса плоскостью АВС с разрывом между линиями (циклидами Дюпена, показывающими геометрию сметических слоев) (б); и пример заполнения пространства конусами различного размера (с)

не прерывается, хотя наклон этой линии меняется резко. Оказывается, что конусами различного размера можно постепенно заполнить все пространство, занятого сметиком-А, как показано на рис. 7.30 (с). Просто поразительно, что такая «математическая структура» на самом деле наблюдается в эксперименте.

Разнообразие фокально-конических текстур очень велико и рис. 7.31 иллюстрирует две из них. На фотографии (а) видна *полигональная текстура* с большими, но относительно короткими «полигонами», а фотография (б) демонстрирует, так называемую, *веерную текстуру* с узкими, продолговатыми «полигонами».



**Рис. 7.31.** Фотографии фокально-конических текстур, полигональной (а) и веерной (б)

#### 7.5.4. Упругость и дефекты сметика-С

##### а) Энергия упругости

В ничем не ограниченном сметике-С, директор может свободно вращаться вокруг нормали  $z$  к сметическим слоям. Плотность упругой энергии можно считать зависимой от четырех переменных, одна из которых связана со сжимаемостью  $\gamma = \partial u / \partial z$  ( $u = u_z$ ), как и в сметической-А фазе, а три других — с проекциями  $\Omega_i$  аксиального вектора  $\Omega(\mathbf{r})$ , определенными осями  $x, y, z$  на рис. 7.32 (а). При этом ось  $x$  направлена вдоль

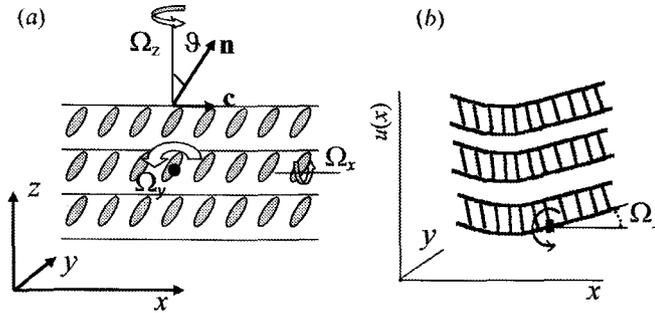


Рис. 7.32. Структура смектика-С. Определение осей вращения  $\Omega_x$ ,  $\Omega_y$  и  $\Omega_z$  (а) и деформации слоя  $u = u(x)$  (b)

с-директора. В общем случае слои считаются сжимаемыми. Тогда, в соответствии с рис. 7.32 (b), производные продольного изгиба слоев  $u = u(x)$  вдоль оси  $x$  даются соотношениями:

$$-\frac{\partial u}{\partial x} = \Omega_y \quad \text{и} \quad -\frac{\partial \Omega_y}{\partial x} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2},$$

где знак минус учитывает знак вращения вокруг оси  $y$ . По аналогии

$$\frac{\partial u}{\partial y} = \Omega_x \quad \text{и} \quad \frac{\partial \Omega_x}{\partial y} = \frac{\partial^2 u}{\partial y^2},$$

а свободное вращение директора вокруг  $z$  на угол  $\Omega_z$  не дает никакой деформации.

Плотность свободной энергии упругости должна быть квадратичной функцией градиента  $\nabla \Omega$  и включает в себя три группы членов, описывающие разные деформации: (i) деформация  $g_c$  с-директора, как в случае нематика с директором  $\mathbf{n}$ , (ii) деформация смектических слоев ( $g_l$ ) и (iii) перекрестные члены этих деформаций ( $g_{cl}$ ):  $g = g_c + g_l + g_{cl}$ . В результате получается сумма  $4 + 4 + 2 = 10$  упругих модулей [9]. Когда межслоевое расстояние фиксировано (несжимаемая фаза), остаются лишь четыре нематических модуля ( $K_{11}$ ,  $K_{22}$ ,  $K_{33}$  и  $K_{24}$ ) с размерностью [Дж/м].

#### b) Дефекты в смектике-С

Как и в нематической фазе, в смектике-С наблюдаются, правда, размытые шпирен-текстуры с дисклинациями силы  $s = \pm 1$ , но не силы  $s = \pm 1/2$  из-за пониженной симметрии ( $C_{2h}$ ) фазы. С другой стороны, как и в смектике-А, можно наблюдать полигональные и веерные текстуры, а также ступеньки на краях капель. Хиральные смектики-С\* периодичны, и

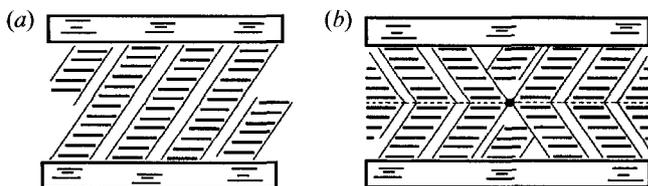


Рис. 7.33. Сметик-С: однородная структура (а) и структура с шевронами и дисклинациями между ними (b)

их шаг спирали ( $P_0$ ) иногда можно измерить под микроскопом, наблюдая линии Гранжана или по расстоянию  $d$  между дифракционными полосами, как и в холестерической фазе, см. рис. 7.22, но в  $P_0 = d$  данном случае.

В идеале, сметик-С в стандартной жидкокристаллической ячейке с планарными граничными условиями должен приобретать однородную текстуру, как показано на рис. 7.33 (а). Однако чаще, особенно при охлаждении из сметической-А фазы, наблюдаются дефекты, называемые шевронами, см. рис. 7.33 (b). В обоих случаях молекулы параллельны поверхностям без всякого наклона. Острие каждого шеврона направлено вправо или влево, и в точке их касания находится зигзагообразная линия дисклинации. Ядро такой дисклинации отмечено точкой в центре рисунка. При наблюдении текстуры сверху зигзаг хорошо виден, как, например, на фотографии, рис. 7.34. Эти дефекты ухудшают контраст дисплеев на основе хиральных сметических-С\* жидких кристаллов, т. е. сегнетоэлектрических материалов, наиболее быстродействующих среди всех других.

При фазовом переходе сметик-А  $\rightarrow$  сметик-С, в связи с понижением симметрии из-за наклона директора радиальные ежи (см. раздел 7.5.3) превращаются в другие, однополюсные дефекты, называемые монополями. Их характерная особенность — это появление линейной дисклинации, проходящей вдоль радиуса от полюса к центру дефекта, как на рис. 7.29 (d). Название «монополюс» унаследовано от введенной Дираком концепции магнитного монополя, т. е. уединенного магнитного заряда, похожего на ежа с примыкающей к нему дисклинацией в поле вектор-потенциала  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ . Математические трактовки магнитного монополя, пока еще не открытого, и сметического-С монополя очень похожи [15].

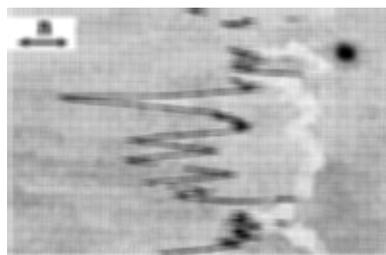


Рис. 7.34. Вид под микроскопом типичного зигзаг-дефекта в хиральной сметической-С фазе

## Литература к Главе 7

1. *Dunmur D., Toriyama K.*, Elastic Properties, in «Physical Properties of Liquid Crystals» Eds. D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Wiley-VCH, Weinheim, 1999, pp.151–178.
2. *Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М.* Фейнмановские лекции по физике. Т. 2, часть 7, Мир, Москва, 1966.
3. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.*, Теория упругости Наука, Москва, 1969.
4. *Sluckin T. J., Dunmur D. A., Stegemeyer H.*, «Crystals that flow: Classic Papers in the History of Liquid Crystals», Taylor & Francis, London, 2004 (Sect. C, pp. 139–161; 335–363).
5. *Oseen C. W.* The theory of liquid crystals, Trans. Faraday Soc. **29**, 883–899 (1933).
6. *Eriksen J. L.*, Hydrostatic theory of liquid crystals, Arch. Rat. Mech. Anal. **9**, 371–378 (1961).
7. *Frank F. C.*, On the theory of liquid crystals, Disc. Faraday Soc. **25**, 19–28 (1958).
8. *Клеман М., Лаврентович О. Д.*, «Основы физики упорядоченных сред», Физматлит, Москва, 2007.
9. *De Gennes P. G., Prost J.*, The Physics of Liquid Crystals, 2<sup>nd</sup> Ed., Clarendon Press, Oxford, 1995.
10. *Lavrentovich O. D., Pergamenshchik V. M.*, Patterns in thin liquid crystal films and the divergence («surfacelike») elasticity, in «Liquid Crystals in the Nineties and Beyond» S. Kumar Ed., World Scientific, Singapore, 1995, pp. 251–298.
11. *Blinov L. M., Chigrinov V. G.*, «Electrooptic Effects in Liquid Crystalline Materials», Springer-Verlag, New York, 1993.
12. *De Gennes P. G.*, Fluctuations d'orientation et diffusion Rayleigh dans un cristal nématique, C. R. Acad. Sci. Paris **266**, 15–17, (1968).
13. *Ornstein L. S., Kast W.*, New arguments for the swarm theory of liquid crystals, Trans. Farad. Soc. **29**, 930–944 (1933).
14. *Vertogen G., de Jeu W. H.*, Thermotropic Liquid Crystals. Fundamentals, Springer-Verlag, Berlin, 1987.
15. *Курик М. В., Лаврентович О. Д.*, Дефекты в жидких кристаллах: гомотопическая теория и экспериментальные исследования, УФН **154**, 381–431 (1988).
16. *Kléman M.*, «Points, Lines and Walls», Wiley, Chichester (1983).
17. *De Gennes P. G.*, Conjectures sur l'état smectique, J. Physique (Paris) **30**, Colloq. C.4, C. 4-62–C4-68 (1969).
18. *Bartolino R., Durand G.*, Plasticity in a smectic A liquid crystal, Phys. Rev. Lett. **39**, 1346–1349 (1977).
19. *Bouligand Y.*, Defects and textures, in «Physical Properties of Liquid Crystals» Eds. D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Wiley-VCH, Weinheim, 1999, pp.304–374.

## Глава 8

# Элементы гидродинамики

### 8.1. Гидродинамические переменные

#### 8.1.1. Изотропная жидкость

В этой главе мы займемся макроскопической динамикой жидких кристаллов, т. е. гидродинамическими свойствами, связанными с упругостью и вязкостью. Эта область исследований принципиально отличается от молекулярной динамики, относящейся, например, к исследованиям ЯМР, молекулярной диффузии или дипольной релаксации на масштабах молекулярного размера  $a \approx 1$  нм, т. е. волновых векторов  $q$  порядка  $10^9$  м<sup>-1</sup>.

Правда, вблизи фазовых переходов характеристические длины молекулярных корреляций могут увеличиваться на один или два порядка величины, но все же могут считаться малыми. Гидродинамика же имеет дело с процессами, развивающимися на больших масштабах как пространственных, так и временных. Область, так называемого, гидродинамического приближения ограничивается волновыми векторами  $q \ll 10^8$  м<sup>-1</sup> и частотами  $\omega \ll c_s q \approx 10^{11}$  с<sup>-1</sup>, где  $c_s$  — скорость звука.

В теории жидких кристаллов гидродинамическое приближение используется только для таких переменных, времена релаксации которых уменьшаются с увеличением волнового вектора вязко-упругих мод. Например, небольшое завихрение, созданное ложкой в чашке чая затухает намного быстрее (секунды), чем водовороты в реке (минуты), морские волны после шторма (дни) или атмосферные циклоны (недели). Фактически, времена гидродинамической релаксации следуют закону  $\tau \sim Aq^{-2}$ . Кстати, затухание звука струны или колокола подчиняется тому же закону.

Для исследования изотропной жидкости вводят пять переменных, связанных с соответствующими законами сохранения: плотность массы  $\rho$ , плотность энергии  $E$  и три проекции вектора плотности  $\rho v$  импульса. Если в задачу входят электрические заряды, закон сохранения заряда должен быть учтен, и мы попадаем в область *электрогидродинамики*.

### 8.1.2. Жидкие кристаллы

Вследствие пониженной симметрии, для нематических жидких кристаллов вводятся дополнительные переменные. Нематик — среда вырожденная, в том смысле, что при любом равновесном направлении директора энергия системы одинакова. В соответствии с теоремой Голдстоуна, параметр вырождения — тоже гидродинамическая переменная, время релаксации которой расходитя на больших масштабах среды ( $q \rightarrow 0$ ,  $\tau \rightarrow \infty$ ). В нематике параметром вырождения как раз и является директор  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ , т. е. ориентационная часть тензора параметра порядка, и, действительно, время релаксации любой деформации  $\delta\mathbf{n}(\mathbf{r})$  увеличивается с увеличением размера деформированного участка. Значит, поле директора  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  может считаться независимой переменной. Эксперимент показывает, что с помощью магнитного поля можно поворачивать директор (деформация кручения с модулем  $K_{22}$ ) в неподвижной нематической фазе, не вызывая движения жидкости. С другой стороны, при определенных условиях поток жидкости может влиять на направление директора и наоборот, т. е. две переменные, скорость потока  $\mathbf{v}(\mathbf{r})$  и директор  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  связаны. Таким образом, с учетом двух проекций директора (с ограничением  $\mathbf{n}^2 = 1$ ) мы имеем семь независимых переменных для нематической фазы [1, 2]. Интересно, что амплитуда  $S$  тензора параметра порядка не является гидродинамической переменной.

При изучении динамики слоистых смектических фаз необходимо ввести еще одну переменную, а именно смещение слоев  $u(\mathbf{r})$  [3] или, в общем случае, фазу волны плотности [4]. Эта переменная — тоже гидродинамическая; после слабого сжатия или растяжения бесконечно толстой стопки смектических слоев для ее релаксации потребуется бесконечное время ( $q \rightarrow 0$ ,  $\tau \rightarrow \infty$ ). С другой стороны, директор смектической-А фазы больше не является независимой переменной, так как его направление всегда перпендикулярно смектическим слоям. Следовательно, полное число независимых гидродинамических переменных для смектика-А равно шести. А в смектике-С директор приобретает дополнительную степень свободы, связанную с вращением директора вокруг нормали к слоям (опять голдстоуновская мода), и число гидродинамических переменных снова возрастает до семи.

Возникает вопрос, почему мы интересуемся гидродинамикой. А потому, что в жидких кристаллах наблюдается множество явлений, связанных с потоками, т. е. переносом массы жидкости. Потоки проявляются в разных геометриях ячеек, в разных режимах течения, связанных с разным направлением директора, и с разными материалами.

Особенно интересны эффекты аномальной вязкости в спиральных структурах и неустойчивости течения жидких кристаллов при определенных градиентах температуры. Более того, в электрическом поле возникают, так называемые, обратные потоки, влияющие на быстроедействие диспле-

ев, а также электрогидродинамические неустойчивости. Для интерпретации этих явлений нам нужна твердая основа, и сначала нам придется вспомнить о гидродинамике изотропных жидкостей.

## 8.2. Гидродинамика изотропных жидкостей

В этом разделе мы получим уравнения движения изотропной жидкости, чтобы подготовить почву для обсуждения динамических процессов в нематиках. Здесь мы будем следовать подходу [5], исходя из законов сохранения плотностей массы и импульса.

### 8.2.1. Сохранение плотности массы

Рассмотрим сохранение плотности массы,  $\rho(x, y, z, t)$ . Уравнение непрерывности сводится к рассмотрению баланса плотности массы в объеме  $V$  и ее потока через граничную поверхность, окружающую этот объем,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \rho \mathbf{v} + S. \quad (8.1)$$

Здесь скорость движущейся жидкости  $\mathbf{v}(x, y, z, t)$  «измеряется» в заданной точке пространства  $x, y, z$ , а не в малом единичном объеме движущейся жидкости. Буквой  $S$  обозначены возможные истоки и стоки жидкости внутри объема  $V$ . До тех пор, пока мы не интересуемся распространением звука, локальные сжатия и расширения жидкости отсутствуют,  $\delta \rho = 0$ ,  $\rho = \text{const}$ , и жидкость считается несжимаемой:

$$\partial \rho / \partial t = -\rho \nabla \mathbf{v} + S,$$

и тогда, в стационарном режиме,  $\text{div} \mathbf{v} = S$ . Для последующего обсуждения запишем уравнение непрерывности (или закон сохранения) плотности массы в тензорной форме:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho v_j)}{\partial x_j} + S. \quad (8.2)$$

### 8.2.2. Сохранение плотности импульса

#### а) Идеальная жидкость

Рассмотрим теперь сохранение момента импульса  $\rho \mathbf{v}$  и сначала запишем этот закон для идеальной (с нулевой вязкостью) жидкости в двух представлениях. В представлении Лагранжа уравнение движения жидкости имеет ньютоновскую форму ( $m d\mathbf{v}/dt = \mathbf{F}$ ):

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\text{grad } p + \mathbf{f}. \quad (8.3)$$

Здесь  $p$  давление, вектор  $\mathbf{f}$  — объемная сила [Н/м<sup>3</sup>], возникающая от магнитного или электрического поля или гравитации ( $\mathbf{f} = \rho\mathbf{g}$ ), а вектор  $\mathbf{v}$  — это скорость частицы жидкости, как если бы она измерялась спидометром, находящимся внутри частицы. Однако, в гидродинамике скорость рассматривается, как *векторное поле* в каждой точке пространства  $\mathbf{v}(x, y, z, t)$ , и изменение скорости  $d\mathbf{v}$  на интервале времени  $dt$  состоит из двух частей. В первой части,  $(\partial\mathbf{v}/\partial t)dt$ , производная берется по времени при фиксированных координатах конкретной точки  $(x, y, z)$ , а во второй части производные берутся по пространству, тем самым, учитывая доставку жидкости в нашу точку из ее окрестности, т. е. вклад от конвекции,

$$dx(\partial\mathbf{v}/\partial x) + dy(\partial\mathbf{v}/\partial y) + dz(\partial\mathbf{v}/\partial z) = (d\mathbf{r}\nabla)\mathbf{v},$$

где  $d\mathbf{r} = dx\mathbf{i} + dy\mathbf{j} + dz\mathbf{k}$ .

Следовательно, результирующая скорость в избранной точке дается уравнением

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{\partial\mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v}\nabla)\mathbf{v}, \quad (8.4)$$

где  $(\mathbf{v}\nabla)\mathbf{v}$  — конвективный член). Теперь уравнение движения идеальной, несжимаемой жидкости записывается в форме Эйлера, как в векторной

$$\rho \frac{\partial\mathbf{v}}{\partial t} + \rho(\mathbf{v}\nabla)\mathbf{v} = -\text{grad } p + \mathbf{f}, \quad (8.5)$$

так и в тензорной форме

$$\rho \frac{\partial v_i}{\partial t} = -\rho v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \frac{\partial p}{\partial x_i} + f_i. \quad (8.6)$$

Далее, мы можем дать определение скорости изменения плотности импульса в векторных и тензорных обозначениях:

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} = \rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial t} \mathbf{v}, \quad \frac{\partial}{\partial t} \rho v_i = \rho \frac{\partial v_i}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial t} v_i$$

и переписать эту скорость с учетом (8.6) и (8.2):

$$\frac{\partial \rho v_i}{\partial t} = -\rho v_j \frac{\partial v_i}{\partial v_j} - v_i \frac{\partial (\rho v_j)}{\partial x_j} - \frac{\partial p}{\partial x_i} + f_i \quad (8.7)$$

Наконец, используя тождество  $\partial p / \partial x_i \equiv \delta_{ij} \partial p / \partial x_j$ , где  $\delta_{ij}$  — символ Кронекера, мы можем представить результат в компактной форме уравне-

ния непрерывности или закона сохранения плотности импульса для идеальной жидкости:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho v_i = -\frac{\partial \Pi_{ij}}{\partial x_j} + f_i, \quad (8.8)$$

где симметричный тензор второго ранга

$$\Pi_{ij} = p\delta_{ij} + \rho v_i v_j, \quad (8.9)$$

называется *тензором потока плотности импульса* [единицы Н/м<sup>2</sup>]. Он включает в себя только обратимую часть передаваемой плотности импульса, поскольку в идеальной жидкости нет диссипации энергии. Заметим, что форма двух законов (8.8) и (8.2) одинакова.

### б) Вязкая жидкость

Для вязкой жидкости закон сохранения массы не изменяется. Что касается сохранения плотности импульса, он также не меняет форму (8.8), однако, форма тензора  $\Pi_{ij}$  включает в себя дополнительный член, отвечающий за диссипацию энергии:

$$\Pi_{ij} = p\delta_{ij} + \rho v_i v_j - \sigma'_{ij} = -\sigma_{ij} + \rho v_i v_j. \quad (8.10)$$

Новый тензор, называемый тензором напряжения

$$\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + \sigma'_{ij} \quad (8.11)$$

включает тензор давления  $-p\delta_{ij}$  и *тензор вязкого напряжения*  $\sigma'_{ij}$ , учитывающий необратимую часть плотности потока импульса. Теперь можно представить себе форму тензора  $\sigma'_{ij}$ . Рисунок 8.1 показывает, что верхний слой жидкости движется вдоль оси  $x_i$  со скоростью  $v_i$  по отношению к нижнему неподвижному слою. Компонента тензора  $\sigma'_{ij}$  — это тангенциальная сила сдвига, действующая на единичную площадку с нормалью, направленной вдоль  $x_j$ .

Эта сила вызвана градиентом плотности импульса  $\partial(\rho v_i)/\partial x_j$  или, в случае несжимаемой жидкости с постоянной плотностью  $\rho$ , просто градиентом скорости  $\partial v_i/\partial x_j$ . Без градиента силы нет. Плотность импульса переносится сверху вниз, от движущегося слоя к неподвижному. В корректной форме тензора  $\sigma'_{ij}$  свободное вращение жидкости, как целого, должно быть исключено, поскольку такое вращение не дает никакого трения. Поэтому предлагается использовать *симметричный тензор* градиента скоро-

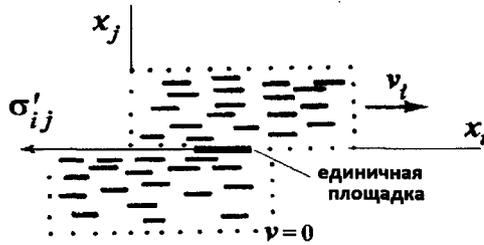


Рис. 8.1. Геометрия сдвига изотропной жидкости и иллюстрация компоненты  $\sigma'_{ij}$  вязкого тензора напряжений

сти с комбинациями  $\partial v_i / \partial x_j$ , точно так же, как при обсуждении сдвиговых деформаций в твердых или жидких кристаллах, см. уравнение (7.6) [6]:

$$A_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right). \quad (8.12)$$

И теперь, для не слишком сильных градиентов можно написать линейное соотношение между тензором вязкого напряжения  $\sigma'_{ij}$  и тензором градиента скорости  $A_{ij}$ :

$$\sigma'_{ij} = \eta \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \quad i, j = x, y, z. \quad (8.13)$$

Здесь  $\eta$  — исключительно важный коэффициент сдвиговой вязкости, измеряемый в [Па·с = Н·с/м<sup>2</sup>]. В случае, показанном на рис. 8.1, с координатами  $x_i = x$ ,  $x_j = z$ , скорость имеет только одну проекцию  $v_x$ , и градиент скорости  $\partial v_x / \partial z$ , а также компонента тензора  $\sigma'_{zx} = \eta \partial v_x / \partial z$  приобретают очень простые формы. Ускорение (или замедление) единичного объема вязкой жидкости под действием градиента скорости определяется формулой с участием плотности массы  $\partial v_x / \partial t = (\eta/\rho) \partial^2 v_x / \partial z^2$ . Отсюда появляется, так называемая, кинематическая вязкость  $\eta/\rho$ , измеряемая в стоксах [гауссова система см<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>].

Общая форма тензора вязкого напряжения (для сжимаемых жидкостей) состоит из двух частей, одна из которых, с коэффициентом сдвиговой вязкости  $\eta$ , уже рассмотрена, см. (8.13), а другая связана со сжимаемостью и, так называемым, коэффициентом второй вязкости  $\zeta$ . Для изотропной жидкости оба коэффициента — положительные скаляры.

Взяв для простоты малый объем движущейся жидкости в форме куба, мы ясно видим, что сила вязкого трения, действующая на куб, происходит от разности компонент тензора вязкого напряжения на противоположных гранях куба. Следовательно, сила трения определяется пространственными производными тензора  $\Pi_{ij}$ , включающего  $\sigma'_{ij}$ , как видно из (8.8) и (8.10). В свою очередь, тензор  $\sigma'_{ij}$ , в соответствии с (8.13), пропорционален пространственным производным скорости  $v$ . Поэтому, во многих простых случаях, вязкая сила дается вектором  $\eta \nabla^2 v$ .

### 8.2.3. Уравнение Навье—Стокса

С учетом сказанного выше, уравнение движения изотропной, несжимаемой, вязкой жидкости приобретает различные, более простые формы, зависящие от безразмерного числа Рейнольдса, включающего основные параметры задачи:

$$Re = \rho v l / \eta, \quad (8.14)$$

где  $l$  — характеристический размер рассматриваемого объекта, например диаметр трубы. При относительно небольших скоростях ламинарного течения вязкой жидкости в узких капиллярах  $Re \ll 1$ , конвективным членом в (8.5) можно пренебречь, и тогда уравнение (8.8) с учетом (8.10) переходит в хорошо известное уравнение Навье—Стокса:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\bar{\nabla} p + \mathbf{f} + \eta \nabla^2 \mathbf{v}, \quad (8.15)$$

где  $\bar{\nabla} p$  — вектор градиента давления, а  $\mathbf{f}$  — объемная внешняя сила.

В качестве простого примера рассмотрим сферическую частицу радиуса  $R_p$ , движущуюся с заданной скоростью в вязкой жидкости с  $Re \ll 1$  под действием внешней силы  $\mathbf{f}$ . В этом случае  $dv/dt = 0$ , градиент давления отсутствует, а внешней силой является сила трения:

$$\mathbf{f} = -\eta \nabla^2 \mathbf{v}. \quad (8.16)$$

Если сама частица движется в направлении  $z$  со скоростью  $v_0$ , то скорость жидкости в ее окрестности  $v_z(r)$  зависит от близости к частице  $r$  и уменьшается от  $v_0$  до 0. Интегрируя правую часть (8.16) по координате  $r$ , Стокс нашел важное соотношение между скоростью частицы и силой трения

$$f = 6\pi R_p \eta v_z, \quad (8.17)$$

с которым мы уже встречались ранее, для оценки подвижности ионов в разделе 6.3.3. С помощью (8.17) можно найти вязкость жидкости, наблюдая за скоростью погружения частицы в эту жидкость под действием силы тяжести (с учетом архимедовой силы).

При больших числах Рейнольдса,  $Re = \rho v l / \eta > 1$ , течение жидкости становится турбулентным. Тогда, учет конвективного члена  $(\mathbf{v}\nabla)\mathbf{v}$  обязателен, и уравнение Навье—Стокса записывается так:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \rho (\mathbf{v}\nabla)\mathbf{v} = -\bar{\nabla} p + \mathbf{f} + \eta \nabla^2 \mathbf{v}. \quad (8.18)$$

Это уравнение используется при исследовании гидродинамических неустойчивостей в изотропных жидкостях, в том числе и в электрическом поле.

Резюмируя обсуждение гидродинамики изотропных жидкостей, обратим внимание на то, что четверка основных уравнений сохранения плотностей массы и импульса базируется только на четырех материальных параметрах, а, именно, плотности массы  $\rho$ , сжимаемости  $\beta$ , вязкости  $\eta$  и второй вязкости  $\zeta$ . При рассмотрении тепловых и других процессов с использованием закона сохранения энергии нам понадобились бы еще теплопроводность  $k$  и теплоемкость  $C_p$  (или  $C_V$ ). Вообще говоря, изотропная жидкость полностью описывается шестью материальными параметрами.

### 8.3. Вязкость нематиков

#### 8.3.1. Основные уравнения

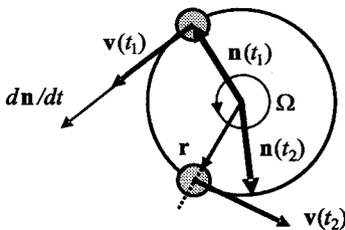
Обсуждение реологических свойств нематических жидких кристаллов базируется на теоретическом подходе, развитом Лесли [7]. В принципе, для исследования нематической фазы нужны уравнения сохранения плотности массы, импульса, энергии и момента вращения директора. Всего получается семь уравнений, полностью описывающих гидродинамику нематиков: два для скалярных величин ( $\rho$  и  $E$ ), три для вектора плотности импульса ( $\rho\mathbf{v}$ ) и два для директора  $\mathbf{n}$  с учетом ограничения  $\mathbf{n}^2 = 1$ . Однако, Лесли предпочел использовать три уравнения сохранения момента плотности импульса вместо уравнений для  $\rho\mathbf{v}$  [8,9]. Обсудим кратко эти уравнения и физические соображения, связанные с появлением новой переменной — директора:

1. Уравнение сохранения плотности массы несжимаемого нематика может остаться без изменения,  $\text{div}\mathbf{v} = 0$ .

2. При рассмотрении плотности момента импульса Лесли учитывает не только градиенты скорости жидкости, но также ориентацию директора  $\mathbf{n}$  и скорость его вращения  $\mathbf{N}$  относительно жидкого кристалла, который тоже может поворачиваться со своей угловой частотой  $\omega$ :

$$\mathbf{N} = \frac{d\mathbf{n}}{dt} - [\omega \times \mathbf{n}]. \quad (8.19)$$

С помощью рис. 8.2 рассмотрим случай, когда директор  $\mathbf{n}(t)$  вращается быстрее, чем частицы жидкости. На схеме,  $\mathbf{r}(t)$  и  $\mathbf{v}$  — это радиус-вектор



**Рис. 8.2.** Взаимное вращение (или просто повороты) малого сферического объема нематика с радиус-вектором  $\mathbf{r}$  и директора  $\mathbf{n}(t)$  внутри этого объема ( $\mathbf{v}$  — линейная скорость малой частицы жидкости,  $d\mathbf{n}/dt$  и  $\Omega$  — линейная и угловая скорости директора в лабораторной системе координат). Видно, что директор  $\mathbf{n}$  за время  $t_2 - t_1$  обогнал частицу жидкости

и линейная скорость частицы, а аксиальный вектор  $\omega = (1/2)\text{rot}\mathbf{v}$  — ее угловая скорость. Векторное произведение  $[\omega \times \mathbf{n}]$  — это компонента линейной скорости директора, связанная с вращением жидкости, а  $d\mathbf{n}/dt = [\Omega \times \mathbf{n}]$  суммарная линейная скорость директора в неподвижной лабораторной системе координат. На рисунке угловая скорость директора  $\Omega$  в лабораторной системе превышает скорость жидкости,  $\Omega > \omega$ .

Лесли нашел все компоненты тензора вязкого напряжения (второго ранга) для несжимаемой не-

матической фазы, и каждая из девяти компонент в общем случае состоит из шести членов

$$\begin{aligned} \sigma'_{ij} = & \alpha_1 n_i n_j n_k n_l A_{kl} + \alpha_2 n_j N_i + \alpha_3 n_i N_j + \\ & + \alpha_4 A_{ij} + \alpha_5 n_j n_p A_{pi} + \alpha_6 n_i n_p A_{pj} \end{aligned} \quad (8.20)$$

с индексами  $i, j = x, y, z$  и шестью коэффициентами вязкости Лесли  $\alpha_i$ . В дальнейшем оказалось, что только пять из них независимы, в соответствии с соотношением Пароди,  $\alpha_6 - \alpha_5 = \alpha_2 + \alpha_3$  [10].

Посмотрим внимательно на структуру компонент тензора  $\sigma'_{ij}$ . Четыре члена, включающие тензор градиентов скорости жидкости  $A_{ij}$  (8.12), относятся к сдвиговой вязкости слоев жидкости при их движении в различных конфигурациях поля директора  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ . Среди них член  $\alpha_4$  вообще не зависит от директора и остается конечным в изотропной фазе, причем  $\alpha_4 = 2\eta$ . Члены с коэффициентами  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  зависят только от компонент директора и их скорости вращения  $N$ , но не зависят от градиентов скорости жидкости. Эти коэффициенты соответствуют движению директора в отсутствие течения жидкости, как, например, в исследованиях перехода Фредерика в слабых электрических или магнитных полях.

В соответствии с формой компонент тензора  $\sigma'_{ij}$  (8.20), выяснено, что  $\alpha_4$  не зависит от параметра ориентационного порядка  $Q$ , коэффициенты  $\alpha_2, \alpha_3, \alpha_5, \alpha_6$  пропорциональны  $Q$ , а коэффициент  $\alpha_1$  (обычно малый по сравнению с другими) — квадрату  $Q$ . Значения коэффициентов Лесли для очень популярной смеси жидких кристаллов E7 при 25 °С таковы:  $\alpha_1 = -0,018$ ,  $\alpha_2 = -0,1746$ ,  $\alpha_3 = -0,0214$ ,  $\alpha_4 = 0,1736$ ,  $\alpha_5 = 0,1716$ ,  $\alpha_6 = \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_5 = 0,0244$  Па·с [напомним, что 1 Па·с = 10 пуаз в гауссовой системе].

3. Далее, уравнение движения директора в нематике не имеет аналога в системе уравнений гидродинамики изотропной жидкости, и записывается так

$$I \frac{\partial \Omega}{\partial t} = [\mathbf{n} \times \mathbf{h}] - \Gamma, \quad (8.21)$$

где  $I$  — момент «инерции директора»,  $\Omega$  вектор угловой скорости директора в лабораторной системе координат и  $d\mathbf{n}/dt = [\Omega \times \mathbf{n}]$ , как показано на рис. 8.2. Формально (8.21) аналогично ньютоновскому уравнению

$$I d\omega/dt = \mathbf{M} - \mathbf{G}$$

для вращательного движения твердого тела в вязкой среде, где  $\omega$  — угловая частота вращения,  $\mathbf{M}$  — момент внешней силы и  $\mathbf{G}$  — момент силы трения.

В нашем случае, первый член справа  $[\mathbf{n} \times \mathbf{h}]$  в (8.21) описывает момент, действующий на директор как со стороны внешних сил, так и от упругих сил нематической среды, т. е. от молекулярного поля, с которым мы уже встречались (раздел 7.3.3) и еще будем обсуждать его позже, см. раздел 10.2.1. Этот момент имеет такую же форму, как и момент  $\mathbf{M} \times \mathbf{H}$ , дей-

ствующий со стороны магнитного поля  $\mathbf{H}$  на намагниченность среды  $\mathbf{M}$ . Вектор  $\Gamma$  в (8.21) описывает момент сил трения, который состоит из двух частей. Одна из них непосредственно связана с трением из-за движения директора со скоростью  $\mathbf{N}$  относительно жидкости, а другая с градиентами скорости самой жидкости, т. е. с тензором  $A_{ij}$  (8.12):

$$\Gamma = \mathbf{n} \times [\gamma_1 \mathbf{N} + \gamma_2 A_{ij} \mathbf{n}]. \quad (8.22)$$

Коэффициенты трения директора — это просто комбинации коэффициентов вязкости Лесли  $\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2$ ,  $\gamma_2 = \alpha_3 + \alpha_2$ .

Существенно, что в уравнение движения директора входят только два коэффициента трения, из которых один ( $\gamma_2$ ) отвечает за связь двух типов движения. Например, если резко повернуть директор магнитным полем, то из-за трения движение директора повлечет за собой движение жидкости, т. е. перенос массы вещества. Это явление называют обратным потоком, который мы рассмотрим более детально в разделе 10.2.5. Другой коэффициент ( $\gamma_1$ ) относится к трению директора при вращении в неподвижной жидкости. Следовательно, вся динамика оптических эффектов, вызванных только поворотом директора (без движения жидкости), определяется одним лишь коэффициентом  $\gamma_1$ . В то же время, рассмотрение потоков жидкости требует учета всех пяти коэффициентов Лесли.

4. Наконец, отметим, что трение директора даже без участия движения жидкости должно учитываться и в уравнении сохранения энергии в нематической фазе. При этом перенос тепла становится анизотропным и описывается двумя коэффициентами  $\kappa_{\parallel}$  и  $\kappa_{\perp}$ .

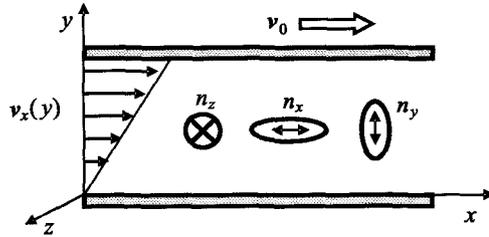
### 8.3.2. Измерения коэффициентов Лесли

#### а) Ламинарное течение

Когда нематик течет по капилляру, его кажущаяся вязкость зависит от скорости течения, точнее от градиентов скорости. Мезович провел первые исследования различных коэффициентов вязкости, используя сильное магнитное поле для однородной ориентации образцов с нематическим жидким кристаллом [11]. Идею эксперимента Мезовича иллюстрирует рис. 8.3. Слой жидкого кристалла толщиной  $d$  помещен между двумя пластинами, причем верхняя пластина движется вдоль  $x$  со скоростью  $v_0$ , а нижняя неподвижна. Это создает вертикальный градиент скорости  $dv_x/dy = (v_0/d)$ , и ее распределение  $v_x(y) = (v_0/d)y$ . Отсюда получаем компоненту тензора вязкого напряжения

$$\sigma'_{xy} = \eta \frac{dv_x}{dy}, \quad (8.23)$$

где  $\eta$  — коэффициент вязкости. Фактически Мезович использовал верхнюю пластину, колеблющуюся вдоль оси  $x$ , и измерял скорость затухания колебаний. В этом Коэффициент вязкости нематика не зависел от градиента скорости, но зависел от направления директора в ячейке. Директор был фиксирован сильным магнитным полем вдоль оси  $z$  (геометрия  $a$ ) или вдоль оси  $y$  (геометрия  $c$ ) а в отсутствие поля ориентировался вдоль  $x$  (геометрия  $b$ ) за счет градиента скорости жидкости.



**Рис. 8.3.** Эксперимент Мезовича. Верхняя пластина колеблется вдоль направления  $x$ , и измеряется затухание колебаний. Директор фиксирован магнитным полем вдоль  $z$  ( $n_z$ , геометрия  $a$ ) или вдоль  $y$  ( $n_y$ , геометрия  $c$ ). В отсутствие поля директор ориентирован сдвигом вдоль  $x$  (геометрия  $b$ )

Используя этот метод, Мезович измерил три коэффициента вязкости  $p$ -азоксианизола при температуре  $122^\circ\text{C}$ :  $\eta_a = 0,034$ ,  $\eta_b = 0,024$  и  $\eta_c = 0,092$  Па·с.

Наша задача теперь — сопоставить экспериментально найденные коэффициенты Мезовича с теоретическими коэффициентами Лесли, используя тензор (8.20) для трех базовых геометрий с проекциями директора  $n_x = 1$ ,  $n_y = 1$ , и  $n_z = 1$ , относящимися к рис. 8.3. Но сначала нам придется подготовить некоторые комбинации параметров, общие для трех геометрий.

- (i) Поскольку у нас имеется лишь одна компонента сдвига, т. е. градиент  $dv_x/dy$ , тензор градиентов скоростей (8.12) очень прост:

$$2A_{ij} = 2A_{xy} = \begin{bmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} & \frac{\partial v_x}{\partial y} & \frac{\partial v_x}{\partial z} \\ \frac{\partial v_y}{\partial x} & \frac{\partial v_y}{\partial y} & \frac{\partial v_y}{\partial z} \\ \frac{\partial v_z}{\partial x} & \frac{\partial v_z}{\partial y} & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} & \frac{\partial v_y}{\partial x} & \frac{\partial v_z}{\partial x} \\ \frac{\partial v_x}{\partial y} & \frac{\partial v_y}{\partial y} & \frac{\partial v_z}{\partial y} \\ \frac{\partial v_x}{\partial z} & \frac{\partial v_y}{\partial z} & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{v_0}{d} & 0 \\ \frac{v_0}{d} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (8.24 a)$$

- (ii) Векторы  $n_p A_{pi}$  и  $n_p A_{pj}$ :

$$n_p A_{pi} = n_p A_{px} = [0, n_y(v_0/2d), 0]; \quad n_p A_{pj} = n_p A_{py} = [n_x(v_0/2d), 0, 0]; \quad (8.24 b)$$

(здесь, перемножая соответствующие матрицы, мы использовали колонку  $n_p = (n_x, n_y, n_z)$  и два верхних ряда тензора (8.24 а))

- (iii) Скалярные произведения:

$$n_j n_p A_{pi} = n_y^2 (v_0/2d) \quad \text{и} \quad n_i n_p A_{pj} = n_x^2 (v_0/2d) \quad (8.24 c)$$

(iv) Вектор  $\boldsymbol{\omega} = (1/2)\text{rot}\mathbf{v}$  для  $\mathbf{v} = (v_0 y/d, 0, 0)$ :  $\boldsymbol{\omega} = (0, 0, -v_0/2d)$

(v) Скорость директора  $N$  (8.19) в стационарных условиях ( $d\mathbf{n}/dt = 0$ ):

$$N = -[\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{n}] = (-n_y v_0/2d, n_x v_0/2d, 0) = (v_0/2d)(-n_y \mathbf{i} + n_x \mathbf{j}). \quad (8.24 d)$$

С учетом этих заготовок мы рассмотрим три разных геометрии с директором, направленным вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$ , и обозначенным символами  $n_x, n_y, n_z$  на рис. 8.3.

### Геометрия (a), $n_z = 1$ (директор перпендикулярен плоскости сдвига)

В этом случае  $n_x = n_y = 0$ . Следовательно,  $N = 0$  и оба члена с коэффициентами  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  в тензоре (8.20) исчезают. Члены с  $\alpha_5$  и  $\alpha_6$  тоже пропадают, так как вектор  $n_p A_{xy}$  имеет только  $x$ - и  $y$ -проекции и поэтому дает нулевое скалярное произведение с проекцией  $n_z = (0, 0, 1)$ . Член с коэффициентом  $\alpha_1$  тоже исчезает, так как  $n_i n_j A_{ij}$  — это скаляр, перед которым стоит множитель в виде произведений  $n_x n_j = n_x n_y = 0$ . Вообще, член с  $\alpha_1$  не равен нулю, только тогда, когда обе проекции директора  $n_x$  и  $n_y$  конечны в одной и той же геометрии. Итак, в тензоре (8.20) нашлась лишь одна ненулевая компонента:

$$\sigma'_{xy} = \eta \frac{dv_x}{dy} = \alpha_4 A_{xy} = \frac{\alpha_4}{2} \cdot \frac{v_0}{d} \quad (8.25)$$

и отсюда следует, что вязкость  $\eta_a = \alpha_4/2$ . Мы видим, что нематический жидкий кристалл ведет себя, как изотропная жидкость, когда его директор перпендикулярен плоскости сдвига  $yz$ .

### Геометрия (b), $n_x = 1$ (директор в плоскости сдвига параллелен скорости верхней пластины)

В этом случае,  $n_y = n_z = 0$  и  $N = N_y = (v_0/2d)n_x$ . Член с  $\alpha_1$  исчезает из-за  $n_x n_y = 0$ . Член  $\alpha_2 n_j N_i = \alpha_2 n_y N_x$  тоже исчезает, так как  $n_y = 0$ . Тогда, в соответствии с (8.24 c), член  $\alpha_5 n_j n_p A_{pi} = \alpha_5 n_y^2 (v_0/2d) = 0$ . Что же остается? «Изотропная» составляющая  $\alpha_4 v_0/2d$  всегда конечна. Член  $\alpha_3 n_i N_j = \alpha_3 n_x N_y = \alpha_3 v_0/2d$ , а, в соответствии с (8.24 c), член  $\alpha_6 n_p n_r A_{pj} = \alpha_6 n_x^2 (v_0/2d) = \alpha_6 v_0/2d$ . Таким образом, три члена дают вклад в  $\sigma'_{xy}$ :

$$\sigma'_{xy} = \alpha_3 N_y + (\alpha_4 + \alpha_6) A_{xy} = (\alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_6) \frac{v_0}{2d} \quad (8.26)$$

и получаем вязкость  $\eta_b = \frac{1}{2}(\alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_6)$

### Геометрия (c), $n_y = 1$ (директор в плоскости сдвига перпендикулярен скорости верхней пластины)

В этом случае,  $n_x = n_z = 0$  и  $N = N_x = (-n_y v_0/2d, 0, 0)$ . Член с  $\alpha_1$  опять пропадает, члены с  $\alpha_6$  и  $\alpha_3$  исчезают, поскольку  $\alpha_3 n_i N_j = \alpha_3 n_x N_y = 0$  и  $\alpha_6 n_p n_r A_{pj} = \alpha_6 n_x^2 (v_0/2d) = 0$ . Теперь только члены  $\alpha_2 n_j N_i = \alpha_2 n_y N_x = -\alpha_2 v_0/2d$

и  $\alpha_5 n_p n_p A_{pj} = \alpha_5 n_y^2 (v_0/2d) = \alpha_5 (v_0/2d)$  дают вклад в  $\sigma'_{xy}$ , а также «изотропная» компонента  $\alpha_4 v_0/2d$ . Отсюда получаем

$$\sigma'_{xy} = \alpha_2 N_x + (\alpha_4 + \alpha_5) A_{xy} = (-\alpha_2 + \alpha_4 + \alpha_5) \frac{v_0}{2d} \quad (8.27)$$

и вязкость  $\eta_c = \frac{1}{2}(-\alpha_2 + \alpha_4 + \alpha_5)$ .

Таким образом, компоненты тензора  $\sigma'_{xy}$ , соответствующие градиенту скорости  $dv_x/dy$ , и найдены и сопоставлены с коэффициентами Лесли для всем трех геометрий директора.

С помощью метода Мезовича можно измерить три комбинации (8.25–8.27) коэффициентов Лесли. Однако, чтобы получить все пять коэффициентов, даже с учетом соотношения Пароди нужно найти по крайней мере еще два. В частности, можно измерить отношение  $\alpha_3/\alpha_2$ , наблюдая за полем деформации директора при течении жидкого кристалла в плоском капилляре. Тогда останется найти пятый коэффициент, и это, например, можно сделать по исследованию динамики релаксации директора после деформации, используя коэффициент  $\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2$ .

#### *b) Пуазейлево течение в магнитном поле*

Вытекание массы изотропной жидкости  $M$  с плотностью  $\rho$  и вязкостью  $\eta$  из цилиндрического капилляра радиуса  $R$  и длины  $L$  в единицу времени подчиняется закону Пуазейля:

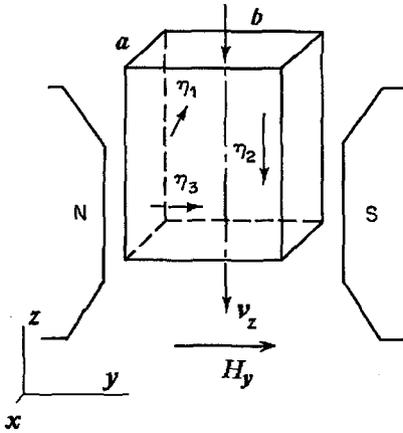
$$M = \pi R^2 \rho v = \frac{\pi \rho p' R^4}{8L\eta}, \quad (8.28 a)$$

где  $v$  — скорость вытекания жидкости, а  $p'$  — фиксированная разность давлений между концами капилляра. Из (8.28 a) находим скорость вытекания

$$v = \frac{p' R^2}{8L\eta} = \frac{\nabla p R^2}{8\eta}, \quad (8.28 b)$$

где  $\nabla p = p'/L$  — градиент давления.

В подавляющем большинстве нематических жидких кристаллов, помещенных в сильное магнитное поле, директор выстраивается параллельно полю, и это широко используется в вискозиметрии жидких кристаллов. Гэвиллер [12] тщательно исследовал пуазейлево течение нематиков, с использованием экспериментальной схемы, приведенной на рис. 8.4. Плоский капилляр помещался между полюсами магнита, а скорость вытекания направлялась вдоль оси  $z$ . Форма поперечного сечения капилляра была прямоугольной, с большим отношением сторон 1 : 100 ( $a = 0,4$  мм и  $b = 40$  мм).



**Рис. 8.4.** Геометрия эксперимента Гэвиллера. Плоский капилляр помещался между  $S$  и  $N$  полюсами магнита. Скорость пузелей левого течения направлена вниз, вдоль  $-z$  и, благодаря условию  $a \ll b$ , градиент скорости имеет только одну компоненту  $\partial v_z / \partial x$ . Магнитное поле всегда направлено вдоль  $y$ , а ячейка с жидким кристаллом может вращаться вокруг оси  $z$

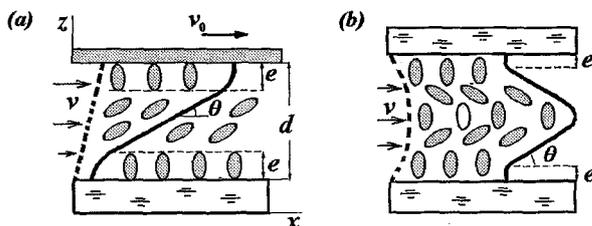
В отсутствие внешнего поля директор  $\mathbf{n} = n_z$  выстраивался вдоль  $z$  благодаря градиенту скорости  $\partial v_z / \partial x$ , что в эксперименте Мезовича соответствовало геометрии (b) с коэффициентом вязкости  $\eta_2 = \eta_b = (1/2)(\alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_6)$ . Когда директор устанавливался сильным магнитным полем  $H_y$  в направлении  $y$ , т. е. перпендикулярно градиенту  $\partial v_z / \partial x$ , это соответствовало геометрии Мезовича (a), с коэффициентом вязкости  $\eta_3 = \eta_a = \alpha_4 / 2$ . При повороте капилляра на  $90^\circ$  так, чтобы короткая сторона его была параллельна полю  $H_y$ , директор оказывался в плоскости градиента  $\partial v_z / \partial x$ , как в геометрии Мезовича (c) с коэффициентом вязкости  $\eta_1 = \eta_c = (1/2)(-\alpha_2 + \alpha_4 + \alpha_5)$ . Таким образом, оба эксперимента дали одинаковые результаты, хотя, поворачивая одну из стенок

капилляра под углом  $45^\circ$  к магнитному полю, в эксперименте Гэвиллера можно было дополнительно измерять компоненту тензора  $\sigma'_{xy}$  с коэффициентом Лесли  $\alpha_1$ .

### c) Определение $\alpha_3 / \alpha_2$

Нужно различать два вида течения изотропной жидкости и, соответственно, ячеек (Куэтта и Пузелейя), которые мы уже обсуждали, см. рис. 8.3 и 8.4. При куэттовом течении, когда верхняя пластина движется с малой скоростью  $v_0$ , а нижняя — неподвижна, распределение скорости жидкости в поперечном сечении капилляра линейно, как показано штриховой линией на рис. 8.5 (a). При пузелейевом течении жидкости между неподвижными стенками капилляра под действием внешнего давления профиль скорости имеет форму параболы, показанной штриховой линией на рис. 8.5 (b), т. е. в середине ячейки градиент  $\partial v_x / \partial z = 0$ . За исключением специальных случаев, течение изотропной жидкости считается ньютоновским, если ее вязкость не зависит от градиента скорости.

С жидкими кристаллами ситуация другая, поскольку, как правило, их течение не является ньютоновским. Для исследования жидких кристаллов



**Рис. 8.5.** Куэттово (а) и пуазейлево (б) течение нематического жидкого кристалла в тонких плоских капиллярах. Штриховыми линиями представлено распределение скорости  $v = v_x$  по толщине капилляров, а сплошными линиями показан профиль директора при достаточно большом градиенте скорости  $\partial v_x / \partial z$ . Буквой *e* отмечены недеформированные пристеночные слои

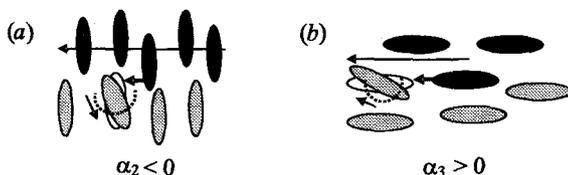
очень удобными оказываются плоские стеклянные капилляры, позволяющие наблюдать за полем директора при течении жидкости. Кроме того, внутренние стенки капилляра, еще до его сборки обрабатываются так, чтобы ориентировать директор в заданном направлении, хотя при течении нематика поле директора изменяется. В ситуации, показанной на рис. 8.5, исходная ориентация директора гомеотропна, т. е. молекулы нематика перпендикулярны стенкам. В отсутствие внешнего стабилизирующего поля, течение нарушает однородное распределение директора по толщине ячеек, и новые распределения показаны сплошными линиями на обоих рисунках с двумя видами течения. С увеличением градиента скорости  $\partial v_x / \partial z$ , угол отклонения директора от нормали к ячейке увеличивается повсюду, за исключением области тонких пристеночных слоев. Однако, в центральной зоне ячейки (б), вследствие  $\partial v_x / \partial z = 0$ , директор тоже остается параллельным оси  $z$ .

Для куэттова течения, в пределе бесконечно большого градиента скорости течения, угол отклонения директора  $\vartheta$  по отношению к оси  $z$  не достигает нулевого значения, а выходит на насыщение,  $\vartheta \rightarrow \vartheta_s$ , причем угол насыщения  $\vartheta_s$  зависит от комбинации коэффициентов Лесли следующим образом [8]:

$$\cos 2\theta_s = -\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = -\frac{\alpha_2 - \alpha_3}{\alpha_5 - \alpha_6}. \quad (8.29 a)$$

Используя соотношение Пароди, находим

$$\cos 2\theta_s = \frac{1 - \frac{\alpha_3}{\alpha_2}}{1 + \frac{\alpha_3}{\alpha_2}} = \frac{1 - \operatorname{tg}^2 \theta_s}{1 + \operatorname{tg}^2 \theta_s},$$



**Рис. 8.6.** Молекулярная модель столкновений молекул эллипсоидальной формы, которая могла бы качественно объяснить разные знаки коэффициентов вязкости Лесли  $\alpha_2$  (а) и  $\alpha_3$  (б)

из которого получаем простую формулу для отношения коэффициентов  $\alpha_3/\alpha_2$ :

$$\operatorname{tg} \theta_s = \frac{\alpha_3}{\alpha_2}. \quad (8.29 b)$$

Как правило, коэффициенты  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  отрицательны, причем  $\alpha_3$  на один или два порядка меньше, чем  $\alpha_2$ . Поэтому и угол  $\theta_s$  мал (для жидкого кристалла 5СВ  $\theta_s \approx 1,5^\circ$ ). И все же оптическими методами удастся определить отношение  $\alpha_3/\alpha_2$ .

Как следует понимать отрицательный знак коэффициентов вязкости? Конечно,  $\alpha_3$  и  $\alpha_2$  — очень специфические коэффициенты, которые описывает взаимосвязь двух полей, скорости жидкости и директора. При постоянном градиенте скорости течения они определяют направление директора а, на микроскопической шкале, сами зависят от формы молекул, как показано на рис. 8.6. Представим себе, что зачерненные молекулы движутся со скоростью  $v_x$  справа налево вдоль оси  $x$ , а светлые находятся в покое. Градиент скорости приводит к столкновениям разноцветных молекул и их сдвигу в соседних слоях. Когда направление длинных осей молекул перпендикулярно скорости  $v_x$  (случай  $\alpha_2$  на рисунке), светлые молекулы в результате столкновений поворачиваются против часовой стрелки, и это соответствует отрицательному коэффициенту  $\alpha_2$ . Когда же директор параллелен  $v_x$  (случай  $\alpha_3$ ), столкновения могут привести к вращению молекул как против, так и по часовой стрелке, и знак  $\alpha_3$  может быть разным. Так как  $|\alpha_2| \gg |\alpha_3|$ , коэффициент (вращательной) вязкости директора  $\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2$  — всегда положительный.

Интересно, что в некоторых нематиках, в определенном интервале температур вблизи фазового перехода в смектическую-А фазу,  $\operatorname{tg} \theta_s$  и коэффициент  $\alpha_3$  в формуле (8.29 b) могут изменить знак с положительного на отрицательный. Течение перестает быть ламинарным, и возникает его неустойчивость, сопровождающаяся вращением директора. Это явление связано с влиянием флуктуаций ближнего трансляционного (смектического) порядка вблизи перехода [13].

d) Измерение  $\gamma_1$ 

Для измерения  $\gamma_1$ , можно исследовать релаксацию директора с использованием уравнения его движения (8.21) в отсутствие течения жидкости. В простейшем случае, см. рис. 8.7, плоский слой нематического жидкого кристалла толщиной  $d$  ограничен двумя стеклами, внутренние стенки которых определяют планарные граничные условия для директора  $n||y$ .

Магнитное поле  $H_x$ , создает деформацию кручения (модуль  $K_{22}$ ) в плоскости  $xu$  с азимутальным углом директора  $\varphi$  по отношению к оси  $y$  и проекциями директора  $(\sin\varphi, \cos\varphi, 0)$ . Если  $H_x$  слабо превышает пороговое поле деформации, профиль угла отклонения директора следует гармоническому закону  $\varphi = \varphi_0 \cos(\pi z/d)$ , как показано штриховой линией на рисунке. После выключения поля директор релаксирует, и за динамикой релаксации можно наблюдать оптическими методами.

В уравнении баланса моментов (8.21) инерционный член  $I\partial\Omega/\partial t$  мог бы привести к колебаниям директора, но колебания никогда не наблюдаются из-за чрезвычайной малости момента инерции директора  $I$ . Величину  $I$  можно оценить как сумму моментов инерции молекул в заданном объеме. Возьмем, например, сферическую микрочастицу с диаметром  $D = 10^{-6}$  м, плотностью  $\rho$  и моментом инерции  $I_p = \rho D^2$ . Сравним его с моментом инерции  $I_m = \rho V_m a^2$  молекулы с диаметром  $a \approx 1$  нм  $= 10^{-9}$  м и молекулярным объемом  $V_m \approx 10^{-27}$  м<sup>3</sup>. Тогда сумма  $n = 1/V_m$  молекулярных моментов инерции в объеме частицы будет  $I = n\rho V_m a^2 = \rho a^2$ . Отсюда, получаем ее отношение к моменту инерции частицы, как целого,  $I/I_p = \rho a^2 / \rho D^2 = (a/D)^2 = 10^{-6}$ , т. е. 6 порядков величины! Для относительно толстого нематического слоя в ячейке отношение  $I/I_p$  было бы еще на несколько порядков меньше. Ясно, что директор почти безынерционен, и его движение в вязком жидком кристалле полностью демпфировано. С условием  $I \approx 0$ , уравнение (8.21) становится много проще:

$$[\mathbf{n} \times \mathbf{h}] - \Gamma = 0. \quad (8.30)$$

В геометрии рис. 8.7, для чистой деформации кручения вектор молекулярного поля  $\mathbf{h}$  противоположен  $H_x$ , т. е. направлен вдоль  $-x$ . После выключения внешнего поля, молекулярное поле включает в себя только уп-

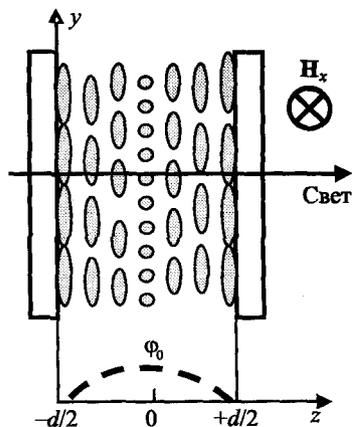


Рис. 8.7. Геометрия деформации (закрутки) директора магнитным полем  $H_x$  для наблюдения за ее релаксацией и нахождения коэффициента вязкости  $\gamma_1$ . Штриховая линия показывает профиль деформации  $\varphi = \varphi_0 \cos(\pi z/d)$

ругий момент с абсолютной величиной  $K_{22}\partial^2\varphi/\partial z^2$  (раздел 7.3.3). Вращательный момент  $[\mathbf{n} \times \mathbf{h}]$  направлен вдоль  $z$  и имеет ту же абсолютную величину, а вращающий момент, связанный с вязкостью, дается уравнением (8.22). В отсутствие течения жидкости, он содержит только один член, а, именно,

$$\Gamma = \gamma_1[\mathbf{n} \times \mathbf{N}], \quad (8.31)$$

где  $[\mathbf{n} \times \mathbf{N}] = [\mathbf{n} \times d\mathbf{n}/dt] = [\mathbf{n} \times [\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{n}]] = \boldsymbol{\Omega} = d\boldsymbol{\varphi}/dt$  — угловая скорость директора, направленная вдоль оси  $z$  (здесь использована формула для двойного векторного произведения  $\mathbf{a} \times \mathbf{b} \times \mathbf{c} = \mathbf{b}(\mathbf{a}\mathbf{c}) - \mathbf{c}(\mathbf{a}\mathbf{b})$ ).

Тогда баланс моментов приобретает вид [14]:

$$K_{22} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = \gamma_1 \frac{\partial \varphi}{\partial t}. \quad (8.32)$$

Подставляя решение

$$\varphi = \varphi_0 \cos \frac{\pi z}{d} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (8.33)$$

в (8.32), мы находим характерное время релаксации директора  $\varphi$ :

$$\tau = \frac{\gamma_1 d^2}{\pi^2 K_{22}} = \frac{\gamma_1}{K_{22} q^2}. \quad (8.34)$$

Итак, измерения времени релаксации  $\tau$ , при известных значениях модуля упругости и толщины слоя нематика, позволяют найти коэффициент вязкости  $\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2$ , наиболее важный для применения нематических материалов в дисплейной технике. Далее, используя отношение  $\alpha_3/\alpha_2$  из уравнения (8.29 *b*), можно найти коэффициенты  $\alpha_3$  и  $\alpha_2$  по отдельности. Затем, измеряя вязкость изотропной фазы вещества  $\alpha_4 = 2\eta_a$ , и коэффициенты Мезовича  $\eta_b$  и  $\eta_c$ , см. рис. 8.4, можно рассчитать коэффициенты Лесли,  $\alpha_5 = 2\eta_c - 2\eta_a + \alpha_2$  и  $\alpha_6 = 2\eta_b - 2\eta_a - \alpha_3$  и заодно проверить эти расчеты с помощью соотношения Пароди  $\alpha_6 - \alpha_5 = \alpha_2 + \alpha_3$ . Последний коэффициент Лесли  $\alpha_1$  можно измерить, исследуя пуазейлево течение в магнитном поле, направленным под углом к градиенту скорости жидкости, вытекающей из капилляра.

## 8.4. Течение холестериков и смектиков

### 8.4.1. Холестерики

Фундаментальные уравнения гидродинамики холестерических жидких кристаллов, в основном, те же, что и для нематиков, но имеют свои особенности, отражающие их спиральную структуру.

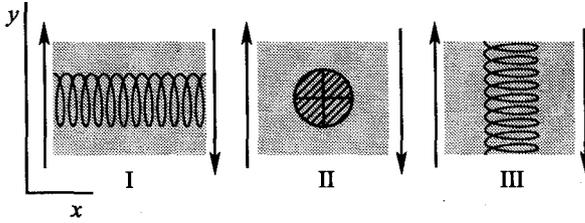


Рис. 8.8. Три геометрии сдвигового течения холестерического жидкого кристалла с осью спирали  $\mathbf{h} \parallel \mathbf{x}$  (I),  $\mathbf{h} \parallel \mathbf{z}$  (II) и  $\mathbf{h} \parallel \mathbf{y}$  (III)

#### а) Сдвиговые вязкости

Рассмотрим качественно три базовых геометрии сдвиговой деформации, приведенных на рис. 8.8. На картинках ось холестерической спирали  $\mathbf{h}$  ориентирована различными способами по отношению к плоскости сдвига (или градиента скорости)  $x_y$  [15].

#### Геометрия I, $\mathbf{h} \parallel \mathbf{x}$ , $s_{yx} = \partial v_y / \partial x \parallel \mathbf{h}$ и $\mathbf{v} \perp \mathbf{h}$ :

На левом рисунке, ось спирали параллельна градиенту скорости (сдвига), показанному двумя вертикальными стрелками. Когда толщина ячейки меньше, чем шаг холестерической спирали,  $d \ll P_0$ , и градиент скорости  $\partial v_y / \partial x$  мал, то наблюдаемая эффективная вязкость оказывается комбинацией двух вязкостей Мезовича  $\eta_a$  и  $\eta_b$ :

$$\eta_I = \frac{\eta_a \eta_b}{\eta_a + \eta_b}.$$

С увеличением градиента скорости спираль раскручивается, и директор выстраивается параллельно линиям течения жидкости ( $\mathbf{n} \parallel \mathbf{v}$ ), и тогда коэффициент  $\eta_I \approx \eta_b$ , как в нематиках.

#### Геометрия II, $\mathbf{h} \parallel \mathbf{z}$ , $s_{yx} = \partial v_y / \partial x \perp \mathbf{h}$ и $\mathbf{v} \perp \mathbf{h}$ :

На центральном рисунке, ось спирали перпендикулярна направлению течения жидкости и эффективная вязкость при малых градиентах скорости  $\partial v_y / \partial x$  дается средней величиной вязкостей Мезовича  $\eta_b$  и  $\eta_c$ :

$$\eta_{II} = \frac{1}{2}(\eta_b + \eta_c).$$

С увеличением градиента  $\partial v_y / \partial x$  спираль опять раскручивается, и мы получаем равенство  $\eta_{II} \approx \eta_I \approx \eta$ . В обоих случаях (I и II), после малых сдвиговых деформаций спиральная структура релаксирует в соответствии с общей гидродинамической формулой,

$$\tau = \frac{\gamma_1}{K_{22}q_0^2} \approx \frac{\gamma_1 P_0^2}{K_{22}\pi^2}, \quad (8.35)$$

где  $q_0 = 1/P_0$  — волновой вектор спирали:

$$\text{Геометрия III, } \mathbf{h} \parallel \mathbf{y}, \quad s_{yx} = \partial v_y / \partial x \quad \parallel \quad \mathbf{h}, \quad \text{и } \mathbf{v} \parallel \mathbf{h}.$$

На правом рисунке, направление сдвигового течения совпадает с осью холестерической спирали, и этот случай особенно интересен, так как приводит к, так называемому, эффекту проникания.

### б) Эффект проникания

В реологических экспериментах с холестерическими жидкими кристаллами, в геометрии III на предыдущем рисунке, иногда наблюдаются гигантские величины коэффициентов вязкости, превышающие на 4–5 порядков коэффициенты вязкости рацемата того же вещества в нематической или изотропной фазе. Кроме того, течение холестерика не является ньютоновским; с увеличением градиента скорости, т. е. «силы сдвига» ( $s$ ) коэффициент вязкости  $\eta_{III}$  холестерика резко уменьшается, как схематически показано на рис. 8.9. К тому же вязкость сильно зависит от радиуса капилляра.

Эти наблюдения объясняются простой и элегантной теорией *эффекта проникания* вещества сквозь спиральную структуру холестерика, предложенной Хелфрихом [16]. Предполагается, что спираль с волновым вектором  $\mathbf{q}_0$  закреплена граничными условиями на стенках цилиндрического капилляра радиуса  $R$ . Можно представить себе, что директор ориентируется перпендикулярно к капилляру (гомеотропно) с периодом в полвитка спирали, как условно показано точками на рис. 8.10 (а). Жидкий кристалл вытекает из капилляра с постоянной скоростью  $\mathbf{v} \parallel \mathbf{q}_0$ , т. е. в единицу времени капилляр покидает масса жидкости  $M = \pi R^2 \rho v$  с плотностью  $\rho$ .

Считается, что распределение скорости жидкости вдоль радиуса капилляра однородно, за исключением пристеночных слоев  $l \ll R$ . В то же время, в объеме капилляра директор может свободно вращаться вокруг оси  $z$ . Получается, что в этих условиях директор, т. е. угол  $\varphi(z) = q_0 z$  вращается с угловой скоростью  $\Omega$ :

$$\Omega = \frac{d\varphi}{dt} = \frac{d\varphi}{dz} \cdot \frac{dz}{dt} = q_0 v, \quad (8.36)$$

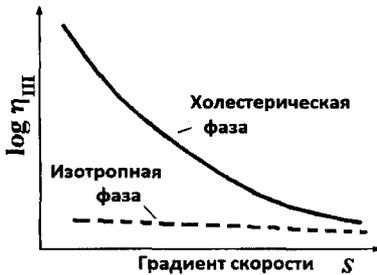


Рис. 8.9. Сравнение зависимостей кажущихся коэффициентов вязкостей от градиента скорости для изотропной и холестерической фаз

и это вращение создает трение в пристеночных слоях капилляра с вращательным моментом:  $\Gamma = \gamma_1 \Omega$ .

С другой стороны, работа  $\nabla p v$  градиента внешнего давления в единицу объема и в единицу времени должна быть сбалансирована диссипацией энергии из-за силы трения  $\gamma_1 (d\phi/dt)^2 = \gamma_1 \Omega^2$  [Дж/м<sup>3</sup>·с], и, следовательно,  $\nabla p v = \gamma_1 \Omega^2 = \gamma_1 v^2 q_0^2$ .

Отсюда мы получаем соотношение между градиентом давления и скоростью вытекания холестерика:

$$\nabla p = \gamma_1 q_0^2 v. \quad (8.37 a)$$

Напомним, что уравнение Пуазейля—Стокса для изотропной жидкости (8.28 b) или для нематика выглядит таким образом

$$\nabla p = \frac{8v\eta}{R^2},$$

и теперь мы можем сопоставить его с (8.37 a) и найти кажущуюся вязкость для холестерика

$$\eta = \gamma_1 \frac{(q_0 R)^2}{8} = \gamma_1 k_p. \quad (8.38)$$

В соответствие с простой моделью Хелфриха, увеличение вязкости из-за спиральной закрутки может достигать значений  $k_p \approx 10^7$  ( $R = 1$  мм,  $q_0 = 2\pi/P_0 \approx 10^7$  м<sup>-1</sup>). Коэффициент  $k_p$  называется коэффициентом проникания (*permeation*), так как вещество как бы проникает сквозь холестерические квази-слои. На самом деле,  $k_p$  может оказаться гораздо меньше, чем  $10^7$ , по разным причинам, таким как неидеальная спиральная структура, поверхностные дефекты и слабое сцепление жидкого кристалла со стенками капилляра, неоднородный профиль скорости вещества в сечении капилляра и другие, но, тем не менее, эффект остается очень сильным.

#### 8.4.2. Смектическая-А фаза

##### а) Течение и вязкость

В смектической-А фазе эффект проникания проявляется даже более отчетливо [16]. Действительно, если края смектических слоев закреплены на стенках капилляра, по всей вероятности, смектик не будет вытекать вообще

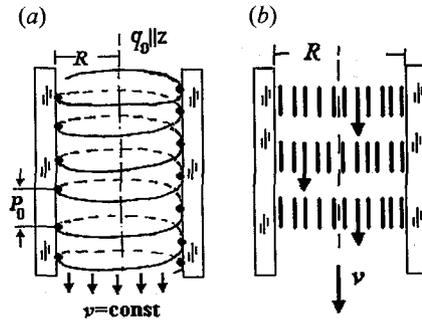
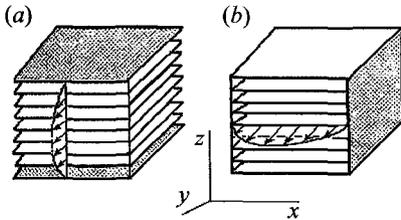


Рис. 8.10. Течение Пуазейля в цилиндрическом капилляре с учетом эффекта проникания в холестерике (a) и смектике-А (b)



**Рис. 8.11.** Две геометрии свободного течения смектической-А фазы: в обоих случаях вектор скорости течения (показан стрелками) находится в плоскости смектических слоев, но градиент скорости либо перпендикулярен этим слоям (а), либо параллелен им (б). Когда скорость течения направлена вдоль нормали к слоям, наблюдается сильный эффект проникания, см. рис. 8.10 (б)

или будет либо вытекать, как одно целое, без градиента скорости по сечению, т.е. как поршень, см. рис. 8.10 (б). Однако, для температуры  $T$  смектика, близкой к температуре фазового перехода  $T_{NA}$ , все-таки можно написать уравнение  $\nabla p = k_p v$ , с коэффициентом проникания  $k_p$ , теперь зависящим от характерной смектической длины  $\lambda_s$ , заданной уравнением (7.46), температуры  $T_{NA} - T$ , в меньшей степени, от вязкости обычного нематика  $\eta$ :

$$k_p = \frac{\eta}{\lambda_s^2(T)} \cdot \frac{T_{NA} - T}{T_{NA}}. \quad (8.39)$$

Ясно, что, чем меньше разность  $T_{NA} - T$ , тем меньше и параметр смектического порядка, т.е. амплитуда волны плотности. Из (8.39) следует, что  $k_p$  сильно уменьшается по мере приближения к переходу смектика-А в нематик. В самом деле, Пуазейлево течение еще наблюдается при температуре  $T_{NA}$ , но уже при температуре  $T_{NA} - T > 0,3$  К наблюдается только «поршневое» вытекание из капилляра с кажущимся коэффициентом вязкости, превышающим  $\eta$  на два порядка.

Вообще, если отвлечься от сжимаемости слоев и эффекта проникания, в силу одинаковой точечной симметрии  $D_{oh}$  нематика и смектика-А, структура их тензора вязкого напряжения  $\sigma_{ij}$  должна быть идентична. Поэтому, имеется пять независимых коэффициентов вязкости в смектике-А, как и в нематике [17]. Однако, тензор (8.20) можно использовать только, когда скорость течения не имеет проекции на нормаль к слоям  $z$ . Это видно из рис. 8.11, где в обоих случаях скорость  $v_y$  находится в плоскости смектических слоев, а градиенты скорости — в плоскостях  $yz$  (а) и  $ux$  (б). В этих двух случаях течения Пуазейля, коэффициенты вязкости даются, соответственно, формулами:

$$\eta_a = \frac{1}{2}(\mu_0 + \mu_2 - 2\lambda_1 + \lambda_4) \quad \text{и} \quad \eta_b = \frac{1}{2}\mu_0.$$

Здесь коэффициенты  $\mu_i$  и  $\lambda_i$  соответствуют коэффициентам Лесли, и, в частности,  $\mu_0 = \alpha_4$ . Вообще, измерения коэффициентов вязкости смектических жидких кристаллов представляют трудную задачу для экспериментаторов. Например, в геометрии (а), чтобы избежать дефектов, верхняя и нижняя пластины должны быть параллельны с высокой точностью (в не-

сколько нанометров). Однако, для некоторых материалов соответствующие вязкости были измерены. В геометрии (*b*) был обнаружен пороговый эффект по градиенту скорости течения: ниже порога течение определялось дефектами структуры, а с увеличением  $\partial v_x/\partial x$  выше порогового значения коэффициент вязкости уменьшался до значений ( $\alpha_4$ ), характерных для изотропной фазы вещества.

## Литература к Главе 8

1. Де Жен П., Физика жидких кристаллов, Мир, Москва, 1977)
2. Чандрасекар С., Жидкие кристаллы, Мир, Москва, 1980.
3. De Gennes P. G., Prost J., *The Physics of Liquid Crystals*, 2<sup>nd</sup> Ed., Clarendon Press, Oxford, 1995.
4. Кац Е. И., Лебедев В. В., «Динамика жидких кристаллов», Наука, Москва, 1988.
5. Ландау Л. Д. и Лифшиц Е. М., «Гидродинамика», Наука, 1986.
6. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М., «Фейнмановские лекции по физике». Т. 2, часть 7, Мир, Москва, 1966.
7. Atkin R. J., Sluckin T. J., Stewart I. W., Reflection on the life and work of Frank Matthews Leslie, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 119, 7–23 (2004).
8. Leslie F., Some constitutive equations for liquid crystals, *Arch. Ration. Mech. Anal.* (Germany) 28, 265–283 (1968).
9. Leslie F. M., Introduction to nematodynamics, in *Physical Properties of Liquid crystals: Nematics*, Eds. D. Dunmur, A. Fukuda, G. Luckhurst, INSPEC, 2001, pp. 377–386.
10. Parodi O., Stress tensor for nematic liquid crystals. *J. Phys.* (Paris) 31, 581–584 (1970).
11. Miesowicz M., The three coefficients of viscosity of anisotropic liquids, *Nature* 158, 27 (1946); Influence of the magnetic field on the viscosity of para-azoxyanisole, *Nature* 136, 261 (1936).
12. Gähwiller C., The viscosity coefficients of a room-temperature liquid crystal (MBBA), *Phys. Lett.*, 36A, 311–312 (1971); Direct determination of the five independent viscosity coefficients of nematic liquid crystals, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 20, 301–318 (1973).
13. Helfrich W., Molecular theory of flow alignment of nematic liquid crystals, *J. Chem. Phys.* 50, 100–106 (1969).
14. Brochard F., Pieranski P. and Guyon E., Dynamics of the orientation of a nematic-liquid-crystal film in a variable magnetic field, *Phys. Rev. Lett.* 28, 1681–1683 (1972).
15. Leslie F. M., Continuum theory of cholesteric liquid crystals, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 7, 407–420 (1969).
16. Helfrich W., Capillary flow of cholesteric and smectic liquid crystals, *Phys. Rev. Lett.* 23, 372–374 (1969).
17. Schneider F., Kneppel H., Flow Phenomena and Viscosity, in «Physical Properties of Liquid Crystals» Eds. D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Wiley-VCH, Weinheim, 1999, pp. 352–374.

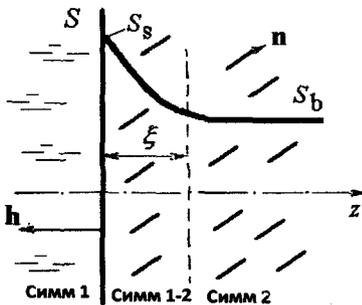
## Глава 9

# Жидкие кристаллы и твердые поверхности

### 9.1. Общие свойства поверхностей

#### 9.1.1. Симметрия

В этой главе мы обсудим явления на границе жидкого кристалла с другими фазами (газом, жидкостью или твердым телом) [1, 2]. Почему это необходимо? Во-первых, структура жидкого кристалла в тонком приповерхностном слое на границе отличается от его структуры в объеме и обнаруживает новые явления. Во-вторых, границы играют решающую роль в технических приложениях, так как жидкие кристаллы, за исключением полимерных, всегда окружены твердыми стенками. Как всегда, имеются два подхода к проблемам, связанным с поверхностями, микро- и макроскопический. В первом случае мы интересуемся структурой и свойствами приповерхностных слоев на молекулярном уровне. Во втором, мы игнорируем микроструктуру и используем только симметрию жидкокристаллической фазы и концепцию поля директора.



**Рис. 9.1.** Жидкокристаллическая фаза с поверхностным слоем толщиной  $\xi$  находится справа от вертикальной границы с изотропной фазой (газом, жидкостью или аморфным твердым телом). Сплошная линия демонстрирует качественную зависимость параметра порядка (например, ориентационного)  $S(z)$ , который в данном случае уменьшается от  $S_s$  на поверхности до  $S_b$  в объеме жидкого кристалла (вектор  $n$  показывает направление директора)

Так что же происходит около поверхности? Рассмотрим типичный пример контакта жидкого кристалла с твердой подложкой, показанный на рис. 9.1.

Отметим некоторые особенности поведения среды, связанные с границей:

- (i) Симметрия среды вблизи границы изменяется, т. е. граница не является плоскостью зеркальной симметрии. Вдоль нормали  $\mathbf{h}$  к поверхности возникает новый полярный вектор поляризации  $\mathbf{P}$ , и приповерхностные слои приобретают все свойства полярных фаз.
- (ii) В среде одной и той же симметрии, ее свойства плавно изменяются вдоль нормали к поверхности. Макроскопически, это можно рассматривать, как изменение ее параметров порядка с расстоянием от границы. В частном случае нематической фазы, меняются обе составляющие тензора параметра порядка, его абсолютная величина  $|Q| = S$ , как показано на рисунке, и направление директора  $\mathbf{n}$ . В общем случае параметр трансляционного порядка тоже может изменяться.
- (iii) Молекулы вблизи поверхности находятся в несколько ином окружении, чем молекулы в объеме. Поэтому, существенно изменяются и межмолекулярные взаимодействия, а, следовательно, и термодинамические свойства приповерхностных слоев. Более того, около поверхности могут возникать новые жидкокристаллические фазы. Например, одноосная нематическая фаза (в объеме) может превратиться в двуосный нематик или в одноосный смектик-А вблизи определенной поверхности.
- (iv) Наконец, если упругими модулями  $K_{24}$  и  $K_{13}$  в объеме нематика часто пренебрегают, то при рассмотрении свойств поверхности они оказываются существенными, а иногда и определяющими.

### 9.1.2. Свойства поверхности жидкости

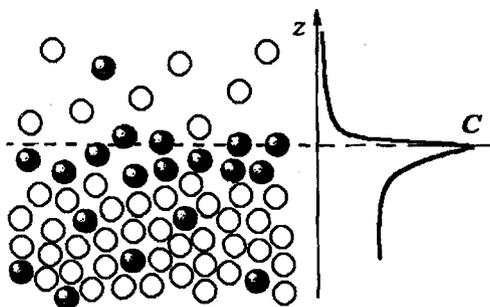
Как и в других главах книги, мы сначала напомним основные свойства изотропных органических жидкостей, а затем перейдем к жидким кристаллам.

#### *а) Поверхностное натяжение*

Из-за различия молекулярных взаимодействий в объеме жидкости и на ее поверхности, в поверхностном слое возникает избыток энергии. Поэтому нужно затратить некоторую работу, если мы хотим увеличить поверхность жидкости с газом  $A$ , например, в мыльном пузыре. При фиксированном составе контактирующих фаз плотность поверхностной энергии определяется формулой

$$\sigma = \frac{dF}{dA}, \quad (9.1)$$

где свободная энергия поверхности  $F = E - TS$  учитывает не только изменение полной энергии  $E$ , но также и энтропию  $S$  ( $T$  — температура). Численную величину  $\sigma$  можно приравнять силе натяжения, действующей на



**Рис. 9.2.** Адсорбция молекул поверхностно-активного вещества (черные шарики) на границе воды (белые шарики) с воздухом, показанной штриховой линией. Кривая  $C$  качественно представляет зависимость концентрации черных шариков от расстояния  $z$  в окрестности границы раздела

единицу длины контура, окружающего поверхность жидкости и стремящегося сократить ее до минимума. Для жидкостей поверхностная энергия и поверхностное натяжение эквивалентны, но для твердых тел различаются.

Поверхностное натяжение ответственно за капиллярные эффекты, явления смачивания, а также форму жидких капель, в частности, сферическую форму малых частиц жидкости, для которых гравитация несущественна. Соответствующий избыток давления в капле радиуса  $\rho$  определяется формулой Лапласа—Юнга  $\Delta p = 2\sigma/\rho$ . Малые капли нематика, строго говоря, не совсем сферичны из-за анизотропии сил поверхностного натяжения. Отметим, что именно поверхностное натяжение на плоской границе жидкого кристалла с твердым телом часто определяет ориентацию директора на подложке, что очень важно для технологии жидкокристаллических устройств.

### *b) Адсорбция*

Адсорбцией называют неоднородное пространственное распределение молекул различной природы на границе двух сред, как, например, жидкости и газа, на рис. 9.2 [3]. Например, гидрофобные молекулы поверхностно-активного вещества плохо растворяются в воде. Вода выталкивает их на поверхность, так как они нарушают сетку ее водородных связей.

Поэтому у поверхности воды виден пик концентрации поверхностно-активных молекул, а полная поверхностная энергия и поверхностное натяжение уменьшаются. Так, например, некоторое количество посторонних молекул на воде создает определенное давление на плавучий барьер в ленгмюровской ванне и сдвигает его в сторону чистой воды. Тогда, так называемое, поверхностное давление, толкающее барьер, описывается разностью  $\pi = \sigma_0 - \sigma$ , где  $\sigma_0$  и  $\sigma$  — поверхностные натяжения чистой воды и

слоя посторонних молекул на ней, соответственно. Измеряя температурную зависимость  $\pi(T)$ , можно также изучать различные двумерные жидкокристаллические фазы (раздел 4.7.3) монослоев мезогенных веществ.

В жидкокристаллических ячейках адсорбция примесей изменяет условия заданной ориентации директора на границе с твердой подложкой и часто приводит к нарушению функциональности такой ячейки. С другой стороны, используя адсорбцию и лэнгмюровскую технологию переноса сверхтонких слоев на подложки, можно приготовить качественные пленки, которые затем можно обработать поляризованным светом и, в некоторых случаях, полимеризовать. В результате можно получить подложки с заданной ориентацией директора. В некоторых случаях наблюдается «отрицательная адсорбция» или десорбция, когда посторонние примеси, наоборот, выталкиваются с поверхности в объем. Это явление увеличивает поверхностное натяжение. Еще одно нежелательное проявление адсорбции связано с оседанием ионов на электродах жидкостных ячеек и созданием там пространственных зарядов, ухудшающих пропускание тока, особенно на низких частотах.

### с) Смачивание

Рассмотрим каплю жидкости на твердой подложке рис. 9.3 (а, б) [3]. Здесь в контакте находятся три фазы, жидкая (1), газообразная (2) и твердая, допускающая упругую деформацию (3) на подложке. Это может быть эластомер или даже другая жидкость, отличающаяся от жидкости (1). В любой точке линии контакта выполняется условие нулевой суммы векторов соответствующих межфазных поверхностных натяжений для каждой пары контактирующих фаз:

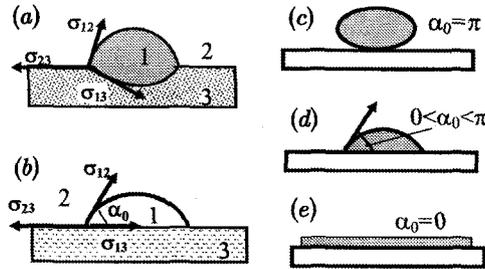
$$\vec{\sigma}_{12} + \vec{\sigma}_{23} + \vec{\sigma}_{13} = 0.$$

Это — так называемый, треугольник Неймана, подходящий для любых трех фаз, рис. 9.3 (а). Когда подложка, действительно, твердая, как на рис. 9.3 (б), вертикальная проекция ее деформации пренебрежимо мала, и можно рассматривать равновесие только горизонтальных проекций векторов поверхностного натяжения (закон Юнга):

$$\sigma_{12} \cos \alpha_0 = \sigma_{23} - \sigma_{13}, \quad (9.2)$$

где отношение  $(\sigma_{23} - \sigma_{13}) / \sigma_{12}$  определяет равновесный контактный угол  $\alpha_0$ .

Поверхностное натяжение  $\sigma_{13}$  на границе жидкости с твердым телом можно изменять температурой или составом жидкости с учетом адсорбции. Удобно различать три разных ситуации, иллюстрируемых схемами рис. 9.3 (с–е): несмачивание (с), частичное смачивание (d) и полное смачивание (е). В равновесии все они, соответственно, характеризуются контактными углами  $\alpha_0 = \pi$ ;  $\pi > \alpha_0 > 0$ ;  $\alpha_0 = 0$ .



**Рис. 9.3.** Поверхностное натяжение в трехфазной системе. Иллюстрация треугольника Неймана (а) и закона Юнга (б) и три варианта поведения жидкой капли на подложке: несмачивание (с), частичное смачивание (д) и полное смачивание (е)

Параметр растекания жидкости  $S = \sigma_{23} - (\sigma_{13} - \sigma_{12})$  определяет *переход смачивания*: при  $S > 0$  наблюдается полное смачивание, тогда как при  $S < 0$  — частичное. Этот переход часто наблюдается с каплями летучих жидкостей на твердой подложке. Любопытна динамика полного смачивания: сначала образуется пленка молекулярной толщины, так называемого, предвестника (precursor), который распространяется по подложке очень быстро, затем по предвестнику ползет макроскопический край основного вещества капли, и постепенно формируется однородный жидкий слой. Это явление наблюдается как в изотропных, так и нематических жидкостях [4].

### 9.1.3. Структура поверхностных слоев

Для нас наиболее интересен контакт нематического жидкого кристалла с твердой подложкой, поскольку в большинстве жидкокристаллических приборов нематик ограничен двумя прозрачными стеклами, проводящими или не проводящими электрический ток. Взаимодействие жидких кристаллов с подложками приводит ко многим интересным и важным эффектам, таким, как изменение параметра дальнего ориентационного порядка, появление ближнего трансляционного порядка, возникновение дипольных поверхностных слоев и другие [5].

#### а) Изменение параметра ориентационного порядка у поверхности

На рис. 9.4 показаны качественные зависимости параметра ориентационного порядка  $S(z)$  нематической фазы от расстояния  $z$  от поверхности  $z = 0$ . Директор жидкого кристалла перпендикулярен поверхности. Проблема состоит в том, чтобы аккуратно рассчитать ход кривых  $S(z)$  [6]. Для расчета влияния поверхности на  $S(z)$  можно использовать модифицированную версию теории фазовых переходов Ландау — Де Жена. Будем рас-

смагивать нематик, полубесконечный вдоль оси  $+z$  и бесконечный вдоль осей  $x$  и  $y$ , и запишем стандартное разложение плотности свободной энергии в объеме с дополнительным поверхностным членом  $-W\delta(z)S$ :

$$g = g_0(S) + K^* \left( \frac{dS}{dz} \right)^2 - W\delta(z)S. \quad (9.3)$$

Здесь

$$g_0(S) = a(T - T^*)S^2 + bS^3 + cS^4$$

представляет собой однородную часть плотности свободной энергии нематика в объеме, вблизи температуры его фазового перехода первого рода в изотропную фазу,  $T^*$  — температура виртуального фазового перехода второго рода. Коэффициенты Ландау  $a$ ,  $b$ ,  $c$  стандартны, а введенный формально новый модуль упругости  $K^*$  при градиентном члене отличается от модулей Франка  $K_{ij}$ . Поверхностный член выбран, следуя теории потенциала среднего поля с цилиндрической симметрией слоя на подложке:

$$W(\vartheta, z) = W\delta(z)\langle P_2(\cos \vartheta) \rangle.$$

Здесь  $\delta(z)$  — дельта-функция Дирака, показывающая, что поверхностный потенциал  $W = W(z = 0)$  — короткодействующий,  $\delta(z)\langle P_2(\cos \vartheta) \rangle$  — параметр ориентационного порядка на поверхности ( $z = 0$ ), зависящий от разброса углов  $\vartheta$  между длинной осью палочкообразных молекул и директором нематика  $\mathbf{n}$ . Поверхностный потенциал  $W$  может быть положительным, как на рис. 9.4 (а) или отрицательным, как на рис. 9.4 (б). В этом рассмотрении изменения симметрии мезофазы и появления полярных осей не предусмотрено.

Свободную энергию единичной поверхности ячейки можно записать так

$$F = \int_0^{\infty} \left[ g_0(S) + K^* \left( \frac{dS}{dz} \right)^2 \right] dz - WS_0, \quad (9.4)$$

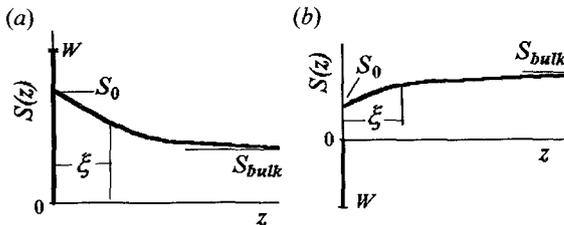


Рис. 9.4. Качественные зависимости параметра ориентационного порядка нематической фазы от расстояния  $z$  от поверхности при заданной температуре. Положительный (а) и отрицательный (б) поверхностный потенциал  $W$  имеет форму  $\delta$ -функции

и теперь нам необходимо выполнить две процедуры ее минимизации: (i) по функции  $S(z)$  с фиксированным значением  $S_0$  ( $z = 0$ ), а также (ii) по величине  $S_0$  на поверхности. Для первой процедуры, уравнение Эйлера

$$\frac{\partial F}{\partial S} - \frac{d}{dz} \left( \frac{\partial F}{\partial S'} \right) = 0$$

дает

$$g_0'(S) - 2K * \frac{d^2 S}{dz^2} = 0. \quad (9.5)$$

Первое интегрирование (9.5) приводит к результату

$$K * \left( \frac{dS}{dz} \right)^2 = g_0(S) + C$$

с константой интегрирования  $C$ , найденной из условия  $dS/dz|_{z \rightarrow \infty} = 0$  в объеме ячейки (индекс  $b$ ),  $C = -g_0(S_b)$ .

Отсюда получаем:

$$\xi_0^2 \left( \frac{dS}{dz} \right)^2 = \frac{g_0(S) - g_0(S_b)}{aT_{NI}^0}. \quad (9.10)$$

Здесь мы ввели поверхностную корреляционную длину  $\xi_0$ , отмеченную ранее на рис. 9.4,

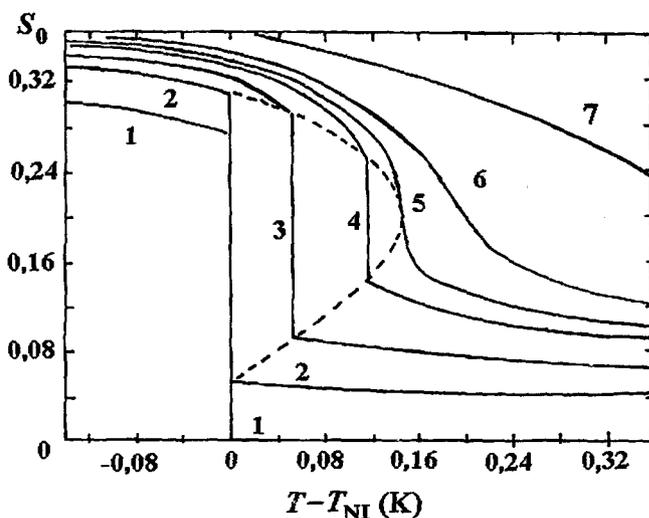
$$\xi_0 \equiv \left( \frac{K *}{aT_{NI}^0} \right)^{1/2}, \quad (9.11)$$

и которая включает температуру  $T_{NI}^0$  фазового перехода N-I первого рода. Теперь уравнение для плотности свободной энергии (9.10) становится безразмерным.

Далее, чтобы учесть роль поверхностного потенциала, мы подставляем (9.10) в (9.4) и, проведя вторую минимизацию  $dF/dS_0 = 0$ , получаем условие  $2[g_0(S_0) - g_0(S_b)]^{1/2} = W/A$ , после чего уравнение (9.10) приобретает окончательную форму:

$$(aT_{NI}^0)^{1/2} \int_{S(z)}^{S_0} \frac{dS}{[g_0(S) - g_0(S_b)]^{1/2}} = \frac{z}{\xi_0} \quad (9.12)$$

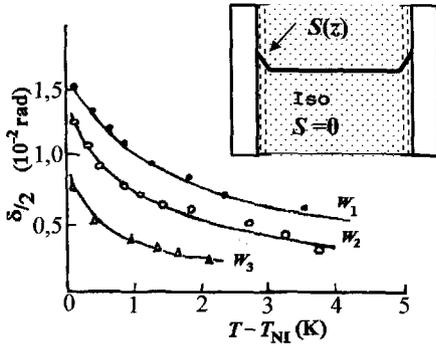
Это уравнение было решено численно [6] для параметра порядка  $S(z, T, S_0)$ , зависящего от расстояния  $z$  от поверхности, поверхностного потенциала ( $S_0$ ) и температуры, включенной в  $g_0(S_b)$ . Рисунок 9.5 иллюстрирует температурную зависимость  $S_0$ , вычисленную с параметрами жидкого



**Рис. 9.5.** Температурная зависимость параметра ориентационного порядка  $S_0$  на границе слоя нематика с воздухом. Число кривых соответствует разным величинам поверхностного потенциала в безразмерных единицах:  $W = 0$  (1), 0,0056 (2), 0,008 (3), 0,01 (4),  $W_c = 0,01078$  (5), 0,012 (6), 0,017 (7). Заметим, что при критической величине  $W_c$  разрыв кривых исчезает, что соответствует смене рода фазового перехода с первого на второй вблизи поверхности

кристалла 5СВ. Различные кривые соответствуют разным величинам заданного поверхностного потенциала. При этом поверхностный параметр порядка  $S_0$  проявляет интересные особенности. В соответствии с положительным знаком потенциала  $W$ , замечен ожидаемый рост параметра порядка в поверхностной нематической фазе (при  $T - T_{NI} < 0$ ). Далее, с увеличением потенциала  $W$  происходит сдвиг точки фазового перехода N-I к более высоким температурам. При  $W = W_c$ , скачок поверхностного параметра порядка исчезает, величина  $S_0(T)$  оказывается плавной функцией температуры и остается конечной даже в области температур намного выше точки перехода  $T_{NI}$ .

Картина, предсказанная расчетом, подтверждается измерениями двулучепреломления в поверхностных слоях изотропной фазы [7]. Такие измерения более точны, чем попытки измерить влияние поверхности на параметр порядка в нематиках, поскольку в объеме изотропной фазы двулучепреломление отсутствует. В образцах нематического жидкого кристалла с директором, ориентированным в плоскости поверхности, двулучепреломление наблюдается при температурах, заметно превышающих точку  $T_{NI}$ , рис. 9.6. Более того, как и предсказывает теория, оно возрастает с увеличением поверхностного потенциала, которым можно управлять обработкой поверхности.



**Рис. 9.6.** Температурная зависимость двулучепреломления в тонких поверхностных слоях изотропной (Iso) фазы. Поверхностный потенциал  $W_1 > W_2 > W_3$ . На вставке: геометрия исследования двулучепреломления с директором, ориентированным параллельно поверхности, и градиентом параметра порядка  $S(z)$  в приповерхностном слое

тактирующих с ними жидких кристаллов. Это означает, что параметр ориентационного порядка на поверхности оказывается меньше, чем в объеме, как на рис. 9.4 (b). Например, при определенной толщине слоев SiO, напыленных в вакууме, параметр порядка нематического MBVA снижается от объемной величины  $S_b \approx 0,6$  до  $S_0 \approx 0,1-0,2$  на поверхности. В отдельных случаях параметр порядка на поверхности  $S_0 \rightarrow 0$  и тогда можно говорить о *поверхностном плавлении* нематика.

*b) Наведение смектического порядка вблизи границы с твердой подложкой*

Пусть теперь директор нематической фазы перпендикулярен плоской поверхности. Тогда мы можем ожидать два эффекта. Во-первых, цилиндрическая симметрия прилегающего к поверхности слоя нарушается, теперь директор  $\mathbf{n} \neq -\mathbf{n}$ , и слой становится полярным. Во-вторых, поверхность приводит к позиционным корреляциям молекул в ближайших поверхностных слоях, и нарушается трансляционная инвариантность нематической фазы. Это означает, что поверхность наводит ближний смектический-A порядок в своей окрестности с параметром  $\rho_1$  (амплитудой волны плотности). Теория Ландау предсказывает экспоненциальное повышение параметра смектического порядка в нематике по мере приближения к поверхности,  $z \rightarrow 0$ ,

Толщину квази-нематических слоев  $\xi_0$ , схематически показанных на вставке к рис. 9.6, можно оценить по наблюдениям двулучепреломления. Фазовая задержка  $2\delta$  между обыкновенным и необыкновенным лучами, набегающая на толщине двух поверхностных слоев, дается выражением

$$2\delta \approx \frac{4\pi \langle \Delta n \rangle \xi_0}{\lambda},$$

где  $\lambda$  — длина волны света, а  $\langle \Delta n \rangle$  — средняя оптическая анизотропия поверхностных слоев. Отсюда,  $\xi \approx 4-10$  нм при типичных величинах  $\Delta n \approx 0,1-0,2$ .

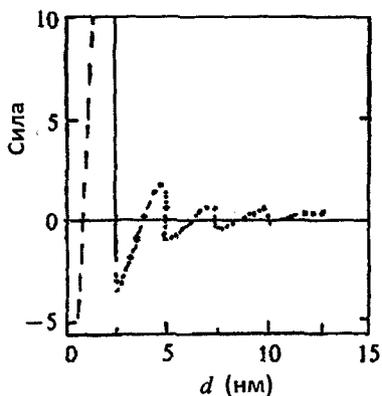
Некоторые твердые поверхности нарушают порядок кон-

$$\rho_1(z) = \rho_1(0) \exp(-z/\lambda_s),$$

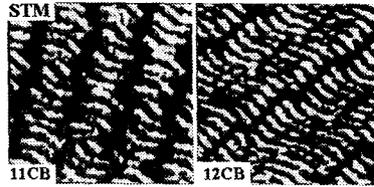
где  $\lambda_s$  — характерная длина смектических корреляций, индуцированных поверхностью. При этом  $\lambda_s$  возрастает с понижением температуры  $T$ . Точнее, оба параметра  $\rho_1$  и  $\lambda_s$  зависят от близости к температуре  $T_{NA}$  фазового перехода нематик  $\rightarrow$  смектик-А, причем  $\lambda_s \rightarrow \infty$  при  $T = T_{NA}$ , когда смектическая фаза возникает во всем объеме жидкого кристалла. Отметим, что ближний смектический порядок может возникать в нематике как вблизи твердой подложки, так и на границе с воздухом.

Возникновение ближнего смектического-А порядка на границе нематика с твердой подложкой наблюдалось в экспериментах по рентгеновской дифракции, электрооптике и измерениям молекулярных сил. Для измерения сил два цилиндра с чрезвычайно малым расстоянием между ними были погружены в нематик. Директор был направлен перпендикулярно к боковым поверхностям цилиндров. Сила взаимодействия цилиндров друг с другом через нематик измерялась прецизионными весами. При изменении зазора она периодически изменялась, рис. 9.7, причем период оказался равным длине молекул (примерно 2,5 нм), что и указывает на наличие модуляции плотности из-за смектического-А порядка в пристеночных слоях [8].

Более мощным инструментом для наблюдения ориентации молекул вблизи поверхности является сканирующая туннельная микроскопия: слабый туннельный ток ( $i_2 \approx 0,1$  нА) измеряется между исключительно тонким (атомного размера) острием и проводящей подложкой, покрытой пленкой жидкого кристалла. Движение острия управляется пьезоэлектрическими кристаллами по всем трем направлениям так, чтобы ток оставался неизменным. В результате прохождения острия строка за строкой по заданной площади пленки, компьютер фиксирует ее поверхностный рельеф. Например, при охлаждении жидкокристаллических гомологов цианобифенила (СВ) из изотропной фазы в смектическую, можно наблюдать разные структуры смектических слоев на проводящей подложке из  $\text{MoS}_2$  [9]: соединение 11СВ, имеющее промежуточную нематическую фазу, форми-



**Рис. 9.7.** Сила притяжения между двумя цилиндрами с нематическим жидким кристаллом между ними. Директор направлен перпендикулярно к боковым поверхностям цилиндров. Периодическая зависимость силы от величины зазора между цилиндрами  $d$  указывает на образование смектических корреляций в тонком слое нематика



**Рис. 9.8.** Картины расположения молекул в смектических слоях, полученные с помощью сканирующей туннельной микроскопии: молекулярные монослои в веществе 11CB и двойные слои в 12CB (подложки из  $\text{MoS}_2$ , комнатная температура)

рует смектические монослои, а соединение 12CB (без промежуточной фазы) образует смектические двойные слои, см. рис. 9.8.

Вообще говоря, структура поверхностных слоев зависит от свойств подложки, причем последние могут изменить, например, вследствие адсорбции примесей из объема жидкого кристалла, направление директора как на поверхности, так и в объеме жидкого кристалла. Таким образом, происходит поверхностный «фазовый» переход (anchoring transition) [10].

### с) Полярный порядок на поверхности и поверхностная поляризация

Вообще поверхность жидкого кристалла нарушает симметрию  $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$  в объеме пристеночных слоев и индуцирует там полярный порядок молекул. Приповерхностный слой нематика приобретает группу симметрии  $C_{\text{ов}}$ , которая допускает конечную величину поляризации  $P$ , нелинейной восприимчивости второго порядка  $\chi_2$  и возможность генерации второй оптической гармоники. Действительно, вторая гармоника наблюдалась в сверхтонких нематических слоях на твердой подложке [11], в геометрии эксперимента, приведенной на рис. 9.9.

Полярный параметр ориентационного порядка описывается первым полиномом Лежандра  $P_1 = (\mathbf{Lh}) = \cos\theta$ , где  $\mathbf{L}$  — это новый полярный вектор, параллельный директору  $\mathbf{n}$  и называемый полярным директором. В отличие от нематического, квадрупольного порядка, дающего квадратичный (по производным директора) вклад в упругую энергию, полярный порядок приповерхностных слоев привносит в эту энергию линейный вклад, знак которого зависит от обработки поверхности. Полезно сравнить эти вклады в упругую энергию на поверхности,

$$\begin{aligned}
 F(P_1) &= -\sigma_p (\mathbf{Lh}) = -\sigma_p \cos\theta, \\
 F(P_2) &= \pm \frac{1}{2} W (\mathbf{Lh})^2 = \pm \frac{1}{2} W (\mathbf{nh})^2 = \pm \frac{1}{2} W \cos^2 \theta,
 \end{aligned}
 \tag{9.13}$$

где угол  $\theta$  отсчитывается от внешней нормали  $\mathbf{h}$ , обращенной к слою нематика [7]. Из (9.13) следует, что оба вклада в поверхностную энергию исчезают, если оба вектора  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{n}$  перпендикулярны  $\mathbf{h}$ . Однако, когда  $\mathbf{L}$ ,  $\mathbf{n} \parallel \mathbf{h}$ , эти вклады конфликтуют друг с другом. Например, при  $\theta = 0$  линейный член в энергии отрицателен и благоприятен для гомеотропной ориентации нематика, но квадратичный член с положительным потенциалом  $W$ , наоборот, неблагоприятен. Такая ситуация может привести к наклонной ориентации директора, часто наблюдаемой на «свободной» границе нематика с воздухом.

Следует иметь в виду, что полярный вектор  $\mathbf{L}$  отражает лишь полярную симметрию приповерхностного слоя, и на микроскопическом уровне может свидетельствовать об асимметрии молекул, например, об их конической форме. Но, как только мы включаем в рассмотрение электрические заряды, полярный порядок приводит к электрической поляризации  $\mathbf{P}_{sf}$  поверхностного слоя, т. е. дипольному моменту единицы объема среды [в единицах Кл/м<sup>2</sup>]. Когда к жидкому кристаллу приложено электрическое поле, поверхностная поляризация дает вклад в плотность свободной энергии поверхностного слоя.

$$g(\mathbf{P}_{sf}) = -\mathbf{P}_{sf} \cdot \mathbf{E}. \quad (9.14)$$

Проблема макроскопической поверхностной поляризации возникла [12] в связи с исследованиями объемной флексоэлектрической деформации [13] нематических жидких кристаллов, которую мы будем обсуждать в следующей главе. На микроскопическом уровне можно различать три разных механизма  $\mathbf{P}_{sf}$ , иллюстрируемых рис. 9.10.

### (i) Ионная поляризация

Монослой ионов, каждый заряда  $q_i$ , может образоваться на границе раздела жидкости с твердым телом, например, вследствие адсорбции (монослой Гельмгольца), см. рис. 9.10 (a). Как следствие, чтобы восстановить электрическую нейтральность структуры, образуется диффузный слой ионов противоположного знака с плотностью  $\rho_i(z)$ . Этот механизм не специфичен для жидких кристаллов, и может иметь место в изотропной жидкости. Однако, в жидких кристаллах поляризационное поле  $\mathbf{P}_{sf}/\epsilon_0$  может взаимодействовать с полем директора и изменять его конфигурацию. Качественно, среднюю ионную поляризацию приповерхностного слоя можно

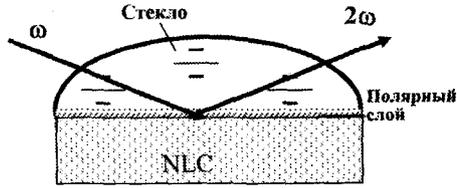
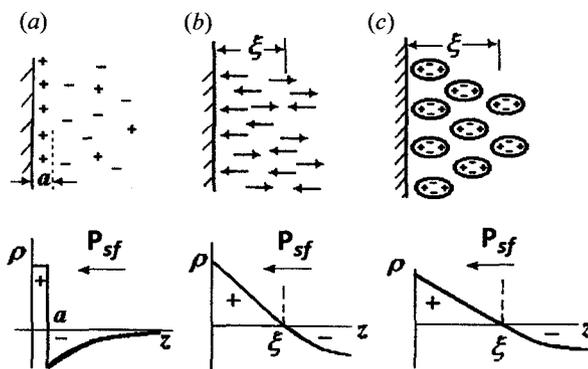


Рис. 9.9. Генерация второй оптической гармоники полярным слоем на границе между нематическим жидким кристаллом и стеклом: при нелинейной восприимчивости  $\chi_2 > 0$  падающий луч света с частотой  $\omega$  частично преобразуется в луч с частотой  $2\omega$



**Рис. 9.10.** Схематическая картина пространственного распределения зарядов и кривые плотности заряда  $\rho$  вблизи границы жидкого кристалла с твердой подложкой для ионного (а), дипольного (b) и квадрупольного (c) механизма поверхностной поляризации  $P_{sf}$ . Величину  $\xi$  можно считать толщиной приповерхностного слоя

оценить как  $P_{sf} = q_i n \xi_D$ , где  $n$  — число зарядов в единице объема, а  $\xi_D$  характерная (дебаевская) длина распределения зарядов.

### (ii) Дипольная поляризация

Молекулы жидких кристаллов могут иметь значительный дипольный момент  $\mathbf{p}_e$ , взаимодействующий с подложкой. Например, их головная и хвостовая части могут иметь разное химическое сродство к материалу подложки. Тогда на поверхности опять формируется слой заряда, созданный упорядоченными диполями, направленными, например, влево, в сторону поверхности, как на рис. 9.10 (b). Для сохранения электронейтральности образуется диффузный, приповерхностный слой, в котором число диполей, преимущественно ориентированных влево  $m_L$ , постепенно уменьшается вместе с уменьшением поляризации  $P_{sf} = p_e m_L$  по мере продвижения вдоль оси  $+z$ . Толщина этого слоя оценивается как  $\xi_D = (2D\tau)^{1/2}$ , где  $D$  — коэффициент диффузии дипольных молекул, а  $\tau$  — характерное время вращения молекул вокруг их коротких осей. В изотропных жидкостях установление полярного диффузного слоя происходит очень быстро, за наносекунды, а в нематических жидких кристаллах за микросекунды, поскольку диполям нужно преодолевать высокий ориентационный барьер (см. раздел 6.2).

### (iii) Квадрупольная поляризация

Эта поляризация связана с квадрупольной природой одноосных молекул, см. рис. 9.10 (c). Каждая, в целом нейтральная, молекула может быть представлена электрическим квадруполем, т. е. парой жестко связанных и противоположно направленных диполей (см. раздел 2.2). «Сила»

молекулярного квадрупольного момента зависит от величины четверки зарядов, его составляющих.

Как мы знаем, объемная нематическая фаза с группой симметрии  $D_{\infty h}$  описывается тензором параметра порядка  $\hat{Q}$ , также имеющим симметрию квадрупольного момента. Электрические свойства такой фазы могут быть представлены тензором плотности квадрупольного момента

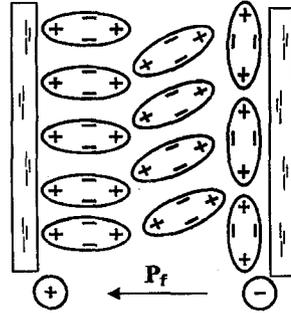
$$\hat{Q}_{qi} = -q_{qi} \hat{Q} = -q_{qi} S \left( n_i n_j - \frac{\delta_{ij}}{3} \right), \quad (9.15)$$

где  $q_{qi} S$  — модуль тензора  $\hat{Q}_{qi}$ , включающий параметр порядка  $S$  (см. 2.16) и коэффициент  $q_{qi}$  с размерностью [Кл/м]. Когда однородность распределения молекулярных квадрупольных моментов нарушается, возникает градиент плотности квадрупольного момента. Именно этот градиент и отвечает за величину квадрупольной поляризации:

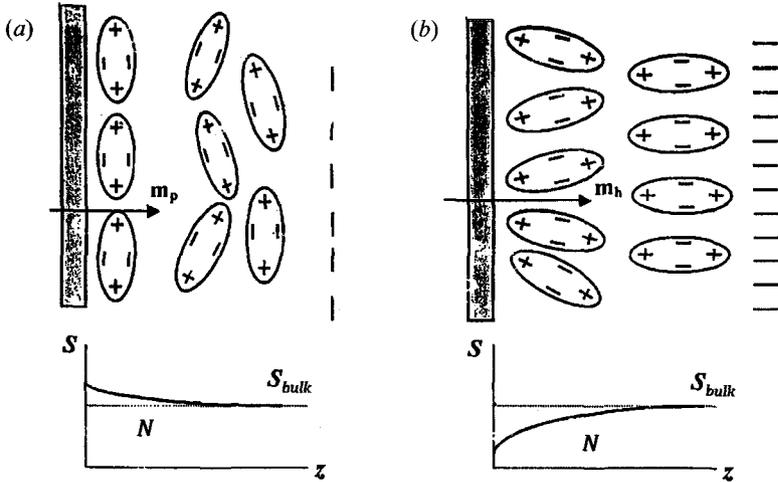
$$\mathbf{P} = -q_{qi} \nabla \hat{Q}. \quad (9.16)$$

Это легко продемонстрировать на примере так называемой гибридной ячейки, в которой молекулы — квадрупольные диполи ориентированы по-разному на противоположных поверхностях, см. рис. 9.11, а именно, планарно на правой и гомеотропно на левой. Молекулярные квадрупольные диполи имеют форму эллипсоидов с положительными и отрицательными зарядами на их вершинах. Поэтому отрицательные и положительные заряды в большей степени располагаются на левой и правой поверхности, соответственно, и  $z$  — проекция вектора поляризации в объеме ячейки  $\mathbf{P}(z)$  направлена справа налево. Заметим, что в гибридной ячейке поляризация возникает из-за изменения ориентационной части тензора  $\hat{Q}$ , т. е. искривления поля директора  $\mathbf{n}(z)$ , без изменения его амплитуды  $S$ . В этом случае, мы имеем дело с механизмом *квадрупольной, флексоэлектрической* (от английского flexion — кривизна) поляризации [13] (об этом подробнее в разделе 10.3.1).

Покажем, что квадрупольный механизм может частично отвечать и за поляризацию поверхностных слоев. Как оказалось, градиент модуля параметра порядка  $\partial S(z)/\partial z$  тоже создает поляризацию, например, из-за изменения формы тензора  $\hat{Q}$  в пространстве. Теперь мы имеем дело с поверхност-



**Рис. 9.11.** Гибридная ячейка, иллюстрирующая возникновение поляризации вследствие градиента плотности квадрупольного момента. Видно, что молекулярные квадрупольные диполи касаются подложек своими противоположными, что и определяет направление квадрупольной (флексоэлектрической) поляризации  $P_f$  в объеме ячейки



**Рис. 9.12.** Ордоэлектрическая поверхностная поляризация в нематическом жидком кристалле. На левой схеме (а) параметр порядка  $S$  вблизи поверхности больше, чем в объеме, а на схеме (б), наоборот, меньше. Соответствующий ход кривых  $S(z)$  показан на нижних графиках. Векторы  $m_p$  и  $m_h$  указывают направления поверхностной поляризации

ной поляризацией, обязанной градиенту порядка, или, короче, с *ордоэлектрической* (ordoelectric) *поляризацией* [14]. В самом деле, уменьшение параметра порядка  $S$  означает сплющивание эллипсоида  $\hat{Q}$  без переориентации его принципиальных осей. Сплющивание происходит из-за изменения функции распределения молекул по углам, т. е. от более сильного их разброса по отношению к директору. Если, наоборот, разброс уменьшается, то эллипсоид  $\hat{Q}$  становится более вытянутым. Конечно, при этом форма молекул остается неизменной. Рисунок 9.12 иллюстрирует зависимость параметра  $S$  от расстояния  $z$ : на схеме (а) молекулы около поверхности упорядочены лучше, и там параметр  $S$  больше, чем в объеме, а на схеме (б), наоборот,  $S$  больше в объеме жидкого кристалла. Зависимости  $S(z)$  качественно показаны на графиках в нижней части рисунка.

В соответствии с (9.16) градиент амплитуды параметра порядка  $\nabla S(z)$  неизбежно приводит к ордоэлектрической поляризации, в том числе и поверхностной

$$\mathbf{P}_{sf} = q_{qu}(\nabla S) \left( n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right), \quad (9.17)$$

которая, при фиксированной ориентации директора  $\mathbf{n}$ , пропорциональна градиенту  $\nabla S(z)$  и имеет размерность  $[\text{Кл}/\text{м}^2]$ . Знак  $\mathbf{P}_{sf}$  зависит от знака

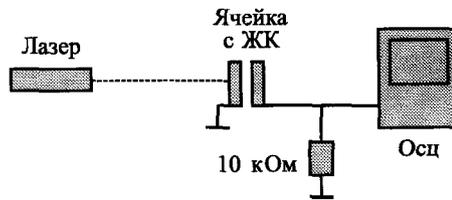
градиента  $\nabla S$ , заданного технологией обработки поверхности ячейки и знаками зарядов в молекулярных квадрупольях. С учетом этих факторов, направление поверхностной ордоэлектрической поляризации на рис. 9.12 обозначено векторами  $m_p$  для планарной ориентации и  $m_h$  для гомеотропной.

*d) Измерение  
поверхностной  
поляризации*

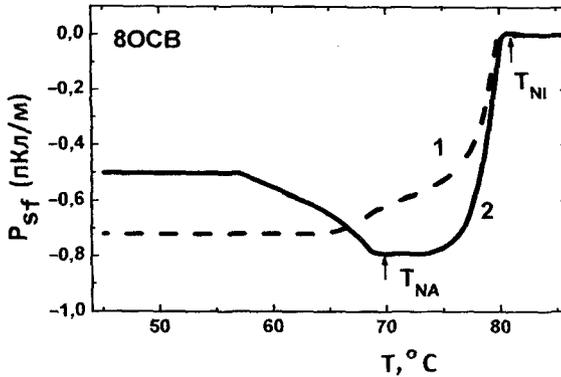
Поверхностную поляризацию измеряют разными способами, из которых наиболее прямой — пирозлектрический [15]. По определению, пирозлектрический коэффициент  $\gamma = dP/dT$ , где  $P$  макроскопическая поляризация жидкого кристалла, а  $T$  — его температура. Если мы интересуемся только поляризацией, связанной с ориентационным порядком, мы должны исключить все другие, «изотропные» вклады в пирозэффект. Поэтому, зависимость  $\gamma(T)$  измеряется при охлаждении образца из изотропной фазы (вниз от  $T_i$ ), и поверхностная поляризация неполярной объемной фазы (нематической или смектической-А) получается простым интегрированием по температуре:

$$P(T) = \int_{T_i}^T \gamma(T) dT. \quad (9.18)$$

Чтобы измерить  $P_{sf}$  нужно отказаться от гибридных или других асимметричных ячеек и исследовать только одну поверхность в симметричной ячейке. Для измерения  $\gamma(T)$ , при каждой заданной температуре  $T$  мы даем малое приращение температуры  $\Delta T$  и записываем пирозлектрический отклик, т. е. напряжение  $U_p$  на сопротивлении  $R \approx 10$  кОм, как показано на рис. 9.13. Наиболее удобен динамический режим измерения  $\gamma$  с применением коротких импульсов лазера, нагревающих на величину  $\Delta T$  приконтактную область образца площадью  $A$ . При этом нужно создать такое распределение температуры в ячейке, чтобы оно не захватывало область пристеночного слоя на противоположной поверхности. Поэтому используется металлический электрод, поглощающий свет, или краситель, растворенный в жидком кристалле. К концу короткого лазерного импульса ( $t_p \approx 10$  нс  $\ll RC$ )



**Рис. 9.13.** Схема эксперимента для измерения поверхностной поляризации пирозлектрическим методом: короткий импульс лазера на гранате (Nd-YAG) нагревает полярный поверхностный слой жидкого кристалла, и пирозлектрический ток регистрируется осциллографом (Осц)



**Рис. 9.14.** Экспериментальные зависимости поверхностной поляризации от температуры в жидком кристалле 8OCB с нематической и смектической-А фазой; ориентация директора на границе с электродом — планарная (кривая 1) и гомеотропная (кривая 2)

в результате скачка температуры на величину  $\Delta T$ , пироэлектрическое напряжение достигает амплитуды  $U_p = A\gamma\Delta T/C$ , где  $C$  — известная суммарная емкость образца и входа осциллографа. Из этой формулы определяется пирокоэффициент  $\gamma$ , и, охлаждая образец, получаем функцию  $\gamma(T)$ , а затем и  $P = P_{sf}(T)$  с помощью интегрирования (9.18). Пример температурных зависимостей  $P_{sf}$  в нематической и смектической-А фазах жидкого кристалла 8OCB приведен на рис. 9.14 для двух типов ориентации директора на поверхностях, а именно, планарной (кривая 1) и гомеотропной (кривая 2). Интересно, что кривые  $P_{sf}(T)$  сильно различаются вблизи перехода нематик — смектик-А. Возможно, некоторое число смектических слоев, сформированных на границе с гомеотропной ориентацией директора еще в нематической фазе, дают серьезный вклад в  $P_{sf}$  в достаточно широкой области температур (кривая 2).

## 9.2. Поверхностная энергия нематика

### 9.2.1. «Легкие» оси

Пусть поверхность, ограничивающая жидкий кристалл, находится в плоскости  $xy$ , как показано на рис. 9.15. Равновесное положение директора  $\mathbf{n}$ , часто называемое легким направлением или легкой осью, определено zenithальным ( $\vartheta_0^s$ ) и азимутальным ( $\varphi_0^s$ ) углами, которые отсчитываются, соответственно, от осей  $z$  и  $x$ . На свободной поверхности нематика легкое направление возникает спонтанно, но на границе с твердой подложкой оно

предопределено обработкой поверхности. Как уже говорилось, различаются гомеотропная ( $\vartheta_0^s = 0$ ), планарная ( $\vartheta_0^s = \pi/2$ ) и наклонная ( $0 < \vartheta_0^s < \pi/2$ ) ориентации директора на границе фаз. В свою очередь, планарная ориентация может быть однородной с одним и тем же азимутальным углом  $\varphi_0^s$ , мультистабильной, когда возможны два или более легких направлений директора в плоскости, например, кристаллического скоса, контактирующего с жидким кристаллом, или вырощенной с равновероятным углом  $\varphi_0^s$ . В последнем случае, нормаль к подложке является осью вращения бесконечного порядка. Такое же вырождение характерно и для наклонной ориентации с углом директора ( $\vartheta_0^s$ ) и равновероятными азимутальными углами. В дальнейшем, если не оговорено заранее, мы будем отсчитывать углы направления директора от легкой оси.

Свободная энергия на единицу площади поверхности нематической фазы  $F^s(\vartheta^s, \varphi^s)$  минимальна, когда директор направлен вдоль легкой оси ( $\vartheta^s = \vartheta_0^s$ ,  $\varphi^s = \varphi_0^s$ ), и ее можно записать в виде суммы  $F^s = F_{iso}^s + F_a^s$ , где два слагаемых представляют ее изотропную и анизотропную части, очень сильно отличающиеся друг от друга по величине. Изотропная часть энергии, т. е. поверхностное натяжение, обсуждавшееся выше, имеет порядок  $0,1 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$ . Величина анизотропной части плотности энергии  $F_a^s$  варьирует в пределах от  $10^{-8}$  до  $10^{-3} \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$  и показывает, какую энергию нужно затратить, чтобы отклонить директор от направления легкой оси, к которой он прикреплен (*anchored*) в основном, т. е. исходном состоянии. Поэтому, анизотропную часть энергии  $F_a^s$  называют *энергией сцепления* (*anchoring energy*).

Чтобы рассматривать любые механические, электрооптические или магнитооптические эффекты в жидких кристаллах, расположенных между твердыми подложками, нужно всегда решать проблему расчета поля директора по всей толщине образца с учетом граничных условий. Стандартная вариационная процедура обычно позволяет решать эту задачу, если поверхностная энергия зависит от ориентации директора на противоположных границах, т. е. углов  $\vartheta^s$  и  $\varphi^s$ , но не от их пространственных производных. Займемся этим вопросом.

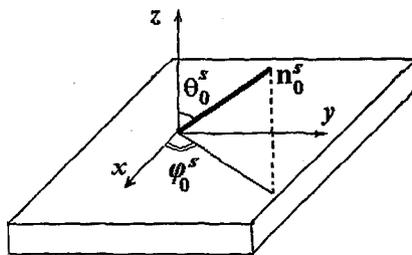


Рис. 9.15. Равновесное направление директора у поверхности ( $\mathbf{n}_0^s$ ) совпадает с легкой осью и определяется зенитальным ( $\vartheta_0^s$ ) и азимутальным ( $\varphi_0^s$ ) углами

### 9.2.2. Вариационная проблема

Для полноты картины мы возьмем ту же простую задачу с закрученной на  $\pi/2$  нематической структурой, т. е. твист-ячейкой (раздел 7.3.2), но теперь мы допустим возможность отклонения директора под действием упругого момента. Пусть опять слой нематика ограничен двумя плоскостями с координатами  $z_1 = -d/2$  и  $z_2 = +d/2$ , и директор может отклоняться от  $\pi/2$  только в плоскости поверхности  $xy$  на некоторый азимутальный угол  $\varphi$  (зенитальный угол  $\vartheta = \pi/2$ ). Тогда

$$F(\varphi) = \int_{-d/2}^{+d/2} g \left( \varphi, \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) dz + F_1^s(\varphi^s) + F_2^s(\varphi^s), \quad (9.19)$$

где,  $g$  — плотность упругой энергии в объеме, а  $F_{1,2}^s$  — поверхностная энергия на каждой из противоположных поверхностей.

Наша задача — найти равновесную ориентацию директора по толщине всей ячейки, как результат конкуренции упругих сил, которые пытаются раскрутить нематик, и поверхностных сил, удерживающих нематик закрученным. Для этого нужно минимизировать энергию (9.19), используя решение соответствующего уравнения Эйлера для объема ячейки

$$\frac{\partial g}{\partial \varphi} - \frac{d}{dz} \left[ \frac{\partial g}{\partial (\partial \varphi / \partial z)} \right] = 0 \quad (9.20)$$

со следующими граничными условиями:

$$-\left[ \frac{\partial g}{\partial (\partial \varphi / \partial z)} \right]_1 + \frac{\partial F_1}{\partial \varphi_1} = 0 \quad \text{и} \quad \left[ \frac{\partial g}{\partial (\partial \varphi / \partial z)} \right]_2 + \frac{\partial F_2}{\partial \varphi_2} = 0. \quad (9.21)$$

В обоих уравнениях (9.21) первые члены означают вклад в поверхностную энергию со стороны объема нематика. Как можно объяснить действие объема на поверхность? Фактически оба уравнения (9.21) представляют баланс моментов упругих и поверхностных сил на каждой границе (индексы 1 и 2). Так, на границе 1, упругий момент закрученной структуры в объеме нематика, действует на директор (т. е. угол  $\varphi$ ) у поверхности так, чтобы раскрутить эту структуру. Момент поверхностных сил действует в противоположном направлении, пытаясь вернуть директор к легкой оси. То же самое происходит на поверхности 2. Оба граничных условия (9.21) сами получены из предварительной процедуры минимизации.

Обратимся к математике. Как было сказано, граничные условия не зафиксированы жестко, и свободная энергия зависит от них. Пусть сначала функция  $\varphi(z)$  представляет собой решение уравнения Эйлера для энергии  $F(\varphi)$  с фиксированными граничными условиями, т. е. уравнение (9.20).

Проведем вариацию граничных условий, чтобы найти минимум свободной энергии с учетом поверхностных членов. Сначала рассчитаем производную  $\partial F / \partial \varphi_1$ . Если мы фиксируем  $z_1, z_2$  и  $\varphi_2$  и будем изменять только  $\varphi_1$ , новое решение для  $\varphi(z)$  получит приращение  $\delta\varphi(z)$ . Соответственно, свободная энергия получит приращение  $\Delta F$ . Пренебрегая членами высшего порядка и используя  $\delta\varphi' \approx (\delta\varphi)'$ , найдем приращение

$$\Delta F = \int_{z_1}^{z_2} \left( \frac{\partial g}{\partial \varphi} \delta\varphi + \frac{\partial g}{\partial \varphi'} \delta\varphi' \right) dz. \quad (9.22)$$

Второй член в (9.22) интегрируется по частям:

$$\Delta F = \frac{\partial g}{\partial \varphi'} \delta\varphi \Big|_{z_1}^{z_2} + \int_{z_1}^{z_2} \left( \frac{\partial g}{\partial \varphi} - \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial g}{\partial \varphi'} \right) \delta\varphi dz. \quad (9.23)$$

Так как исходная функция  $g(\varphi)$  удовлетворяла уравнению Эйлера (9.20), вся скобка под интегралом исчезает. Кроме того,  $\varphi_2$  было фиксировано, а, значит,  $\delta\varphi(z_2) = 0$ . И тогда, приращение свободной энергии в объеме нематика вследствие вариации только угла  $\varphi_1$  на границе  $z_1$  приобретает вид:

$$\Delta F = - \frac{\partial g}{\partial \varphi'} \delta\varphi \Big|_{z_1}$$

и упругий момент, действующий на директор  $\varphi$  со стороны объема, дается условием

$$\frac{\partial F}{\partial \varphi_1} = - \frac{\partial g}{\partial \varphi'} \Big|_{z_1}. \quad (9.24)$$

Вот этот вклад и должен быть скомпенсирован моментом поверхностных сил  $\partial F^s / \partial \varphi \Big|_{z_1}$ . Точно такую же процедуру можно провести для противоположной границы  $z_2$ . Тогда мы и получаем очень важную пару уравнений баланса моментов (9.21) для угла директора  $\varphi$  на обеих границах, которые нам еще понадобятся в дальнейшем.

### 9.2.3. Формы поверхностной энергии

Чтобы решить уравнения (9.20) и (9.21) нужно еще выбрать явную форму угловой зависимости функций  $F_1^s$  и  $F_2^s$ . Простейшей и наиболее популярной считается, так называемая, функция или энергия Рапини [16]:

$$F^s = F_{iso}^s + \frac{1}{2} W \sin^2 \delta\varphi^s \quad (9.25)$$

Здесь,  $\delta\varphi^s = \varphi^s - \varphi_0^s$  — угол отклонения директора от легкой оси  $\varphi_0^s$ , а  $W$  обычно называют энергией сцепления.

Если изменятся оба угла  $\vartheta^s$  и  $\varphi^s$ , вводят две функции Рапини: азимутальная (при  $\vartheta^s = \text{const}$ ):

$$F_a^\varphi = \frac{1}{2} W^\varphi (\vartheta^s) \sin^2 (\varphi^s - \varphi_0^s) \quad (9.26 a)$$

и зенитальная (при  $\varphi^s = \text{const}$ ):

$$F_z^\vartheta = \frac{1}{2} W^\vartheta (\varphi^s) \sin^2 (\vartheta^s - \vartheta_0^s). \quad (9.26 b)$$

Зенитальную функцию часто называют полярной, но это может сбивать с толку, если речь идет о полярном директоре  $\mathbf{L}$ , как в уравнении (9.13). Вообще, квадратичная форма потенциала Рапини  $\sin^2\beta$  хорошо описывает малые отклонения директора на углы  $\beta$  ( $\delta\vartheta^s$  или  $\delta\varphi^s$ ) от легкой оси ( $\vartheta_0^s$ ,  $\varphi_0^s$ ):

$$F_a^\beta = \frac{1}{2} W \sin^2 \beta. \quad (9.27)$$

Эта функция качественно изображена кривой 1 на рис. 9.16.

Энергия Рапини соответствует первому члену ( $j = 1$ ) разложения  $F^s$  по аргументу  $\sin^2\beta$ :

$$F^s = F_{iso}^s + \sum_j W_j \sin^{2j} \beta, \quad j = 1, 2, 3... \quad (9.28)$$

На эксперименте точности этого приближения может оказаться недостаточно, и часто используются члены разложения (9.28) более высоких порядков. Тогда угловая зависимость энергии сцепления будет более похожа на кривую 2, рис. 9.16, где взято отношение  $W_{j=2}/W_{j=1} = 0,5$ . В некоторых случаях, экспериментальные данные по угловой зависимости поверхностной энергии, лучше подгоняются другими формами, по сравнению с функциями (9.27) и (9.28), например, квадратом эллиптического синуса с параметром  $0 \leq k \leq 1$  [1]:

$$F_a^s = \frac{1}{2} W \text{sn}^2(\beta, k).$$

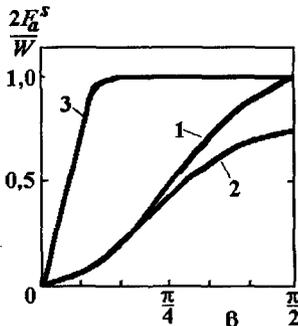


Рис. 9.16. Формы кривых поверхностных энергий: энергия Рапини (1), разложение по двум членам ряда  $W_j \sin^{2j}\beta$  (2) и по квадрату эллиптического синуса (3)

При  $k = 0$  эта форма сводится к функции Рапини. Соответствующая угловая зависимость (при  $k$ , близком к единице) отмечена кривой 3 на рис. 9.16.

Если же поверхностная энергия зависит не только от директора, но и от его пространственных производных,  $F^s = F^s\left(\varphi^s, \frac{d\varphi}{dz}\right)_s$ , то в игру вступают, так называемые, дивергентные модули упругости  $K_{13}$  и  $K_{24}$ . В этом случае граничные условия перестают быть локальными, в том смысле, что при малых значениях толщины ячейки  $d$  и конечного значения потенциалов  $W_{1,2}$ , ситуация на границе  $z_1$  влияет на ситуацию на противоположной границе  $z_2$  через упругие свойства жидкого кристалла.

#### 9.2.4. Экстраполяционная длина

Для конкретного расчета распределения директора по толщине слоя жидкого кристалла продолжим рассмотрение все той же твист-ячейки с жестким граничным условием при  $z = 0$  (с легкой осью вдоль  $y$ ,  $\varphi_1 = 0$ ,  $W_1 \rightarrow \infty$ ) и мягким граничным условием при  $z = d$  (с легкой осью вдоль  $x$ ,  $\varphi_2 = \pi/2$ , и энергией сцепления  $W_2 = W_0$ ). Рисунок 9.17 (а) поясняет соответствующую геометрию. Так как вращающий упругий момент действует на директор из объема на границе  $z = d$ , то директор отклоняется от легкой оси на угол  $\varphi_d$ , и образует угол  $\pi/2 - \varphi_d$  с осью  $y$ . Наша задача найти профиль (или поле) директора  $\varphi(z)$  при разных значениях энергии сцепления (или потенциала)  $W_0$ . Свободную энергию ячейки запишем так:

$$F = \frac{1}{2} K_{22} \int_0^d \left(\frac{d\varphi}{dz}\right)^2 dz + \frac{1}{2} W_0 \left(\frac{\pi}{2} - \varphi_d\right)^2. \quad (9.29)$$

Здесь мы использовали приближение Рапини (9.25) и аппроксимацию  $\sin(\pi/2 - \varphi_d) \approx (\pi/2 - \varphi_d)$ . Уравнение Эйлера для объема ячейки осталось прежним, см. (7.24)

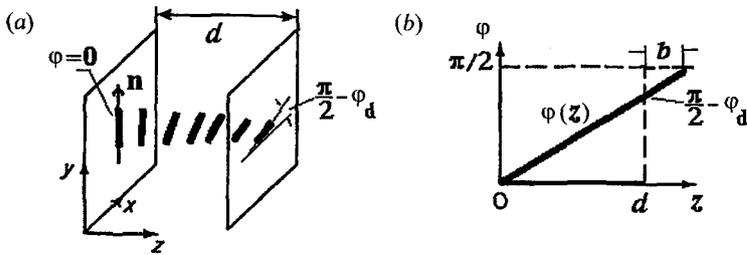
$$-K_{22} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0. \quad (9.30)$$

При  $z = 0$  выполняется граничное условие  $\varphi = 0$ , а для противоположной поверхности ( $z = d$ ) граничное условие дается уравнением баланса моментов в соответствии с (9.29) и вторым из уравнений (9.21):

$$K_{22} \frac{\partial \varphi}{\partial z} \Big|_d + W_0 \left(\frac{\pi}{2} - \varphi_d\right) = 0. \quad (9.31)$$

Общее решение уравнения (9.30) для объема нематика — это прямая линия  $\varphi(z) = Az + B$ , где  $B = 0$ , вследствие  $\varphi = 0$  при  $z = 0$  и, значит,  $\varphi(d) = \varphi_d = Ad$ . Подставляя  $\partial\varphi/\partial z$  в (9.31), получаем второе граничное условие:

$$K_{22} A - W_0 \left(\frac{\pi}{2} - Ad\right) = 0 \quad \text{или} \quad A = \frac{\pi W_0}{2(K_{22} + W_0 d)}.$$



**Рис. 9.17.** Твист-ячейка ячейки с жестким граничным условием при  $z = 0$  и мягким граничным условием при  $z = d$ . Геометрия деформации профиля директора (а) и иллюстрация линейной зависимости директора от расстояния  $\varphi(z)$  (b) с определением экстраполяционной длины  $b$

И, наконец, мы находим зависимость угла закрутки директора от координаты  $z$  в твист-ячейке с мягкой энергией сцепления директора на одной поверхности:

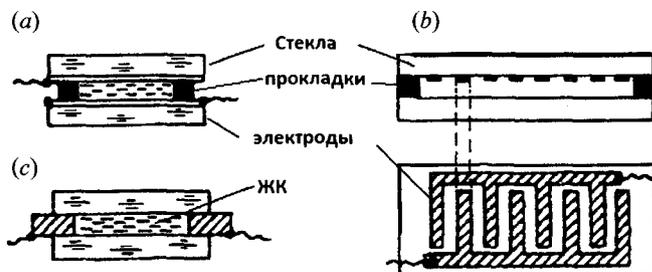
$$\varphi(z) = Az = \frac{\pi W_0 z}{2(K_{22} + W_0 d)} = \frac{\pi z}{2\left(d + \frac{K_{22}}{W_0}\right)} = \frac{\pi}{2(d+b)} z. \quad (9.32)$$

Вспомним теперь, что при жестком сцеплении на обеих границах мы получили функцию  $\varphi(z) = \pi z / 2d$ , см. раздел 7.2.3. Теперь, однако, ситуация другая, и сплошная прямая линия  $\varphi(z)$  на рис. 9.17 (b) имеет несколько иной наклон. Если мы экстраполируем прямую  $\varphi(z)$  до уровня  $\varphi = \pi/2$ , то ход этой кривой будет соответствовать другой, виртуальной ячейке с жесткими граничными условиями на обеих границах и увеличенной толщиной ячейки до  $d' = d + b$ . Дополнительная толщина  $b = K_{22}/W_0$  называется *экстраполяционной длиной*, которая является мерой энергии сцепления. Эта длина очень полезна при обсуждении различных полевых эффектов в жидких кристаллах. При типичных значениях модуля  $K_{22} \approx 10^{-11}$  Н и энергии сцепления  $W_0$ , изменяющейся в диапазоне от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>, экстраполяционная длина находится в интервале  $b = 10^{-5} - 10^{-8}$  м (10–0,01 мкм).

### 9.3. Упорядочение жидких кристаллов

#### 9.3.1. Ячейки

При исследовании жидких кристаллов, а также в многочисленных технических приложениях, широко используются электрооптические ячейки — сэндвичи, схема одной из которых показана на рис. 9.18 (a). Две стеклянные пластинки с прозрачными электродами образуют плоский капилляр



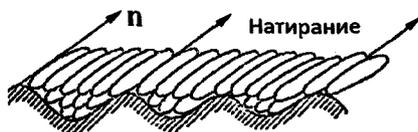
**Рис. 9.18.** Электрооптические ячейки: сэндвич (а), ячейка планарного типа с двумя электродами (б) и ячейка с системой встречно-штырьевых электродов (с)

толщиной 1–100 мкм. Для фиксации зазора между стеклами используются изолирующие пленки майлара или тефлона, а для очень малых зазоров (1–3 мкм) — стеклянные волокна или шарики соответствующего диаметра. Свет сквозь такие ячейки проходит параллельно приложенному электрическому полю или, в некоторых случаях, под углом к нему. Иногда, например, при исследовании флексоэлектрического эффекта, необходимо прикладывать поле в плоскости ячейки с помощью двух металлических электродов, как правило, напыленных в вакууме, см. рис. 9.18 (б). В этом случае, для снижения приложенного напряжения расстояние между электродами уменьшают настолько, чтобы пропускание света оставалось достаточным для конкретного эксперимента. В последнее время очень популярен другой тип ячейки, в котором применяются, так называемые, встречно-штырьевые электроды, как прозрачные, так и непрозрачные, см. рис. 9.18 (с). Для нанесения электродов шириной порядка нескольких микрон с соответствующими микронными зазорами используются различные методы фотолитографии или электронной литографии. В ячейках с встречно-штырьевыми электродами достаточно сильная напряженность поля достигается напряжениями порядка 1–5 В, а проблема с пропусканием света снимается полностью.

### 9.3.2. Ориентация директора

#### а) Однородная планарная и наклонная ориентация

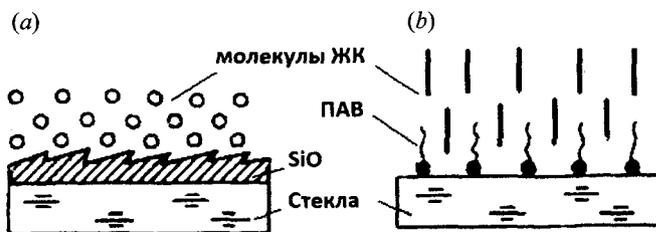
Чаще всего для планарной (иногда называемой, тангенциальной) ориентации директора на поверхности используется механическое натирание стеклянной подложки, предварительно покрытой полимерным слоем толщиной 10–30 нм (метод Шатлена [17]). Обычно это слой полиимида, полученный нанесением раствора полиамидной кислоты на центрифуге, с последующей его имидизацией при температуре 180 °С. В технологии дисплеев, для натирания используют специальные машины со щетками, вращающимися с определенной скоростью и контролируемым давлением,



**Рис. 9.19.** Механический нанорельеф, полученный натиранием полимерного слоя в одном направлении, и палочкообразные молекулы жидкого кристалла, упорядоченные этим рельефом

но для лабораторных экспериментов можно натирать стекла вручную с помощью чистой ткани. Натирание создает механический рельеф на полимере, или даже на стекле или материале электрода (при натирании с применением шлиф-порошка), образуя параллельные канавки и гребни, как на рис. 9.19. Этот нанорельеф обеспечивают ориентацию палочкообразных молекул вдоль канавок, т. е. создает легкую ось для директора. Техника натирания очень проста, обеспечивает достаточную энергию сцепления директора с поверхностью, но в дисплейной технологии требует последующей отмывки и сушки. Хорошие результаты для исследовательских целей дает напыление на стекло окиси кремния в вакууме при определенном угле наклона нормали подложки к направлению потока молекул  $\text{SiO}$ . При этом директор нематика ориентируется перпендикулярно этой плоскости рис. 9.20 (а). Эта техника применима также для ориентации директора смектических жидких кристаллов. Еще один контактный метод используется для создания картины доменов микронного размера в мультидоменной планарной текстуре распределения директора. Для этого используется атомно-силовой микроскоп, острие которого (кантилевер) работает, как скребок, царапающий полимерный слой, заранее нанесенный на поверхность. Качество ориентации жидкого кристалла на такой поверхности отличное, однако, процесс образования микрорельефа идет очень медленно.

В современной технологии оптических приборов на жидких кристаллах все чаще используется метод фотоориентации светочувствительных полимеров с помощью линейно поляризованного света [18]. В этом случае используется переход молекул некоторых красителей из *транс*- в *цис*-форму при поглощении света с последующим их возвратом в *транс*-форму и изменением направления их длинной молекулярной оси. В результате молекулы красителя, обычно в полимерной матрице, ориентируются в направлении, перпендикулярном вектору поляризации света, и упорядочивают молекулы жидкого кристалла в том же направлении. Техника фотоориентации бесконтактна и позволяет получать сложные многопиксельные и мультидоменные картины ориентации жидкого кристалла, используя фотолитографию. Кроме того метод удобен в тех случаях, когда натирание поверхности невозможно, например, внутри неразборной капиллярной структуры. Альтернативный метод ориентации использует так называемую абляцию, т. е. использование мощного излучения лазера или ионных пучков, для нарушения (без фотоориентации) однородного распределения молекул красителя в полимере [19].



**Рис. 9.20.** Схемы получения однородной планарной ориентации директора нематика с помощью напыления SiO под наклоном к подложке (a) и гомеотропной ориентации пленками поверхностно-активных молекул (b)

Чтобы получить наклонную ориентацию директора с заданным углом на поверхности используется уже упомянутый метод напыления в вакууме окиси кремния, но в данном случае необходимо довольно тонко варьировать угол  $\alpha$  между нормалью к поверхности подложки и направлением на источник SiO ( $\alpha \approx 80 - 90$  град). Кроме того, наклон директора можно создать, облучая фоточувствительные пленки наклонно падающим лучом света, поляризованным или неполяризованным.

#### *b) Гомеотропная ориентация*

Гомеотропную ориентацию можно получить просто на хорошо очищенной и протравленной подложке, а также на некоторых кристаллических сколах ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ), обладающих осью симметрии  $C_\infty$  вдоль нормали к сколу. Однако, лучше всего использовать нанесение на подложку поверхностно-активных слоев или специальных полимеров. Механизм гомеотропной ориентации пленками поверхностно-активных молекул толщиной порядка 20–50 нм иллюстрируется рис. 9.20 (b). Качественные ориентирующие слои можно получить, нанося на подложку раствор стеарил-хлорида хрома (хромолана) в изопропиловом спирте методом центрифугирования с последующей сушкой при 95 °С. Можно также использовать полимеризованные алкил-замещенные силоксаны. Для исследовательских целей поверхностно-активные вещества, например, лецитин или алкоксибензойные кислоты, добавляют непосредственно в жидкий кристалл, чтобы получить ориентирующий слой на границе с подложкой с помощью адсорбции.

#### *с) Мультистабильная ориентация*

Когда нематик находится в контакте с кристаллической поверхностью, которая обладает осью симметрии  $C_n$ , например, со слюдой ( $n = 6$ ) или солью NaCl ( $n = 4$ ), то директор может выбрать любое из  $n$  направлений в плоскости подложки (при этом возможна и конкурирующая гомео-

тропная ориентация). В эксперименте на NaCl директор укладывается в плоскости скола, и его направление зависит от предыстории образца и других факторов. В частности, поле директора  $\mathbf{n}(x, y)$  в капле нематика, растекшейся по поверхности скола  $xu$ , при наблюдении в поляризационный микроскоп, обнаруживает симметрию  $C_4$ . В плоских капиллярах, образованных кристаллическими пластинками соли, наблюдаются доменные картины, зависящие от направления директора на противоположных пластинках. Например, когда эти направления совпадают, то наблюдаются как однородные, так и закрученные на угол  $2\pi/n$  участки структуры доменов [20]. Прикладывая внешнее электрическое поле в плоскости  $xu$ , можно переключать направление директора от одной стабильной конфигурации к другой, наблюдая бистабильность оптических свойств. Когда направления кристаллических осей и директора на противоположных подложках не совпадают, наблюдается большое разнообразие доменов с различными углами закрутки. Таким образом, мы наблюдаем мультстабильную ориентацию директора.

Напылением SiO под углом к подложке можно тоже получить мультстабильную ориентацию директора. Обычно, как уже говорилось, напыление приводит к планарной или наклонной ориентации. Однако, в определенном «окне» углов падения пучка SiO и толщины напыленного слоя наблюдается бистабильная ориентация. Директор выстраивается под определенным зенитальным углом к подложке и выбирает один из двух азимутальных углов  $\pm\psi$ , симметричных по отношению к плоскости падения пучка частиц. Электрическим полем можно переключать директор из одного стабильного углового положения в другое [21]. Мультстабильную ориентацию можно также создать конкуренцией разных способов, упомянутых выше. Например, можно сначала приготовить однородный микрорельеф поверхности вдоль оси  $x$ , а затем, с использованием маски с множеством круглых отверстий или в виде шахматной доски, провести фотолитографию в поляризованном свете, чтобы ориентировать директор вдоль оси  $y$ .

Наконец, изменение направления директора на поверхности может произойти спонтанно при изменении температуры из-за процессов адсорбции и десорбции в жидком кристалле. Вследствие такого, *поверхностного* (не фазового) перехода, упоминавшегося в разделе 9.1.3, вблизи температуры  $T_{NI}$  фазового перехода в изотропную жидкость, параметр порядка нематика и такие свойства, как поверхностное натяжение и упругость, изменяются очень сильно. Так, если поверхностная энергия нематика мала (например, при его ориентации фторполимерами), то при температурах, близких к  $T_{NI}$ , зенитальный угол ориентации директора изменяется постепенно от нуля (гомеотропная ориентация) до  $\pi/2$  (планарная ориентация). В результате, поверхностный переход (anchoring transition) оказывается непрерывным [22].

### 9.3.3. Модель Берремана

С помощью макроскопической теории упругости удалось понять, почему очень узкие, продольные канавки и гребешки или царапины на поверхности стекла или полимера определяют однородную, планарную ориентацию директора жидкого кристалла в направлении канавок. С этой целью, Берреман [23] рассмотрел простую синусоидальную форму поперечного сечения поверхностного рельефа с волновым вектором  $q$  в направлении  $x$ , как показано на рис. 9.21 (а):

$$a(x) = A \sin qx. \quad (9.33)$$

Предполагается, что амплитуда рельефа  $A$  мала, а компоненты директора на любом расстоянии  $z$  от поверхности остаются в плоскости  $xz$ ,  $n_x = \cos\theta \approx 1$ ,  $n_y = 0$ ,  $n_z = \sin\theta \approx \theta$ , с углом наклона  $\theta(x, z)$ , отсчитываемым от оси  $x$  и зависящим от  $z$ . По мере продвижения от поверхности в объем жидкого кристалла, амплитуда модуляция поля директора уменьшается, и на некоторой глубине директор оказывается параллелен оси  $x$ . Из рис. 9.21 (а) видно, что поле директора, искривленное упругой деформацией продольного изгиба (коэффициент  $K_{33}$ ) содержит некоторую упругую энергию. Если бы директор был повсюду параллелен канавкам,  $\mathbf{n} = n_y \mathbf{j}$ , то, как видно из рис. 9.21 (b), никакой упругой деформации и энергии не было бы. Исходя из этого, Берреман и рассчитал дополнительную энергию деформации, соответствующую геометрии (а) по отношению к геометрии (b).

На поверхности ( $z = 0$ )  $z$ -компонента директора предполагается касательной к рельефу с жесткой энергией сцепления:

$$\varphi(z=0) = n_z(x) = Aq \cos x. \quad (9.34)$$

Используя одноконстантное приближение ( $K_{ii} = K$ ), упругую энергию Франка (7.15) запишем через производные  $\varphi$ :

$$g_d = \frac{K}{2} \left[ \left( \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2 + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 \right]. \quad (9.35)$$

Минимизация энергии в данном случае дается уравнением Лапласа:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = \nabla^2 \varphi = 0 \quad (9.36)$$

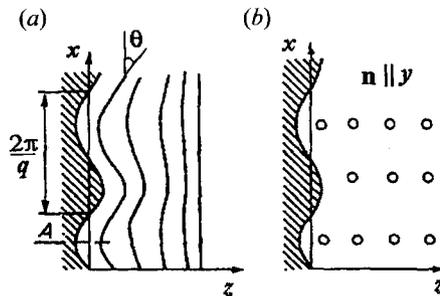


Рис. 9.21. Модель Берремана, иллюстрирующая две конфигурации поля директора с разной упругой энергией, а, именно, перпендикулярную (а) и параллельную (b) канавкам (царапинам) рельефа поверхности

с решением

$$\varphi(x, z) = Aq \cos(qx) \exp(-qz), \quad (9.37)$$

которое удовлетворяет граничному условию (9.33) и второму условию на бесконечности,  $\vartheta = 0$  при  $z \rightarrow \infty$ .

Тогда мы приходим к уравнениям

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -Aq^2 \sin qx \cdot \exp(-qz); \quad \frac{\partial \varphi}{\partial z} = -Aq^2 \cos qx \cdot \exp(-qz);$$

и, подставляя их в (9.35), получаем плотность энергии

$$g_d = \frac{K}{2} (Aq^2)^2 \exp(-2qz). \quad (9.38)$$

Отсюда следует, что основная часть упругой энергии сконцентрирована в слое толщины  $\pi/q$ . Интегрируя (9.38) по  $z$ , мы находим упругую энергию рассматриваемой структуры на единицу ее площади

$$F_d = \int_0^{\infty} g_d(z) dz = \frac{1}{4} K A^2 q^3. \quad (9.39)$$

Итак, мы видим, что на ориентацию директора, перпендикулярную канавкам (царапинам), затрачивается упругая энергия, квадратично зависящая от глубины рельефа  $A$  и обратно пропорциональная кубу периода рельефа  $\Lambda = 2\pi/q$ . При типичных величинах  $A = 1$  нм,  $\Lambda = 20$  нм и модуля  $K = 10^{-11}$  Н, энергия  $F_d = 8 \cdot 10^{-5}$  Дж/м<sup>2</sup>, что согласуется с экспериментальными данными. Если же поверхностный рельеф двумерен с модуляцией вдоль  $x$  и  $y$ , что получается при травлении стекла, то директор приобретает наиболее выгодную ориентацию, в частности, при больших значениях  $q_x$  и  $q_y$ , гомеотропную.

## Литература к Главе 9

1. *Blinov L. M., and Chigrinov V. G.*, «Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials», Springer-Verlag, New York, 1993 (Ch. 3).
2. *Sonin A. A.*, «The Surface Physics of Liquid Crystals», Gordon & Breach, Amsterdam, 1995.
3. *Клеман М. и Лаврентович О. Д.*, «Основы физики упорядоченных сред», Физматлит, Москва, 2007 (глава 13).
4. *Yokoyama H.*, Interfaces and thin films, «Handbook of Liquid Crystal Research» Eds. P. Collings and J. Patel, Oxford University Press, New York, 1997, pp. 179–235.
5. *Mušević I.*, Interfacial and surface forces in nematics and smectics, in «Surface and Interfaces of Liquid Crystals», eds. Th. Rasing, I. Mušević, Springer, Berlin, 2004, pp.41–56.
6. *Sheng P.*, Boundary-layer phase transitions in nematic liquid crystals, Phys. Rev. A **26**, 1610–1617 (1982).

7. Блинов Л. М., Кац Е. И., Сонин А. А., Физика поверхности термотропных жидких кристаллов, УФН **152**, 449–77 (1987)
8. Horn R. G., Israelashvili J. N., Perez E., Forces due to structure in a thin liquid crystal film, J. Phys (Paris) **42**, 39–52 (1981).
9. Hara M., STM studies of anchoring phase transitions at nematic interfaces, in «Physical Properties of Liquid crystals: Nematics», Eds. D. Dunmur, A. Fukuda and G. Luckhurst, INSPEC, 2001, pp.503–514.
10. Ryschenkov Yu. and Kleman M., Surface defects and structural transitions in very low anchoring energy nematic thin films, J. Chem. Phys. **64**, 404–409 (1976).
11. Guyot-Stonnest P., Hsiung H., Shen Y. R., Surface polar ordering in a liquid crystal observed by optical second harmonic generation, Phys. Rev. Lett, **57**, 2963–2966 (1986).
12. Prost J., Pershan P. S., Flexoelectricity in nematic and smectic-A liquid crystals, J. Appl. Phys. **47**, 2298–2313 (1976).
13. Meyer R. B., Piezoelectric effect in liquid crystals, Phys. Rev. Lett. **22**, 917–921 (1969).
14. Barbero G., Dozov I., Palierne J. F., Durand G., Order electricity and surface orientation in nematic liquid crystals, Phys. Rev. Lett. **56**, 2056–2059 (1986).
15. Blinov L. M., Barnik M. I., Ohoka H., Ozaki M., Yoshino K., Separate Measurements of the Flexoelectric and Surface Polarization in a Model Nematic Liquid Crystal MBBA: on Validity of the Quadrupolar Approach. Phys. Rev. E **64**, 031707–13 (2001).
16. Rapini A., Papoular M., Distorsion d'une lamelle nématique sous champ magnetique conditions d'ancrage aux parois. J. de physique, Colloq C4, **30**, 54–56, (1969).
17. Chatelain P., Sur l'orientation des cristaux liquides par les surfaces frottées, C.R. Acad. Sci. **213**, 875–876 (1941)
18. Chigrinov V., Kozenkov V., Kwok H.-S., Photoalignment of Liquid Crystalline Materials: Physics and Application, J. Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2008.
19. Mušević J., Nieuwkerk C. and Rasing Th., Introduction, in «Surface and Interfaces of Liquid Crystals», eds. Th. Rasing, I. Mušević, Springer, Berlin, 2004, pp. 3–15.
20. Blinov L. M., Sonin A. A., The interaction of nematic liquid crystals with anisotropic substrates, Mol. Cryst. Liq. Cryst, **179**, 13–25 (1990).
21. Barberi R., Durand G., Controlled textural bistability in nematic liquid crystals, «Handbook of Liquid Crystal Research» Eds. P. Collings, J. Patel, Oxford University Press, New York, 1997, pp. 567–589.
22. Patel J. S., Yokoyama H., Continuous anchoring transition in liquid crystals, Nature, **362**, 525–527 (1993).
23. Berreman D., Solid surface shape and the alignment of the adjacent liquid crystal, Phys. Rev. Lett. **28**, 1683–1686 (1972).

# Часть III

## Электрооптика

### Глава 10

## Оптика и полевые эффекты в нематических и смектических-А жидких кристаллах

### 10.1. Оптические свойства одноосных фаз

#### 10.1.1. Диэлектрический эллипсоид, двулучепреломление и пропускание света

##### *а) Диэлектрический эллипсоид*

Мы начнем с вектора электрической индукции  $D_j = \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i$  где  $i, j = x', y', z'$  — декартовы координаты, и предполагается суммирование по повторяющимся индексам. Тензор диэлектрической проницаемости симметричен  $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$  и, в общем случае, даже для двуосной среды имеет шесть независимых компонент. Если диэлектрик помещен в электрическое поле, то плотность энергии поля в нем дается формулой

$$g_{el} = \frac{1}{2} \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} = \frac{\epsilon_0}{2} E_i \epsilon_{ij} E_j. \quad (10.1)$$

или

$$\frac{2g_{el}}{\epsilon_0} = \epsilon_{x'x'} E_{x'}^2 + \epsilon_{y'y'} E_{y'}^2 + \epsilon_{z'z'} E_{z'}^2 + 2\epsilon_{y'z'} E_{y'} E_{z'} + 2\epsilon_{x'z'} E_{x'} E_{z'} + 2\epsilon_{x'y'} E_{x'} E_{y'}.$$

Это уравнение описывает эллипсоид, произвольно ориентированный по отношению в декартовой системе  $x', y', z'$  [1]. Однако систему можно

изменить так, чтобы ее координатные оси были ориентированы вдоль главных осей эллипсоида. Тогда в новой системе  $x, y, z$ , тензор диагонален, и выражение для плотности энергии приобретает простую форму:

$$\frac{2g_{el}}{\varepsilon_0} = \varepsilon_{xx}E_x^2 + \varepsilon_{yy}E_y^2 + \varepsilon_{zz}E_z^2. \quad (10.2)$$

Эту же плотность энергии можно выразить через компоненты индукции:

$$\frac{2g_{el}}{\varepsilon_0^2} = \frac{D_x^2}{\varepsilon_{xx}} + \frac{D_y^2}{\varepsilon_{yy}} + \frac{D_z^2}{\varepsilon_{zz}} \quad (10.3)$$

и кривые постоянной плотности энергии  $2g_{el}/\varepsilon_0^2$  описывают вложенные друг в друга эллипсоиды в пространстве  $D_x, D_y, D_z$ .

Вернемся обратно к координатам  $x, y, z$ , заменив вектор  $\mathbf{D}/\varepsilon_0^{-1}\sqrt{2g_{el}}$  на радиус-вектор  $\mathbf{r}$ . Тогда мы получим эллипсоид диэлектрической проницаемости с тремя полуосями  $\sqrt{\varepsilon_1}, \sqrt{\varepsilon_2}, \sqrt{\varepsilon_3}$ , удовлетворяющий уравнению

$$\frac{x^2}{\varepsilon_1} + \frac{y^2}{\varepsilon_2} + \frac{z^2}{\varepsilon_3} = 1. \quad (10.4)$$

Используя этот эллипсоид, можно найти значения  $\sqrt{\varepsilon}$  для любого направления радиус-вектора  $\mathbf{r}$ , как показано на рис. 10.1. Такой эллипсоид соответствует двуосной смектической-С фазе, для которой все три полуоси имеют разную длину  $\varepsilon_1 = \varepsilon_{xx} \neq \varepsilon_2 = \varepsilon_{yy} \neq \varepsilon_3 = \varepsilon_{zz}$ . Для одноосных фаз, например, нематической или смектической-А, эллипсоид (10.4) вырождается в эллипсоид вращения с осью  $S_{\infty}$ , направленной вдоль  $z$ . Для изотропной жидкости или кристалла кубической симметрии эллипсоид вырождается в шар.

На оптических частотах  $\varepsilon = n^2$ , и тот же эллипсоид (10.4) изменяет название и становится оптической индикатрисой с полуосями в точности равными трем коэффициентам преломления  $n_1, n_2$  и  $n_3$ .

$$\frac{x^2}{n_1^2} + \frac{y^2}{n_2^2} + \frac{z^2}{n_3^2} = 1. \quad (10.5)$$

Следовательно, электромагнитные волны с векторами поляризации, параллельными осям  $x, y$  и  $z$ , распространяются с тремя различными скоростями  $c/n_1, c/n_2$  и  $c/n_3$ , зависящими от частоты через  $n_i(\omega)$ . Более того, две волны с одной и той же нормалью  $\mathbf{h}$  к их волновому фронту, и ортого-

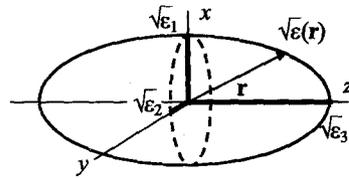
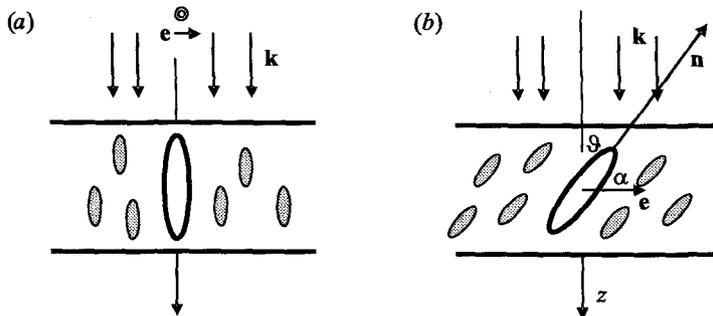


Рис. 10.1. Эллипсоид диэлектрической проницаемости для двуосной среды



**Рис. 10.2.** Нормальное падение света с вектором поляризации  $\mathbf{e}$  и волновым вектором  $\mathbf{k}$  на слой нематического жидкого кристалла с гомеотропной (а) и наклонной, с углом наклона  $\vartheta$  (b) ориентацией директора  $\mathbf{n}$

нальными векторами поляризации  $\mathbf{s}$ , в двуосном кристалле могут распространяться в различных направлениях: волновой вектор обыкновенного луча параллелен нормали,  $\mathbf{k}_o \parallel \mathbf{h}$ , а волновой вектор необыкновенного луча  $\mathbf{k}_e$  образует угол с нормалью  $\mathbf{h}$ . Это означает, что закон Снеллиуса не выполняется для необыкновенного луча в двуосных кристаллах. Таким образом, в двуосных кристаллах двулучепреломление может наблюдаться даже при нормальном падении света на их поверхность, тогда как в одноосных кристаллах — только при наклонном падении.

*b) Необыкновенный показатель преломления одноосной фазы*

Для практических применений наиболее интересными пока оказываются одноосные жидкокристаллические фазы, в которых  $n_1 = n_2 = n_{\perp}$  и  $n_3 = n_{\parallel}$ . Свет любой поляризации распространяется вдоль главной оси  $z$ , совпадающей с директором  $\mathbf{n}$ , с одной и той же скоростью  $c/n_{\perp}$ . В этом случае, волновой вектор  $\mathbf{k} \parallel \mathbf{n}$ , и необыкновенный луч отсутствует. Это происходит, например, при падении луча света на гомеотропно ориентированный нематический слой, как на рис. 10.2 (а). При падении неполяризованного света под углом к нормали такого слоя, луч можно всегда разложить на два луча, обыкновенный и необыкновенный. Обыкновенный луч с вектором линейной поляризации  $\mathbf{e} \perp \mathbf{n}$  распространяется со скоростью  $c/n_o$ , не зависящей от угла падения света. Необыкновенный луч имеет скорость  $c/n_e$  и коэффициент преломления  $n_e$  зависит от угла падения света и может быть найден с помощью оптической (10.5).

Например, в слое нематика, показанном на рис. 10.2 (b), директор  $\mathbf{n}$  образует угол  $\alpha$  с вектором поляризации света  $\mathbf{e}$  и, таким образом, коэффициент преломления необыкновенного луча  $n_e$  будет функцией угла наклона директора  $\vartheta = \pi/2 - \alpha$  к оси  $z$ :

$$n_e(\vartheta) = \frac{n_{\parallel} n_{\perp}}{\sqrt{n_{\parallel}^2 \cos^2 \vartheta + n_{\perp}^2 \sin^2 \vartheta}}, \quad (10.6)$$

где  $n_{\parallel}$  и  $n_{\perp}$  — главные показатели преломления нематика (полуоси эллипсоида вращения).

Этот результат получается из рассмотрения сечения эллипсоида плоскостью  $nk$  с точкой  $P$  на индикатрисе, см. рис. 10.3. Так как проекции отрезка прямой  $n_e(\vartheta)$  на полуоси эллиптического сечения  $X = n_e(\vartheta) \cos \vartheta$ ,  $Z = n_e(\vartheta) \sin \vartheta$  и  $Y = 0$ , а точка  $P$  находится на индикатрисе, то из (10.5) получаем выражение

$$\frac{n_e^2(\vartheta) \cos^2 \vartheta}{n_{\perp}^2} + \frac{n_e^2(\vartheta) \sin^2 \vartheta}{n_{\parallel}^2} = 1$$

и затем уравнение (10.6):

$$n_e(\vartheta) = \left( \frac{\cos^2 \vartheta}{n_{\perp}^2} + \frac{\sin^2 \vartheta}{n_{\parallel}^2} \right)^{-1/2} = \frac{n_{\parallel} n_{\perp}}{\sqrt{n_{\parallel}^2 \cos^2 \vartheta + n_{\perp}^2 \sin^2 \vartheta}}.$$

В частности, для гомеотропной ориентации  $\vartheta = 0$  и  $n_e(\vartheta) = n_{\perp}$ , а для планарной  $\vartheta = \pi/2$  и  $n_e(\vartheta) = n_{\parallel}$ .

с) *Эллиптичность света*

Рассмотрим нормальное падение неполяризованного монохроматического света с длиной волны  $\lambda$  на планарно ориентированный слой ( $\mathbf{n} \parallel x$ ) нематика или смектика-А толщиной  $d$ . Слой располагается между поляризатором (P) и анализатором (A) с произвольным углом  $\chi$  между ними, рис. 10.4. Нам нужно найти интенсивность и поляризацию света прошедшего через всю структуру [2]. Интенсивностью отраженного луча (несколько процентов), а также поглощением света в жидком кристалле мы пренебрегаем и считаем поляроиды идеальными.

После прохождения света сквозь поляризатор, амплитуду вектора поля  $E$  луча линейно поляризованного света можно спроектировать на два главных направления диэлектрического эллипсоида нематика, параллельное и перпендикулярное оси  $x$ :

$$E_{\parallel} = a = E \cos \varphi; \quad E_{\perp} = b = E \sin \varphi \quad (10.7)$$

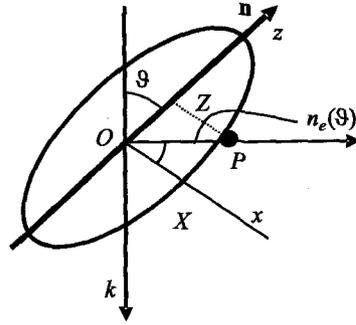
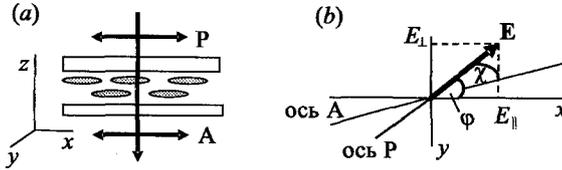


Рис. 10.3. Геометрия для расчета коэффициента преломления  $n_e(\vartheta)$  необыкновенного луча в нематике с наклоном директора на угол  $\vartheta$ , как показано на рис. 10.2 (b).  $Z$  и  $X$  — проекции отрезка  $OP$  на длинную и короткую оси эллипсоида



**Рис. 10.4.** Пропускание неполяризованного света через тонкий слой планарно ориентированного нематика (или смектика-А); геометрия эксперимента с поляризатором Р и анализатором А (а) и определение углов  $\varphi$  и  $\chi$  (б)

Обыкновенный и необыкновенный лучи проходят слой вместе и приобретают разный набег фазы,  $2\pi n_o d/\lambda$  и  $2\pi n_e d/\lambda$ , с некоторым фазовым сдвигом или задержкой по фазе между ними  $\delta = (2\pi/\lambda)(n_e - n_o)d$ .

В общем случае, интерференция двух лучей приводит к *эллиптической поляризации* прошедшего света. Это можно показать, рассматривая зависимости двух полей от времени. После прохождения слоя нематика временные зависимости их амплитуд записываем так

$$x = a \cos \omega t, \quad y = b \cos(\omega t - \delta) = b(\cos \omega t \cos \delta + \sin \omega t \sin \delta), \quad (10.8)$$

и получаем отношение амплитуд  $y/b - \cos \omega t \cos \delta = \sin \omega t \sin \delta$ . Отсюда следует

$$\begin{aligned} \sin \omega t \cdot \sin \delta &= \frac{y}{b} - \frac{x}{a} \cos \delta \\ \text{или } \sin^2 \omega t \cdot \sin^2 \delta &= \frac{y^2}{b^2} - \frac{2xy}{ba} \cos \delta + \frac{x^2}{a^2} \cos^2 \delta \end{aligned}$$

и, используя  $\cos \omega t = x/a$  из (10.8), можно написать

$$\cos^2 \omega t \cdot \sin^2 \delta = \frac{x^2}{a^2} \sin^2 \delta.$$

Теперь остается взять сумму последних двух уравнений и исключить зависимость от времени. В результате получаем уравнение для поля на выходе из слоя (до анализатора), которое соответствует уравнению эллипса в геометрии:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} - \frac{2xy}{ab} \cos \delta = \sin^2 \delta. \quad (10.9)$$

Ориентация осей эллипса зависит от угла установки поляризатора через параметры  $a$  и  $b$ , а также от фазовой задержки  $\delta$ . Уравнение (10.9) приводит к интересным следствиям.

### Случай 1, соответствующий четвертьволновой или $\lambda/4$ -пластинке

Пусть толщина слоя отвечает условию  $(n_e - n_o)d = \lambda/4$ , т. е.,  $\delta = \pi/2$ . Тогда эллипс оказывается повернутым вдоль главных осей нематика, причем отношение полуосей зависит только от угла поляризатора  $\varphi$ :

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1. \quad (10.10)$$

В частности, при  $\varphi = \pm\pi/4$ , т. е.,  $a = \pm b$ , эллипс вырождается в окружность

$$x^2 + y^2 = a^2, \quad (10.11)$$

и это означает, что свет, прошедший сквозь пластинку  $\lambda/4$ , изменил поляризацию с линейной на круговую, правую или левую, в зависимости от знака параметра  $b$ ,

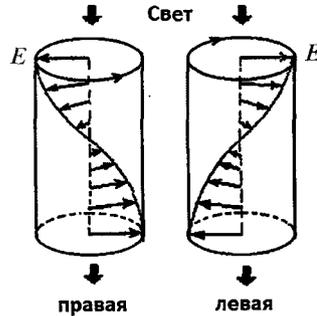
см. рис. 10.5. Заметим, что на рисунке правая поляризация соответствует вращению электрического вектора  $\mathbf{e}$  по часовой стрелке для наблюдателя, смотрящего на луч света, идущий ему навстречу. Авторы многих классических книг, например [2, 3], следуют этому соглашению. С недавних пор стало более популярным обратное соглашение, согласно которому свет правой круговой поляризации следует правилу правого винта [4]. Автору больше нравится новое соглашение, но он продолжает следовать старому.

### Случай 2, соответствующий $\lambda$ -пластинке

В этом случае толщина слоя удовлетворяет условию  $(n_e - n_o)d = \lambda$ , т. е.,  $\delta = 2\pi$ . Тогда, согласно (10.9), эллипс вырождается в прямую линию  $x/a - y/b = 0$  или  $y = xb/a = x \cdot \operatorname{tg} \varphi$ . Это означает, что после прохождения слоя свет становится снова линейно поляризованным. То же самое происходит при любых толщинах, соответствующих целочисленным значениям  $\lambda k$ , и фазовой задержке  $\delta = 2k\pi$ . Конкретный угол линейной поляризации определяется углом  $\varphi$  ориентации поляроида; так, например, при  $\varphi = \pi/4$ , т. е.  $a = b$  (на входе), на выходе получаем  $y = x$ , т. е. свет покидает слой при той же линейной поляризации.

#### *д) Пропускание света слоем, помещенным между поляроидами*

Интенсивность пропущенного света рассчитывается следующим образом. Так как анализатор пропускает только проекции любого поля на его



**Рис. 10.5.** Направление света правой и левой круговой поляризации в соответствии с классическим соглашением (в соответствии, с более новой тенденцией знак вращения был бы противоположным)

собственную ось  $A$ , см. рис. 10.4, спроектируем поля  $E_{\parallel}$  и  $E_{\perp}$  на направление пропускания анализатора:

$$E_{\parallel}^A = E \cos \varphi \cos(\varphi - \chi); \quad E_{\perp}^A = E \sin \varphi \sin(\chi - \varphi). \quad (10.12)$$

Полная интенсивность света  $I$  на выходе анализатора определяется интерференцией двух лучей (10.12)

$$I = I_{\parallel}^A + I_{\perp}^A + 2(I_{\parallel}^A I_{\perp}^A)^{1/2} \cos \delta. \quad (10.13)$$

Отсюда

$$I = E^2 \{ [\cos \varphi \cos(\varphi - \chi)]^2 + [\sin \varphi \sin(\varphi - \chi)]^2 + \frac{1}{2} \sin 2\varphi \sin 2(\varphi - \chi) \cos \delta \}$$

и используя тождества

$$\cos^2(2\varphi - \chi) \equiv \frac{1}{2} [1 + \cos 2(2\varphi - \chi)] \quad \text{и} \quad \cos \delta \equiv \left( 1 - 2 \sin^2 \frac{\delta}{2} \right),$$

мы находим интенсивность света, прошедшего слой жидкого кристалла с двумя поляроидами:

$$I = E^2 \left[ \cos^2 \chi - \sin 2\varphi \sin 2(\varphi - \chi) \sin^2 \frac{\delta}{2} \right]. \quad (10.14)$$

Обсудим опять два важных случая.

#### Случай $a$ , поляроиды параллельны, $A \parallel P$

Тогда  $\chi = 0$ , и, значит,

$$I_{\parallel} = E^2 \left( 1 - \sin^2 2\varphi \cdot \sin^2 \frac{\delta}{2} \right), \quad (10.15)$$

и мы видим максимумы пропускания при углах поляризатора  $\varphi = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2, \dots$ , когда поляризация света на выходе поляроида совпадает с главными осями жидкого кристалла  $x$ , а также и  $y$  (вследствие удвоенного значения  $\varphi$  в формуле). В этих максимумах амплитуда пропускания  $I_{\parallel}(\max) = E^2$ . Между максимумами находятся минимумы пропускания при углах  $\varphi = \pi/4, 3\pi/4, 5\pi/4, \dots$ . Их интенсивность  $I_{\parallel}(\min) = E^2 \cos^2(\delta/2)$  не падает до нуля, исключая особый случай равенства  $\cos^2(\delta/2) = 0$ .

#### Случай $b$ , поляроиды скрещены, $A \perp P$

Теперь  $\chi = \pi/2$  и отсюда

$$I_{\perp} = E^2 \sin^2 2\varphi \cdot \sin^2 \frac{\delta}{2}. \quad (10.16)$$

Теперь углом  $\varphi = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2, \dots$  соответствует полная темнота, а максимальная интенсивность наблюдается при углах поляризатора  $\varphi = \pi/4,$

$3\pi/4, 5\pi/4 \dots$  Этот случай наиболее интересен, так как обеспечивает самый высокий контраст при наблюдениях под микроскопом. Действительно, выбрав угол  $\varphi = \pi/4$  между поляризатором и директором, мы получим максимальную интенсивность света, пропущенного анализатором

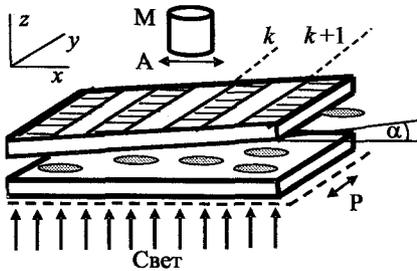
$$I_{\perp}(\max) = E^2 \sin^2 \frac{\delta}{2} = E^2 \sin^2 \frac{\pi(n_e - n_o)d}{\lambda}. \quad (10.17)$$

Интенсивность света в зависимости от толщины слоя  $d$ , оптической анизотропии  $\Delta n = n_e - n_o$  и длины волны света  $\lambda$  носит осциллирующий характер, что может быть использовано для измерения  $\Delta n$ .

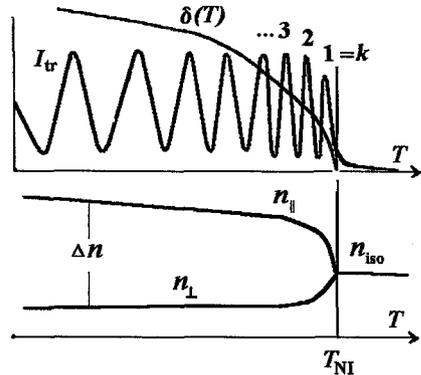
#### е) Измерение двулучепреломления в нематиках

Для измерений двулучепреломления можно использовать клинообразную ячейку, в которой толщина слоя нематика  $d(x)$  изменяется в направлении его оптической оси  $x$ , т. е. директора, см. рис. 10.6. Поляризатор Р установлен под углом  $\varphi = 45^\circ$  к оси  $x$ , а анализатор А скрещен с поляризатором. Если такую ячейку освещать снизу монохроматическим светом с длиной волны  $\lambda$ , в микроскопе можно видеть серию контрастных интерференционных полос, параллельных оси  $y$ . Темные полосы соответствуют условию  $d\Delta n/\lambda = 0, 1, 2, \dots, k$ , и расстояние между ними одинаково,  $l = \lambda \sin \alpha / \Delta n$ , где  $\alpha$  — угол клина. Этот угол можно измерить по «полосам равной толщины» в части клина, не заполненной жидким кристаллом. При известном угле  $\alpha$  можно наблюдать и «полосы равной толщины» для измерений  $n_{\parallel}$  и  $n_{\perp}$  отдельно; для этого электрический вектор линейно поляризованного света должен быть направлен соответственно параллельно или перпендикулярно директору, а анализатор не нужен (следует отметить, что при измерении  $n_{\perp}$  в стеклянных ячейках контраст линий обычно очень слаб).

Температурную зависимость  $\Delta n(T)$  нематических кристаллов, схематически представленную в нижней части рис. 10.7, можно измерить с ячейками похожими на ту, что показана на рис. 10.4 (а). Хорошо упорядоченный в направлении  $x$  слой нематика толщиной  $d$  примерно 30 мкм нужно медленно нагревать до изотропной фазы. Вследствие уменьшения величин  $\delta$  и  $\Delta n$  с повышением температуры, пропускание света осциллирует, и наблюдаемые максимумы и минимумы можно пронумеровать, отсчитывая номера 1, 2, 3... $k$  от изотропной фазы. По этим точкам строится график фазовой задержки  $\delta(T) = 2\pi d\Delta n(T)/\lambda = 2\pi, 4\pi, 6\pi \dots 2k\pi$  в зависимости от температуры, и функция  $\Delta n(T)$  рассчитывается из уравнения (10.17), как показано в верхней части рис. 10.7. Абсолютные значения  $n_{\text{изо}}$  и  $n_{\perp}$  можно легко найти с помощью рефрактометра, хотя измерения  $n_{\parallel}$  требуют специальных призм из тяжелого стекла. Можно также изменять направление директора внешними факторами, например электрическими и



**Рис. 10.6.** Простая схема измерения оптической анизотропии  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$  по наблюдениям интерференционных полос в нематической ячейке клинообразной формы, помещенной между скрещенными поляризаторами ( $\alpha$  — угол клина; P — поляризатор; A — анализатор; M — микроскоп;  $k$  — порядок интерференции). Эту же схему можно несколько изменить, чтобы измерять коэффициенты преломления  $n_{\parallel}$  и  $n_{\perp}$  отдельно, см. текст



**Рис. 10.7.** Температурные зависимости интенсивности пропущенного света  $I_{tr}$  и фазовой задержки  $\delta$  (вверху) и главных показателей преломления (внизу)

магнитными полями, и, следуя этим изменениям, измерять двулучепреломление с высокой точностью. Хорошим обзором экспериментальных данных по оптическим свойствам жидких кристаллов является книга [5].

#### f) Твист-структура

Еще один частный случай относится к эллиптической поляризации света прошедшего двулучепреломляющий слой с директором, находящимся в плоскости слоя. Пусть толщина слоя очень мала,  $d \rightarrow 0$ , а директор нематика образует угол  $\varphi$  по отношению к вектору линейной поляризации света, прошедшего поляризатор. Тогда, возвращаясь к общей формуле (10.9) и используя малость величины фазовой задержки  $\delta$  ( $\cos \delta \approx 1 - \delta \approx 1$  и  $\sin^2 \delta \approx \delta^2$ ), получаем

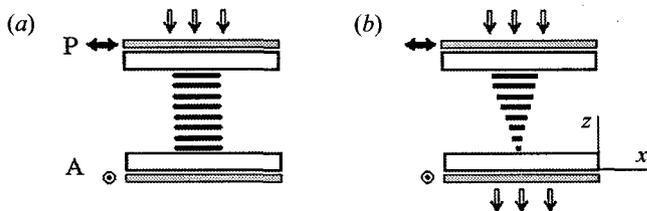
$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} - \frac{2xy}{ab}(1 - \delta) = \delta^2, \quad (10.18)$$

а, пренебрегая еще и  $\delta \ll 1$  в скобках, приходим к уравнению

$$\frac{x}{a} - \frac{y}{b} = \delta. \quad (10.19)$$

Это формула прямой линии

$$y \approx \frac{b}{a}x - b\delta = \frac{E \sin \varphi}{E \cos \varphi}x - b\delta = x \operatorname{tg} \varphi - b\delta,$$



**Рис. 10.8.** Планарная ячейка, установленная между скрещенными поляроидами P и A не пропускает свет (a), в то время как твист ячейки поворачивает вектор линейной поляризации на угол  $\pi/2$  и обеспечивает прозрачность ячейки (b). В обоих случаях поляризатор параллелен директору на входе ячейки

которая соответствует линейной поляризации луча на выходе из слоя, с электрическим вектором  $e$ , образующим малый угол  $bd$  с вектором линейной поляризации луча, вошедшего в слой. Таким образом, эллиптичность исчезла!

Теперь представим себе стопку очень тонких слоев, в каждом из которых директор повернут на малый угол по отношению к директору предыдущего слоя. Тогда, после прохождения каждого последующего слоя электрический вектор света прибавляет малый угол  $bd$  к повороту, накопленному в предыдущих слоях. Стопка слоев будто бы ведет вектор поляризации. Можно заменить такую «стопку» закрученной структурой нематика с фиксированными граничными условиями. Например, если направления директора на верхней и нижней стеклянных подложках перпендикулярны друг другу, то нематик будет закручен на угол  $\pi/2$ , как обсуждалось в разделе 7.3.2. А теперь мы установили, что в такой ячейке вектор линейной поляризации света, следуя за закруткой, тоже поворачивается на  $\pi/2$ , причем, существенно, что свет может быть белым, так как длина волны в формулу (10.19) не входит. Такой режим поведения света в закрученной структуре называется «волноводным» или, чаще, режимом Могена [6]. Очевидно, что твист-ячейка с углом закрутки на  $\pi/2$ , помещенная между скрещенными поляроидами и поляризатором P, параллельным или перпендикулярным директору, будет пропускать свет, в отличие от незакрученной ячейки, см. рис. 10.8, или ячейки с гомеотропной ориентацией директора. Режим Могена в твист-ячейках широко применяется в дисплейной технике.

### 10.1.2. Поглощение света и линейный дихроизм

a) *Показатель поглощения, коэффициент поглощения и оптическая плотность*

Электромагнитная волна, распространяющаяся в среде со скоростью  $v$ , описывается волновым уравнением:

$$\Delta \mathbf{E} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0.$$

Полагая  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t)$ , мы исключаем зависимость от времени и получаем уравнение Гельмгольца

$$\Delta \mathbf{E} + \varepsilon \mu \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E} = 0,$$

где  $\varepsilon$  и  $\mu$  — диэлектрическая и магнитная проницаемости, а  $c$  — скорость света в вакууме. Для плоской волны  $\mathbf{E}(\mathbf{r}) \propto \exp i\mathbf{k}\mathbf{r}$ , и отсюда следует дисперсионное соотношение:  $k^2 = \varepsilon \mu \omega^2 / c^2$ . Для поглощающей среды амплитуда  $k$  волнового вектора  $\mathbf{k}$  становится комплексной:

$$k^* = (\varepsilon \mu)^{1/2} \frac{\omega}{c} \approx (n + ik) \frac{\omega}{c}. \quad (10.20)$$

Поглощающую среду можно описать введением комплексного показателя преломления  $n^* = n + ik$  где  $n$  — это действительный показатель (или коэффициент) преломления, а  $k$  — действительный *показатель поглощения*. Для немагнитных сред  $\mu \approx 1$ ,

$$(n + ik)^2 = n^2 - k^2 + 2ink = \varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$$

и можно написать соотношения между компонентами величин  $\varepsilon^*$  и  $n^*$ :

$$n^2 - k^2 = \varepsilon' \quad \text{и} \quad 2nk = \varepsilon''. \quad (10.21)$$

Из (10.21) видно, что потери энергии на поглощение дают вклад в действительную часть диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'$  на оптических частотах.

От безразмерного показателя поглощения можно перейти к более удобной величине *коэффициента поглощения*  $\alpha_{abs}$  [м<sup>-1</sup>] с помощью хорошо известного закона Бугера для интенсивности  $I$  света, прошедшего через поглощающий слой толщиной  $z$  (отражением и рассеянием света пренебрегаем):

$$I = I_0 \exp(-\alpha_{abs} z), \quad (10.22)$$

где  $I_0$  — интенсивность света на входе луча в образец. В самом деле, сравнивая (10.22) с общей формой мнимой части волнового вектора  $k^* = ik\omega/c$ , мы замечаем, что интенсивность света убывает с расстоянием

$$I \propto (E \exp ikz)^2 = E^2 \exp\left(-\frac{2k\omega}{c} z\right) = E^2 \exp\left(-\frac{4\pi}{\lambda} kz\right),$$

и получаем коэффициент поглощения

$$\alpha_{abs} = \frac{2k\omega}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda}. \quad (10.23)$$

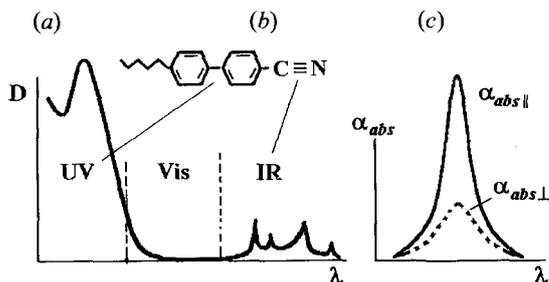
В спектроскопии обычно используют еще один удобный параметр, так называемую, *оптическую плотность*  $D$  образца толщиной  $d$ :

$$D = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \log_{10} \frac{1}{T} = \alpha_{abs} d \log_{10} e = 0,434 \alpha_a d. \quad (10.24)$$

Этого выражение можно использовать для измерения коэффициента  $\alpha_{abs}$ , однако, при этом следует еще учесть потери на отражение и рассеяние. В действительности, при измерениях реальных образцов эти потери могут дать существенные, спектрально зависимые добавки к  $D$ , особенно связанные с отражением от тонких слоев вещества.

Типичный спектр  $D(\lambda)$  жидкокристаллического вещества в изотропной фазе показан на рис. 10.9 (а). В ультрафиолетовой области спектра поглощение определяется электронно-колебательными переходами в молекулах. За исключением красителей, в органических соединениях различной структуры длинноволновый край поглощения редко превышает значения 250–350 нм. Как правило, жидкокристаллические материалы не имеют полос поглощения в видимой и близкой инфракрасной области спектра (400–2500 нм), хотя даже хорошо ориентированные толстые слои могут заметно рассеивать свет. В инфракрасной области относительно слабое поглощение определяется колебательными спектрами молекул. Некоторые из колебательных полос поглощения бензольным кольцом или такими молекулярными группами, как  $-C=O$ ,  $-C-F$ ,  $-C\equiv N$ ,  $-C-H$ , очень характерны, т. е. четко отделены от других полос, и их можно использовать для исследования структуры жидкого кристалла различными методами ИК спектроскопии.

Каждая электронная или колебательная полоса поглощения происходит от квантового перехода электрона между двумя энергетическими состояниями молекулы  $i$  и  $j$ , и каждый переход характеризуется своим вектором дипольного момента  $\mathbf{p}_{ij}$ . Молекула поглощает свет только в том случае, если



**Рис. 10.9.** Качественный спектр поглощения типичного мезогенного соединения в изотропной фазе с полосами поглощения в ультрафиолетовой (UV), видимой (Vis) и инфракрасной (IR) области (а), типичная молекула с фрагментами, ответственными за поглощение в UV и IR областях (b) и характерные поляризационные спектры поглощения (спектры дихроизма) в нематической фазе (с)

скалярное произведение  $\mathbf{e} \mathbf{r}_{tr} \neq 0$ , т. е. когда имеется ненулевая проекция электрического вектора света на дипольный момент перехода  $\mathbf{r}_{tr}$ . Сечение поглощения молекулы  $\sigma_{abs}$  в единицах  $[\text{м}^2]$ , а чаще в  $[\text{см}^2]$  пропорционально  $|\mathbf{r}_{tr}|^2$ , и его можно сопоставить с коэффициентом поглощения,  $\sigma_{abs} = \alpha_{abs}/n_v$ , если известно число молекул в единице объема  $n_v$   $[\text{м}^{-3}]$ .

### б) Линейный дихроизм

В общем случае, момент перехода может быть направлен под любым углом к молекулярной системе координат, но симметрия накладывает ограничения на эту геометрию. Рассмотрим, например, соединение из класса бифенилов, молекула которого показана на рис. 10.9 (б). В ней можно выделить два характерных квантовых перехода, интересных для обсуждения:

- (i) электронный переход между  $\pi$  и  $\pi^*$  состояниями  $\pi$ -электрона, с волновыми функциями, распределенными по цепочке одиночных, чередующихся с двойными, т. е. сопряженных связей в бифенильном фрагменте;
- (ii) колебательный переход, относящийся к тройной связи в цианогруппе  $-\text{C}\equiv\text{N}$ .

Для обоих переходов дипольный момент  $\mathbf{r}_{tr}$  направлен в точности вдоль продольной молекулярной оси. Если рассматриваемые молекулы образуют нематическую фазу, то ее коэффициент поглощения будет зависеть от среднего угла между длинными осями молекул (т. е. директором  $\mathbf{n}$ ) и вектором поляризации света  $\mathbf{e}$ . В результате, коэффициент поглощения приобретает свойства тензора второго ранга с главными компонентами  $\alpha_{abs\parallel}$  и  $\alpha_{abs\perp}$  ( $\parallel \mathbf{n}$  и  $\perp \mathbf{n}$ ). Качественные спектры поглощения изображены для двух поляризаций на рис. 10.9 (с). В изотропной фазе тензор вырождается в скаляр, т. е. единственный коэффициент поглощения, примерно равный среднему коэффициенту поглощения нематика  $\langle \alpha_{abs} \rangle \approx (\alpha_{abs\parallel} + 2\alpha_{abs\perp})/3$ .

Мы можем теперь ввести дихроичное отношение для коэффициентов  $K = \alpha_{abs\parallel}/\alpha_{abs\perp}$ . В изотропной фазе  $K \equiv 1$ . В нематической фазе при идеальном ее упорядочении ( $S = 1$ ) дихроичное отношение бесконечно,  $K \rightarrow \infty$ . Таким образом, коэффициент  $K$  может служить мерой параметра ориентационного порядка нематика или смектика-А, пусть не строгой, но полезной, полученной по аналогии с отношением  $S = \epsilon_a/\epsilon_a^{\max}$  (см. раздел 2.5.2)

$$S = \frac{\alpha_{abs\parallel} - \alpha_{abs\perp}}{\alpha_{abs\parallel} + 2\alpha_{abs\perp}} = \frac{K - 1}{K + 2}. \quad (10.25)$$

Эксперимент показывает [7], что, при подходящем выборе полосы поглощения с дипольным моментом  $\mathbf{r}_{tr} \parallel \mathbf{n}$  или  $\mathbf{r}_{tr} \perp \mathbf{n}$ , полученные значения параметра  $S$  оказываются очень близкими к величинам, измеренным по анизотропии магнитной восприимчивости, двулучепреломлению или методом ЯМР. Более того, если угол  $\beta$  между направлением выбранного мо-

мента перехода  $\rho_{\parallel}$  и длиной осью молекулы не равен нулю, но известен заранее, параметр  $S$  можно найти с учетом поправки на этот угол:

$$S \cdot \left( 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \beta \right) = \frac{K-1}{K+2}. \quad (10.26)$$

Отсюда видно, что при «магическом» угле  $\beta_m \approx 54,7^\circ$  дихроизм не наблюдается ( $K = 1$ ), при  $\beta < \beta_m$  дихроическое отношение  $K > 1$ , а при  $\beta > \beta_m$   $K < 1$ . Вообще, при малых углах  $\beta$  формула (10.26) хорошо согласуется с экспериментом.

Иногда бывает трудно найти подходящие полосы поглощения в жидком кристалле и проводить эксперименты по дихроизму в УФ и ИК областях спектра. В этом случае можно оценить параметр ориентационного порядка жидкого кристалла  $S$  по измерениям дихроизма молекул красителя, растворенных в жидком кристалле. Измерения нужно проводить в видимой области с поляроидами хорошего качества и быстродействующими спектрометрами. Однако, следует позаботиться о том, чтобы молекулы красителя были близки по размеру и форме к молекулам жидкого кристалла. Тогда, как показывает эксперимент, параметры порядка красителя и жидкого кристалла практически совпадают.

### с) Соотношения Крамерса—Кронига

Действительная и мнимая части комплексного показателя преломления не являются независимыми  $n^*(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ , а связаны между собой соотношениями Крамерса—Кронига. Одно из таких соотношений

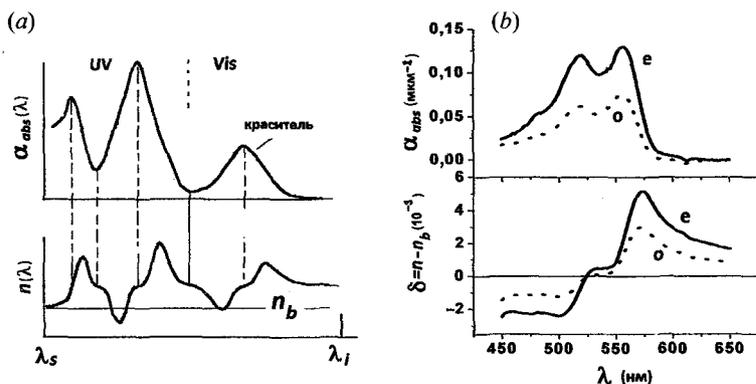
$$n(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{uk(u)}{u^2 - \omega^2} du \quad (10.27)$$

определяется интегралом по частоте света  $u$  при фиксированном значении той же частоты, обозначенной другой буквой ( $\omega$ ), с повторением процедуры интегрирования с изменением  $\omega$ , как параметра [8,9].

Математически, интегральные соотношения Крамерса—Кронига представляют собой преобразование Гильберта любой комплексной функции  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ , удовлетворяющей условию  $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon(-\omega)$  и принципу причинности. Так, например, диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon(\omega)$  соответствует этому принципу. Действительно, ее Фурье образ — это функция  $\varepsilon(t)$ , отклик которой на действие, например, импульса поля будет всегда отставать от этого импульса, т. е. причины изменения  $\varepsilon(t)$ . В нашем случае, соотношение (10.27) описывает частотную зависимость коэффициента преломления  $n(\omega)$ , напрямую связанного с  $\varepsilon(\omega)$  на оптических частотах ( $\varepsilon = n^2$ ).

Уравнение (10.27) очень полезно для практических целей. Действительно, гораздо проще измерить частотную зависимость показателя поглощения  $\kappa(\omega)$ , используя спектрометр, чем частотную зависимость показателя преломления  $n(\omega)$ . В идеальном случае, если бы у нас был спектр  $\kappa(\omega)$  на всех частотах от 0 до  $\infty$ , мы бы рассчитали весь частотный спектр  $n(\omega)$  с помощью (10.27). Это, однако, не реально, и имеющийся спектр  $\kappa(\omega)$  всегда ограничен, что позволяет все-таки рассчитать  $n(\omega)$  в определенной, ограниченной области спектра.

Рассмотрим типичный спектр поглощения  $\alpha_{abs}(\lambda)$ , в интервале длин волн между  $\lambda_s$  и  $\lambda_i$ , качественно изображенный на рис. 10.10 (а). Это может быть спектр поглощения изотропной фазы жидкого кристалла с небольшой добавкой красителя, растворенного в нем. Жидкий кристалл имеет сильную полосу поглощения в УФ области, а краситель — свою полосу в видимом диапазоне спектра. Смеси красителей с жидкими кристаллами широко используются в микролазерах, дисплеях на эффекте «гость — хозяин», а также при исследовании нелинейно-оптических свойств жидких кристаллов (эффект Яноши). Спектр  $n(\lambda)$ , соответствующий спектру  $\alpha_{abs}(\lambda)$  и уравнению (10.27), качественно показан на нижней части (b) того же рисунка. Горизонтальной линией  $n_b$  отмечен уровень вклада в величину  $n(\lambda)$  тех полос поглощения, которые находятся слева ( $\lambda < \lambda_s$ ) за пределами известного нам спектра  $\alpha_{abs}(\lambda)$ . Величина  $n_b$  не известна, и должна быть измерена экспериментально.



**Рис. 10.10.** Соотношения Крамерса—Кронига: (а) Качественные спектры коэффициента поглощения изотропной фазы жидкого кристалла с примесью красителя в УФ и видимой области спектра (вверху) и соответствующие спектры показателя преломления (внизу); (б) Экспериментальные поляризационные спектры поглощения  $\alpha_{abs}$  нематического жидкого кристалла E7 с малой добавкой красителя Хромена (верхний рисунок) и соответствующие спектры инкремента показателя преломления  $\delta$  для двух поляризаций, рассчитанные с помощью (10.29) (нижний рисунок). Символы «е» и «о» относятся к линейным поляризациям лучей света, параллельной и перпендикулярной директору

Начиная с уровня  $n_b$ , и следуя слева направо по оси  $\lambda$  (т. е. по мере уменьшения частоты  $\omega \rightarrow 0$ ), функция  $n(\lambda)$  последовательно проходит области нормальной и аномальной дисперсии, постепенно поднимаясь все выше и выше. Пройдя последнюю полосу поглощения, функция несколько снижается до нового, более высокого, чем  $n_b$ , уровня, и этот уровень остается практически постоянным вплоть до  $\lambda \rightarrow \infty$ . Очень важно, что все спектральные особенности структуры полосы с номером  $N$  в спектре  $n(\lambda)$  не зависят от  $n_b$  и определяются исключительно формой полосы  $\alpha_{abs}(\lambda)$  с тем же номером  $N$  в спектре поглощения.

В целях удобства для последующего расчета, используя  $\alpha_{abs} = 2\kappa\omega/c$ , перепишем (10.27) для ограниченного спектрального интервала частот  $u_1-u_2$  [10]:

$$n(\omega) = n_b + \frac{c}{\pi} \int_{u_1}^{u_2} \frac{\alpha(u)}{u^2 - \omega^2} du \quad (10.28)$$

или длин волн  $\lambda = 2\pi c/\omega$ :

$$n(\lambda) = n_b + \frac{1}{2\pi^2} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\alpha(\lambda')}{1 - \left(\frac{\lambda'}{\lambda}\right)^2} d\lambda' . \quad (10.29)$$

Спектральную зависимость  $n(\lambda) - n_b$  легко рассчитать численно. Уровень  $n_b$  можно измерить в одной или двух спектральных точках, например, с использованием рефрактометра или лазеров, а затем привести весь спектр к этим точкам.

Используя (10.29), можно измерить спектры главных значений  $n_{||}$  и  $n_{\perp}$  показателя преломления нематических или смектических-А жидких кристаллов, если известны соответствующие спектры их поглощения. На рис. 10.10 (b) приведены результаты наших измерений и расчета. На верхнем графике показаны экспериментальные поляризационные спектры поглощения  $\alpha_{abs}(\lambda)$  ( $||$  и  $\perp$  директору), планарно ориентированного слоя нематического жидкого кристалла толщиной 10 мкм (смесь E7, допированная красителем Хроменом с концентрацией 0,5 % по весу). На нижнем графике представлены спектры инкремента  $\delta = n - n_b$  (т. е. добавки к спектрам жидкого кристалла без красителя) для тех же поляризаций. Видно, что малая добавка красителя существенно изменяет показатель преломления смеси вблизи полосы поглощения (на величину  $5 \cdot 10^{-3}$  в максимуме  $\delta$ ). Такая величина может влиять на работу жидкокристаллических лазеров. Заметим, что для твердых анизотропных пленок красителей коэффициент  $\alpha_{abs||}(\lambda)$  может достигать величины  $10 \text{ мкм}^{-1}$  в максимуме полосы поглощения, а показатель преломления на склонах этой полосы увеличивается на 0,4–0,5.

### 10.1.3. Рассеяние света в нематиках и смектиках-А

Нематические жидкие кристаллы сильно рассеивают свет. Гомеотропно ориентированные слои толщиной порядка 100 мкм, наблюдаемые между скрещенными поляроидами, не выглядят черными, а, скорее, хаотически мерцающими. В начале прошлого века эти мерцания считались, как уже говорилось выше, сильным аргументом в пользу теории роев. Позже Шатлен [11] провел серию аккуратных экспериментов по рассеянию поляризованного света жидкими кристаллами и наблюдал сильную анизотропию рассеяния в нематиках. В частности, когда электрический вектор  $s$  рассеянного света был *перпендикулярен* электрическому вектору  $f$  падающего света, то интенсивность рассеяния была в миллион раз выше, чем в изотропной жидкости. Если же выполнялось условие  $s \parallel f$ , рассеяние было много слабее, но все же значительно превышало рассеяние изотропной жидкости. Очевидно, что оптическая анизотропия нематиков играет ключевую роль в рассеянии света. Мы уже знаем, что очень слабые упругие силы вызывают сильные тепловые флуктуации поля директора  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ , т. е. тензора параметра ориентационного порядка (раздел 7.3.4). Ясно, что локальные изменения ориентации  $\mathbf{n}$  должны сказаться и на локальных свойствах оптической индикатрисы. Для полноты обсуждения посмотрим сначала, что происходит в изотропной фазе.

#### а) Изотропная фаза

В чем причина рассеяния света газом или жидкостью? В том случае, когда анизотропии нет, и мы имеем дело только с флуктуациями плотности массы вещества. Поле этих флуктуаций можно представить суммой упругих нормальных колебаний (мод), т. е. пространственных фурье-гармоник с волновым вектором  $\mathbf{q}$  и частотой  $\Omega$ . Если такие гармоники взаимодействуют со светом частоты  $\omega$  и волнового вектора  $\mathbf{k}$ , с необходимостью должны выполняться законы сохранения энергии и импульса:

$$\Omega = \omega' - \omega \quad \pm \mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}, \quad (10.30)$$

где  $\omega'$  и  $\mathbf{k}'$  — частота и волновой вектор рассеянного света. Когда  $\Omega \ll \omega$  мы имеем важный случай квазиупругого рассеяния света с условием  $\mathbf{k}' \approx \mathbf{k}$ . Тогда, для волнового вектора рассеяния мы получаем уже известное уравнение (4.10),

$$q = 2k \sin \theta = 2 \frac{\omega n}{c} \sin \theta, \quad (10.31)$$

где  $n$  — показатель преломления среды,  $c$  — скорость света и  $2\theta$  — угол между  $\mathbf{k}'$  и  $\mathbf{k}$ , см. рис. 10.11 (а). Заметим, что в нашем случае нормальные колебания среды — это просто звуковые волны со скоростью  $v_s$  и простым законом дисперсии  $\Omega = v_s q$ . Сдвиг частоты из-за взаимодействия падающей на среду световой волны со звуковой волной приводит к появ-

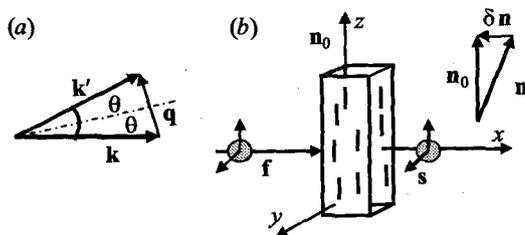


Рис. 10.11. Геометрия квази-упругого рассеяния в общем случае (а) и для рассеяния света на флуктуациях директора с ориентацией  $n||z$  и векторами поляризации падающего ( $f$ ) и рассеянного ( $s$ ) света (б)

лению пары спутников по обе стороны от основной частоты  $\omega$  (релеевской линии). Эта пара, а именно,  $\omega + \Omega$  и  $\omega - \Omega$ , называется дублетом Мандельштама—Бриллюэна.

$$\Delta\omega = \Omega = \pm qv_s = \pm 2\omega n \frac{v_s}{c} \sin \theta. \quad (10.32)$$

Из теории упругого рассеяния ( $\omega = \omega'$ ) следует, что, для малых флуктуаций (или модуляции) диэлектрической проницаемости ( $\delta\epsilon \ll \epsilon_{\perp}$ ), дифференциальное сечение рассеяния в телесном угле вокруг направления  $k'$  дается формулой

$$\sigma \approx \left( \frac{\omega^2}{4\pi c^2} \right)^2 [f\hat{\epsilon}(\mathbf{q})s]^2, \quad (10.33)$$

где  $f$  и  $s$  — векторы поляризации падающего и рассеянного света, а  $\hat{\epsilon}(\mathbf{q})$  — пространственная фурье-компонента диэлектрической проницаемости, которая рассеивает свет с волновым вектором  $\mathbf{q}$ . Это выражение не зависит от физического механизма рассеяния, см. например, [2]. Для скалярной флуктуирующей величины  $\epsilon$  из (10.33) следует, что  $\sigma = 0$  при  $f \perp s$ , поскольку поле падающей волны  $E_f$  не имеет проекции на вектор индукции  $D_s = \epsilon_0 \epsilon E_s = 0$ . В этом (скалярном) типе рассеяния максимум интенсивности рассеяния наблюдается всегда при совпадении поляризаций падающего и рассеянного света,  $f||s$ . Наш случай, в котором плотность массы линейно связана с  $\epsilon$  (на высоких частотах), тоже относится к этому типу.

#### б) Нематическая фаза

Итак, сильное анизотропное рассеяние света нематиками есть следствие специфической формы их тензора диэлектрической анизотропии

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_{\perp} \delta_{ij} + \epsilon_a (n_i n_j), \quad (10.34)$$

где  $n_i$  и  $n_j$  — компоненты директора, см. раздел 6.22. Рассмотрим слой нематика с малыми флуктуирующими компонентами  $n_x, n_y \ll n_z \approx 1$  директора  $\mathbf{n} = \mathbf{n}_0 + \delta\mathbf{n}$ , см. рис. 10.11 (b). Слой освещается лучом света, распространяющимся вдоль оси  $x$ , с вектором линейной поляризации  $\mathbf{f} = f_y\mathbf{j} + f_z\mathbf{k}$  в плоскости  $yz$ . Наша задача — найти «поляризационную структуру» поперечного сечения рассеяния  $\sigma_{fs}$ . Для этого нам нужна только анизотропная часть тензора диэлектрической проницаемости, ответственная за флуктуации и рассеяние типа  $s \leftarrow f$ . Запишем уравнение (10.33) более подробно:

$$\sigma_{fs} \propto \mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_a(n_\alpha, n_\beta) \cdot \mathbf{f} = \varepsilon_a \mathbf{s} \cdot \begin{pmatrix} n_x^2 & n_x n_y & n_x n_z \\ n_y n_x & n_y^2 & n_y n_z \\ n_z n_x & n_z n_y & n_z^2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ f_y \\ f_z \end{pmatrix} = \varepsilon_a \mathbf{s} \cdot \begin{pmatrix} n_x n_y f_y + n_x n_z f_z \\ n_y^2 f_y + n_y n_z f_z \\ n_z n_y f_y + n_z^2 f_z \end{pmatrix}.$$

Затем, пренебрегая флуктуационными членами второго порядка малости  $n_x n_y$  и  $n_y^2$  и членом с  $n_z^2 \approx 1$ , не участвующем во флуктуациях, получаем:

$$\sigma_{fs} \propto \varepsilon_a (s_y \mathbf{j} + s_z \mathbf{k}) \cdot (n_x f_z \mathbf{i} + n_y f_z \mathbf{j} + n_y f_y \mathbf{k}) = \varepsilon_a n_y (s_y f_z + s_z f_y). \quad (10.35)$$

Отсюда видно, что существенны только флуктуации директора в направлении  $y$ , а именно,  $\delta n = n_y$ , так как флуктуации  $n_z$  вообще не относятся к угловым отклонениям директора, а флуктуации  $n_x$  не могут взаимодействовать с вектором поляризации света, который распространяется в направлении  $x$ .

Рассматривая комбинацию  $s_y f_z + s_z f_y$ , обратим внимание на два особых случая:

#### Случай А: $f \parallel \mathbf{n}_0 \parallel z$ и $f \perp \delta\mathbf{n}$

Теперь остается лишь первый член комбинации с  $f_z$ , а это означает, что при поляризации  $\mathbf{s} \parallel \mathbf{f}$  рассеяния нет, а максимум рассеяния соответствует  $s_y f_z$ , т. е. поляризации  $s_y$  и  $\mathbf{s} \perp \mathbf{f}$ .

#### Случай В: $f \perp \mathbf{n}_0$

Тогда остается лишь второй член комбинации в скобке (10.35) с  $f_y$ , и опять нет рассеяния при  $\mathbf{s} \parallel \mathbf{f}$ , а максимум рассеяния соответствует  $s_z f_y$ , т. е. поляризации  $s_z$  и  $\mathbf{s} \perp \mathbf{f}$ .

Действительно, мы видим, что максимум рассеяния на малых флуктуациях директора всегда наблюдается в условиях  $\mathbf{s} \perp \mathbf{f}$ , соответствующих экспериментам Шатлена, в противоположность тому, что происходит с рассеянием на (скалярных) флуктуациях плотности вещества в газах и жидкостях.

Что касается сильного рассеяния света, т. е. больших амплитуд флуктуаций директора в нематиках, то они объясняются малыми модулями упругости Франка, как уже обсуждалось в разделе 7.2. Строгая теория рассеяния в статическом и динамическом режиме разработана де Женем [12], и мы можем сейчас использовать уравнение (7.33) для среднеквадратичной амплитуды

флуктуаций директора. Комбинируя его с (10.34) и (10.35), де Жен получил выражение для дифференциального сечения рассеяния нематической фазы:

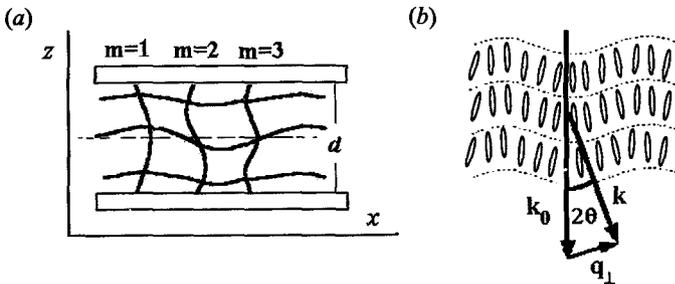
$$\sigma_{\alpha} = V \left( \frac{\epsilon_a \omega^2}{4\pi c^2} \right)^2 \frac{k_B T}{K_{33} q_{\parallel}^2 + K_{\alpha} q_{\perp}^2} (s_y f_z + s_z f_y). \quad (10.36)$$

Здесь мы видим, что большая оптическая анизотропия (фактор  $\epsilon_a^2$  в первом сомножителе) и малая упругая энергия (комбинация с  $Kq^2$  в знаменателе второго сомножителя) определяют высокую интенсивность рассеяния света. Кроме того, фактор  $q^2$  ответственен за наблюдаемое, особенно сильное рассеяние света в малые телесные углы. И, наконец, поляризационный член (третий сомножитель) определяет очень сильную анизотропию рассеяния. Уравнение (10.36) весьма полезно для нахождения модулей упругости по интенсивности рассеяния в различных геометриях, а также коэффициентов вязкости по ширине спектров рассеяния на оптических частотах [13].

### с) Сметическая-А фаза

Точечная группа симметрии смектика-А одинакова с группой нематика и все, что говорилось выше по поводу двулучепреломления, поглощения света и дихроизма нематиков, справедливо и для смектической-А фазы. Однако этого нельзя сказать о рассеянии света. В смектике-А флуктуации директора сильно ослаблены, и ячейки со смектическим-А жидким кристаллом гораздо прозрачнее, чем с нематическим. Это различие связано с весьма характерными упругими свойствами слоистой структуры смектика [14].

В соответствии с рис. 7.23, искривление смектического слоя описывается его смещением по координате  $z$ ,  $u_z = u(x)$ , зависящим от расстояния  $x$  в плоскости смектических слоев:  $u(x) = u \cos q_{\perp} x$  (символ  $\perp$  относится директору). Поскольку угол отклонения директора  $\vartheta \approx \partial u / \partial x = q_{\perp} u$ , то, ис-



**Рис. 10.12.** Рассеяние света смектической-А фазой. Возможные виды флуктуаций смектических слоев в планарной ячейке с  $n_0 \parallel z$  и волновыми векторами в направлениях  $z$  и  $x$  (а) и типичная геометрия рассеяния на флуктуациях кривизны смектических слоев (б)

пользуя уравнение (7.49), плотность упругой энергии для малых отклонений директора на угол  $\vartheta$ , т. е. флуктуаций, можно записать так:

$$g_d(q) = \frac{1}{2} \left( B \frac{q_z^2}{q_\perp^2} + K_{11} q_\perp^2 \right) \cdot \vartheta^2, \quad (10.37)$$

где  $q_z$  — волновой вектор флуктуаций вдоль директора, связанных с изменением межслоевого расстояния. При ограниченной толщине ячейки  $d$  он соответствует гармоникам  $q_z = m\pi/d$  с номерами  $m = 1, 2, 3$  и т. д., как показано на рис. 10.12 (а).

Как обсуждалось ранее, см. (7.48–7.50), для флуктуаций с волновым вектором  $q_\perp$  вдоль оси  $x$  (а также и  $y$ ) имеется критический волновой вектор  $q_c = (\pi/d\lambda_s)^{1/2}$ , где  $\lambda_s$  — смектическая длина, и, с учетом этого, из уравнения (10.37) получаем интенсивность рассеяния света смектической-А фазой:

$$I \propto \langle \vartheta^2 \rangle = \frac{k_B T}{K_{11} \left( q_\perp^2 + \lambda_s^{-2} \frac{q_z^2}{q_\perp^2} \right)} = \frac{k_B T}{K_{11} \left( q_\perp^2 + \frac{m^2 q_c^4}{q_\perp^2} \right)}. \quad (10.38)$$

В соответствии с этой формулой, при типичной геометрии рассеяния, как на рис. 10.12 (b), имеются два предела, в которых рассеяние исчезает:

(i) При больших углах рассеяния  $2\theta \approx 1/q_\perp \rightarrow \pi/2$ :

$$q_\perp \gg q_c, \quad I \propto \frac{1}{q_\perp^2} \rightarrow 0.$$

(ii) При слишком малых углах рассеяния  $2\theta \rightarrow 0$ :

$$q_\perp \rightarrow 0, \quad I \propto \frac{q_\perp^2}{m^2 q_c^4} \rightarrow 0.$$

При этом максимумы рассеяния наблюдаются при промежуточных (резонансных) значениях волнового вектора  $q_\perp^2 = m q_c^2$ . Фактически, если свет распространяется вдоль директора  $\mathbf{n}_0 \parallel z$ , он рассеивается (дифрагирует) только на дискретных модах флуктуаций с номерами  $m$ . Поэтому, в отличие от нематиков, хорошо ориентированные, бездефектные смектики-А слабо рассеивают свет.

## 10.2. Переход Фредерикса

### 10.2.1. Свободная энергия поля и вращающие моменты

Рассмотрим нематический жидкий кристалл с директором  $\mathbf{n} = (1, 0, 0)$ , расположенным вдоль оси  $x$ , рис. 10.13. Жидкий кристалл с положительной диамагнитной анизотропией  $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$  помещен в магнитное поле, на-

правленное под углом  $\alpha$  к директору в плоскости  $zx$ ,  $\mathbf{V} = (V \cos \alpha, 0, V \sin \alpha)$ . Мы интересуемся избыточной свободной энергией нематика в магнитном поле. Запишем вектор намагниченности ( $\mu_0$  — магнитная постоянная):

$$\begin{aligned} \mathbf{M} &= \mu_0^{-1} \chi \mathbf{V} = \mu_0^{-1} (\chi_{\parallel} V \cos \alpha) \mathbf{i} + \\ &+ \mu_0^{-1} (\chi_{\perp} V \sin \alpha) \mathbf{k} = \mu_0^{-1} \chi_{\perp} [(V \sin \alpha) \mathbf{k} + \\ &+ (V \cos \alpha) \mathbf{i}] + \mu_0^{-1} \chi_a (V \cos \alpha) \mathbf{i}. \end{aligned}$$

Замечая, что  $V \cos \alpha = (\mathbf{Vn})$  и  $\mathbf{n} = \mathbf{i}$ , получим более общую, векторную формулу:

$$\mathbf{M} = \mu_0^{-1} [\chi_{\perp} \mathbf{V} + \chi_a (\mathbf{Vn}) \mathbf{n}]. \quad (10.39)$$

Если вместо магнитного поля приложить электрическое поле  $\mathbf{E}$  под тем же углом к директору, то получится аналогичное выражение для электрической поляризации нематика  $\mathbf{P}$  с соответствующей анизотропией диэлектрической восприимчивости  $\chi_a^E = \chi_{\parallel}^E - \chi_{\perp}^E$ :

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 [\chi_{\perp}^E \mathbf{E} + \chi_a^E (\mathbf{E} \mathbf{n}) \mathbf{n}]. \quad (10.40)$$

Магнитное поле создает вращающий момент на вектор намагничивания

$$\Gamma_H = \mathbf{M} \times \mathbf{V} = \mu_0^{-1} \chi_a (\mathbf{Vn}) \mathbf{n} \times \mathbf{V}, \quad (10.41)$$

который направлен вдоль оси  $y$ -axis на рис. 10.13. Аналогично, электрическое поле  $\mathbf{E}$  создает вращающий момент на вектор поляризации  $\mathbf{P}$ :

$$\Gamma_E = \mathbf{P} \times \mathbf{E} = \varepsilon_0 \chi_a^E (\mathbf{E} \mathbf{n}) \mathbf{n} \times \mathbf{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_a (\mathbf{E} \mathbf{n}) \mathbf{n} \times \mathbf{E}. \quad (10.42)$$

В зависимости от конкретной задачи, электрический или магнитный моменты могут компенсироваться моментом упругих, вязких или поверхностных сил.

Электрический и магнитный моменты можно получить и другим способом [3]. Минимизируя свободную энергию поля по отношению к директору, можно получить «молекулярное поле» (7.27), упомянутое ранее, и затем найти вращающий момент, действующий на директор, как векторное произведение «молекулярного поля» на директор. Покажем это, записав снова формулу (6.2) для плотности свободной энергии магнитного поля в одноосной фазе

$$g_B = -\frac{1}{2} \mu_0^{-1} [\chi_{\perp} \mathbf{V}^2 + \chi_a (\mathbf{Vn})^2]. \quad (10.43)$$

Здесь первое слагаемое в квадратной скобке не зависит от директора, а абсолютная величина второго слагаемого максимальна при  $\mathbf{V} \parallel \mathbf{n}$ , что со-

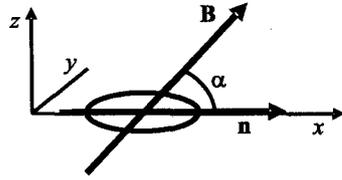


Рис. 10.13. Векторная диаграмма для расчета намагниченности и свободной энергии нематического жидкого кристалла в магнитном поле

ответствует минимуму свободной энергии поля. Минимизацией (10.43) получаем вектор «молекулярного поля»

$$\mathbf{h}_H = \frac{\partial g_H}{\partial \mathbf{n}} = -\mu_0^{-1} \chi_a (\mathbf{n}\mathbf{B})\mathbf{B},$$

направленный вдоль  $\mathbf{B}$  и совпадающий с (7.27). Момент, действующий со стороны «молекулярного поля» на директор

$$\Gamma_H = \mathbf{h}_H \times \mathbf{n} = \mu_0^{-1} \chi_a (\mathbf{B}\mathbf{n})\mathbf{n} \times \mathbf{B}, \quad (10.44)$$

совпадает с (10.41).

Если образец жидкого кристалла находится между электродами, в электрическом поле, создаваемом источником напряжения, то, вместо плотности свободной энергии Гельмгольца, нужно минимизировать плотность термодинамического потенциала:

$$g_E = -\frac{1}{2} \int_0^E \mathbf{D} d\mathbf{E} = -\frac{1}{2} \varepsilon_0 [\varepsilon_{\perp} E^2 + \varepsilon_a (\mathbf{E}\mathbf{n})^2]. \quad (10.45)$$

Минимизируя (10.45), получаем «молекулярное поле»  $\mathbf{h}_E$  и момент, действующий со стороны  $\mathbf{h}_E$  на директор:

$$\Gamma_E = \mathbf{h}_E \times \mathbf{n} = \varepsilon_0 \varepsilon_a (\mathbf{E}\mathbf{n})\mathbf{n} \times \mathbf{E}. \quad (10.46)$$

**Пример:** Пусть электрическое поле  $E = 10^6$  В/м приложено под углом  $\alpha = \pi/3$  к директору жидкого кристалла 5CB ( $\varepsilon_{\perp} = 6,7$ ,  $\varepsilon_{\parallel} = 19,7$ ). Каковы величины плотности электрической энергии и электрического момента?

Получаем:

$$\begin{aligned} (\mathbf{E}\mathbf{n}) &= E \cos(\pi/3) = 0,5 \cdot 10^6; \\ g_E &= -0,5 \cdot 8,854 \cdot 10^{-12} (6,7 \cdot 10^{12} + 13 \cdot 10^{12} \cdot 0,25) = 44 \text{ Дж/м}^3 \\ \text{и } \Gamma_E &= 8,854 \cdot 13 \cdot 10^{-12} \cdot 0,5 \cdot 10^{12} \cdot \sin(\pi/3) = 49,5 \text{ Дж/м}^3. \end{aligned}$$

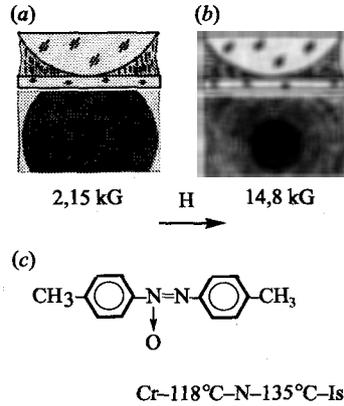
### 10.2.2. Опыты с упорядочением нематиков в магнитном поле

Мы собираемся обсуждать очень важный макроскопический эффект, использующийся в многочисленных современных дисплеях. В своих пионерских экспериментах Фредерикс и Репьева [15] использовали жидкий кристалл  $n$ ,  $n'$ -азоксианизол (РАА), см. рис. 10.14 (с), предшественника всех нематических жидких кристаллов, который был ориентирован гомеотропно в клинообразном зазоре между плоским стеклом и выпуклой линзой, как показано на рис. 10.14 (а, b). Ячейка с РАА помещалась между полюсами магнита, нагревалась до  $120^\circ\text{C}$  и наблюдалась в поляризационный микроскоп. Магнитное поле  $\mathbf{H}$  направлено слева направо в плоскости рисунка. В отсутствие поля ячейка не пропускает свет при скрещенных поляроидах. Вначале, по мере увеличения  $\mathbf{H}$ , она остается черной в поле зрения микроскопа, но затем внезапно просветляется при определенном, критическом значении

напряженности  $H_c$ , зависящем от толщины зазора  $d$ . При этом возникает двулучепреломление и интерференционная картина, похожая на кольца Ньютона, но с более высоким контрастом. С помощью этой картины была установлена обратная «странная» пропорциональность  $H_c = \text{const}/d$ .

Попробуем понять физику этого явления. В отсутствие внешнего поля свободная энергия минимальна при вертикальной ориентации директора. Анизотропия магнитной восприимчивости РАА положительна, и магнитная энергия взаимодействия с директором была бы меньше, если бы директор выстроился в направлении поля, т. е. горизонтально. Однако, такой поворот невозможен, поскольку в исходной геометрии вращающий момент отсутствует, так как  $\mathbf{B}$  (или  $\mathbf{H}$ )  $\perp \mathbf{n}$ , и в (10.44) скалярное произведение  $(\mathbf{Bn})$  равно нулю. Следовательно, требуется накопить некоторое пороговое значение энергии, чтобы какие-то мелкие неоднородности или тепловые флуктуации смогли вывернуть директор из строго вертикального, неустойчивого положения. После этого магнитное поле отклонит директор на такой угол, который будет соответствовать минимуму суммы упругой и магнитной энергии. Изменение направления директора при наличии критического поля (магнитного или электрического) называется переходом Фредерикса. Теория этого перехода будет рассмотрена ниже.

Как в теории, так и в экспериментах различают три базовых геометрии перехода Фредерикса, показанных на рис. 10.15. Три верхние картинки соответствуют исходному распределению директора в ячейке при нулевом и малом магнитном поле,  $B < B_c$ , а нижние картинки — полям выше перехода Фредерикса,  $B > B_c$ . В случае (a), в исходном состоянии  $n_x = 1$ ,  $n_y = 0$ ,  $n_z = 0$ , но сразу над порогом появляется  $z$ -компонента директора  $n_z(z) = \cos\vartheta$ , что соответствует деформации поперечного изгиба (S) (модуль  $K_{11}$ ). В случае (b), изначально  $n_z = 1$ ,  $n_y = 0$ ,  $n_x = 0$ , а выше порога появляется компонента  $n_x(z) = \sin\vartheta$ , отвечающая за деформацию (V) продольного изгиба (модуль  $K_{33}$ ). В обоих случаях, при дальнейшем увеличении маг-



**Рис. 10.14.** Эксперимент Фредерикса. Гомеотропно упорядоченный нематический кристалл РАА в слабом (a) и сильном (b) магнитном поле и соответствующая кольцевая интерференционная картина, наблюдаемая выше порогового поля в поляризационный микроскоп. c) Химическая формула РАА (*p,p'*-азоксианизола). Поля  $H = 2,15$  и  $14,8$  кГс соответствуют индукции  $B = 0,215$  и  $1,48$  Тл

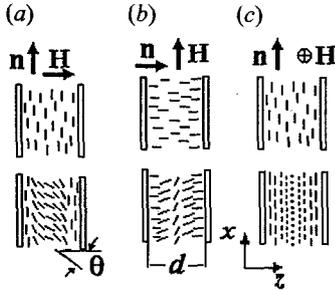


Рис. 10.15. Три основные деформации директора жидкого кристалла S (a), B (b) и T (c) в магнитном поле до (вверху) и после (внизу) порога перехода Фредерикса

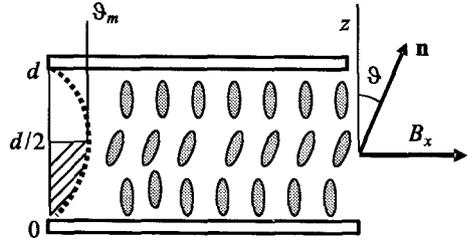


Рис. 10.16. Переход Фредерикса, индуцированный магнитным полем в гомеотропно ориентированном нематическом жидком кристалле. Ниже порога директор параллелен оси  $z$ , магнитное поле  $B$  направлено вдоль оси  $x$ . Точечная линия показывает угол отклонения директора от вертикали выше порога перехода с максимумом  $\vartheta_m$  в центре ячейки

нитной индукции деформация становится смешанной (SB). Наконец, в случае (c), вначале  $n_x = 1$ ,  $n_z = 0$ ,  $n_y = 0$ , а выше порога возникает компонента  $n_y = \sin\varphi$ , что соответствует закручиванию директора на угол  $\varphi$ . В этой геометрии — деформация кручения «чистая» (T), с одним модулем  $K_{22}$  при любых углах  $\varphi$ .

### 10.2.3. Теория перехода Фредерикса

Первая наша задача — найти пороговое магнитное поле отклонения директора и одномерное распределение  $\mathbf{n}(z)$  по толщине ячейки выше порога перехода Фредерикса. Мы выбираем исходную картину гомеотропной ориентации директора, а именно, случай (b) на рис. 10.15. Своим законченным видом теория обязана Заупе [16].

#### а) Простейшая модель

Заупе подробно рассматривает геометрию очень близкую к геометрии эксперимента, сделанного Фредериксом и Репьевой. Плоский нематический слой толщиной  $d$  находится между двумя подложками, неограниченными вдоль направлений  $x$  и  $y$ , с директором  $\mathbf{n}$  вдоль нормали  $z$  к слою. Индукция магнитного поля  $B_x$  направлена вдоль оси  $x$ , как показано на рис. 10.16. Направление директора на границах с подложками жестко фиксировано,  $\vartheta(z=0, d) = 0$ , и энергия сцепления директора с поверхностью  $W \rightarrow \infty$ . Когда поле превышает порог деформации ( $B_c$ ), директор  $\vartheta(z)$  поворачивается в направлении  $B_x$ , и директор  $\mathbf{n}$  в объеме ячейки приобретает компоненты  $n_x = \sin\vartheta(z)$ ,  $n_y = 0$ ,  $n_z = \cos\vartheta(z)$ . Вследствие зеркальной симметрии ячейки по отношению к плоскости  $xy$  при  $z = d/2$ , профиль отклонения

директора тоже симметричен, с максимальным отклонением  $\mathcal{S}_m = \mathcal{S}(d/2)$ , как показано точечной кривой на рисунке. Нам нужно найти функцию  $\mathcal{S}(z)$  в зависимости от поля  $B_x$ . Для этого нужно записать интегральное уравнение для свободной энергии, затем провести ее минимизацию, используя уравнение Эйлера (см. раздел 7.3), получить дифференциальное уравнение для  $\mathcal{S}(z)$  и, окончательно, найти его решение с учетом граничных условий.

В нашей геометрии, в свободную энергию Франка войдут только два члена  $K_{11}(\text{divn})^2 = K_{11}(\partial n_z / \partial z)^2 = K_{11}(-\sin \mathcal{S} \partial \mathcal{S} / \partial z)^2$  и  $K_{33}(\mathbf{n} \times \text{rot } \mathbf{n})^2 = K_{33}(\partial n_x / \partial z)^2 = K_{33}(\cos \mathcal{S} \partial \mathcal{S} / \partial z)^2$ . Их сумма  $(K_{11} \sin^2 \mathcal{S} + K_{33} \cos^2 \mathcal{S})(\partial \mathcal{S} / \partial z)^2$  и определяет плотность упругой энергии. Добавив к ней магнитную часть энергии (10.43), запишем свободную энергию жидкокристаллической ячейки:

$$F = \frac{1}{2} \int_0^d \left[ (K_{11} \sin^2 \mathcal{S} + K_{33} \cos^2 \mathcal{S}) \left( \frac{d\mathcal{S}}{dz} \right)^2 - \mu_0^{-1} \chi_a B^2 \sin^2 \mathcal{S}(z) \right] dz. \quad (10.47 a)$$

Теперь для простоты мы примем одноконстантное приближение,  $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$

$$F = \frac{1}{2} \int_0^d \left[ K \left( \frac{d\mathcal{S}}{dz} \right)^2 - \mu_0^{-1} \chi_a B^2 \sin^2 \mathcal{S}(z) \right] dz \quad (10.47 b)$$

и займемся минимизацией этой энергии.

Уравнение Эйлера (7.22) для общей интегральной формы  $F = F(z, \mathcal{S}, \mathcal{S}')$  нам известно,  $\partial F / \partial \mathcal{S} - \partial(\partial F / \partial \mathcal{S}') / \partial z = 0$ , а для уравнения (10.47 b) оно сводится к простой форме

$$-2\mu_0^{-1} \chi_a B^2 \sin \mathcal{S} \cos \mathcal{S} - K \frac{\partial}{\partial z} 2 \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial z} = 0.$$

Она описывает равновесие моментов упругих сил и магнитного поля:

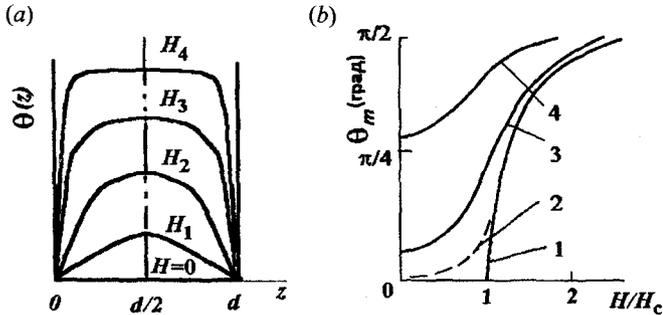
$$\xi^2 \frac{\partial^2 \mathcal{S}}{\partial z^2} + \sin \mathcal{S} \cos \mathcal{S} = 0,$$

где  $\xi$  — так называемая, магнитная длина когерентности,

$$\xi = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{\mu_0 K}{\chi_a}}. \quad (10.49)$$

Первое интегрирование (10.48) дает

$$\left( \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial z} \right)^2 = -\frac{1}{\xi^2} (\sin^2 \mathcal{S}(z) - C),$$



**Рис. 10.17.** а) Качественная картина распределения угла отклонения директора  $\vartheta(z)$  по толщине ячейки  $z$  при увеличении напряженности магнитного поля от  $H = 0$  до  $H_4$  или, что то же самое, для  $B/\mu_0$  (исходная ориентация нематика гомеотропна,  $\vartheta_0 = 0$ ). б) Расчет максимального угла отклонения директора  $\vartheta_m$  в зависимости от постоянного угла наклона  $\vartheta_0$  на границах. Кривая 1 ( $\vartheta_0 = 0$ , порог при  $H/H_c = 1$ ); кривая 2 ( $\vartheta_0 = 1,7^\circ$ ); кривая 3 ( $\vartheta_0 = 10^\circ$ ); кривая 4 ( $\vartheta_0 = 50^\circ$ )

что можно проверить обратной процедурой дифференцирования. Так как в середине ячейки  $\partial\vartheta/\partial z|_{d/2} = 0$ , то константа  $C = \sin^2 \vartheta_m$ . Отсюда,

$$\frac{d\vartheta}{dz} = \frac{1}{\xi} (\sin^2 \vartheta_m - \sin^2 \vartheta)^{1/2}. \quad (10.50)$$

Остался последний шаг — найти интеграл от (10.50). Это можно сделать для нижней части ячейки на интервале  $0-d/2$  (заштрихованная область на рис. 10.16):

$$\frac{d}{2\xi} = \int_0^{\vartheta_m} \frac{d\vartheta}{\sqrt{\sin^2 \vartheta_m - \sin^2 \vartheta}} = F(\sin \vartheta_m). \quad (10.51)$$

Эллиптические интегралы первого рода  $F(\sin \vartheta_m) = F(k)$  табулированы, а, значит, поставленная задача решена. На рис. 10.17 (а) качественно иллюстрированы функции распределения угла наклона директора  $\vartheta(z)$  по толщине ячейки в зависимости от возрастающей индукции магнитного поля от  $B = 0$  до  $B_4$ .

#### б) Пороговые условия

Чтобы глубже понять результат (10.51), можно рассмотреть случай очень малой деформации в окрестности перехода Фредерикса. Из рис. 10.17 (а) видно, что при малых отклонениях директора от оси  $z$  профиль угла отклонения  $\vartheta(z)$  имеет форму близкую к синусоидальной. Рассмотрим сначала

очень суровое приближение, а именно,  $\sin\vartheta \approx \vartheta$  и  $\sin\vartheta_m \approx \vartheta_m$ . Тогда (10.48) сводится к уравнению:

$$\xi^2 \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2} + \vartheta = 0. \quad (10.52)$$

Очевидно, что его общее решение сводится к гармонической функции, например,  $\vartheta = \vartheta_m \sin qz + C$  с волновым вектором  $q = \pi/d$ . Из граничных условий  $\vartheta_{0,d} = 0$  при  $z = 0$  или  $z = d$  сразу находим  $C = 0$  и, подставляя  $\vartheta = \vartheta_m \sin qz$  в (10.52), получаем

$$-\xi^2 q^2 + 1 = 0.$$

Поскольку мы интересуемся крайне малыми углами  $\vartheta$ , это уравнение и означает пороговое условие, сопоставляющее магнитную длину когерентности с толщиной ячейки,

$$\xi_c = \frac{d}{\pi}, \quad (10.53 a)$$

а с учетом (10.49) мы получаем магнитную индукцию на пороге перехода Фредерикса:

$$B_c = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{\mu_0 K}{\chi_a}}. \quad (10.53 b)$$

Таким образом, мы имеем замечательный результат,  $B_c d = \text{const}$ , в полном согласии с измерениями Фредерикса, но, однако, мы еще не нашли максимальную амплитуду отклонения директора  $\vartheta_m$  в решении  $\vartheta = \vartheta_m \sin qz$ .

Можно найти  $\vartheta_m$ , вернувшись к строгому уравнению (10.51), и использовать второе приближение:  $\sin\vartheta \approx \vartheta - \vartheta^3/3! + \dots$ , (и точно так же для  $\sin\vartheta_m$ ). Тогда, пренебрегая членами порядка  $\vartheta^6$  и выше, напишем

$$\sqrt{\sin^2 \vartheta_m - \sin^2 \vartheta} \approx \sqrt{\vartheta_m^2 - \vartheta^2} \cdot \sqrt{1 - \frac{1}{3}(\vartheta_m^2 + \vartheta^2)}$$

и, используя разложение  $(1-x)^{-1/2} \approx 1 + x/2 + \dots$ , получим

$$\frac{1}{\sqrt{\sin^2 \vartheta_m - \sin^2 \vartheta}} \approx \frac{1 + \frac{1}{6}(\vartheta_m^2 + \vartheta^2)}{\sqrt{\vartheta_m^2 - \vartheta^2}}.$$

Теперь уравнение (10.51) приобретает приближенную форму

$$\frac{d}{2\xi} = \int_0^{\vartheta_m} \frac{d\vartheta}{\sqrt{\sin^2 \vartheta_m - \sin^2 \vartheta}} \approx \int_0^{\vartheta_m} \frac{d\vartheta}{\sqrt{\vartheta_m^2 - \vartheta^2}} + \frac{1}{6} \vartheta_m^2 \int_0^{\vartheta_m} \frac{d\vartheta}{\sqrt{\vartheta_m^2 - \vartheta^2}} + \frac{1}{6} \int_0^{\vartheta_m} \frac{\vartheta^2 d\vartheta}{\sqrt{\vartheta_m^2 - \vartheta^2}}$$

со стандартными интегралами

$$\int_0^{\vartheta_m} \frac{d\vartheta}{\sqrt{\vartheta_m^2 - \vartheta^2}} = \arcsin \frac{\vartheta}{\vartheta_m} \Big|_0^{\vartheta_m} = \frac{\pi}{2},$$

$$\int_0^{\vartheta_m} \frac{\vartheta^2 d\vartheta}{\sqrt{\vartheta_m^2 - \vartheta^2}} = -\frac{\vartheta}{2} \sqrt{\vartheta_m^2 - \vartheta^2} \Big|_0^{\vartheta_m} + \frac{\vartheta_m^2}{2} \arcsin \frac{\vartheta}{\vartheta_m} \Big|_0^{\vartheta_m} = 0 + \frac{\vartheta_m^2}{2} \cdot \frac{\pi}{2}.$$

В результате получаем разложение

$$\frac{d}{2\xi} \approx \frac{\pi}{2} \left( 1 + \frac{\vartheta_m^2}{6} + \frac{\vartheta_m^2}{12} + \dots \right) = \frac{\pi}{2} \left( 1 + \frac{\vartheta_m^2}{4} + \dots \right)$$

и уравнение:

$$\frac{d}{\pi\xi} = \frac{\xi_c}{\xi} = \frac{B}{B_c} \approx \left( 1 + \frac{\vartheta_m^2}{4} + \dots \right). \quad (10.54)$$

Первый член уравнения воспроизводит пороговое условие  $d = \xi_c \pi$ , найденное выше, см. (10.53 *a*), а второй определяет максимальный угол отклонения директора в надпороговых условиях. Таким образом, мы нашли профиль угла  $\vartheta = \vartheta_m \sin(\pi z/d)$  с амплитудой  $\vartheta_m$ , зависящей от поля по закону:

$$\vartheta_m \approx \sqrt{\frac{4d}{\xi\pi}} = 2 \sqrt{\frac{\xi_c}{\xi} - 1} = 2 \sqrt{\frac{B}{B_c} - 1}. \quad (10.55)$$

Видно, что с превышением индукции магнитного поля над ее пороговым значением  $B \geq B_c$  деформация развивается плавно, без всякого скачка, как и в случае термодинамических фазовых переходов второго рода.

#### 10.2.4. Обобщения простейшей модели

В рассмотренной простой модели взаимодействия внешнего поля с директором не учтено много тонкостей. Действительно,

- (i) решалась одномерная задача;
- (ii) использовалось одноконстантное приближение для модулей упругости;
- (iii) поле прикладывалось вдоль одной из главных осей ( $z$ ) и только для случая гомеотропной ориентации директора;
- (iv) предполагалось бесконечно сильное сцепление директора с поверхностями ячейки;
- (v) рассматривалась только стационарная ситуация, и не учитывалось возможное взаимодействие движения директора с течением жидкокристаллической среды;

(vi) наконец, использовалось лишь магнитное поле, хотя, наличие электрического поля привнесло бы свои особенности, например, нарушение однородности поля в ячейке из-за поворота тензора диэлектрической анизотропии. Кроме того, в игру могла бы вступить электропроводность материала.

Ниже, отталкиваясь от простейшей модели, мы кратко обсудим некоторые из упомянутых замечаний и начнем с последнего из них.

#### а) Электрическое поле

В этом случае плотность свободной энергии поля определяется уравнением (10.45), в котором при большой величине диэлектрической анизотропии  $\epsilon_a$  поле  $E$  становится зависящим от координаты  $z$ . Тогда мы обязаны оперировать не с напряженностью поля, а с электрической индукцией  $D$ . Например, в геометрии перехода Фредерикса на рис. 10.15 (а), напряженность поля, направленного вдоль  $z$ , следует уравнению:

$$E(z) = \frac{D_z}{\epsilon_0 \epsilon_z} = \frac{D_z}{\epsilon_0 [\epsilon_{\perp} \sin^2 \vartheta(z) + \epsilon_{\parallel} \cos^2 \vartheta(z)]}.$$

Очевидно, что эта поправка не влияет на порог перехода, где повсюду  $\vartheta = \pi/2$ . Поэтому, пороговое поле в этой геометрии (при жестких граничных условиях) строго определяется уравнением:

$$E_c = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{K_{33}}{\epsilon_0 \epsilon_a}}. \quad (10.56)$$

Таким образом, и в этой геометрии, аналогично (10.53), пороговое напряжение  $U_c = E_c d$  не зависит от толщины слоя нематика! Однако, как только возникает даже малое (синусоидальное) отклонение директора при  $E \geq E_c$  с амплитудой  $\vartheta_m$ , компонента  $\epsilon_z$  изменяется и уравнение (10.54) должно быть скорректировано на диэлектрическую анизотропию  $\epsilon_d/\epsilon_{\perp}$ :

$$\frac{E}{E_c} = \frac{U}{U_c} \approx 1 + \frac{1}{4} \left( 1 + \frac{\epsilon_a}{\epsilon_{\perp}} \right) \vartheta_m^2. \quad (10.57)$$

#### б) Анизотропия упругих свойств

Решение (10.51) в простейшей модели не будет справедливо для разных значений коэффициентов  $K_{11}$  и  $K_{33}$ . Для этого нужно было бы использовать формулу (10.47 а) вместо (10.47 б). Тогда получилось бы более сложное выражение для  $d/2\xi$ , чем (10.51), зависящее от поправки на анизотропию упругости. Вклад от неравенства  $\kappa = (K_{33} - K_{11})/K_{11}$  следует дописать к (10.57) и тогда мы приходим к следующему приближению [17]:

$$\frac{E}{E_c} \approx 1 + \frac{1}{4} \left( 1 + \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_{\perp}} + \kappa \right) \vartheta_m^2. \quad (10.58)$$

Для положительных значений  $\kappa$  начальные наклоны кривых  $\vartheta(z)$  рис. 10.17 (а) будут круче, а при  $\kappa < 0$  — менее круты, чем дает теория в одноконстантном приближении.

с) *Наклонное поле или наклонная ориентация директора*

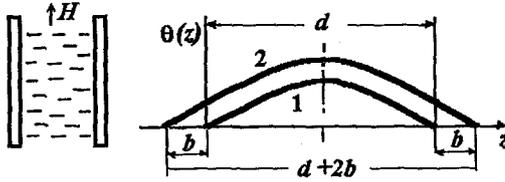
Если магнитное (или электрическое) поле направлено под углом  $0 < \psi_0 < \pi/2$  к директору, ориентированному в исходном состоянии вдоль нормали  $z$  к слою нематика, то крутящий момент поля, действующего на директор, оказывается ненулевым при сколь угодно малой напряженности поля, и «переход Фредерикса» становится беспороговым. Такая же ситуация возникает, когда поле приложено вдоль нормали  $z$ , но в исходном состоянии директор наклонен к поверхностям, ограничивающими нематик, на конечный угол  $0 < \vartheta_0 < \pi/2$ . С увеличением индукции магнитного поля угол отклонения директора  $\vartheta_m$  в середине ячейки плавно увеличивается без всякого порога, как показано на рис. 10.17 (b) (результаты расчета с параметрами жидкого кристалла МВВА в слое толщиной  $d = 24$  мкм приведены в [18]).

d) *Слабое сцепление директора с поверхностью*

Когда энергия сцепления директора с поверхностью  $W^s$  конечна, и к ячейке приложено поле, то директор на поверхности получает определенную свободу отклонения от нее вследствие момента упругих сил, действующего из объема. Тогда весь профиль угла  $\vartheta(z)$  изменяется. Хотя его синусоидальную форму можно взять в качестве первого приближения, однако, теперь полупериод профиля не будет больше равен толщине слоя нематика  $d$ . Вместо этого, для полупериода получаем величину  $d + 2b$ , где  $b = K_{11}/W^s$  — поверхностная экстраполяционная длина, знакомая нам по разделу 9.2.4, где обсуждалась твист-ячейка. Рисунок 10.18 поясняет ситуацию. Уменьшение энергии сцепления снижает порог перехода Фредерикса в магнитном (а также электрическом) поле:

$$B_c = \frac{\pi}{d + 2b} \sqrt{\frac{\mu_0 K}{\chi_a}}. \quad (10.59)$$

В принципе, измеряя это пороговое поле, можно определить величину  $b$ , а затем и  $W^s$ . Однако, нужно использовать очень тонкие ячейки, чтобы получить значения  $d$ , сравнимые с  $b$  (меньше 1 мкм). Заметим, что на оси ординат на рис. 10.18 (справа) кривая 2 отрезает значения углов директора на поверхности  $\vartheta_0$  и  $\vartheta_d$ , которые зависят от приложенного поля. Они также зависят от энергии сцепления и могут быть разными на проти-



**Рис. 10.18.** Профили угла отклонения директора  $\theta(z)$  от исходной гомеотропной ориентации в одинаковом магнитном поле  $H$  для сильного (кривая 1) и слабого (кривая 2) сцепления в геометрии ячейки, показанной слева

воположных поверхностях. Задача по определению профиля директора при конечной энергии его с поверхностью была решена для произвольных полей [19], включая сильные поля, приводящие к нарушению сцепления директора с поверхностью (*break of anchoring*).

#### е) Нарушение сцепления

Из уравнения (10.53 а) следует, что, при бесконечно большой энергии сцепления, порог поворота директора внешним полем определяется равенством длины когерентности внешнего поля  $\xi$  (магнитного или электрического) и характеристической толщины ячейки  $d$ , или, более аккуратно, обратной величины волнового вектора деформации  $d/\pi$ . В то же время, уравнение (10.59) показывает, что при конечной энергии сцепления порог достигается при возрастающей длине  $d + 2b$ , т. е. длине когерентности внешнего поля  $\xi_c = (d + 2b)/\pi$ . При очень слабом сцеплении директора с поверхностью  $\xi_c \rightarrow \infty$ , и деформация становится беспороговой.

Возникает вопрос, какой напряженности должно быть внешнее поле, чтобы заставить директор выстроиться параллельно полю по всей ячейке, включая приповерхностные слои. Очевидно, что при бесконечно сильном сцеплении ( $b = 0$ ) деформирующее поле должно быть бесконечным, а в противоположном случае ( $b \rightarrow \infty$ ) порог деформации стремится к нулю. Следовательно, при  $b \gg d$  величину  $\pi/b$  можно принять за волновой вектор однородной деформации (насыщения) по всей ячейке, и по аналогии с (10.53 а) записать условия порога насыщения для угла отклонения директора внешним полем:

$$\xi_b = \frac{b}{\pi} = \frac{K}{\pi W_s}. \quad (10.60)$$

Поле, соответствующее длине  $\xi_b$ , и есть поле нарушения сцепления. Пороговые значения магнитной индукции и напряженности электрического поля, достаточные, чтобы нарушить сцепление директора с поверхностью, даются формулами

$$B_b = W_s \sqrt{\frac{\mu_0}{\chi_a K}} \quad \text{и} \quad E_b = W_s \sqrt{\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_a K}}. \quad (10.61).$$

Здесь для оценки порогов мы использовали одноконстантное приближение с модулем упругости  $K$ . Более точную величину поля насыщения можно получить, не прибегая к этой аппроксимации. Для ячейки с однородной планарной ориентацией директора это поле можно найти из уравнения [20]:

$$\operatorname{ctg} \left[ \frac{\pi E_s}{2 E_F} \left( \frac{K_{11}}{K_{33}} \right)^{1/2} \right] = \frac{\pi K_{33}}{W_s d} \cdot \frac{E_s}{E_F} \left( \frac{K_{11}}{K_{33}} \right)^{1/2}. \quad (10.62)$$

Здесь  $E_s/E_F$  — это отношение поля насыщения к полю перехода Фредерикса, причем как магнитному, так и электрическому. Поскольку  $E_s/E_F \approx \approx d/b \gg 1$ , левая часть (10.62) близка к единице. Тогда, полагая  $K_{11} = K_{33} = K$ , мы возвращаемся к простым уравнениям (10.60) и (10.61). В следующей главе мы еще встретимся с нарушением сцепления, когда будем обсуждать бистабильные дисплеи.

### 10.2.5. Динамика перехода

Динамику перехода Фредерикса проще всего рассматривать в геометрии рис. 10.15 (с), с единственной компонентой директора  $(0, \sin\varphi(z), 0)$ . Здесь  $\varphi(z)$  — азимутальный угол отклонения директора от его исходного направления вдоль оси  $x$ . В этой геометрии чистый поворот директора (без примеси S- и В-деформаций) не сопровождается течением жидкого кристалла, т. е. эффектом «обратного потока». Напишем соответствующее уравнение баланса моментов всех сил, действующих на директор [21]:

$$K_{22} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + \mu_0^{-1} \chi_a B^2 \sin \varphi \cos \varphi = \gamma_1 \frac{\partial \varphi}{\partial t}. \quad (10.63)$$

Здесь слева — результат минимизации свободной энергии Франка, аналогичный (10.48), а справа — момент вязких сил (8.32), обсуждавшийся ранее. Уравнение баланса описывает безынерционное движение директора в среде с вращательной вязкостью  $\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2$  под действием магнитного поля  $B$ . При малых углах отклонения директора,  $\sin\varphi(z) \approx \varphi(z)$ , уравнение баланса становится линейным,

$$K_{22} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + \mu_0^{-1} \chi_a B^2 \varphi = \gamma_1 \frac{\partial \varphi}{\partial t}, \quad (10.64)$$

и имеет общее решение  $\varphi = \varphi_m \exp(t / \tau_R) \sin(\pi z / d)$ . Подставляя это решение в (10.64), мы находим характерное время отклика директора на поле,

$$\tau_R = \frac{\gamma_1}{\mu_0^{-1} \chi_a B^2 - K_{22} \pi^2 / d^2} = \frac{\gamma_1}{K_{22} (\xi^{-2} - \xi_c^{-2})}, \quad (10.65)$$

где магнитная длина когерентности  $\xi = B^{-1} (\mu_0 K_{22} / \chi_a)^{1/2}$  (см. также (10.49)). На пороге перехода Фредерикса ( $\xi = \xi_c$ ), возникает сингулярность,  $\tau_R \rightarrow \infty$ . Выше порога перехода,  $B > B_c$ , величина  $\tau_R$  положительна и деформация возрастает, а когда поле выключается, индуцированная им деформация релаксирует с характерным временем

$$\tau_D = \frac{\gamma_1}{K_{22} q^2}, \quad (10.66)$$

как и для любой гидродинамической моды.

Когда деформация мала, она описывается одной пространственной фурье-гармоникой с волновым вектором  $q = 2\pi/\Lambda$ , где  $\Lambda = 2d$ . В более сильном поле  $B$  деформация характеризуется функциями эллиптического синуса, как на рис. 10.16 (а), которые можно разложить на целый ряд фурье-гармоник с волновыми векторами  $q_m = m\pi/d$  ( $m = 1, 2, 3 \dots$ ). В соответствии с (10.66), каждая гармоника должна затухать со своим временем релаксации,

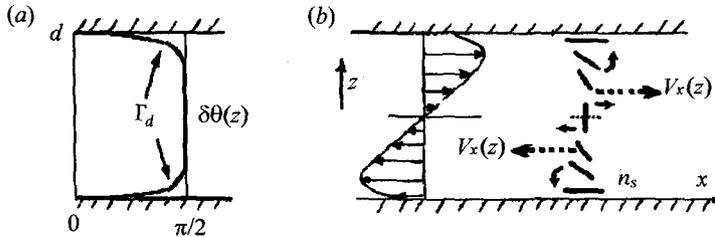
$$\tau_D^m = \frac{\gamma_1}{K_{22} m^2 q^2}, \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (10.67)$$

и, чем выше номер гармоники  $m$ , тем быстрее она затухает.

### 10.2.6. Эффект обратного потока

Известно (см. раздел 8.3.1), что градиент скорости течения нематического жидкого кристалла влияет на ориентацию директора, т. е. имеется связь между двумя векторными полями, полем скорости жидкости  $\mathbf{v}(\mathbf{r})$  и полем директора  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ . Естественно предположить, что имеется и противоположный эффект. Действительно, после выключения внешнего поля, вызвавшего сильную деформацию  $\delta\mathbf{n}(\mathbf{r})$ , директор может релаксировать не монотонно, а с изменением знака вращения. Это, например, наблюдается в геометрии рис. 10.15 (а). Сильное магнитное поле  $B_z$  (или электрическое  $E_z$  при положительной анизотропии  $\epsilon_a$ ) выстраивает директор практически строго вдоль нормали  $z$  к слою ( $\vartheta \approx 0$ ) и затем оно выключается; при этом ожидается плавная релаксация максимального угла отклонения директора  $\vartheta_m$  от 0 до  $\vartheta = 90^\circ$ . На самом деле директор может проскочить этот угол на несколько градусов (как бы по инерции, что, конечно, исключено) и затем вернуться в основное состояние. В результате, в оптическом пропускании ячейки наблюдается нежелательный характерный всплеск.

Причиной оказывается течение (поток) жидкого кристалла, индуцированный быстрым вращением директора. Он возникает на начальной



**Рис. 10.19.** Эффект обратного потока. Профиль директора в сильном магнитном или электрическом поле с крутыми участками в пристеночных областях (а). Направление моментов упругих сил показано маленькими стрелками, а направление скорости потока жидкости большими точечными стрелками в правой части картинке (b). Слева на картинке (b) показан профиль скорости обратного потока. Самый большой градиент скорости жидкости наблюдается в середине слоя

стадии релаксации, когда момент упругих сил  $\Gamma_d$ , действующий на директор в приповерхностных слоях, очень велик из-за сильной кривизны поля директора. При этом знак кривизны (и момента) на противоположных поверхностях различен, как видно на рис. 10.19 (а), где  $\delta\theta(z) = (\pi/2) - \theta$ . Поэтому и поток нематической жидкости, вызванный вращением директора и называемый обратным потоком (backflow), противоположен у противоположных поверхностей. Это показано стрелками скорости  $V_x(z)$  на рис. 10.19 (b), причем в середине слоя градиент скорости очень велик. В то же время, в середине слоя момент упругих сил очень мал, и не удивительно, что момент, индуцированный потоком жидкости, доминирует в этой области и закручивает директор на угол, превышающий  $90^\circ$ .

Такой же эффект наблюдается и в геометрии с гомеотропной ориентацией директора в основном состоянии, рис. 10.15 (b). Поле  $B_x$  (или  $E_x$  при  $\epsilon_a > 0$ ) перестраивает директор вдоль оси  $x$ , и после выключения поля идет релаксация угла  $\theta$  от  $90^\circ$  до  $0$ . Заметим, что в предыдущем случае мы имели дело с S-деформацией (поперечный изгиб) и упругим моментом  $M_S$ , а во втором случае с В-деформацией (продольный изгиб) и моментом  $M_B$ . Если оба упругих момента заставляют директор вращаться с одинаковой скоростью  $N$ , то моменты вязкого трения могут оказаться разными. Действительно, абсолютная величина момента  $\Gamma_B = \frac{1}{2}(\gamma_1 - \gamma_2)N = -\alpha_2 N$  превышает величину

$\Gamma_S = \frac{1}{2}(\gamma_1 + \gamma_2)N = \alpha_3 N$ , причем довольно сильно, так как  $|\alpha_2| \gg |\alpha_3|$ . По-

этому, учет обратного потока при расчетах быстросдействия дисплеев на нематиках особенно важен при исходной гомеотропной ориентации директора. Интересно, что при деформации кручения, не смещающей центры тяжести молекул пространстве, эффект обратного потока не наблюдается.

Для того, чтобы обсуждать проблему релаксации поля директора с учетом обратного потока, мы должны написать два уравнения движения, один для вращения директора, а другой для импульса жидкости [22]. Каждое из уравнений должно включать перекрестные члены, описывающие влияние потока жидкости на директор и наоборот. В соответствии с рис. 10.19, S- и V-деформации поля директора лежат в плоскости  $xz$ , и, предполагается, что вектор скорости потока  $\mathbf{v} = v_x(z)$  имеет лишь одну компоненту, параллельную подложкам. Это связано с тем, что компонента  $v_y$  изначально отсутствует по симметрии задачи, а компонента  $v_z$  исчезает по закону сохранения плотности массы ( $\text{div} \mathbf{v} = 0$ ). Следовательно, в отсутствие внешних сил и, пренебрегая давлением и конвективным членом в тензоре потока плотности импульса (8.10), уравнение сохранения импульса (8.8) можно записать так:

$$\rho \frac{\partial v_x}{\partial t} = \frac{\partial \sigma'_{xz}}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left( A \frac{\partial \vartheta}{\partial t} + B \frac{\partial v_x}{\partial z} \right). \quad (10.68)$$

В данном случае директор  $\mathbf{n} = (\sin \vartheta \approx \vartheta, 0, \cos \vartheta \approx 1)$ , т. е. исходная ориентация гомеотропная,  $\vartheta = 0$ , поле  $E$  направлено вдоль оси  $x$  и  $\varepsilon_a > 0$ . В (10.68) слагаемое с коэффициентом трения  $B$  имеет стандартную форму  $\eta \partial^2 v / \partial z^2$  (8.16) в уравнении Навье—Стокса типа  $\rho \partial v / \partial t = \eta \partial^2 v / \partial z^2$ . При этом коэффициент  $B$  — это комбинация коэффициентов Лесли, входящих в тензор вязкого напряжения нематика  $\sigma'_{xz}$  (8.20). Слагаемое с коэффициентом трения  $A$  учитывает эффект обратного потока, т. е. влияние вращения директора с угловой скоростью  $N = \partial \vartheta / \partial t$  на ускорение потока жидкости, зависящего от коэффициентов  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$ .

Второе уравнение описывает релаксацию директора:

$$\gamma_1 \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = K \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2} - A \frac{\partial v_x}{\partial z}. \quad (10.69)$$

Это то же самое уравнение движения директора (8.22), приспособленное к нашей ситуации: оно включает в себя знакомую нам часть (8.32) с моментами упругих и вязких сил и дополнительный перекрестный член (с тем же самым коэффициентом трения  $A$ ), который теперь описывает момент градиента скорости  $\partial v_x / \partial z$  жидкости, действующий на директор.

Численное решение системы последних двух уравнений дает пространственные распределения скорости  $v_x(z)$  и директора  $\vartheta(z)$  по толщине ячейки, но зависящие еще и от времени  $t$ . В определенный момент, угол  $\vartheta(z)$ , отсчитываемый от основного состояния директора, может сменить знак. Как и на рис. 10.19 (b), профиль скорости антисимметричен, и поэтому может возникнуть вопрос, как это совмещается с зеркальной симметрией ячейки, заданной одинаковыми граничными условиями. На самом деле симметрия нарушена только локально, в отдельных доменах, где направления скорости на одной и той же поверхности меняются на обратные от

домена к домену. Следовательно, в динамике общая зеркальная симметрия сохраняется. Вообще говоря, обратный поток заметно ускоряет релаксацию директора, уменьшая эффективную вязкость ( $\gamma_1^*$ ), особенно при исходной гомеотропной ориентации (до  $\gamma_1^* / \gamma_1 \approx 0,25$ ). Это особенно важно в технологии быстродействующих дисплеев.

### 10.2.7. Электрооптический отклик

Если немагнитный нематический жидкий кристалл имеет лишь незначительную электропроводность, все результаты разделов 10.2.1–10.2.5, относящиеся к переходу Фредерикса в магнитном поле, будут справедливы и для электрического поля. Для этого достаточно заменить  $\mathbf{B}$  на  $\mathbf{E}$  и все компоненты тензора магнитной восприимчивости  $\chi_{ij} / \mu_0$  на соответствующие компоненты тензора диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0 \epsilon_{ij}$ . В современной технологии электрооптические эффекты в жидких кристаллах гораздо важнее электромагнитных, и далее мы рассмотрим оптический отклик нематика на электрическое поле.

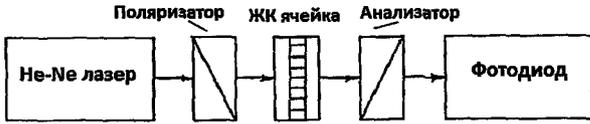
#### а) S-B деформация

Сейчас мы обсудим комбинированную деформацию поперечного (S) и продольного (B) изгиба в плоскости  $xz$ , соответствующую рис. 10.15 (а), в планарной ячейке с компонентами директора  $(\cos\vartheta, 0, \sin\vartheta)$ . Ячейка снабжена двумя прозрачными электродами, как правило, из  $(\text{In}_x\text{-Sn}_{1-x})_2\text{O}_3$ , нанесенными на подложки и обработанными так, чтобы директор был жестко фиксирован в направлении  $x$  при  $z = 0$  и  $z = d$  ( $z$  — нормаль к подложкам). S-B деформацию легко наблюдать в микроскоп благодаря тому, что ячейка ведет себя точно так, как двулучепреломляющая пластинка (см. раздел 10.1.1), но еще и управляемая электрическим полем. При этом коэффициент преломления обыкновенного луча  $n_o = n_{\perp}$ , а коэффициент преломления необыкновенного луча  $n_e(z)$  (10.6) зависит от угла отклонения директора  $\vartheta(E, z)$  от оси  $x$ , и координаты  $z$ , как на рис. 10.17 (а):

$$n_e(z) = \frac{n_{\parallel} n_{\perp}}{\left[ n_{\parallel}^2 \cos^2 \vartheta(z) + n_{\perp}^2 \sin^2 \vartheta(z) \right]^{1/2}}. \quad (10.70)$$

Так же ведет себя и оптическая анизотропия  $\Delta n(z) = n_e - n_o$ . Соответственно, фазовая задержка получается интегрированием (10.70) по толщине ячейки ( $\lambda$  — длина волны света):

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^d [n_e(z) - n_o] dz = \frac{2\pi d \langle \Delta n \rangle}{\lambda} \quad (10.71)$$



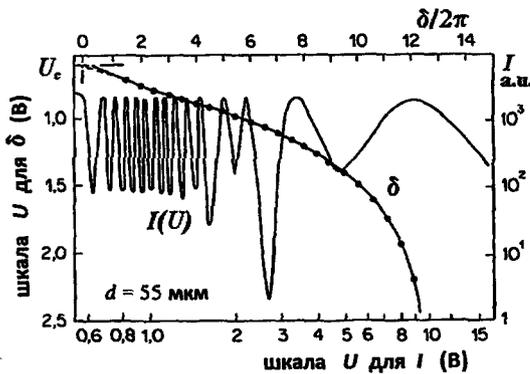
**Рис. 10.20.** Типичная схема установки для электрооптических измерений параметров жидких кристаллов

Средняя величина  $\langle \Delta l \rangle$  по толщине ячейки и, следовательно, величина  $\delta$  зависят от напряжения. Обычно ячейка помещается между скрещенными поляроидами ( $P \perp A$ ), зачастую пленочными, и освещается отфильтрованным белым светом лампы или лучом лазера (например, гелий-неонового,  $\lambda = 632,8$  нм). Интенсивность пропущенного света измеряется фотоприемником (фотодиодом, фотоумножителем или CCD спектрометром), см. рис. 10.20. Интенсивность света, падающего на фотоприемник, зависит от угла  $\phi$  между поляризатором и проекцией директора на плоскость  $xu$ , и фазовой задержки  $\delta(U)$ , управляемой приложенным к ячейке напряжением:

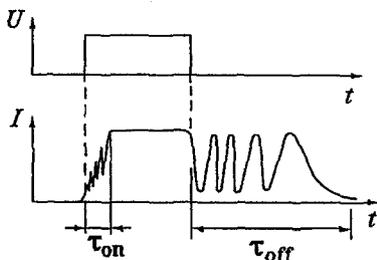
$$I = I_0 \sin^2 2\phi \cdot \sin^2 \frac{\delta(U)}{2}$$

Здесь  $I_0$  — интенсивность света, прошедшего поляризатор; к тому же, нужно делать поправки на пропускание анализатора и отражение света от ячейки.

Сомножитель  $\sin^2(\delta(U)/2)$  приводит к осцилляциям функции  $I(U)$ , как видно на соответствующей экспериментальной кривой, рис. 10.21. Изме-



**Рис. 10.21.** Интенсивность пропущенной ячейкой света  $I(U)$  (правая ось) в зависимости от приложенного напряжения (логарифмическая шкала внизу) и фазовая задержка  $\delta$  (шкала вверху), зависящая от напряжения (шкала слева). Слой нематика толщиной 55 мкм между скрещенными поляроидами



**Рис. 10.22.** Динамика электрооптического отклика планарной нематической ячейки: Импульс напряжения  $U$  (вверху) и интенсивность пропущенного монохроматического света  $I$  (внизу)

рения сделаны на жидкокристаллической смеси с диэлектрической анизотропией  $\epsilon_a = 22$  при фиксированной температуре  $T = 27^\circ\text{C}$  в ячейке толщиной 55 мкм. Простым подсчетом осцилляций на кривой  $I(U)$  можно найти зависимость фазовой задержки от напряжения  $\delta(U)$ , а затем и порог перехода Фредерикса  $U_c$ . В свою очередь, зная  $E_c = U_c/d$ , с помощью (10.56) можно найти величину модуля упругости  $K_{11}$ , а затем и оценить модуль  $K_{33}$  по производной  $d\delta/dU$ , что, правда, требует очень тщательных измерений функции

$\delta(U)$ . Вообще, лучше определять модуль  $K_{33}$  по переходу Фредерикса в ячейках с гомеотропной ориентацией. Разумеется, те же материальные параметры можно определить во всем температурном интервале нематической фазы.

Заметим, что напряжение, необходимое для модуляции монохроматического света на  $2\pi$  (например, между двумя минимумами), может быть меньше 0,1 В. Переключение интенсивности света на  $\pi$  или  $2\pi$  можно осуществить и в динамике, как качественно показано на осциллограммах, рис. 10.22. Подходящим выбором формы импульса напряжения и используя схему двухчастотной адресации (раздел 6.2.4), можно получить переключение  $\delta(U)$  на угол  $\pi$  и, соответственно, пропускание света от самого темного к самому светлому за время порядка 100 мкс, а при повышенных температурах еще быстрее.

### б) Твист-эффект

Пусть директор нематического жидкого кристалла ориентирован вдоль  $x$  на одной подложке и вдоль  $y$  — на другой, и на обе подложки нанесены прозрачные электроды. Как уже обсуждалось в разделе 7.3.2, при сильном сцеплении директора с электродами азимутальный угол  $\phi(z)$  в объеме слоя увеличивается линейно с расстоянием  $z$  вдоль нормали к слою. Тогда, при условии  $\Delta n d/\lambda > 1$  осуществляется режим Могена, когда закрученный слой нематика поворачивает вектор линейной поляризации света на угол  $\pi/2$  при любых  $\lambda$ , см. раздел 10.1.1. При типичных значениях  $\Delta n \approx 0,15$ ,  $\lambda \approx 0,5$  мкм, этот режим справедлив для ячеек толщиной  $d > 3$  мкм, и, если твист-ячейку ( $d = 3\text{--}5$  мкм) поместить между поляризатором и анализатором с осями, соответственно, вдоль  $x$  и  $y$ , она будет полностью прозрачна (если поляризаторы идеальны). Теперь, как только к электродам приложено напряжение (несколько вольт при  $\epsilon_a \approx 10$ ), директор выстраивается вдоль поля  $E_z$ , твист-ячейка перестает вращать поляризацию

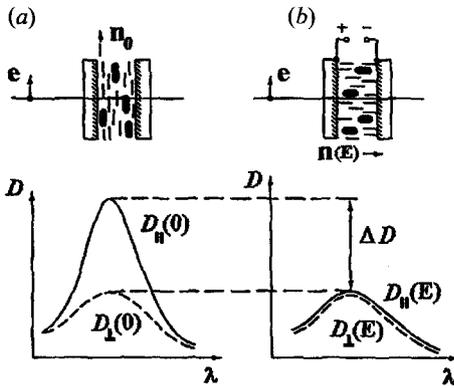
света, и свет полностью поглощается анализатором. При параллельных поляроидах, наоборот, в отсутствие поля свет не проходит, а при включении поля темное состояние превращается в светлое. Очень важно, что этот электрооптический *твист-эффект* практически не чувствителен к длине волны и эффективно осуществляет модуляцию белого света [23].

Твист ячейки широко используются в современной технологии относительно простых дисплеев для часов, калькуляторов, телефонов, информационных панелей на транспорте, и т. д. Основные их преимущества — простота, малая энергоёмкость, высокий контраст, стабильность. Однако, зависимости контрастного отношения от приложенного напряжения  $K(U)$  не имеют достаточной крутизны, что не позволяет использовать твист-ячейки в высокоинформационных дисплеях с множеством пикселей. В таких дисплеях применяются схемы мультиплексирования, с электродами в форме  $x$ - $y$  матриц, где каждый пиксель располагается на пересечении  $x$ - и  $y$ -шин. В этом случае число шин («проводов»), подводящих напряжение к  $N$  пикселям, снижается от  $N$  до  $\sqrt{N}$  (например, вместо 10 000 всего 100). Однако, в матричной схеме, когда нужный пиксель активируется напряжением  $U$ , на другие пиксели неизбежно попадает напряжение  $U/2$  (так называемая, перекрестная помеха). Вот почему и нужна очень крутая  $K(U)$  характеристика, которую могут обеспечить ячейки с углом закрутки директора на угол больший, чем  $\pi/2$ . Это, так называемые, супертвист-ячейки (supertwist), которые к тому же обеспечивают более широкие углы обзора дисплея. Однако, супертвист-ячейки очень чувствительны к неоднородностям толщины нематического слоя и, к сожалению, имеют времена переключения заметно больше, т. е. хуже, по сравнению с твист-ячейками.

### с) Эффект «гость — хозяин»

Это фактически одна из версий перехода Фредерикса с геометрией рис. 10.15 (а), но с использованием красителей, введенных в жидкий кристалл. Жидкокристаллическая матрица (хозяин) изменяет свою ориентацию под действием внешнего поля, а роль красителя (гостя) заключается в том, чтобы обеспечить цветовой контраст при переключении ячейки. При этом можно обойтись одним поляризатором, а в некоторых случаях вообще без поляроидов.

На рис. 10.23 (а) показана типичная электрооптическая ячейка с планарной ориентацией директора в одном направлении и нематическим жидким кристаллом с диэлектрической анизотропией  $\epsilon_a > 0$ . В нематике растворено небольшое количество красителя (порядка 1 %) с молекулами продолговатой формы и электронной полосой поглощения, отвечающей за цвет раствора. При этом дипольный момент квантового перехода, т. е. осциллятор поглощения света, должен быть параллелен длинной оси молекулы. В отсутствие поля такая ячейка обладает линейным дихроизмом,



**Рис. 10.23.** Эффект «гость — хозяин». Ориентация жидкого кристалла и молекул красителя в отсутствие напряжения (а) и во включенном состоянии (б) и спектры поглощения нематика, допированного красителем с молекулами папочкообразной формы, изображенными темными сфероцилиндрами

и оптическая плотность слоя  $D$  определяется углом между осциллятором поглощения и вектором линейной поляризации света  $e$ , прошедшего через поляризатор. При повороте поляризатора плотность  $D$  изменяется, плавно переходя от минимума  $D_{\perp}(e \perp n)$  к максимуму  $D_{\parallel}(e \parallel n)$ .

Когда приложенное к ячейке напряжение превышает порог перехода Фредерикса, жидкий кристалл вместе с молекулами красителя перестраивается так, чтобы его длинные оси (и осцилляторы красителя) были параллельны полю. Если поле достаточно сильное, все осцилляторы выстраиваются вдоль нормали к

слою, и их оптическая плотность оказывается одинаково малой для света обеих поляризаций, см. рис. 10.23 (б). Следовательно, для света, изначально поляризованного вдоль директора, индуцированное полем уменьшение оптической плотности  $\Delta D(E) = D_{\parallel}(0) - D_{\parallel}(E) = D_{\parallel}(0) - D_{\perp}(0)$  оказывается значительным. Отношение соответствующих величин пропускания  $T(0)/T(E)$  может достигать 100. Этот эффект интересен для цветных дисплеев. Более подробную информацию об электрооптических эффектах и жидкокристаллических дисплеях можно найти в книге [24].

### 10.3. Флексоэлектричество

Мы уже знаем, что электрическое поле  $E$  вносит квадратичный вклад в плотность свободной энергии неполярного нематического жидкого кристалла  $g_E = -\varepsilon_0 \varepsilon_a E^2 / 2$ , связанный с его диэлектрической анизотропией  $\varepsilon_a$ . Но когда жидкий кристалл обладает макроскопической поляризацией  $P$ , например, спонтанной или какой-то другой, напрямую не связанной с диэлектрической анизотропией, появляется дополнительный, линейный по полю вклад в энергию  $g_E = -PE$ . Это может быть вклад от поверхностной поляризации, рассмотренной в предыдущей главе, или от флексоэлектрической поляризации в объеме вещества.

### 10.3.1. Флексоэлектрическая поляризация

#### а) Дипольное и квадрупольное флексоэлектричество

Рассмотрим рис. 10.24. На верхних картинках мы видим расположение молекул, имеющих форму груши (слева) и банана (справа), в недеформированном нематическом жидком кристалле. Даже если такие молекулы полярны (имеют дипольные моменты), нематическая фаза с симметрией  $D_{\infty h}$  не полярна. Теперь представим, что в отсутствие электрического поля этот же нематик подвержен механической деформации поперечного (слева) или продольного (справа) изгиба, т. е. S- или В-деформации.

S- или В-деформации можно создать, например, в ячейках клиновидной формы с жестко фиксированной планарной или гомотропной ориентацией директора, соответственно. Забудем на минуту, что молекулы имеют дипольные моменты. Мы видим, что S-деформация изменила группу симметрии  $D_{\infty h}$  нематической фазы на группу  $C_{\infty v}$  с полярной осью  $C_{\infty}$ , а В-деформация — на группу  $C_{2v}$  с полярной осью  $C_2$ . Это и неудивительно, так как деформации S и В соответствуют векторам  $(\mathbf{n} \operatorname{div} \mathbf{n})$  и  $(\mathbf{n} \times \operatorname{curl} \mathbf{n})$ .

Полярная симметрия разрешает появление макроскопической поляризации, амплитуда которой может быть малой или большой в зависимости от величины деформации и дипольного момента молекул, обозначенных на рисунке маленькими стрелками. При этом, как показано там же, расположение диполей в молекуле, форма молекул и их плотная упаковка обеспечивает ориентацию диполей вдоль полярных осей преимущественно вверх. Разность числа диполей с ориентацией вверх и вниз в единице объема и определяет величину поляризации. Эти простые рассуждения и привели Р. Мейера к красивой концепции пьезоэлектрической поляризации [25]:

$$\mathbf{P}_f = e_1 \mathbf{n} \operatorname{div} \mathbf{n} - e_3 (\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n}). \quad (10.72)$$

Термин «пьезоэлектрическая» был заимствован из физики твердого тела по аналогии с пьезоэлектрическим эффектом в нецентросимметричных кристаллах. Как правило, пьезоэлектрическая поляризация означает появление зарядов на поверхностях кристалла при его сжатии или растяжении без изгиба. Пьезоэффекты также характерны для полярных жидко-

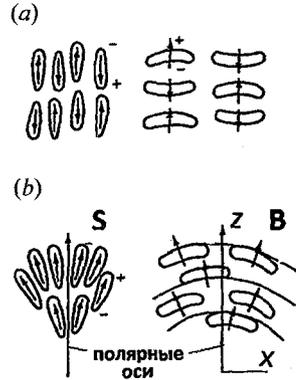
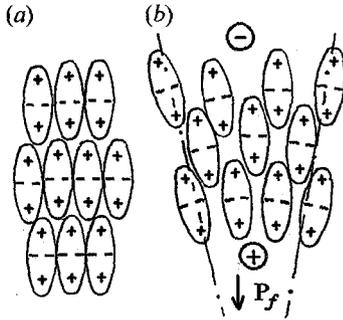


Рис. 10.24. Дипольная флексоэлектрическая поляризация. Однородная нематическая фаза с грушевидными и банановидными дипольными молекулами не имеет полярных осей (а), но в результате S- или В-деформации появляются полярные оси и флексоэлектрическая поляризация в z-направлении (б)



**Рис. 10.25.** Квадрупольная флексоэлектрическая поляризация. Недеформированная нематическая фаза, состоящая из исключительно «положительных» молекулярных квадрупольей (а) и возникновение полярной оси и флексоэлектрической поляризации при S-деформации поперечного изгиба (б). Видно, что в нижней части (б) плотность положительных зарядов больше, чем в верхней, тогда как на рисунке (а) эти плотности одинаковы

скалярному произведению  $\mathbf{n} \cdot \text{rot } \mathbf{n}$ , флексоэлектрическая поляризация не возникает.

Возникает вопрос, появится ли флексоэлектрическая поляризация, если молекулы не обладают дипольным моментом. Оказывается, появляется, но по другому механизму, связанному с квадрупольной природой молекул. Примером служит картина положительных палочкообразных квадрупольей на рис. 10.25: S-деформация приводит к избытку плотности положительных зарядов в нижней части рисунка (б) за счет более высокой плотности молекулярных квадрупольей, и, соответственно, к их недостатку плотности зарядов в верхней части. Таким образом, нижняя часть ансамбля квадрупольей заряжена положительно по отношению к нижней, и флексоэлектрическая поляризация  $\mathbf{P}_f$  по определению, направлена сверху вниз [26]. Для В-деформации нужно было бы рассмотреть избыток отрицательных зарядов в зоне их большей плотности, чтобы получить дополнительный вклад поляризации  $\mathbf{P}_f$ . Мы уже рассматривали похожий случай в связи с поверхностной поляризацией (раздел 9.1.3). Теперь, вернемся к тензору плотности квадрупольного момента (9.15), как сумме молекулярных квадрупольных моментов в единице объема. Этот тензор пропорционален квадрупольному тензору ориентационного порядка  $\hat{Q}$ , а, следовательно,

кристаллических фаз, например, хиральной смектической-S\* фазы. В данном разделе поляризация вызвана другим типом механической деформации, а именно, кривизной (flexion) поля директора, и поэтому позже была переименована де Женом во флексоэлектрическую поляризацию, а коэффициенты  $e_1$  и  $e_2$  названы флексоэлектрическими.

Два слагаемых в (10.72) относятся, соответственно, к S- и В-деформациям с флексоэлектрическими коэффициентами  $e_1$  и  $e_3$ . Действительно,  $\text{div } \mathbf{n}$  — скаляр, а  $\mathbf{P}_f$  (для S-деформации) совпадает с директором  $\mathbf{n}$ , направленным вдоль  $z$  в исходном состоянии. Для В-деформации с компонентами директора  $(n_x = 1, 0, 0)$ , вектор кривизны директора  $\text{rot } \mathbf{n} = (\partial n_x / \partial z) \mathbf{j}$  (вдоль  $y$ ) и  $\mathbf{n} \times \text{rot } \mathbf{n} = n_x (\partial n_x / \partial z) \mathbf{k}$ , и, следовательно, вектор  $\mathbf{P}_f$  (для В-деформации) тоже направлен вдоль  $z$ , как показано на рисунке. Заметим, что для деформации кручения, соответствующей

его градиент  $\nabla\hat{Q}$ , по аналогии с (9.15), пропорционален вектору поляризации. Таким образом, вклад молекулярных квадруполь в флексоэлектрическую поляризацию с коэффициентом  $e = e_1 + e_3$  дается выражением:

$$P_f^Q = e\nabla\hat{Q}. \quad (10.73)$$

В общем случае, дипольный и квадрупольный механизмы дают вклады в  $P_f$ , но соответствующие температурные коэффициенты имеют разные температурные зависимости. Это обусловлено разной симметрией тензора  $\hat{Q}$  и его градиента  $\nabla\hat{Q}$ . При дипольном механизме оба коэффициента  $e_1$  и  $e_3$  пропорциональны квадрату параметра порядка  $S$ ,  $e_d \propto S^2(T)$ , а при квадрупольном механизме коэффициент  $e = e_1 + e_3$  линеен по  $S$ ,  $e_q \propto S(T)$ . Характерная величина флексоэлектрических коэффициентов в нематиках порядка 1–10 пКл/м. Флексоэлектричество наблюдается также в смектической-А фазе [27].

#### б) Гибридная ячейка

В гибридной ячейке директор на одной из границ ориентирован геоотропно ( $\vartheta(0) = \pi/2$ ), а на другой — планарно ( $\vartheta(d) = 0$ ), с профилем директора  $\mathbf{n}(z)$ , как на рис. 10.26 (а). Следовательно, возникает комбинированная SB-деформация, которая приводит к макроскопической поляризации в плоскости  $xz$ . При этом молекулы могут быть представлены положительными квадрупольями, как на рис. 10.25, и тогда  $e > 0$ , и отрицательными, как на вставке к рис. 10.26 (б) с коэффициентом  $e < 0$ .

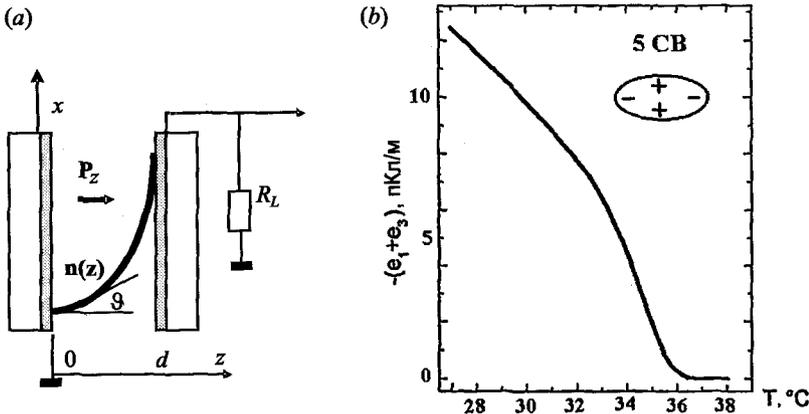


Рис. 10.26. Схема гибридной ячейки с профилем кривизны директора  $\mathbf{n}(z)$ , соответствующим деформациям продольного (вблизи  $z = 0$ ) и поперечного (вблизи  $z = d$ ) изгиба, т. е. S- и В-деформациям, приводящим к флексоэлектрической поляризации (а) и экспериментальная температурная зависимость суммы флексоэлектрических коэффициентов в нематической фазе жидкого кристалла 5CB (б)

Нетрудно рассчитать флексоэлектрическую поляризацию гибридной ячейки с жесткими условиями сцепления директора с подложками и компонентами  $n_x = \sin \vartheta$ ,  $n_y = 0$ ,  $n_z = \cos \vartheta$ . Распределение вектора поляризации  $P_f(z)$  по толщине ячейки можно получить с помощью уравнения (10.72). В нашей геометрии:

$$\mathbf{n} = \mathbf{i} \sin \vartheta(z) + \mathbf{k} \cos \vartheta(z); \quad \operatorname{div} \mathbf{n} = -\sin \vartheta \frac{d\vartheta}{dz}; \quad \operatorname{rot} \mathbf{n} = \cos \vartheta \frac{d\vartheta}{dz} \mathbf{j};$$

$$\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n} = (-\mathbf{i} \cos \vartheta + \mathbf{k} \sin \vartheta) \cos \vartheta \frac{d\vartheta}{dz}.$$

Отсюда находим компоненты поляризации, связанные с S- и В-деформациями:

$$P_f^s = -e_1 \sin \vartheta \frac{d\vartheta}{dz} (\mathbf{i} \sin \vartheta + \mathbf{k} \cos \vartheta),$$

$$P_f^b = -e_3 \cos \vartheta \frac{d\vartheta}{dz} (-\mathbf{i} \cos \vartheta + \mathbf{k} \sin \vartheta).$$

Теперь, комбинируя  $x$ - и  $z$ -компоненты этих двух уравнений, получаем проекции вектора флексоэлектрической поляризации на оси  $x$  и  $z$  при  $P_{fy} = 0$ :

$$P_{fx} = \left( -e_1 \sin^2 \vartheta + e_3 \cos^2 \vartheta \right) \frac{d\vartheta}{dz}, \quad (10.74 a)$$

$$P_{fz} = -\frac{1}{2}(e_1 + e_3) \sin 2\vartheta \frac{d\vartheta}{dz}. \quad (10.74 b)$$

Из (10.74) видно, что  $z$ -компонента поляризации  $P_{fz}$  зависит от суммы коэффициентов  $e = e_1 + e_3$  и при отрицательной величине  $e$ , она должна быть направлена от поверхности с  $z = 0$  (с гомеотропной ориентацией  $\mathbf{n}$ ) к поверхности с  $z = d$ . После интегрирования по  $z$  получаем среднюю по толщине компоненту поляризации  $\langle P_{fz} \rangle$

$$\langle P_{fz} \rangle = \frac{1}{d} \int_0^d P_{fz} dz = \frac{e_1 + e_3}{4d} (\cos 2\vartheta_d - \cos 2\vartheta_0) = -\frac{e_1 + e_3}{2d}. \quad (10.75)$$

Следовательно, если мы измерим  $\langle P_{fz} \rangle$  в гибридной ячейке, то найдем коэффициент  $e = e_1 + e_3$ . Здесь возникает проблема с экранировкой поляризации свободными зарядами на поверхности, которую трудно решить традиционными электрооптическими методами.

### с) Измерение $P_f$

Однако, нетрудно измерить производную поляризации по температуре  $dP_f/dT$ , т. е. пирозлектрический коэффициент  $\gamma$ . Тогда, интегрируя  $\gamma(T)$

от некоторой температуры  $T_i$  в изотропной фазе, где заведомо  $P_f = 0$ , можно найти флексоэлектрическую поляризацию  $P_f(T)$  во всем интервале нематической фазы. Мы измеряли пироккоэффициент  $\gamma$ , используя кратковременный нагрев нематика мощным лазерным импульсом длительностью 10 нс в схеме, показанной ранее на рис. 9.13. Существенным отличием этих измерений от измерений поверхностной поляризации было использование гибридных ячеек вместо ячеек с однородными (планарными или гомеотропными) слоями и применение небольшой добавки красителя для однородного поглощения света [28]. Под действием одиночных лазерных импульсов, температура слоя поднималась на  $\Delta T \approx 0,05$  К ( $\Delta T$  измерялась по изменению показателя преломления нематика зондирующим лучом гелий-неонового лазера), и флексоэлектрическая поляризация изменялась. Чтобы компенсировать это изменение  $\Delta P_f$ , свободные заряды  $q$  проходят через внешнюю цепь, и соответствующий импульс тока  $i = dq/dt$  измеряется осциллографом. Используя тождество

$$i = \frac{\partial q}{\partial t} = A \frac{\partial P}{\partial t} = A \frac{\partial P}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = A\gamma \frac{\partial T}{\partial t},$$

где  $A$  — площадь ячейки, получаем величину  $\gamma \partial T / \partial t$  в каждой температурной точке. При коротком лазерном импульсе величина  $\partial T / \partial t$  — это просто скачок температуры  $\Delta T$ , и значение  $\gamma$  легко определяется. После интегрирования по температуре ячейки получаем температурную зависимость флексоэлектрической поляризации нематической фазы.

$$P_f(T) = \int_{T_i}^T \gamma(T) dT. \quad (10.76)$$

Пример такой зависимости приведен на рис. 10.26 (b). Максимальная величина коэффициента  $e$  для 5СВ оказалась равной  $-12$  пКл/м. Минус означает, что молекулярные квадрупольные моменты отрицательны, как показано на вставке к рисунку.

Для стандартных нематиков порядок величины  $e$  (около 10 пКл/м) выглядит вполне разумным. Однако, недавно синтезированы вещества с сильно изогнутыми молекулами, для которых измерения флексоэлектрического коэффициента дали значения на три порядка выше [29]. Если такой материал помещен между двумя гибкими полимерными пластинками с электродами, то при периодическом изгибе пластинок наблюдаются электрические токи порядка нескольких нА. Возможно, что этот (гигантский) эффект обусловлен формированием полярных кластеров нематической фазы, т. е. нарушением квадрупольной симметрии нематической фазы. Каким бы ни был его механизм, гигантский эффект весьма интересен для практического применения в микро-преобразователях механической энергии в электрическую.

### 10.3.2. Обратный флексоэлектрический эффект

#### а) Однородная деформация

Итак, понятно, что S- и В-деформации нематика с неизбежностью приводят к электрической поляризации. Естественно ожидать и обратный эффект, когда электрическое поле вызывает деформацию жидкого кристалла по флексоэлектрическому механизму. Действительно, если нематик с бананообразными молекулами, имеющими диполи, перпендикулярные их длинным осям, помещен в электрическое поле, эти диполи преимущественно ориентируются вдоль поля, что и приводит к В-деформации. Этот эффект наблюдается в нематической фазе с нулевой диэлектрической анизотропией.

Пусть директор нематического жидкого кристалла ориентирован гомеотропно ( $\mathbf{n} \parallel z$ ) и однородное поле  $\mathbf{E} \parallel x$ , как показано рис. 10.27 (а). При отрицательной анизотропии  $\epsilon_a$ , в отсутствие флексоэлектрического эффекта такая конфигурация стабильна при любой разумной напряженности поля  $E_x$ . Однако, на эксперименте [30] наблюдается В-деформация (продольный изгиб), величину которой можно рассчитать. При нулевой энергии сцепления и малых деформациях, компоненты директора записываются так:

$n_z = \cos \theta(z) \approx 1$ ;  $n_x = \sin \theta(z) \approx \theta(z)$  и  $n_y = 0$ , откуда следует:

$$\operatorname{div} \mathbf{n} = \frac{\partial n_z}{\partial z} = -\sin \theta \frac{\partial \theta}{\partial z}; \quad \mathbf{n} \times \operatorname{div} \mathbf{n} \approx -\sin \theta \frac{\partial \theta}{\partial z} \mathbf{k};$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{n} = \frac{\partial n_x}{\partial z} \mathbf{j} = \cos \theta \frac{\partial \theta}{\partial z} \mathbf{j}; \quad \mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n} = \mathbf{k} \times \cos \theta \frac{\partial \theta}{\partial z} \mathbf{j} \approx -\frac{\partial \theta}{\partial z} \mathbf{i}$$

При малых деформациях  $\cos \theta(z) \rightarrow 0$ , и можно оставить только  $x$ -компоненту вектора флексоэлектрической поляризации (10.72):

$$P_{fx} \approx e_3 \frac{\partial \theta}{\partial z}.$$

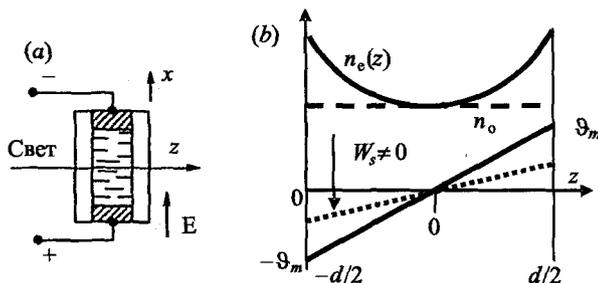


Рис. 10.27. Обратный флексоэлектрический эффект: (а) Структура нематической ячейки. (б) Профиль угла директора  $\theta(z)$  при нулевой энергии сцепления  $W_s = 0$  (сплошная прямая линия) и конечной энергии  $W_s \neq 0$  (точечная линия). Верхние кривые показывают профили главных показателей преломления  $n_o$  (пунктирная линия) и  $n_e(z)$  (сплошная линия)

При  $\varepsilon_a = 0$ , плотность свободной энергии в объеме включает вклады от упругости и флексоэлектрического эффекта:

$$g = -P_{fs}E + \frac{K_{33}}{2} \cdot \left( \frac{\partial \theta}{\partial z} \right)^2 = \frac{K_{33}}{2} \cdot \left( \frac{\partial \theta}{\partial z} \right)^2 - e_3 E \frac{\partial \vartheta}{\partial z}. \quad (10.77)$$

В данном случае мы пренебрегаем энергией сцепления директора с поверхностью ( $W_s = 0$ ), и директор может свободно отклоняться от оси  $z$  на обеих поверхностях. В соответствии с уравнением Эйлера (7.22), минимизация  $g$  по  $\partial \vartheta / \partial z$  приводит к балансу моментов:

$$0 - \frac{d}{dz} \left( K_{33} \frac{\partial \vartheta}{\partial z} - e_3 E \right) = 0 \quad \text{или} \quad \left( K_{33} \frac{\partial \vartheta}{\partial z} - e_3 E \right) = \text{const}. \quad (10.78)$$

Отсюда следует

$$\frac{\partial \theta}{\partial z} = \frac{e_3 E}{K_{33}} + C_1.$$

Так как в нулевом поле повсюду  $\partial \vartheta / \partial z = 0$ , постоянная  $C_1 = 0$ , и мы получаем интересный результат, а именно прямолинейный профиль  $\vartheta(z)$  и постоянство флексоэлектрической поляризации:

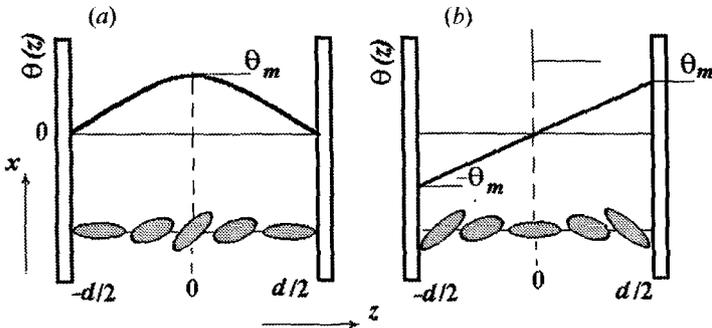
$$\theta = \frac{e_3 E}{K_{33}} z \quad \text{и} \quad P_f = \frac{e_3^2 E}{K_{33}} = \text{const}. \quad (10.79)$$

Здесь  $z = 0$  соответствует середине слоя жидкого кристалла. Профиль угла отклонения директора показан на рис. 10.27 (b) прямой сплошной линией. В середине ячейки директор сохраняет исходную ориентацию, а максимальные отклонения директора  $\pm \vartheta_m$  оказываются на ограничивающих поверхностях  $z = \pm d/2$ :

$$\theta_m = \pm \frac{e_3 E d}{2 K_{33}}.$$

Такая антисимметричная деформация разительно отличается от симметричной деформации, характерной для перехода Фредерикса. Полезно сравнить эти два случая. рис. 10.28 иллюстрирует картину распределения молекулярных осей, т. е. директора  $\mathbf{n}$  (внизу) и профиля его проекции  $n_x = \sin \vartheta \approx \vartheta(z)$  на ось  $x$  (вверху) для двух типов деформаций, соответствующих переходу Фредерикса с жесткой энергией сцепления (a) и флексоэлектрическому эффекту с нулевой энергией сцепления (b) на противоположных поверхностях.

Показательно, что в уравнении (10.77) для плотности свободной энергии, флексоэлектрический вклад пропорционален первой производной  $\partial \vartheta / \partial z$ . Соответственно, интегрирование по толщине ячейки приводит



**Рис. 10.28.** Картина распределения молекулярных осей (внизу) и профилей угла деформации  $\vartheta(z)$  (вверху) для перехода Фредерикса с жесткой энергией сцепления (а) и флексоэлектрического эффекта с нулевой энергией сцепления (b) на противоположных поверхностях с гомеотропной ориентацией директора

только к поверхностному флексоэлектрическому вкладу  $W_f(\vartheta_{\pm d/2})$  в свободную энергию ячейки в целом. Поэтому в уравнении баланса моментов (10.78), в объеме слоя жидкого кристалла отсутствует флексоэлектрический вклад и остается лишь момент упругих сил:

$$\frac{d}{dz} \left( K_{33} \frac{\partial \vartheta}{\partial z} - e_3 E_x \right) = K_{33} \frac{d^2 \vartheta}{dz^2} . \quad (10.80)$$

Следовательно, деформация поля директора  $\vartheta(z)$  в однородном электрическом поле  $E_x$  инициирована границами ячейки, и конечная энергия сцепления директора с поверхностью является необходимым условием ее возникновения в одномерном случае, который мы рассматриваем. Интересно, что при конечной, но слабой энергии сцепления, линейный профиль угла  $\vartheta(z)$  сохраняется, хотя максимальные величины угла  $\vartheta_m$  на поверхностях  $z = -d/2$  и  $+d/2$  уменьшаются. Профили угла отклонения директора показаны на рис. 10.27 (b) сплошной и точечной линиями, относящимися, соответственно, к нулевой ( $W_s = 0$ ) и конечной ( $W_s > 0$ ) энергии сцепления. Там же показаны профили главных показателей преломления  $n_o$  и  $n_e(z)$ , которые нам понадобятся в дальнейшем.

Поскольку с увеличением энергии сцепления  $W_s$  абсолютные значения углов  $\vartheta_m$  на границах уменьшаются, в эксперименте это может выглядеть, как уменьшение флексоэлектрического коэффициента  $e_3$ . Так как энергию сцепления  $W_s$  вообще очень трудно измерять, обычно не удается разделить вклады от  $W_s$  и  $e_3$  в электрооптическом эксперименте. Именно поэтому, следует использовать пьезоэлектрический метод для нахождения  $e = e_1 + e_3$  или какие-то другие методы.

*b) Электрооптические свойства*

Так как профиль  $\vartheta(z)$  линеен, то нетрудно рассчитать фазовую задержку света при его нормальном падении,  $\mathbf{k} \parallel z$ , на ячейку с исходной геометропной ориентацией директора на противоположных поверхностях. В отсутствие внешнего поля, длинная ось диэлектрического эллипсоида совпадает с осью директора  $z$ , а, значит, показатель преломления для любой поляризации света один и тот же,  $n_o = n_{\perp}$ . С увеличением поля  $E_x$ , из-за отклонения директора в плоскости  $xz$ ,  $y$ - и  $x$ -компоненты показателя преломления будут соответствовать обыкновенному и необыкновенному лучам,  $n_y = n_o = n_{\perp}$ ,  $n_x(z) = n_e(z)$ . Интегрируя  $n_e(z)$  по толщине слоя нематика  $d$ , получаем среднее по слою значение  $\langle n_e \rangle$ :

$$\langle n_e \rangle = \frac{1}{d} \int_{-d/2}^{d/2} \frac{n_{\perp} n_{\parallel}}{\left( n_{\perp}^2 \sin^2 \vartheta + n_{\parallel}^2 \cos^2 \vartheta \right)^{1/2}} dz.$$

Для малых деформаций, разлагая  $\sin \vartheta \approx \vartheta$ ,  $\cos \vartheta \approx 1 - \vartheta^2/2!$ ,  $\cos^2 \vartheta \approx 1 - \vartheta^2 + \dots$  получаем

$$\langle n_e \rangle = \frac{1}{d} \int_{-d/2}^{d/2} \frac{n_{\perp}}{\left[ 1 - \left( 1 - \frac{n_{\perp}^2}{n_{\parallel}^2} \right) \vartheta^2 \right]^{1/2}} dz \approx \frac{1}{d} \int_{-d/2}^{d/2} \left[ n_{\perp} + \frac{n_{\perp}}{2} \left( 1 - \frac{n_{\perp}^2}{n_{\parallel}^2} \right) \vartheta^2 \right] dz$$

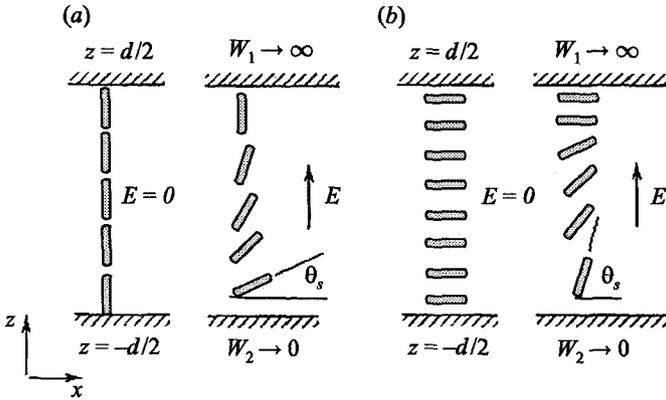
и, подставляя сюда  $\vartheta = e_3 E z / K_{33}$  из (10.79) (при нулевой энергии сцепления) и интегрируя, приходим к формулам для среднего показателя преломления  $\langle n_e \rangle$ :

$$\langle n_e \rangle \approx n_{\perp} + \frac{n_{\perp}}{2d} \left( 1 - \frac{n_{\perp}^2}{n_{\parallel}^2} \right) \left( \frac{e_3 E}{K_{33}} \right)^2 \int_{-d/2}^{d/2} z^2 dz, \quad \text{где} \quad \int_{-d/2}^{d/2} z^2 dz = \frac{d^3}{12}.$$

Наконец, находим фазовую задержку луча  $\delta = 2\pi d(n_e - n_o)/\lambda$ :

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \left( \frac{e_3}{K_{33}} \right)^2 \left( 1 - \frac{n_{\perp}^2}{n_{\parallel}^2} \right) \frac{n_{\perp} d^3}{24} E^2. \quad (10.81)$$

Зависимости  $\delta \propto d^3$  и  $\delta \propto E^2$  хорошо согласуются с экспериментом [30], и, в принципе, уравнение (10.81) позволяет найти  $e_3$  по измерениям фазовой задержки, если модуль  $K_{33}$  измерен по порогу перехода Фредерикса. Однако, на эксперименте практически невозможно получить нулевую энергию сцепления и приходится довольствоваться отношением  $e_3/W_s$ , где  $W_s$  может изменяться на несколько порядков величины. Еще один фактор, влияющий на оценки флексоэлектрических коэффициентов, — это поперечная поляризация, рассмотренная в предыдущей главе.



**Рис. 10.29.** Обратный флексоэлектрический эффект в ячейках с гомеотропной (а) и планарной (б) ориентацией директора и электрическим полем, направленным вдоль нормали к подложкам. Слабая энергия сцепления директора с нижней подложкой разрешает флексоэлектрической деформации распространяться вверх от поверхности в объем ячейки ( $\epsilon_a = 0$ )

Если диэлектрическая анизотропия конечна, ситуация усложняется наличием дополнительного вклада  $g_E = -\epsilon_0 \epsilon_a E^2 / 2$  в свободную энергию, и этот случай подробно обсуждается в работе [31]. Там же рассмотрены и другие геометрии наблюдения флексоэлектрического эффекта. Например, можно приложить поле вдоль нормали к ячейке с гомеотропной ориентации директора. В этом случае, при малых значениях  $\epsilon_a$  наблюдается флексоэлектрическая S-деформация на одной из границ со слабой энергией сцепления, см. рис. 10.29 (а). В другой, а именно, планарной геометрии ячейки с асимметричными условиями на границах, также наблюдается S-деформация на поверхности со слабой энергией сцепления директора, см. рис. 10.29 (б). В обоих случаях, получена оценка поверхностного флексоэлектрического момента:  $(e_1 + e_3)E\vartheta_s$  [31].

### с) Динамика флексоэлектрического эффекта

Интересно сравнить характерные времена релаксации двух сильно различающихся распределений директора, приведенных на рис. 10.28. В обоих случаях исходная геометрия гомеотропна, деформация предполагается малой поле  $E_x$  выключено.

Для перехода Фредерика (а) используем баланс упругих и вязких сил:

$$K_{33} \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2} = \gamma_1 \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \quad (10.82)$$

с общим решением  $\vartheta = \vartheta_m \exp(t/\tau) \sin qz$ , где  $q = \pi/d$ . При малых деформациях рассматриваем только одну гармонику с характерным временем релаксации  $\tau_d$ , зависящим от квадрата толщины слоя нематика ( $d = 10$  мкм):  $\tau_d = \gamma_1 / K_{33} q^2 = \gamma_1 d^2 / \pi^2 K_{33}$ . Для типичных величин энергии сцепления  $W^s \approx 10^{-5}$  Дж/м<sup>2</sup> и модуля упругости  $K_{33} \approx 10^{-11}$  Н экстраполяционная длина  $b = K_{33}/W^s \approx 1$  мкм и «кажущаяся» толщина слоя  $d + 2b = 12$  мкм. При вращательной вязкости  $\gamma_1 \approx 0,1$  Па·с, получаем время упругой релаксации  $\tau_d = \gamma_1 / K_{33} q^2 \approx 150$  мс.

Теперь рассмотрим релаксацию флексоэлектрической деформации, случай (b) на рис. 10.28. Линейный характер деформации  $\theta(z) = e_3 E z / K_{33}$ , см. (10.79), означает, что момент сил упругости отсутствует,  $K_{33} \partial^2 \vartheta / \partial z^2 = 0$ , и релаксация директора определяется только моментами поверхностных и вязких сил. В этом случае ожидается, что распределение директора  $\vartheta(z)$  по слою жидкого кристалла будет релаксировать с характерным (флексоэлектрическим) временем,

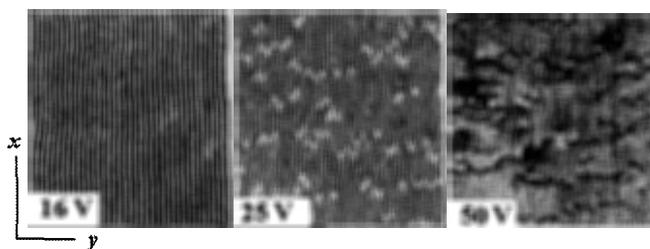
$$\tau_f \approx \frac{\gamma_1 d}{W^s}, \quad (10.83)$$

включающем только толщину слоя  $d$ , вращательную вязкость  $\gamma_1$  и энергию сцепления директора  $W^s$ . Для тех же типичных параметров  $d = 10$  мкм,  $\gamma_1 \approx 0,1$  Па·с и  $W^s \approx 10^{-5}$  Дж/м<sup>2</sup> получается время релаксации  $\tau_f = 100$  мс, очень близкое к  $\tau_d$ . Разумеется, для более тонких ячеек время  $\tau_d$  будет уменьшаться пропорционально  $d^2$ , а время  $\tau_f$  — пропорционально  $d$ .

Интересно, что, если к флексоэлектрической ячейке приложено переменное поле, то в ней возникают волны ориентации директора, которые распространяются от поверхностей в объем [32]. Вообще, очень удобно изучать осцилляции директора вблизи поверхности, используя метод полного внутреннего отражения [33]. В таких условиях флексоэлектрический эффект наблюдается на частотах вплоть до 10 кГц.

### 10.3.3. Флексоэлектрические домены

Здесь мы рассмотрим случай, когда флексоэлектрический момент действует на директор в объеме образца. Используется типичная нематическая ячейка с исходной планарной ориентацией директора вдоль оси  $x$  и электрическим полем, направленным вдоль оси  $z$ . Энергия сцепления директора на противоположных границах практически бесконечна. Диэлектрическая анизотропия либо равна нулю, либо мала и отрицательна, а проводимость почти полностью отсутствует. При включении постоянного напряжения, вдоль директора формируется картина темных и светлых полос (доменов), легко наблюдаемых в поляризационный микроскоп. Эти



**Рис. 10.30.** Флексоэлектрическая неустойчивость. Фотографии флексоэлектрических доменов с периодом, управляемым электрическим полем (толщина нематической ячейки 12 мкм)

домены имеют очень интересную особенность; их период уменьшается с повышением приложенного напряжения, см. рис. 10.30 [34].

Появление доменов с изменением периода в электрическом поле было предсказано теоретически [35]. Плотность свободной энергии включала упругий, диэлектрический ( $\epsilon_0 \epsilon_a (\mathbf{E} \mathbf{n})^2$ ) и флексоэлектрический ( $\mathbf{P} \mathbf{E}$ ) вклады, и рассматривалась *двумерная деформация*, так что решение уравнения баланса моментов записывалось для двух углов, а, именно,  $\varphi$  (с отсчетом от оси  $x$  в плоскости  $xy$ ) и  $\vartheta$  (с отсчетом от оси  $x$  в плоскости  $xz$ ).

$$\varphi = \varphi_0 \sin(qy) \cos\left(\frac{\pi z}{d}\right), \quad \vartheta = \vartheta_0 \cos(qy) \cos\left(\frac{\pi z}{d}\right).$$

Появление картины доменов имеет пороговый характер, и критическое напряжение  $U_c$ , а также критическая ширина доменных полос  $w_c$  даются уравнениями:

$$U_c = \frac{2\pi K}{|e|(1-\mu)} \quad \text{и} \quad w_c = \frac{d}{\pi} \left( \frac{1+\mu}{1-\mu} \right)^{1/2}, \quad (10.84)$$

где

$$\mu = \frac{\epsilon_0 \epsilon_a K}{e^2} \quad \text{и} \quad e = e_1 + e_3.$$

Следовательно, в нематике с компенсированной диэлектрической анизотропией,  $\epsilon_a \approx 0$ , пороговое напряжение определяется исключительно отношением  $K/e$ , а, значит, можно определить флексоэлектрический коэффициент напрямую, исключая свойства поверхностей. В конкретном случае,  $e \approx 6,7 \cdot \text{пКл/м}$  при комнатной температуре [34].

Очень показательно, что в рассмотренной доменной картине распределение директора  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  имеет хиральную структуру. Это выяснилось позже [36], когда были сделаны численные расчеты деформации для той же

самой исходной геометрии поля директора с компонентами  $n_x \approx 1$ ,  $n_y^0 = \cos qy$ ,  $n_z^0 = \sin qy$ . Выяснилось, что проекции директора на плоскость  $zy$ , т. е.  $n_{\perp} = (n_y, n_z)$ , вращаются вокруг оси  $x$  по мере продвижения вдоль оси  $y$ . Рисунок 10.31 иллюстрирует соответствующую спиральную картину. Расчеты показывают, что с изменением знака постоянного поля, приложенного вдоль направления  $z$ , знак хиральности изменяется с правого на левый и наоборот. Это еще один пример нарушения зеркальной симметрии электрическим полем.

Как показывают расчеты и экспериментальные данные, период доменов  $w$  уменьшается с возрастанием приложенного напряжения,  $w \sim U^{-1}$ . В физике жидких кристаллов это, пожалуй, единственный случай. Фактически, флексоэлектрические доменные картины — это дифракционные решетки с периодом, управляемым электрическим полем, которые могут использоваться в устройствах обработки информации и перестраиваемых микролазерах.

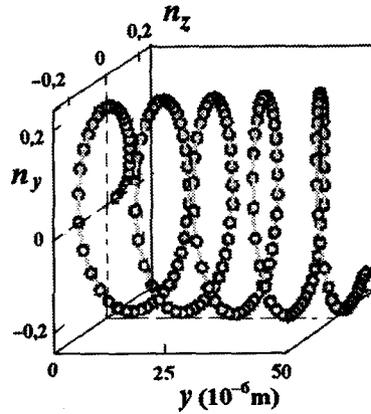


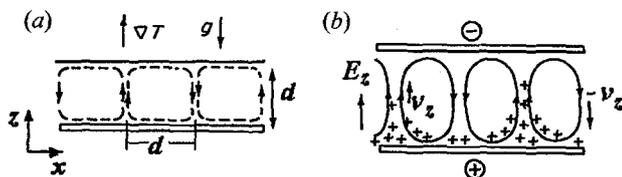
Рис. 10.31. Флексоэлектрическая неустойчивость. Индуцированная электрическим полем спиральная структура поля директора, представленная его проекциями  $n_z$  и  $n_y$

## 10.4. Электрогидродинамическая неустойчивость

В этом разделе мы очень кратко обсудим электрогидродинамические (ЭГД) неустойчивости в нематиках, вызванные потоками жидкости под действием электрического поля. Известен целый набор интересных критических явлений такого рода, описанных в литературе [7, 37, 38], но здесь мы рассмотрим только один, но очень показательный пример ЭГД неустойчивости, связанный с анизотропией электропроводности.

### 10.4.1. Причины неустойчивостей

Рассмотрим две силы, действующие на малый объем жидкости, а именно, силу тяжести, которая тянет этот объем вниз и силу Архимеда, поднимающую его вверх. Эта ситуация стабильна. Нестабильность возникает, когда жидкость подогревается снизу в мелкой сковородке; тогда, при повышении температуры теплые придонные слои жидкости стремятся



**Рис. 10.32.** Конвективная неустойчивость, вызванная градиентом температуры (а) и электрогидродинамическая неустойчивость, вызванная однополярной инжекцией зарядов (б) в изотропную жидкость

подняться вверх, а холодные верхние слои — опуститься вниз, рис. 10.32 (а). Очевидно, что обе силы конкурируют друг с другом, и нам кажется, что фронт микроскопических частиц теплой жидкости будет проникать сквозь фронт холодной жидкости вдоль вертикальной оси  $z$ . На самом же деле, наблюдается периодическая стационарная картина течения жидкости в горизонтальной плоскости  $xу$ , связанная с восходящими и нисходящими макроскопическими потоками жидкости. Эта картина в виде двумерной гексагональной решетки возникает резко при достижении определенной, критической величины вертикального градиента температуры  $\nabla T_c$ . Это еще один пример нарушения симметрии среды, вызванного конвективной гидродинамической неустойчивостью, так называемой, *неустойчивостью Бенара*.

Представим теперь, что имеется конденсатор, заполненный диэлектрической жидкостью, к которому приложено электрическое поле  $E$  вдоль нормали к обкладкам конденсатора, см. рис. 10.32 (б). Предположим, что нижний электрод инжектирует в жидкость положительные заряды с плотностью  $\rho$ , и внизу образуется облако объемного заряда (раздел 6.3.3). Тогда, под действием электрического поля заряженные области жидкости должны выталкиваться вверх против силы тяжести. Однако, как и в предыдущем примере, заряженный слой не будет подниматься, как единый блок, а разобьется на отдельные вихри (рулоны), лежащие в плоскости  $xу$ . Таким образом, мы опять заметим возникновение конвективной неустойчивости, на этот раз, электрогидродинамической. Правда, оптический контраст картин, образующихся в изотропной жидкости, очень слаб.

Конечно, анизотропия жидких кристаллов привносит новые особенности в эти явления. В частности, анизотропия электрической и магнитной восприимчивости ответственна за переход Фредерикса в нематиках и волнообразную неустойчивость холестерических жидких кристаллов, а анизотропия электропроводности — за возникновение ЭГД неустойчивости (см. ниже). Эти неустойчивости имеют пороговый характер и не наблюдаются в изотропных жидкостях. Кроме того, благодаря оптической анизотропии жидких кристаллов, контраст любых картин нестабильности резко усиливается, и тем самым облегчается исследование самых разных

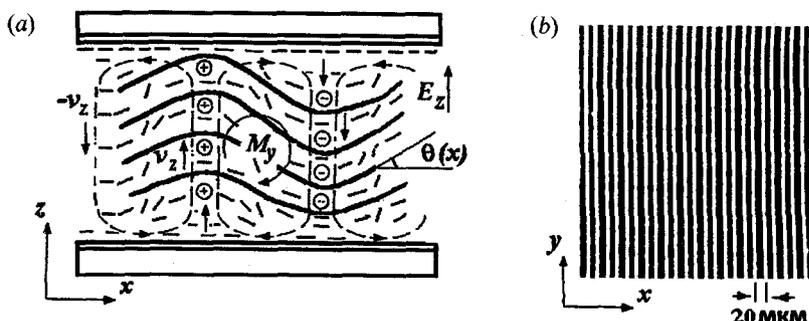
неустойчивостей жидких кристаллов, в том числе возникающих и без участия низкочастотной анизотропии их свойств, т. е. по «изотропным механизмам». Вообще, исследование таких картин занимает целую область физики, имеющей дело с нелинейным откликом диссипативных сред на внешние поля, и жидкие кристаллы являются очень подходящими объектами для изучения этих явлений [39, 40, 41].

Теперь предположим, что наш конденсатор заполнен нематической смесью с компенсированной диэлектрической анизотропией,  $\epsilon_a \approx 0$ , и опять электрод инжектирует в жидкость положительные заряды. Пусть в отсутствие поля директор нематика направлен вдоль оси  $x$ , а возникающая в постоянном поле картина потоков жидкости взаимодействует с полем директора, см. рис. 10.33 (а). Максимальная скорость жидкости будет там, где концентрируется пространственный заряд, см. рис. 10.33 (а). Напротив, максимальное отклонение угла директора  $\vartheta(x)$  от оси  $x$  будет наблюдаться там, где максимален *градиент скорости* жидкости, т. е. в центрах рулонов, поперечное сечение которых показано сплошными линиями на рис. 10.33 (а). Такой механизм отклонения директора особенно сильно проявляется в условиях, когда нематик имеет большую положительную *анизотропию электропроводности*  $\sigma_a = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$ . Тогда гидродинамический момент  $M_y$ , обусловленный сдвиговым течением жидкого кристалла и связанный с анизотропией  $\sigma_a$ , может превышать момент электрического поля, связанного с диэлектрической анизотропией  $\epsilon_a$ , если она не слишком велика. Именно момент  $M_y$  был использован для ориентации директора в нематической и смектической-А фазах, при исследовании их структуры методом рентгеновской дифракции, см. рис. 4.16. Этот же момент, описанный Карром и др. [42], ответственен за неустойчивость Карра—Хелфриха, которая тоже индуцируется пространственным зарядом, но без инъекции, а вследствие его аккумуляции из-за анизотропии электропроводности.

#### 10.4.2. Модель неустойчивости Карра—Хелфриха

Эта неустойчивость наблюдается на переменном токе с частотой, не превышающей обратного времени диэлектрической релаксации,  $\omega_q = 1/\tau_q = \sigma/\epsilon_0\epsilon$ . Пусть в ячейке с достаточно проводящим нематическим жидким кристаллом и  $\epsilon_a \leq 0$ , директор направлен вдоль оси  $x$ , а синусоидальное напряжение приложено к электродам, перпендикулярным оси  $z$ . Тогда возникает регулярная картина вихревого движения жидкости в форме длинных рулонов [43], параллельных оси  $y$  и показанных на фотографии, рис. 10.33 (б).

Неустойчивость возникает в ячейках толщиной  $d = 10\text{--}100$  мкм с четким, независимым от толщины порогом по напряжению. При подсветке рулоны ведут себя как цилиндрические линзы, образуя дифракционную картину с фокусировкой света на экране, рис. 10.34. Следует отметить, что

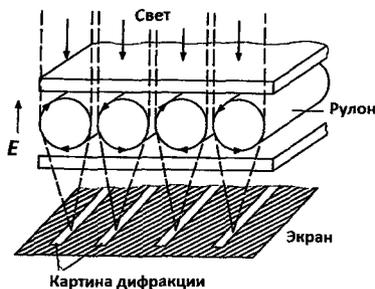


**Рис. 10.33.** ЭГД неустойчивость Карра—Хелфриха в нематическом жидком кристалле: (а) начало неустойчивости, вызванной противодействием упругого и гидродинамического моментов; (б) фотография доменов Вильямса, наблюдаемых при напряжении 7,5 В в ячейке толщиной 20 мкм, заполненной жидким кристаллом MBVA

электрогидродинамические домены, вызванные ультразвуком, еще раньше наблюдались Капустиным и Дмитриевым [44].

#### а) Порог неустойчивости в простой модели

Физический механизм явления базируется на системе уравнений, предложенной Хелфрихом [45]. Мы воспроизведем здесь его расчет порогового поля на простой, но инструктивной одномерной модели, параметры которой уже перечислены выше в связи с рис. 10.33 (а). С самого начала постулируется  $\varepsilon_a = 0$  и малая флуктуация угла отклонения директора  $\vartheta(x)$  с периодом  $w_x \approx d$ :



**Рис. 10.34.** Вихревое движение жидкого кристалла под действием поля приводит к образованию вращающихся рулонов, сопровождающегося оптической картиной темных и светлых полос на экране вследствие дифракции на рулонах

$$\vartheta(x) = \vartheta_m \cos \frac{\pi x}{w_x}. \quad (10.85)$$

Как только к ячейке приложено постоянное поле  $E_z$ , эта флуктуация вызывает слабое, периодическое вдоль  $x$ , отклонение линий электрического тока в сторону направления директора, пропорциональное анизотропии проводимости  $\sigma_a = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp} > 0$ . Это порождает  $x$ -компоненту тока, которая, в свою очередь, создает плотность пространственного заряда  $\rho(x)$ , периодически распределенную вблизи плоскостей  $yz$ , где директор  $\mathbf{n} \parallel x$ , т. е.  $\vartheta = 0$ . Отсюда возникает и про-

екция поля ( $E_x$ ). Теперь вектор плотности электрического тока не параллелен нормали к слою, а записывается как  $J_i = \sigma_{ij} E_j$ , где тензор электропроводности имеет стандартную форму

$$\sigma_{ij} = \sigma_{\perp} \delta_{ij} + \sigma_a n_i n_j.$$

В соответствии с нашей геометрией,  $\mathbf{E} = (E_x, 0, E_z)$ ,  $\mathbf{n} = (\cos \vartheta, 0, \sin \vartheta)$ , а проводимость дается тензором

$$\hat{\sigma}_{xz} = \sigma_{\perp} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \sigma_a \begin{pmatrix} \cos^2 \vartheta & \cos \vartheta \sin \vartheta \\ \cos \vartheta \sin \vartheta & \sin^2 \vartheta \end{pmatrix}.$$

Теперь, проекция вектора тока на ось  $x$  для слабых деформаций  $\vartheta(x)$  дается формулой

$$J_x = \sigma_{\perp} E_x + \sigma_a E_x \cos^2 \vartheta + \sigma_a E_z \sin \vartheta \cos \vartheta \approx \sigma_{\parallel} E_x + \sigma_a E_z \vartheta,$$

где проекция поля  $E_x$  образована накоплением пространственного заряда  $\rho(x)$ :

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = \frac{\partial E_x}{\partial x} = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_{\parallel}} \rho(x), \quad (10.86)$$

а плотность  $\mathbf{J}$  подчиняется закону сохранения тока:

$$\operatorname{div} \mathbf{J} = \frac{\partial J_x}{\partial x} = \sigma_{\parallel} \frac{\partial E_x}{\partial x} + \sigma_a E_z \frac{\partial \vartheta}{\partial x} = 0. \quad (10.87)$$

Комбинируя (10.85–10.87), мы получим периодическое распределение заряда вдоль оси  $x$ :

$$\rho(x) = \frac{\varepsilon_0 \sigma_a \varepsilon_{\parallel} E_z \vartheta_m}{\sigma_{\parallel} w_x} \sin \frac{\pi x}{w_x}. \quad (10.88)$$

Из-за пространственного заряда и соответствующей силы  $-\rho(x)E$  нematic начинает двигаться со скоростью  $v_z$ , входящей в упрощенную форму уравнения Навье—Стокса (8.16):

$$\eta \frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} = -\rho(x) E_z, \quad (10.89)$$

где  $\eta = (1/2) (\alpha_4 + \alpha_5 - \alpha_2)$  — комбинация коэффициентов вязкости Лесли  $\alpha_i$ .

При определенном, критическом напряжении дестабилизирующий гидродинамический момент,  $M_y = \alpha_2 (\partial v_z / \partial x)$ , вызванный градиентом скорости  $v_z$ , и действующий на директор, сравнивается с противодействующим ему моментом упругих сил, и уравнение равновесия этих моментов можно записать так:

$$K_{33} \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} = \alpha_2 \frac{\partial v_z}{\partial x}. \quad (10.90)$$

Интегрируя (10.89) с учетом (10.88), мы получаем градиент скорости

$$\frac{\partial v_z}{\partial x} = \frac{E_z^2 \sigma_a \varepsilon_0 \varepsilon_{\parallel} \vartheta_m}{\eta \sigma_{\parallel}} \cos \frac{\pi x}{w_x} \quad (10.91)$$

и окончательно, комбинируя (10.90) и (10.91)), приходим к уравнению для  $\vartheta(x)$  аналогичному (10.52). Его решение и даст пороговое напряжение неустойчивости:

$$U_{cr} = E_{cr} d = \left[ \frac{\pi^2 K_{33} \sigma_{\parallel} \eta}{(-\alpha_2) \varepsilon_0 \varepsilon_{\parallel} \sigma_a} \right]^{1/2} \cdot \frac{d}{w_x}. \quad (10.93)$$

Очевидно, что  $U_{cr}$  зависит от анизотропии  $\sigma_a$  в знаменателе. В нематиках с ближним смектическим порядком при определенной температуре  $\sigma_a = 0$  и, как показывает опыт, в этой температурной точке ЭГД неустойчивость не возникает. Пороговое напряжение зависит также от отношения вязкостей  $\eta/\alpha_2$ , которые довольно близки по величине, и поэтому неустойчивость наблюдается даже в очень вязких нематиках, в частности, полимерных. Причина слабой чувствительности  $U_{cr}$  к величине вязкости полимера заключается в том, что, с одной стороны, в вязкой среде скорость вихрей мала (коэффициент  $\eta$  велик), а, с другой стороны, это компенсируется сильной связью потока жидкости с директором (коэффициент  $\alpha_2$  велик). Зависимости  $U_{cr}$  от параметров материала, были подтверждены количественно в ряде экспериментов [7]. Более точное выражение для порога неустойчивости, учитывающее и диэлектрическую анизотропию, также получено в работе [45].

Возвратившись к рис. 10.33 (а), можно заметить, что, если направление приложенного поля меняется на обратное, то вся картина искривления поля директора  $\vartheta(z)$  остается прежней. Дело в том, что при смене знака поля распределение плотности заряда меняется на противоположное, и произведение  $\rho(x)E$  остается неизменным. Отсюда следует, что неустойчивость Карра—Хелфриха можно наблюдать и в случае переменного поля. В самом деле, нестабильность наблюдалась экспериментально вплоть до частот  $\omega_q = \sigma_{\parallel}/\varepsilon_0 \varepsilon_{\parallel}$  (порядка 100 Гц), соответствующих колебаниям пространственного заряда вдоль оси  $x$ . Теория режима неустойчивости в переменном поле требует решения системы двух связанных линейных уравнений, а именно, для плотности пространственного заряда  $\rho(x, t)$  и кривизны поля директора  $\psi(x, t) = \partial \vartheta(x, t)/\partial x$ , зависящих от времени. Проблема нахождения порога при частотах более низких и более высоких, чем  $\omega_q = \sigma_{\parallel}/\varepsilon_0 \varepsilon_{\parallel}$  была успешно решена теоретически [46].

*b) Поведение выше порога*

При полях незначительно выше порога возникает картина рулонов с периодом  $w_x \approx d$  вдоль оси  $x$ . При дальнейшем повышении поля одномерная картина рулонов постепенно превращается в более сложные гидродинамические структуры такие, как зигзаги, флуктуирующие домены и другие, которые в свою очередь сменяются турбулентным движением жидкого кристалла. Чтобы рассчитывать волновые векторы и амплитуды таких деформаций поля директора, нужно решать системы нелинейных уравнений, что затруднительно. Вообще, проблема описания перехода от регулярной периодической картины движения к турбулентной в жидких кристаллах является частью общей проблемы таких переходов в жидкостях. Некоторый прогресс все-таки был достигнут в понимании нелинейных процессов в нематиках в терминах механизмов бифуркаций, динамических фазовых переходов и динамической теории хаоса [47].

Как известно из общей теории диссипативных динамических систем, после ряда конечного числа бифуркаций система переходит к динамическому хаосу. Этот сценарий, как правило, наблюдается и при конвективном, электрогидродинамическом движении. С повышением напряжения скорость вихревого движения быстро возрастает и пространственно-периодическое движение жидкого кристалла переходит в турбулентное. Последнее приводит к крайне неоднородному полю директора, что сопровождается сильным, так называемым, «динамическим» рассеянием света (ДРС). На начальной стадии разработки электрооптических приборов на жидких кристаллах эффект ДРС был предложен для бесполяридных дисплеев (в часах и калькуляторах) и модуляторов света, а статья [48] оказалась точкой старта для последующего бурного развития современной технологии жидкокристаллических материалов и самых разнообразных дисплеев на их основе.

**Литература к Главе 10**

1. Ландсберг Г. С., «Оптика», Наука, Москва, 1976 (глава 26).
2. Борн М., Вольф Э., «Основы оптики», Наука, Москва, 1973.
3. De Gennes P. G., Prost J., «The Physics of Liquid Crystals», 2<sup>nd</sup> edition, Clarendon Press., Oxford, 1995.
4. Yeh P., Gu C., «Optics of Liquid Crystal Displays», J. Wiley & Sons, NY, 1999.
5. Khoo I.-C., Wu S.-T., «Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals», World Scientific, Singapore, 1993.
6. Mauguin C., Sur les cristaux liquides de Lehman, Bull. Soc. Fr. Miner. 34, 71–117 (1911).
7. Kirov N., Simova P., «Vibrational Spectroscopy of Liquid Crystals», Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, 1984.
8. Yech P., «Optical Waves in Layered Media», Wiley Ser. Appl. Opt., NY, 1988.

9. Ландау Л. Д. и Лифшиц Е. М., «Электродинамика сплошных сред», Наука, Москва, 1982.
10. Аверьянов Е. М., «Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов» Наука, Новосибирск, 1999.
11. Chatelain P., Sur la diffusion, par les cristaux liquides du type nématique, de la lumière polarisée, Act. Cryst. **1**, 315–323 (1948).
12. De Gennes P. G., Fluctuations d'orientation et diffusion Rayleigh dans un cristal nématique, C. R. Acad. Sci. Paris **266**, 15–17 (1968).
13. Groupe d'Etude des Cristaux Liquides, Dynamics of fluctuations in nematic liquid crystals, J. Chem. Phys. **51**, 816–822 (1969).
14. De Gennes P. G., Theory of the smectic state of liquid crystals, J. physique (Paris) **30**, Colloq. C4, 65–71 (1969).
15. Freedericksz V., Repiewa A., Theoretisches und Experimentelles zur Frage nach der Natur der anisotropen Flüssigkeiten, Zs. Physik, **42**, 532–546 (1927).
16. Saupe A., Die Biegunselastizität der nematischen Phase von Azoxyanisol, Z. Naturforschg. **15a**, 815–822 (1960).
17. Deuling H. J., Elasticity of nematic liquid crystals, «Liquid Crystals» Ed. L. Liebert (series Solid State Physics, Eds. H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull), Acad Press, New-York, 1978, pp.77–107.
18. Rapini A., Papoular M., Distorsion d'une lamelle nématique sous champ magnétique conditions d'ancrage aux parois. J. de physique, **30**, Colloq C4, 54–56, (1969).
19. Nehring J., Kmetz A. R., Scheffer T. J., Analysis of weak-boundary-coupling effects in liquid crystal displays, J. Appl. Phys. **47**, 850–857 (1976).
20. Ong H. L., Meyer R. B., Hurd A. J., Multistable orientation in a nematic liquid crystal cell induced by external field and interfacial interaction, J. Appl. Phys. **55**, 2809–2815 (1984).
21. Brochard F., Pieranski P., Guyon E., Dynamics of the orientation of a nematic-liquid-crystal film in a variable magnetic field, Phys. Rev. Lett. **28**, 1681–1683 (1972).
22. Van Doorn C. Z., Transient behaviour of a twisted nematic liquid-crystal layer in an electric field, J. Physics (Paris) **36**, Colloq. C1, 261–263 (1975).
23. Schadt M., Helfrich W., Voltage dependent optical activity of a twisted nematic liquid crystals, Appl. Phys. Lett. **18**, 127–128 (1971).
24. Chigrinov V. G., «Liquid Crystal Devices: Physics and Applications» Artech House, Boston, 1999.
25. Meyer R. B., Piezoelectric effect in liquid crystals, Phys. Rev. Lett. **22**, 917–921 (1969).
26. Prost J., Marcerou J. P., On the macroscopic interpretation of flexoelectricity. J. de physique, **38**, 315–324 (1977).
27. Prost J., Pershan P. S., Flexoelectricity in nematic and smectic-A liquid crystals, J. Appl. Phys. **47**, 2298–2313 (1976).
28. Blinov L. M., Barnik M. I., Ohoka H., Ozaki M., Shtykov N. M., Yoshino K., Surface and Flexoelectric Polarization in a Nematic Liquid Crystal 5CB, Eur. J. Phys. E, **4**, 183–192 (2001).
29. Harden J., Mbanga B., Éber N., Fodor-Csorba K., Sprunt S., Gleeson J. T., Jákly A., Giant flexoelectricity of bent-core nematic liquid crystals, Phys. Rev. Lett. **97**, 157802(1–4) (2006).
30. Schmidt D., Schadt M., Helfrich W., Liquid crystalline curvature electricity: the bending mode of MBBA, Z. Naturforsch. **27a**, 277–280 (1972).

31. *Derzhanski A., Petrov A. G., Mitov M. D.*, One-dimensional dielectric-flexoelectric deformations in nematic layers, *J. physique (Paris)*, **39**, 273–285 (1978).
32. *Derzhanski A., Petrov A. G.*, Flexoelectricity in nematic liquid crystals, *Acta Phys. Polonica*, **A55**, 747–767 (1979).
33. *Blinov L. M., Durand G., Yablonsky S. V.*, Curvature oscillations and linear electro-optical effect in a surface layer of a nematic liquid crystal, *J. Phys. II France*, **2**, 1287–1297 (1992).
34. *Барник М. И., Блинов Л. М., Труфанов А. Н., Уманский Б. А.*, Флексоэлектрические домены в жидких кристаллах, *ЖЭТФ* **73**, 1937–1944 (1977)
35. *Бобылев Ю. П., Лукин С. А.*, Пороговая пьезоэлектрическая неустойчивость в жидких кристаллах, *ЖЭТФ* **72**, 369–374 (1977).
36. *Palto S. P., Mottram N. J., Osipov M. A.*, Flexoelectric instability and spontaneous chiral-symmetry breaking in a nematic liquid crystal cell with asymmetric boundary conditions, *Phys. Rev. E*, **75**, 061707(1–8) (2007).
37. *Blinov L. M.*, Behavior of liquid crystal in electric and magnetic fields, in «Physical Properties of Liquid Crystals» Eds. D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Wiley-VCH, Weinheim, 1999, pp.375–432.
38. *Dubois-Violette E., Durand G., Guyon E., P. Manneville, P. Pieranski*, Instabilities in nematic liquid crystals, in «Liquid Crystals» Ed. L. Liebert (series Solid State Physics, Eds. H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull), Acad Press, New-York, 1978, pp.147–208.
39. *Kramer L., Pesch W.*, Electrodynamics convection in nematics, in «Physical Properties of Liquid crystals: Nematics», Eds. D. Dunmur, A. Fukuda and G. Luckhurst, INSPEC, 2001, pp.441–454.
40. *Блинов Л. М.*, «Электро- и магнитооптика жидких кристаллов», Наука, Москва, 1978.
41. *Blinov L. M., Chigrinov V. G.*, «Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials», Springer, New York, 1994, Chapter 6.
42. *Carr E. F., Flint W. T., Parker J. H.*, Effect of dielectric and conductivity anisotropies on molecular alignment in a liquid crystal, *Phys. Rev. A11*, 1732–1736 (1975).
43. *Williams R.*, Domains in liquid crystals, *J. Chem. Phys.* **39**, 384–388 (1963).
44. *Капустин А. П., Дмитриев Л. М.*, Влияние ультразвука на доменную структуру жидкого кристалла, *Кристаллография* **14**, 332–334 (1962).
45. *Helfrich W.* Conduction induced alignment in nematic liquid crystals. Basic models and stability consideration, *J. Chem. Phys.* **51**, 4092–4105 (1969).
46. *Dubois-Violette E., De Gennes P. G. and Parodi O.*, Hydrodynamic instabilities of nematic liquid crystals under a c. electric field, *J. Physique (Paris)*, **32**, 305–317 (1971).
47. *Buka A., Kramer L.* eds. «Pattern Formation in Liquid Crystals», Springer Verlag, New York, 1995.
48. *Heilmeyer G., Zannoni L. A., Barton L. A.*, Dynamic scattering: a new electrooptic effecting certain classes of nematic liquid crystals, *Proc. I.E.E.E.* **56**, 1162–1171 (1968).

## Глава 11

# Электрооптические эффекты в холестерической фазе

### 11.1. Холестерик как одномерный фотонный кристалл

Вследствие спиральной структуры холестерических жидких кристаллов, их оптические свойства характеризуются тензором диэлектрической анизотропии, вращающимся в пространстве. Мы уже знакомы с его формой (см. раздел 3.7). Количественная модель холестерической фазы, как периодической структуры с локальной анизотропией и специфическими оптическими свойствами, была предложена Озееном [1]. Ниже мы подробно рассмотрим эти свойства и начнем с брэгговского отражения от условных «холестерических плоскостей».

#### 11.1.1. Брэгговское отражение

##### *а) Экспериментальные данные*

Перечислим наиболее характерные особенности холестерических жидких кристаллов.

- (i) Наблюдается исключительно сильное вращение плоскости поляризации линейно поляризованного света (на углы до 100 полных оборотов на 1 мм, в сравнении 15–30 град/мм у кварца). Знак вращения меняется на противоположный на определенной длине волны падающего света  $\lambda_0$ , как показано на рис. 11.1.
- (ii) В обычных гиротропных средах спектральные области вращения света с различным знаком хиральности разделяются полосами поглощения, а в спектрах холестерических жидких кристаллов имеется только одна полоса селективного отражения света с определенной круговой поляризацией. Свет с противоположной круговой поляризацией проходит сквозь слой без изменения. Именно полоса селективного отражения разделяет области правого и левого вращения линейной поляризации света.

- (iii) Электрические векторы круговой поляризации падающего и отраженного света вращаются в одном и том же направлении. Для сравнения, при отражении от металлического зеркала вектор круговой поляризации света изменяет знак вращения на противоположный. Поляризационная структура падающего на холестерик и отраженного от него света показана на рис. 11.2.

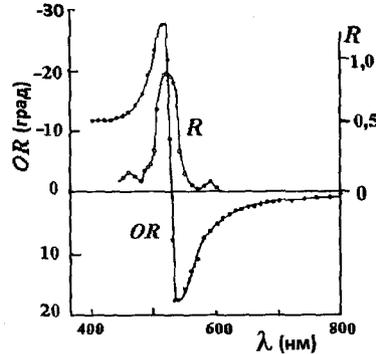


Рис. 11.1. Спектры оптической активности (OR) и селективного отражения (R) планарной холестерической текстуры при распространении света вдоль оси спирали

Заметим, что на этом рисунке круговая поляризация определена согласно более поздней договоренности: она соответствует правилу правого винта (как уже обсуждалось в разделе 10.1.1).

Такое определение здесь выбрано сознательно, чтобы продемонстрировать мнемоническое правило: если наша холестерическая спираль правая (как правая гайка), то и свет правой круговой поляризации будет винчиваться в нее и легко проходить насквозь, а лево-поляризованный свет отразится от этой «гайки». На рисунке мы видим правовинтовую спиральную структуру, которая пропускает свет правой круговой поляризации и отражает свет левой. В дальнейшем, несмотря на простоту правила, мы будем пользоваться классической конвенцией.

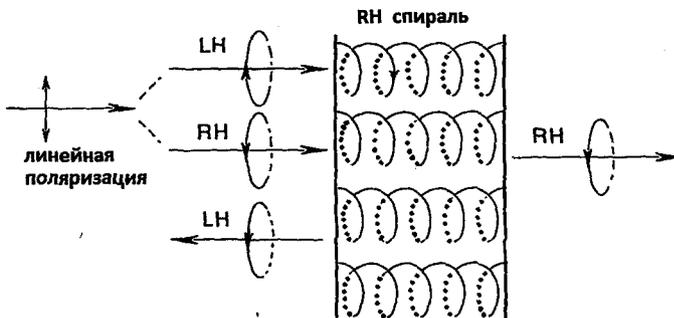


Рис. 11.2. Пропускание и отражение линейно поляризованного света, падающего на планарную холестерическую текстуру. Линейно поляризованный свет разлагается на две компоненты, левую круговую (LH) и правую круговую (RH). Свет правой поляризации проходит правую (RH) спираль, а свет левой поляризации отражается без изменения знака поляризации. Здесь (и только здесь) направление круговых поляризаций определено согласно более поздней конвенции

- (iv) Длина волны селективного отражения  $\lambda_0$  (в вакууме) зависит от угла падения света  $i$ , который отсчитывается от нормали к слою, т. е., в данном случае, от оси спирали  $\lambda_0 = 2(P_0/2) \langle n \rangle \cos i$ . Это — то же самое условие Брэгга,  $\lambda_0 = 2d \sin \Theta$ , о котором много говорилось в разделе 4.2.2. Просто, в случае рентгеновской дифракции на стопке тонких слоев в вакууме, мы использовали показатель преломления  $n = 1$ , «скользящий» угол  $\Theta = (\pi/2) - i$ , и межслоевое расстояние  $d$  вместо  $P_0/2$ . Полушаг спирали, вместо полного шага отражает симметрию  $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$  холестерика.

Теперь мы видим, что оптические свойства холестерической фазы, в самом деле, необычны, и ниже мы попытаемся объяснить их на количественном уровне.

### b) Простейшая модель

Рассмотрим оптические свойства холестерической спирали, показанной на рис. 11.3 (a) при следующих допущениях:

- (i) Свет распространяется вдоль оси спирали  $z$ , и спираль считается идеальной, т. е. имеющей синусоидальную форму проекций директора  $n_x(z)$  и  $n_y(z)$ .
- (ii) Спираль полубесконечна: при  $z = 0$  она ограничена диэлектриком с таким же показателем преломления, как и средний показатель  $\langle n \rangle$  холестерика в плоскости  $xy$ . В этом случае можно пренебречь отражениями от передней границы.
- (iii) Оптическая анизотропия считается малой, т. е.,  $n_{\parallel} \approx n_{\perp} \approx \langle n \rangle$  и  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} \ll \langle n \rangle$ .
- (iv) Волновые векторы падающего света и холестерической спирали имеют одинаковую амплитуду,  $k_i = q_0$ .

Сейчас мы постараемся ответить только на два вопроса, почему при отражении неполяризованного света, в спектре отражения наблюдается только один максимум, и почему отраженный свет всегда имеет круговую поляризацию. Сначала напомним условия Брэгга с учетом возможных отражений любого порядка:

$$m\lambda_0 = P_0 \langle n \rangle \cos i, \quad (11.1)$$

где  $m$  порядок дифракции, т. е. отражения. По аналогии с кристаллами можно ожидать появления рефлексов с  $m = 2, 3 \dots$ . Однако последние не наблюдаются в экспери-

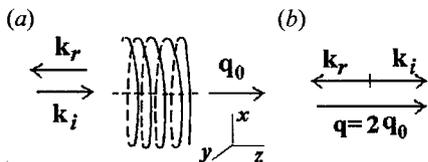


Рис. 11.3. Геометрия для обсуждения дифракции Брэгга в холестерическом жидком кристалле (a) и закона сохранения волнового вектора (b).  $k_i$  и  $k_r$  — волновые векторы падающего и отраженного лучей света, а  $q_0$  — волновой вектор спирали

ментах с холестерическими жидкими кристаллами при нормальном падении света, т. е. вдоль оси спирали ( $i = 0$ ). Оказывается, это результат неких правил отбора, характерных именно для холестерика: рефлексы с  $m = 2, 3, \dots$  запрещены из-за специфической формы тензора диэлектрической проницаемости холестерика.

Чтобы это показать, нужно использовать общую формулу сечения рассеяния света  $\sigma \propto (\mathbf{r} \cdot \hat{\epsilon}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{f})^2$ , как и в случае нематиков, см. раздел 10.1.3, включив в нее фурье-компоненты  $\epsilon(\mathbf{q})$  тензора диэлектрической проницаемости. В формуле для  $\sigma$ , векторы поляризации света  $\mathbf{f}$  и  $\mathbf{r}$  относятся к падающему и отраженному лучам, а  $\mathbf{q}$  — вектор рассеяния света, в нашей простой модели совпадающий с волновым вектором отраженной волны [2].

Тензор  $\hat{\epsilon}(\mathbf{q})$  — это Фурье образ диэлектрического тензора холестерика  $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$ , который мы получили в разделе 3.7.3, с использованием тензора нематика  $\hat{\epsilon}_N(\mathbf{r})$  и матрицы вращения  $\hat{R}$ ,  $\hat{\epsilon} = \hat{R} \hat{\epsilon}_N \hat{R}^{-1}$ . Матрицу вращения и локальный тензор нематика можно взять в их простейшей двумерной форме, поскольку в нашей геометрии директор имеет только две ненулевые проекции ( $n_x = \sin \varphi(z)$ ,  $n_y = \cos \varphi(z)$ ,  $n_z = 0$ ), и используются только две проекции оптического поля  $E_x$  и  $E_y$ . Отсюда

$$\begin{aligned} \hat{\epsilon}(z) &= \begin{bmatrix} \cos q_0 z & -\sin q_0 z \\ \sin q_0 z & \cos q_0 z \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \epsilon_{\parallel} & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \cos q_0 z & \sin q_0 z \\ -\sin q_0 z & \cos q_0 z \end{bmatrix} = \\ &= \begin{bmatrix} \langle \epsilon_{2D} \rangle + \frac{\epsilon_a}{2} \cos 2q_0 z & \frac{\epsilon_a}{2} \sin 2q_0 z \\ \frac{\epsilon_a}{2} \sin 2q_0 z & \langle \epsilon_{2D} \rangle - \frac{\epsilon_a}{2} \cos 2q_0 z \end{bmatrix} = \\ &= \langle \epsilon_{2D} \rangle \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} + \frac{\epsilon_a}{2} \begin{bmatrix} \cos 2q_0 z & \sin 2q_0 z \\ \sin 2q_0 z & -\cos 2q_0 z \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (11.2)$$

Здесь мы ввели анизотропию  $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$  и двумерную среднюю величину диэлектрической проницаемости  $\langle \epsilon_{2D} \rangle = \frac{1}{2}(\epsilon_{\parallel} + \epsilon_{\perp})$ , а также использовали тождество  $\cos^2 \alpha = (1/2)(1 + \cos 2\alpha)$ . В данном случае мы оперируем с правой холестерической спиралью с волновым вектором  $q_0 = 2\pi/P_0 > 0$  (для левой спирали было бы  $q_0 < 0$ ).

Сначала напишем преобразование Фурье только для одной (левой, верхней) компоненты  $\epsilon_{xx}(z)$  тензора (11.2)

$$\epsilon_{xx}(\mathbf{q}) = \frac{\epsilon_a}{2} \int_V \cos(2q_0 z) \exp(iqz) dz, \quad (11.3)$$

где  $q$  — модуль вектора рассеяния света  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_r$ . Этот интеграл по объему имеет ненулевое значение (равное  $1/2$ ) только тогда, когда  $q \pm 2q_0 = 0$ . При ограничении  $k_i = q_0$ , см. (iv) выше, мы имеем две возможности, удовлетворяющих условию сохранения волнового вектора, либо  $|\mathbf{k}_r| = q_0 + 2q_0 = 3q_0$ , либо  $|\mathbf{k}_r| = q_0 - 2q_0 = -q_0$ . Ясно, что только вторая возможность дополнительно удовлетворяет и сохранению энергии, т. е. частоты света  $\omega = c|\mathbf{k}_r|/n = cq_0/n$ . Следовательно, вектор рассеяния имеет единственную форму  $\mathbf{q} = 2\mathbf{q}_0$ , как показано на рис. 11.3 (b). Если бы мы взяли вектор рассеяния  $q = 4q_0$  ( $m = 2$ ) и подставили его в экспоненту (11.3), то тот же интеграл станет равным нулю, что и означает отсутствие отражения второго порядка. Исчезнут также и отражения более высоких порядков с  $m > 2$ , и, таким образом, только первый порядок отражения с  $q = +2q_0$  разрешен для компоненты  $\varepsilon_{xx}(2q_0) = \varepsilon_a V/4$ .

Далее, структура тензора  $\hat{\varepsilon}$  в (11.2) такова, что  $\varepsilon_{yy} = -\varepsilon_{xx}$  и  $\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yx}$ . Последние две компоненты  $\sin(2q_0 z)$  в разложении Эйлера мнимые. Поэтому анизотропную часть тензора  $\hat{\varepsilon}(\mathbf{q})$  в пространстве волновых векторов можно записать следующим образом

$$\hat{\varepsilon}(\mathbf{q}) = \hat{\varepsilon}(2q_0) = \frac{1}{4} \varepsilon_a V \hat{M}, \quad \text{где} \quad \hat{M} = \begin{pmatrix} 1 & i \\ i & -1 \end{pmatrix},$$

а  $V$  — объем образца. Форма матрицы  $\hat{M}$  позволяет найти вектор поляризации  $\mathbf{r}$  отраженного луча:

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} r_x \\ r_y \end{pmatrix} = \hat{M} \cdot \begin{pmatrix} f_x \\ f_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_x + if_y \\ if_x - f_y \end{pmatrix} = (f_x + if_y)\mathbf{i} + (if_x - f_y)\mathbf{j} = r_x \mathbf{i} + r_y \mathbf{j}. \quad (11.4)$$

Из (11.4) видно, что  $r_y = ir_x$ , и это означает, что отраженный свет имеет круговую поляризацию при любых поляризациях  $f_x$  и  $f_y$  на входе, в соответствии с экспериментом.

Итак, простейшая модель предсказывает существование только одного максимума в спектре отражения света с центральной длиной волны  $\lambda_0 = \langle n \rangle P_0$  и круговой поляризацией отраженного луча. Однако, только решение уравнений Максвелла для световых волн, распространяющихся в периодической среде, позволяет рассчитать спектральную зависимость коэффициента отражения и угла вращения поляризации света.

### 11.1.2. Волны в слоистой среде и фотонные кристаллы

Можно привести несколько примеров волн в периодических средах:

- (i) Электронные или нейтронные волны ( $\Psi$ -функции) в кристаллах;
- (ii) Рентгеновские (электромагнитные) волны в кристаллах;

- (iii) Световые волны в естественных средах, таких как опал, перламутр, крылья бабочек и других насекомых и т. д.;
- (iv) Световые волны, взаимодействующие с искусственными опалами, дифракционными решетками, или одно-, двух- или трехмерными *фотонными кристаллами*;
- (v) Акустические волны, распространяющиеся в колоннадах музеев или театров.

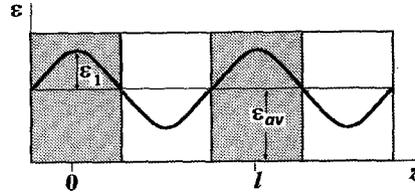


Рис. 11.4. Одномерная среда с модуляцией скалярной диэлектрической проницаемости

Общая особенность всех этих сред — пространственная периодичность с периодом, сравнимым с тем, который имеет волна любого типа. Дифракция света может даже привести к его локализации внутри трехмерной периодической структуры подобно тому, как электроны локализируются в разупорядоченных металлических структурах (переход металл — диэлектрик).

#### а) Уравнения Хилла и Матъе

Прежде, чем перейти к жидким кристаллам, которые анизотропны, да еще и хиральны, посмотрим, как обстоит дело с модулированными по пространству изотропными средами. Теоретически, волновые уравнения численно решаются для сред во всех трех измерениях, но мы ограничимся рассмотрением периодической среды с модуляцией диэлектрической проницаемости только в одном направлении, как показано на рис. 11.4. Волновое уравнение для электрического поля в одномерном случае называют уравнением Хилла [3]

$$\frac{d^2 E}{dz^2} + \frac{\varepsilon(z)\mu}{c^2} \omega^2 E = 0, \quad (11.5)$$

где диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon(z)$  периодична,  $\mu \approx 1$  (немагнитная среда) и  $c^2 = 1/\varepsilon_0 \mu_0$ .

Вообще, анализ уравнения Хилла — чрезвычайно труден, и мы ограничимся специальным случаем синусоидальной пространственной модуляции  $\varepsilon(z) = \varepsilon_{av} + \varepsilon_1 \cos(2\pi z/l)$ , показанным на рисунке, и приводящем (11.5) к более простой форме уравнения Матъе:

$$\frac{d^2 E}{dz^2} + (\eta + \gamma \cos^2 \xi) \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 E = 0, \quad (11.6)$$

где  $\xi = \pi z/l$  — координата вдоль оси  $z$ , нормированная на период структуры  $l$ , а безразмерные параметры  $\gamma$  и  $\eta$  соотносятся с амплитудой модуляции  $\varepsilon_B$  и средней величиной  $\varepsilon_{av}$  диэлектрической проницаемости, см. рис. 11.4,

$$\gamma = \left(\frac{\omega l}{\pi c}\right)^2 \varepsilon_1 \quad \text{и} \quad \eta = \left(\frac{\omega l}{\pi c}\right)^2 (\varepsilon_{A\nu} - \varepsilon_1).$$

Общее решение (11.6) дается теоремой Флоке—Блоха в форме суммы произведений амплитуд  $A(\xi)$  и  $B(\xi)$ , периодических по  $\xi$ , и осциллирующих экспоненциальных функций:

$$E(\xi) = D_1 A(\xi) \exp i\beta\xi + D_2 B(\xi) \exp(-i\beta\xi), \quad (11.7)$$

где  $D_1$  и  $D_2$  произвольные постоянные. Решение описывает две волны с безразмерными волновыми векторами  $\pm\beta = \pm(l/\pi)k = \pm(l/\pi)(\omega n/c)$ , которые распространяются в противоположных направлениях. Вследствие периодичности  $A$  и  $B$ , электромагнитные волны можно представить в виде суммы бесконечного числа пространственных фурье-гармоник.

$$E = \sum_{m=-\infty}^{m=+\infty} A_s \exp[i(k + mq_0)z], \quad (11.8)$$

где  $q_0$  волновой вектор одномерной обратной решетки,  $q_0 = 2\pi/l$ , см. раздел 4.3.1. Заметим, что периодичность поля  $E$  по оси волнового вектора в обратной решетке позволяет рассматривать лишь один период на интервале  $-\pi/l \leq k \leq \pi/l$ , т. е. первую зону Бриллюэна.

Уравнение Маттье не имеет аналитического решения, несмотря на скалярную природу  $\varepsilon$ , и решается только численно. Ключевым параметром при его качественном рассмотрении является глубина модуляции  $\varepsilon_1$ .

- (i) Когда параметр  $\varepsilon_1$  (т. е.  $\gamma$ ) равен нулю, мы получаем обычное уравнение Максвелла для однородной среды.
- (ii) Для очень мелкого рельефа  $\varepsilon(z)$ ,  $\varepsilon_1 \ll \varepsilon_{A\nu}$ , коэффициент  $\gamma$  мал,  $\eta > 0$ , и волны продолжают распространяться, однако их скорость теперь зависит от координаты  $z$ .
- (iii) В промежуточном случае  $\varepsilon_1 < \varepsilon_{A\nu}$  и  $\gamma \approx \eta$ , наблюдается чередование разрешенных и запрещенных зон энергии фотонов (т. е. частоты) для распространения волн. Это означает, что появились правила отбора для брэгговской дифракции на периодической структуре, и мы видим глубокую аналогию с электронными энергетическими зонами в кристаллах. Именно поэтому мы будем говорить о фотонных кристаллах.
- (iv) При очень глубоких рельефах, когда  $\varepsilon_1 > \varepsilon_{A\nu}/2$ , и коэффициенты  $\eta < 0$  и  $\gamma > \eta$ , волны вообще не могут распространяться. В таких условиях могут существовать только затухающие (evanescent) волны.

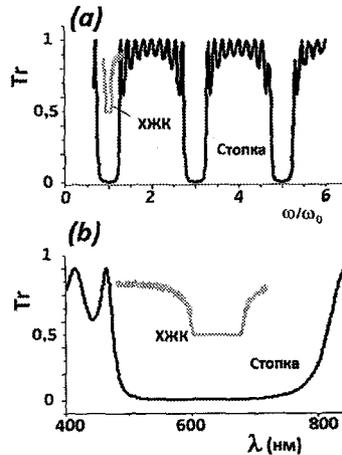
Из анализа (11.6), можно сделать заключения общего характера, которые будут полезны для дальнейшего обсуждения холестерических жидких кристаллов:

- (i) для скалярных величин  $\varepsilon$  нет общего аналитического решения даже одномерной задачи для спектральных амплитуд волн электрического поля в периодической среде;
- (ii) результаты рассмотрения проблемы не зависят от поляризации света;
- (iii) существует бесконечное число запрещенных зон с частотным разрывом  $\Delta\omega$ , уменьшающимся по мере увеличения номера зоны.

#### *b) Моделирование одномерной фотонной структуры*

Результаты численного решения уравнений Максвелла для одномерного фотонного кристалла приведены на рис. 11.5 (a, b). Мы моделировали стопку пяти пар слоев диэлектрика, перемежающихся с воздухом, и каждый слой в паре имел оптическую толщину  $\lambda/4$ . При этом толщина слоя диэлектрика составляла  $d_d = 0,075$  мкм (при показателе преломления  $n_d = 2$ ), а слоя воздуха —  $d_a = 0,15$  мкм при  $n_a = 1$ . Фактически мы проверили результат статьи [4], используя программу, разработанную Палто [5], которая основана на численных решениях уравнений Максвелла. На рис. 11.5 (a) видны несколько запрещенных полос (стоп-зон) в спектре пропускания неполяризованного света, обозначенном словом «стопка». Эти полосы разделены одинаковыми частотными интервалами, в которых видны осцилляции пропускания, число и амплитуда которых зависит от числа слоев в стопке. Ширина стоп-зон определяется разностью показателей преломления  $\Delta n = n_d - n_a = 1$ : чем больше эта разница, тем шире стоп-зона. Заметим, что внутри этих полос пропускание неполяризованного света полностью подавлено.

Для рассматриваемой здесь стопки слоев с условием  $d_d n_d = d_a n_a = 0,15$  мкм  $= \lambda/4$  положение первого ( $m = 1$ ) брэгговского минимума пропускания ожидается на длине волны  $\lambda_B(m = 1) = 2(n)(d_d + d_a) = 2(d_d n_d + d_a n_a) =$



**Рис. 11.5.** Сравнение спектров пропускания неполяризованного света для стопки пар диэлектрических слоев и холестерического жидкого кристалла (ХЖК). Оба материала имеют одинаковую частоту брэгговской дифракции первого порядка (численные расчеты, параметры приведены в тексте). (a) Спектры пропускания на частотной шкале, показывающие отсутствие высших порядков отражения в случае ХЖК; (b) увеличенный спектр пропускания в зависимости от длины волны, показывающий плоскую форму дна стоп-зоны и осцилляции пропускания у краев зоны

$= 0,6$  мкм. Интересно сравнить результаты, полученные на стопке слоев, со спектром пропускания слоя холестерического жидкого кристалла, для которого длина волны брэгговской дифракции  $\lambda_B$  практически такая же, как и для стопки с  $m = 1$ . Слой холестерика имеет следующие параметры: толщина  $d = 20$  мкм (50 полных оборотов спирали), шаг спирали  $P = 0,4$  мкм,  $n_o = 1,5$ ,  $n_e = 1,7$ ,  $\langle n \rangle = 1,6$ , следовательно,  $\lambda_B = P \langle n \rangle = 0,64$  мкм. Слой ограничен двумя бесконечно толстыми стеклами с показателем преломления  $n_g = 1,5$ . На рис. 11.5 (а) видно, что в спектре пропускания холестерика, отмеченном буквами ХЖК, имеется одна очень четкая зона, соответствующая номеру  $m = 1$  и периоду  $P/2$ , как и утверждалось ранее. Следовательно, холестерический жидкий кристалл может рассматриваться как одномерный фотонный кристалл.

Как обсуждалось в предыдущем разделе, в спектре холестерика наблюдается только одна стоп-зона, хотя это справедливо лишь при распространении света вдоль оси спирали. Минимум пропускания неполяризованного света находится на уровне 0,5, так как свет одной из круговых поляризаций полностью отражается. Как и для стопки слоев, ширина брэгговской полосы определяется разностью  $\Delta n = n_e - n_o$ . В нашем холестерике эта величина  $\Delta n = 0,2$ , и, конечно, много меньше, чем  $\delta n$  в виртуальной стопке слоев. Только поэтому на рис. 11.5 стоп-зона холестерика значительно уже брэгговских полос стопки слоев. На практике, однако, величина  $\delta n$  для стопок слоев, полученных напылением в вакууме, порядка 0,1 или даже меньше.

Структура холестерической стоп-зоны на шкале длин волн хорошо видна на рис. 11.5 (b): здесь имеется широкое плато между двумя длинами волн, соответствующим условиям  $\lambda_o = Pn_o$  и  $\lambda_e = Pn_e$ . По обе стороны зоны видны мелкие осцилляции, число которых возрастает с толщиной слоя, а их амплитуда зависит от коэффициента отражения света от границы слоя с окружающей средой. В данном случае осцилляции почти не заметны, так как коэффициент преломления окружающих стекол согласован со средним показателем холестерика.

### 11.1.3. Простое аналитическое решение для пропускания и отражения света, распространяющегося вдоль оси спирали

Нашей задачей здесь будет найти спектр собственных мод света, распространяющегося вдоль оси спирали холестерического жидкого кристалла. Вообще, это уникальный случай, который дает аналитическое решение проблемы, несмотря на анизотропные и хиральные свойства среды. Решение было впервые найдено много лет назад [6], но мы рассмотрим относительно простое и элегантное решение Каца [7], которое к тому же привело к новым и важным следствиям.

## а) Волновые уравнения

Мы снова рассматриваем электромагнитные волны, распространяющиеся параллельно оси спирали бесконечной холестерической среды ( $\mathbf{k} \parallel \mathbf{q}_0 \parallel z$ ) в геометрии, соответствующей рис. 11.3, а, значит, ненулевые проекции электрического поля волны  $E_x$  и  $E_y$  зависят только от  $z$ . Теперь в уравнение Максвелла

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial z^2} = \frac{\hat{\varepsilon}}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} \quad (11.9)$$

введен тензор диэлектрической проницаемости с компонентами (11.2) и диэлектрической анизотропией  $\delta = (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}) / (\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp}) = \varepsilon_a / 2 \langle \varepsilon_{2D} \rangle$ , где  $\langle \varepsilon_{2D} \rangle = (\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp}) / 2$ ,

$$\hat{\varepsilon}(z) = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} \end{bmatrix} = \langle \varepsilon_{2D} \rangle \begin{bmatrix} (1 + \delta \cos 2q_0 z) & \delta \sin 2q_0 z \\ \delta \sin 2q_0 z & (1 - \delta \cos 2q_0 z) \end{bmatrix}.$$

Для проекций электрического поля имеем

$$\frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2} \left( \varepsilon_{xx} \frac{\partial^2 E_x}{\partial t^2} + \varepsilon_{xy} \frac{\partial^2 E_y}{\partial t^2} \right) \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2} \left( \varepsilon_{yx} \frac{\partial^2 E_x}{\partial t^2} + \varepsilon_{yy} \frac{\partial^2 E_y}{\partial t^2} \right).$$

Используя  $E_x(z, t) = F_x(z) \exp i\omega t$ ,  $E_y(z, t) = F_y(z) \exp i\omega t$ , исключаем зависимость поля от времени и, полагая,  $k^2 = \omega^2 \langle \varepsilon_{2D} \rangle / c^2$ , получаем систему уравнений для амплитуд поля, которые содержат все оптические свойства холестерика:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F_x}{dz^2} + k^2 [F_x + F_x \delta \cos 2q_0 z + F_y \delta \sin 2q_0 z] &= 0, \\ \frac{\partial^2 F_y}{dz^2} + k^2 [F_y - F_y \delta \cos 2q_0 z + F_x \delta \sin 2q_0 z] &= 0. \end{aligned} \quad (11.10)$$

Эти уравнения станут проще, если ввести круговые поляризации поля:

$$E_+ = F_x + iF_y \quad \text{и} \quad E_- = F_x - iF_y. \quad (11.11)$$

Тогда,  $F_x = \frac{1}{2}(E_+ + E_-)$  и  $F_y = \frac{1}{2i}(E_+ - E_-)$ , и для круговых поляризаций, с учетом  $\exp(\pm i\alpha) = \cos \alpha \pm i \sin \alpha$ , уравнения (11.10) записываются так:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F_+}{\partial z^2} + k^2 [F_+ + F_- \delta \exp(2iq_0 z)] &= 0, \\ \frac{\partial^2 F_-}{\partial z^2} + k^2 [F_- + F_+ \delta \exp(-2iq_0 z)] &= 0. \end{aligned} \quad (11.12)$$

*б) Дисперсионное отношение*

Сейчас попробуем найти решения (11.12) в форме, соответствующей теореме Флоке—Блоха:

$$\begin{aligned} F_+ &= A_+ \exp i(\beta + q_0)z, \\ F_- &= A_- \exp i(\beta - q_0)z. \end{aligned} \quad (11.13)$$

Здесь  $\beta$  — волновой вектор электромагнитной волны, которая, в отличие от других волн, может распространяться в конкретной периодической среде (собственная мода). Уравнения (11.13) означают, что, благодаря периодичности среды, разность волновых векторов возможных мод обязательно должна быть равна вектору обратной решетки спиральной холестерической структуры, т. е.  $(\beta + q_0) - (\beta - q_0) = 2q_0$  (напомним, что в холестерике период модуляции  $\epsilon$  равен  $P_0/2$ ). Тогда, подставляя  $F_+$  и  $F_-$  в (11.12) мы получаем систему уравнений

$$\begin{aligned} [k^2 - (\beta + q_0)^2]A_+ + \delta k^2 A_- &= 0, \\ \delta k^2 A_+ + [k^2 - (\beta - q_0)^2]A_- &= 0. \end{aligned} \quad (11.14)$$

Система двух уравнений имеет нетривиальное решение только, если соответствующий определитель  $(a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}) = 0$ . Отсюда мы находим биквадратное уравнение для определения волнового вектора  $\beta$  в периодической среде в зависимости от функции  $k$  (волновой вектор однородной среды) и частоты  $\omega$ , т. е. закон дисперсии

$$\beta^4 - 2(k^2 + q_0^2)\beta^2 + [(k^2 - q_0^2)^2 - k^4\delta^2] = 0. \quad (11.15)$$

Его решение для волновых векторов двух распространяющихся мод дается уравнением

$$\beta^2 = k^2 + q_0^2 \pm k\sqrt{4q_0^2 + k^2\delta^2}. \quad (11.16)$$

Закон дисперсии  $\beta(\omega)$  — это ключевое уравнение для обсуждения спектра фотонных зон. В самом деле, производная  $v_g = d\omega/d\beta$  — это групповая скорость света в рассматриваемой среде. Когда эта производная стремится к нулю, скорость света уменьшается, и, в конечном итоге, свет больше не распространяется, т. е. останавливается. Инверсное отношение  $d\beta/d\omega$  определяет другую важную величину, а именно плотность возможных волновых векторов  $d\beta$  на единицу частотного интервала  $d\omega$ . Это — так называемая плотность фотонных мод (DOM) или состояний (DOS), которая играет важную роль при расчетах свойств фотонных кристаллов, см., например, [4, 8]. Ввиду важности закона дисперсии, полезно привести его к более знакомой форме, т. е. зависимости частоты от волнового вектора. Так как волновой вектор света в однородной среде пропорционален частоте,  $k = \omega \langle \epsilon_{2D} \rangle^{1/2}/c$ , он и будет представлять закон дисперсии  $\omega(\beta)$  в форме  $k(\beta)$ :

$$k^4(1 - \delta^2) - 2k^2(\beta^2 + q_0^2) + (\beta^2 - q_0^2)^2 = 0. \quad (11.17)$$

Далее, подставляя значения  $\beta$  в (11.13) и уравнения поля (11.12), мы найдем аналитическое решение исходного волнового уравнения (11.9). Обычно анизотропия  $\delta$  мала, порядка 0,01–0,1, но, в нашем случае, ею нельзя пренебрегать, и поэтому рассмотрим предельный случай  $\delta \rightarrow 0$ . Тогда из (11.15) получаем

$$\beta^2 = k^2 + q_0^2 \pm 2kq_0,$$

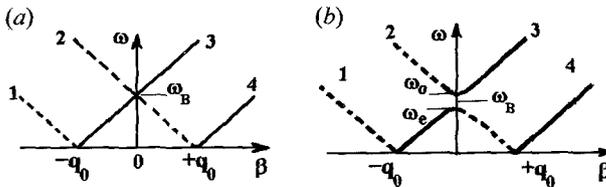
т. е. четыре решения для  $\beta$ :  $\beta_1 = \pm(k + q_0)$  и  $\beta_2 = \pm(k - q_0)$ . Аналогично, из

(11.17) получаем четыре уравнения для  $k$ :  $k_1 = \pm(\beta + q_0)$  и  $k_2 = \pm(\beta - q_0)$ .

Это означает, что для любой частоты  $\omega$ , имеется четыре собственные поляризованные волны, показанные на рис. 11.6 (а). Эти волны отличаются друг от друга направлениями распространения и поляризациями, и их волновым векторам соответствуют номера на кривых:  $-(\beta - q_0)$  (кривая 1),  $-(\beta + q_0)$  (кривая 2),  $(\beta - q_0)$  (кривая 3) и  $(\beta + q_0)$  (кривая 4). Штриховые (1, 2) и сплошные (3, 4) линии соответствуют волнам, распространяющимся в прямом и обратном направлении. Это видно по их разному наклону, т. е. разным направлением их групповых скоростей  $d\omega/d\beta$ . Пересечение линий 2 и 3 при  $\beta = 0$  и  $k = q_0$  определяет частоту Брэгга:  $\omega_B \langle \epsilon_{2D} \rangle^{1/2} / c = q_0 = 2\pi/P_0$ .

Ситуация радикально изменяется, когда оптическая анизотропия конечна. Рассмотрим частный случай малых волновых векторов  $\beta \approx 0$ . Тогда, из (11.17) следует

$$(k^2 - q_0^2)^2 - k^4 \delta^2 = 0 \quad \text{или} \quad k^2 = \frac{q_0^2}{(1 \pm \delta)} \approx q_0^2 (1 \mp \delta). \quad (11.18)$$



**Рис. 11.6.** Закон дисперсии для спиральной структуры холестерика с волновым вектором  $q_0$ . По горизонтальной оси отложены волновые векторы собственных мод, распространяющихся в периодической среде, а по вертикальной оси — частота света  $\omega$ . (а) Приближение однородной среды,  $\delta \rightarrow 0$ : две пары лучей, каждый в своей паре с разной круговой поляризацией, распространяющиеся в противоположных направлениях без дифракции (стоп-зона отсутствует); (б) Периодическая среда с конечной анизотропией  $\delta$ : лучи 2 и 3, распространяющиеся в противоположных направлениях, испытывают дифракцию, и возникает стоп-зона шириной  $\Delta\omega = \omega_o - \omega_e$ , с брэгговской частотой  $\omega_B$  в ее центре

Так как  $q_0 = 2\pi/P_0$  и  $\delta = \varepsilon_a/2\langle\varepsilon_{2D}\rangle$  — это фиксированные параметры среды, а  $k^2 = \omega^2 \langle\varepsilon_{2D}\rangle/c^2$ , то разрешенные частоты при  $\beta = 0$  принимают значения

$$\omega_e = cq_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_{\parallel}}{\langle\varepsilon_{2D}\rangle}} \quad \text{и} \quad \omega_o = cq_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_{\perp}}{\langle\varepsilon_{2D}\rangle}}, \quad \text{где} \quad \sqrt{\varepsilon_{\parallel}} = n_{\parallel}, \quad \sqrt{\varepsilon_{\perp}} = n_{\perp}.$$

Между этими двумя частотами образовался разрыв, т. е. запрещенная зона для распространения света в этом интервале частот. Этот разрыв виден на соответствующих дисперсионных кривых, см. рис. 11.6 (b). Его ширина

$$\Delta\omega = \frac{cq_0\Delta n}{\langle n \rangle} \quad (11.19)$$

определяет спектральный интервал брэгговской дифракции, в котором две волны с номерами 2 и 3 не могут распространяться: из-за дифракции они полностью отражаются. Частотный разрыв на этом рисунке соответствует стоп-зоне, ранее показанной на рис. 11.5 (b). Две другие волны с номерами 1 и 4 могут распространяться в холестерике при любых частотах  $\omega$ .

### c) Вращение вектора поляризации линейно поляризованного света

На склонах спектральной кривой селективного отражения наблюдается гигантская оптическая активность, в некоторых случаях достигающая величин 30 град/мкм. При этом знак вращения поляризации разный по обе стороны стоп-полосы холестерика, см. рис. 11.1, которая на этом рисунке очень узкая из-за малой анизотропии  $\Delta n \approx 0,01$ . Величину угла вращения на единицу длины образца можно найти из теории [7]. Для этого нужно рассмотреть волны, распространяющиеся вдали от брэгговского резонанса,  $|k - q_0| \gg q_0\delta$  по обе стороны от него. Тогда закон дисперсии (11.16) для этих волн становится проще, и можно использовать приближение  $(1+x)^{1/2} \approx 1 + x/2$ :

$$\beta^2 = k^2 + q_0^2 \pm 2q_0k \sqrt{1 + \frac{k^2\delta^2}{4q_0^2}} \approx (k \pm q_0)^2 + \frac{k^3\delta^2}{4q_0} + \dots$$

Используя это же приближение во второй раз, получаем модули волновых векторов  $|\beta_1|$  и  $|\beta_2|$ :

$$\begin{aligned} |\beta_1| &= (k + q_0) + \frac{k^3\delta^2}{8q_0(k + q_0)}, \\ |\beta_2| &= (k - q_0) - \frac{k^3\delta^2}{8q_0(k - q_0)}. \end{aligned} \quad (11.20)$$

Отсюда видно, что две собственные моды с волновыми векторами  $\beta_1 - q_0$  и  $\beta_2 + q_0$  удовлетворяют уравнению (11.16) и, в соответствии с (11.14), отношение амплитуд поля для этих двух волн сильно различаются:

$$\frac{A_+}{A_-} = \frac{\delta k^2}{(\beta + q_0)^2 - k^2} \quad \text{и} \quad \frac{A_+}{A_-} = \frac{(\beta - q_0)^2 - k^2}{\delta k^2}. \quad (11.21)$$

В самом деле, для первой волны  $A_+/A_- \gg 1$ , а для второй  $A_+/A_- \ll 1$ .

Отсюда видно, что две волны почти чисто круговые и поляризованы в противоположных направлениях. По определению, оптическая активность, т. е. угол  $\Psi$  оптического вращения линейно поляризованного света на единицу толщины слоя равен половине разности волновых векторов двух круговых волн с показателями  $n_1$  и  $n_2$ :  $\Psi = \psi/d = \Delta k/2$ . Из (11.20) находим

$$\Delta k = (|\beta_1| - q_0) - (|\beta_2| + q_0) = \frac{k^3 \delta^2}{8q_0(k + q_0)} + \frac{k^3 \delta^2}{8q_0(k - q_0)} = \frac{k^4 \delta^2}{4q_0(k^2 - q_0^2)}, \quad (11.22)$$

и, вспоминая, что  $k^2 = \langle \varepsilon_{2D} \rangle (2\pi/\lambda_0)^2$  и  $\delta = \varepsilon_a / 2 \langle \varepsilon_{2D} \rangle = (n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2) / (n_{\parallel}^2 + n_{\perp}^2)$ , находим оптическую активность

$$\Psi = \frac{k^2 \delta^2}{8q_0 \left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda_B^2}\right)} = \frac{\pi P_0 (n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2)}{8\lambda_0^2 (n_{\parallel}^2 + n_{\perp}^2) \left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda_B^2}\right)}. \quad (11.23)$$

Здесь  $\lambda_0$  — длина волны линейно поляризованного света в вакууме, а  $\lambda_B = P_0 \langle \varepsilon_{2D} \rangle^{1/2}$  — длина волны в максимуме брэгговского отражения. В принятом приближении, величина  $\Psi$  расходится при  $\lambda_0 \rightarrow \lambda_B$ , однако (11.23) описывает как спектральный ход, так и амплитуду угла вращения по обе стороны от брэгговской полосы, исключая узкую часть спектра вблизи стоп-зоны, в согласии с экспериментальными данными.

#### д) «Волноводный» режим

Этот режим наблюдается в холестерических жидких кристаллах с шагом спирали, значительно превышающим длину волны света,  $P_0 \gg \lambda_0$ , что означает малый волновой вектор спиральной структуры и относительно высокую частоту световой волны, а именно, условие  $k\delta \gg q_0$ . Тогда, из (11.16) следует

$$\beta^2 = k^2 + q_0^2 \pm k^2 \delta \approx k^2 \pm k^2 \delta,$$

и, используя (11.14) при  $q_0 \rightarrow 0$ , можно найти отношение амплитуд:  $A_+/A_- = \mp k^2 \delta / k^2 \delta = \mp 1$ . Это соответствует двум линейно поляризованным волнам (для спирали с вектором  $\pm q_0$ ) с вектором поляризации, вращающимся в пространстве, следуя спиральной структуре. Мы уже обсуждали этот

«волноводный» режим (режим Могена [9]) в хиральных нематиках с большим шагом спирали,  $\lambda_0 \ll P_0(n_{\parallel} - n_{\perp})$ , а также и нематических твист-ячейках в разделе 10.1.1.

#### 11.1.4. Другие важные случаи

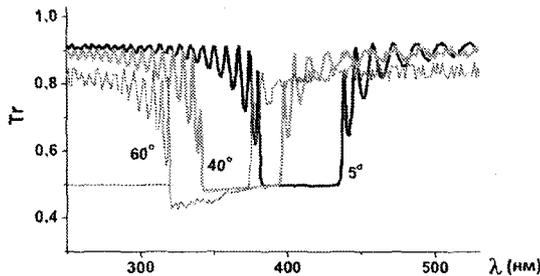
##### а) Слой холестерика конечной толщины

В тонких ячейках возникает дополнительный эффект интерференции, связанный с отражением света от границ слоя. Поэтому в спектре пропускания по обе стороны от стоп-зоны наблюдаются осцилляции, которые хорошо видны на рис. 11.7, полученном численным моделированием. Разумеется, в этом случае теория заметно усложняется [3].

##### б) Наклонное падение света на слой

Когда свет падает на планарную структуру холестерика под некоторым углом  $i$  по отношению к ее нормали, т. е. к оси спирали, в спектрах пропускания и отражения света наблюдаются следующие особенности:

- (i) С увеличением угла  $i$  спектральный максимум полосы брэгговского отражения  $\lambda_{B1}$  смещается в сторону более коротких волн, см. рис. 11.7, и при больших углах  $i$  стоп-зона начинает блокировать свет любой круговой поляризации.
- (ii) Возникает бесконечное число отражений более высокого порядка, чем  $m = 1$  с соответствующими минимумами в пропускании света на длинах волн  $\lambda_{B2}$ ,  $\lambda_{B3}$  и так далее, следуя закону  $m\lambda_{Bm} = P_0 \langle n \rangle \cos i$  (они не видны на нашем рисунке, так как находятся гораздо левее, в области более коротких волн). Интенсивность и частотная ширина полос отражения уменьшается с увеличением их номера.



**Рис. 11.7.** Рассчитанные спектры пропускания холестерика в плоской ячейке между двумя стеклами с  $n_0 = 1,6$  при падении на ячейку неполяризованного света под углом  $5^\circ$ ,  $45^\circ$  и  $60^\circ$  к оси спирали. Шаг спирали  $P_0 = 0,25$  мкм, главные показатели преломления  $n_{\parallel} = 1,73$  и  $n_{\perp} = 1,51$ , толщина слоя холестерика 4 мкм

- (iii) Полосы высших порядков имеют сложную структуру их спектральных, поляризационных и угловых зависимостей. В частности, полоса отражения с  $m = 2$  состоит из одной центральной зоны и двух полос сателлитов по обе стороны от нее, отстоящие на одинаковые частоты  $\Delta\omega$ , зависящие от угла падения света [3].
- (iv) При наложении электрического поля на спиральную структуру высшие порядки отражения появляются даже при распространении света строго вдоль оси спирали, и об этом мы поговорим ниже в разделе 11.2.2.

### *с) Дифракция и рассеяние*

#### **Дифракция света, падающего перпендикулярно оси спирали**

Эту геометрию, показанную ранее на рис. 3.29 (а), можно получить следующим образом. Вначале, с помощью соответствующей обработки поверхностей стекол и применяя многократный их сдвиг, нужно создать планарную холестерическую структуру с некоторым отклонением оси спирали от нормали к слою  $z$  в направлении оси  $x$ . Холестерик должен иметь положительную диэлектрическую анизотропию. Затем, с помощью достаточно сильного поля  $E_z$  нужно раскрутить спираль. После выключения поля спонтанно возникает одномерная спиральная структура с осью спирали вдоль оси  $x$ , параллельной стеклам. Если теперь направить свет перпендикулярно оси  $x$ , то спираль будет себя вести, как дифракционная решетка, превращающая белый свет в радужную картину [10]. При использовании монохроматического света, позиции дифракционных пятен на экране соответствуют углам  $\pm\theta$ , симметричным по отношению к нормально падающему лучу и удовлетворяющим условию  $\sin\theta = m\lambda_0/(P_0/2)$ , где  $\lambda_0$  — длина волны света в вакууме. Заметим, что показатель преломления среды  $\langle n \rangle$  не входит в формулу, так как он участвует в игре дважды, а именно, в законе сохранения волнового вектора в среде и в законе Снеллиуса, когда свет покидает среду. Поэтому  $\langle n \rangle$  сокращается, по крайней мере, при малых углах дифракции  $\theta$ . Интенсивность света в первом порядке дифракции ( $m = 1$ ) очень велика, но сильно уменьшена во втором порядке (в идеале должна отсутствовать), и вообще незаметна для порядков выше второго. Период оптических свойств в этой геометрии (с неидеальной спиралью из-за граничных условий) лишь приблизительно равен  $P_0/2$  и несколько зависит от толщины ячейки. Тем не менее, по измерению угла  $\theta$  можно оценить шаг спирали с точностью порядка 5–10 %.

#### **Рассеяние света неоднородной фокально-конической текстурой**

Если белый свет падает под углом  $\alpha$  к нормали неоднородной, фокально-конической текстуры холестерика с коротким шагом (порядка  $\lambda_0$  или меньше), то в отраженном свете наблюдаются яркие радужные цвета. Это

дифракция света на случайно ориентированной холестерической текстуре. Усредняя различные брэгговские условия, можно получить формулу [11], которая соотносит длину волны рассеянного света с углом наблюдения  $\beta$ :

$$\lambda = \frac{P_0 \langle n \rangle}{m} \cos \left( \frac{1}{2} \arccos \frac{\sin \alpha}{\langle n \rangle} + \frac{1}{2} \arccos \frac{\sin \beta}{\langle n \rangle} \right). \quad (11.24)$$

Наблюдая характерный цвет луча вблизи длины волны  $\lambda$ , и зная углы падения  $\alpha$  и наблюдения  $\beta$ , при известном показателе преломления света  $\langle n \rangle$  можно оценить шаг спирали  $P_0$  холестерического жидкого кристалла в неоднородной текстуре.

Когда температура изменяется, изменяется и шаг спирали, что приводит к изменению цвета текстуры. И это явление используется в термографии, которая позволяет изучать распределение температуры на поверхности различных объектов. Например, таким методом можно получить карту температуры поверхности тела человека. В технике термография используется для поиска дефектов (температурных аномалий) в планарных электронных цепях, а также других плоских объектов.

## 11.2. Неустойчивости холестериков во внешнем поле

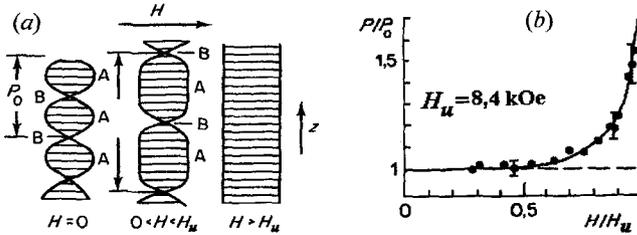
В этой главе мы рассмотрим наиболее характерные явления в холестерических жидких кристаллах под действием магнитного или электрического полей.

### 11.2.1. Раскрутка холестерической спирали

#### *а) Модель Де Жена—Мейера индуцированного перехода холестерик — нематик*

В простейшем случае, переход холестерик — нематик можно наблюдать в материале с положительной магнитной анизотропией  $\chi_a$  под действием магнитного поля перпендикулярного оси спирали. Ниже мы и рассмотрим как раз этот случай, а для обсуждения раскрутки спирали в электрическом поле достаточно заменить  $B$  на  $E$  и  $\chi_a/\mu_0$  на  $\epsilon_0 \epsilon_a$  во всех уравнениях. При этом раскрутку спирали электрическим полем можно осуществить и при отрицательной диэлектрической анизотропии,  $\epsilon_a < 0$ , если прикладывать поле вдоль оси спирали.

Пусть в отсутствие поля шаг спирали равен  $P_0$ , а толщина слоя холестерика  $d \gg P_0$ , и тогда можно пренебречь условиями на границах. Такую модель исследовали почти одновременно де Жен [12] и Мейер [13] для холестерика с  $\chi_a > 0$ , который подвержен действию магнитного поля  $\mathbf{H}$ , перпендикулярного оси спирали  $\mathbf{h}$ . Ясно, что в такой геометрии, в определенных участках спирали (А), молекулы, в основном, ориентированы вдоль поля,



**Рис. 11.8.** Влияние магнитного поля  $H$  (или индукции  $B$ ) на планарную холестерическую текстуру с  $\chi_a > 0$ . Ось спирали параллельна  $z$ . Горизонтальные линии обозначают проекции директора, параллельные полю  $H$ . Спираль раскручивается в соответствии с моделью Де Жена (а) и экспериментом Мейера (b). Критическое поле  $H_u = 8,4$  кОе соответствует  $B_u = 0,84$  Тл

а в других участках (В), в основном, поперек поля, рис. 11.8 (а). Вследствие  $\chi_a > 0$ , последние будут стремиться к более благоприятной ориентации, поворачиваясь вдоль поля.

С увеличением магнитного поля, участки А будут удлиняться, а участки В укорачиваться. Уменьшение размера участков В требует большой затраты энергии упругих сил  $K_{22}(\partial\varphi/\partial z)^2$ . В сильном поле, области В сужаются до размеров тонких стенок (дефектов), перпендикулярных оси  $z$ , и по обе стороны каждой стенки директор оказывается повернутым на угол  $\pi$ , т. е. поле директора на стенках разрывается. Если бы число В-стенок уменьшилось за счет увеличения периода, т. е. шага деформированной спирали, то энергия упругости бы снизилась. Таким образом, структура становится нестабильной: сильное поле пытается вытолкнуть стенки из периодической структуры. Это и происходит на самом деле; при определенном критическом поле  $H_u$ , т. е. индукции  $B_u = H_u/\mu_0$ , периодическая структура переходит в однородную, нематическую структуру, и мы можем сказать, что при пороговой индукции  $B_u$  произошел переход холестерик — нематик.

Пороговое поле можно рассчитать с помощью термодинамического подхода, сравнивая свободную энергию спиральной и однородной структур в присутствии магнитного поля. В обсуждаемой геометрии плотность свободной энергии холестерика в магнитном поле можно записать так

$$g_{Ch} = \frac{1}{2} \left[ K_{22} \left( \frac{d\varphi}{dz} - q_0 \right)^2 - \mu_0^{-1} \chi_a B^2 \cos^2 \varphi \right], \quad (11.25)$$

где  $\varphi$  — угол, образованный магнитной индукцией и директором. В раскрученном поле холестерике  $\partial\varphi/\partial z = 0$ ,  $\varphi = 0$  или  $\pi$ , и плотность свободной энергии не содержит угла  $\varphi$ :

$$g_N = \frac{1}{2} \left[ K_{22}(-q_0)^2 - \mu_0^{-1} \chi_a B^2 \right]. \quad (11.26)$$

Найдем разность плотностей (11.25) и (11.26):

$$\begin{aligned} \Delta g = g_{ch} - g_N &= \frac{1}{2} \left[ K_{22} \left( \frac{d\varphi}{dz} - q_0 \right)^2 - K_{22} q_0^2 - \mu_0^{-1} \chi_a B^2 (\cos^2 \varphi - 1) \right] = \\ &= \frac{1}{2} K_{22} \left[ \left( \frac{d\varphi}{dz} \right)^2 - 2q_0 \frac{d\varphi}{dz} \right] + \frac{1}{2} \mu_0^{-1} \chi_a B^2 \sin^2 \varphi. \end{aligned}$$

Вводя длину когерентности поля  $\xi^2 = \mu_0 K_{22} / \chi_a B^2$  и интегрируя по периоду спирали  $P_0$  вдоль  $z$ , получим соответствующую разность свободных энергий:

$$\frac{\Delta F}{\mu_0^{-1} \chi_a B^2} = \frac{1}{\mu_0^{-1} \chi_a B^2} \int_0^{P_0} \Delta g dz = \int_0^{P_0} \left[ \frac{1}{2} \xi^2 \left( \frac{d\varphi}{dz} \right)^2 - q_0 \xi^2 \frac{d\varphi}{dz} + \frac{1}{2} \sin^2 \varphi \right] dz. \quad (11.27)$$

Теперь запишем уравнение Эйлера (7.22), соответствующее минимуму плотности свободной энергии в квадратных скобках (11.27):

$$\xi^2 \frac{d^2 \varphi}{dz^2} = \sin \varphi \cos \varphi \quad \text{или} \quad \frac{1}{2} \xi^2 \frac{d}{dz} \left( \frac{d\varphi}{dz} \right)^2 = \sin \varphi \cos \varphi \frac{d\varphi}{dz}.$$

Это уравнение легко интегрируется:

$$\xi^2 \left( \frac{d\varphi}{dz} \right)^2 = 2 \int_z \sin \varphi \cos \varphi \frac{d\varphi}{dz} dz = 2 \int_\varphi \sin \varphi \cos \varphi d\varphi = \sin^2 \varphi + C. \quad (11.28)$$

В конкретной периодической структуре, показанной на рис. 11.8 (а), где угол  $\varphi$  отсчитывается от направления поля  $H$  или индукции  $B$ , производная исчезает ( $d\varphi/dz = 0$ ) при любых значениях координаты  $z$  там, где  $\varphi = 0$  или  $\pi$ , т. е. в срединных участках областей  $A$ ). Отсюда,  $C = 0$  и  $\xi(d\varphi/dz) = \pm \sin \varphi$ , где для правой спирали знак при  $\sin \varphi$  либо положителен, если  $0 < \varphi < \pi$ , либо отрицателен, если  $\pi < \varphi < 2\pi$ . Тогда, подставляя (11.28) в (11.27) получаем

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F}{\mu_0^{-1} \chi_a B^2} &= \int_0^{P_0} \xi^2 \left[ \left( \frac{d\varphi}{dz} \right)^2 - q_0 \frac{d\varphi}{dz} \right] dz = \\ &= \xi^2 \int_0^{2\pi} \left( \frac{d\varphi}{dz} - q_0 \right) d\varphi = 2\xi \int_0^\pi \sin \varphi d\varphi - q_0 \xi^2 \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\xi(2 - \pi q_0 \xi). \end{aligned}$$

Следовательно,  $\Delta F = \frac{2K_{22}}{\xi}(2 - \pi q_0 \xi)$ , и порог ( $\Delta F = 0$ ) раскрутки спирали найден:

$$\xi_u = \frac{2}{\pi q_0} \quad \text{или} \quad B_u = \frac{\pi^2}{P_0} \sqrt{\frac{\mu_0 K_{22}}{\chi_a}}. \quad (11.29)$$

При  $B > B_u$  холестерик становится однородным. Более того, как показал Де Жен, каждому значению поля  $B < B_u$  ниже порога соответствует некоторое стационарное значение шага спирали холестерика [12]:

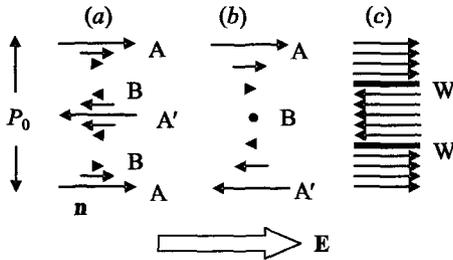
$$P(B) = P_0 \left[ 1 + \frac{\mu_0^{-2} \chi_a^2 P_0^4}{32(2\pi^4)K_{22}^2} B^4 + \dots \right]. \quad (11.30)$$

Результаты (11.29) и (11.30) хорошо согласуются с экспериментами, выполненными в условиях термодинамического равновесия. На рис. 11.8 (b) показана экспериментальная зависимость шага спирали от температуры, полученная Мейером [14] на довольно толстых ( $d = 130$  мкм) ячейках, заполненных холестерической смесью на основе *n*-азоксианизола (РАА). Смесью заранее не была ориентирована обработкой поверхностей ячейки и содержала большое количество дефектов. При каждом изменении индукции приходилось выждать длительное время, чтобы получить новое значение шага в соответствии с (11.30), что и показано на рисунке. В своей статье Мейер отмечает, что, для достижения равновесного состояния при каждом новом значении поля, «нужно избегать гистерезиса путем циклической переориентировки магнитного поля». Этот комментарий очень важен, так как наличие гистерезиса — это отпечаток тех топологических ограничений, которые будут обсуждаться в следующем разделе.

Вообще говоря, подстройка шага спирали внешним полем, особенно электрическим, весьма заманчива для технических приложений, так как она позволила бы создавать быстродействующие дисплеи, перестраиваемые оптические фильтры и дифракционные решетки, а также микролазеры. К сожалению, в настоящее время такая подстройка реализуется лишь через промежуточную, довольно медленную стадию формирования дефектов.

### b) Топологические ограничения

В чем же причина такой неприятной ситуации с регулировкой шага спирали внешним полем? Она довольно проста: несмотря на то, что раскрутка спирали достаточно высоким полем термодинамически выгодна, существует сильное топологическое ограничение на сам процесс раскрутки. Попробуем пояснить это. На рис. 11.9 показана структура с осью спирали  $\mathbf{h}$  и полем директора  $\mathbf{n}$ , изображенным стрелками. Мы полагаем, что спираль или бесконечна, или ограничена подложками с бесконечно слабым



**Рис. 11.9.** Поведение холестерической спирали в электрическом поле ( $\epsilon_a > 0$ ). Стрелками показано направление директора. (a) Структура в нулевом поле; (b) неблагоприятное распределение директора в поле при шаге спирали, удлинненном в два раза; (c) благоприятная структура директора с повышенной энергией и стенками W при неизменном периоде

схеме (b). Для этого необходимо повернуть директор  $\mathbf{n}$  из благоприятного центрального положения  $A'$  ( $\mathbf{n} \parallel \mathbf{E}$ ,  $\epsilon_a > 0$ ) в неблагоприятное для него положение B, где  $\mathbf{n} \perp \mathbf{E}$ , и эта ситуация повторяется в каждом периоде. Более того, директор должен повернуться против поля на угол  $\pi/2$  из его начального направления A (внизу) в новое направление  $A'$ . Другими словами, директор обязан перепрыгнуть некоторый потенциальный барьер. Следовательно, существует серьезная топологическая проблема, касающаяся раскрутки спирали в этой конкретной, наиболее важной для техники геометрии. На самом деле, обычно повсюду формируется структура (c) с благоприятной ориентацией директора в поле, без изменения периода структуры. Положение стенок, обозначенных буквой W, фиксированы и разделяют области с противоположной ориентацией директора с углами 0 и  $\pi$ . Конечно, теперь энергия структуры (c) с тем же изначальным периодом  $P_0$  больше, чем она была бы в более выгодной стационарной структуре с увеличенным шагом.

Численное моделирование с программным пакетом [5], а также эксперимент [15] подтверждают эту картину. В эксперименте использовался холестерический жидкий кристалл с  $\epsilon_a = +7.8$  и ячейка, схематически показанная на рис. 11.10. Электрическое напряжение прикладывалось к системе встречно-штырьевых электродов (из хрома), с промежутками 20 мкм. Сверху решетка покрыта тонким слоем полиимида, натертым в направлении вдоль электродов, чтобы расположить директор вдоль них, т. е. в плоскости слоя. Верхнее стекло тоже покрыто слоем полиимида, который не натирался, чтобы обеспечить минимальное азимутальное сцепление директора в плоскости подложки.

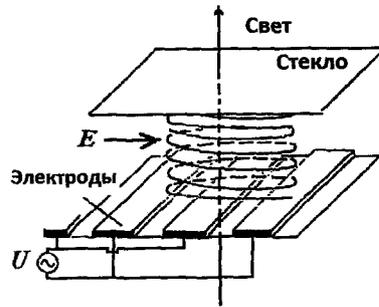
При расчетах как зенитальная, так и азимутальная энергия сцепления директора с нижней подложкой принималась достаточно большой,

сцеплением директора с поверхностями, перпендикулярными  $\mathbf{n}$ . Эти условия означают, что директор может свободно вращаться в плоскости поверхности, например, при изменении шага спирали с изменением температуры, т. е. такой раскрутке спирали ничто не мешает.

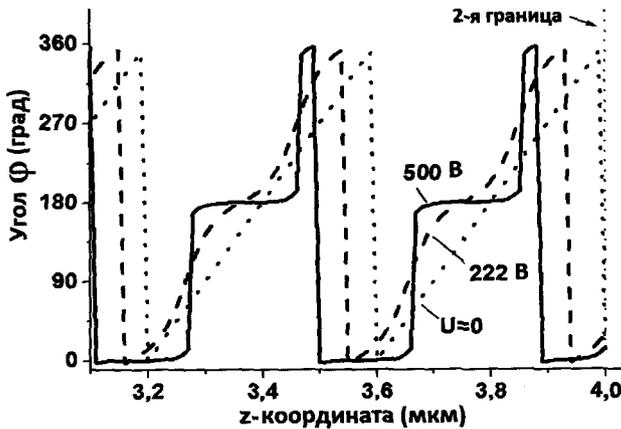
Теперь, представим себе, что диэлектрическая анизотропия положительна, и к структуре (a) с равновесным шагом  $P_0$  приложено электрическое поле  $\mathbf{E} \perp \mathbf{h}$ , которое пытается увеличить шаг, скажем, ровно в два раза,  $P_E \rightarrow 2P_0$ , как показано на

$W_{z1} = W_{a1} = 0,1$  мДж/м<sup>2</sup>. На верхней подложке зенитальная энергия была такой же большой, чтобы директор оставался в плоскости подложки, но азимутальная энергия принималась очень малой,  $W_{a2} = 0,1$  мкДж/м<sup>2</sup>, чтобы не затруднять вращение (скольжение) директора в плоскости подложки.

Рисунок 11.11 демонстрирует рассчитанное распределение угла поворота директора, т. е. азимутального угла  $\phi$  для планарного холестерического слоя толщиной  $d = 25P_0$ , где для удобства взято только два периода структуры. Видно, что с повышением напряжения директор переориентируется вдоль поля, но период структуры остается неизменным, а небольшой общий сдвиг кривых вдоль оси  $z$  связан с граничными условиями. Заметим, что при сильном поле в пределах каждого периода есть два горизонтальных участка кри-



**Рис. 11.10.** Спиральная структура холестерического жидкого кристалла между стеклянными пластинами. На нижней пластине нанесена решетка металлических встречно-штырьевых электродов. Сверху решетка покрыта тонким слоем полиимида, натертым в направлении вдоль электродов, чтобы расположить директор вдоль них в плоскости слоя. Верхнее стекло тоже покрыто слоем полиимида, который не натирался



**Рис. 11.11.** Рассчитанный азимутальный угол директора  $\phi$  для последних двух периодов спирали прилегающих к верхней границе ячейки на рис. 11.10. В каждом периоде  $P_0$  угол  $\phi$  увеличивается от 0 до 360°. В отсутствие поля функция  $\phi(z)$  линейна. С повышением напряжения (указано на кривых) директор все сильнее ориентируется вдоль поля, но период структуры остается неизменным. Параметры ячейки: толщина  $d = 4$  мкм, шаг спирали  $P_0 = 2,5$  мкм,  $\epsilon_a = 7,8$ , упругий модуль кручения  $K_{22} = 9 \cdot 10^{-12}$  Н

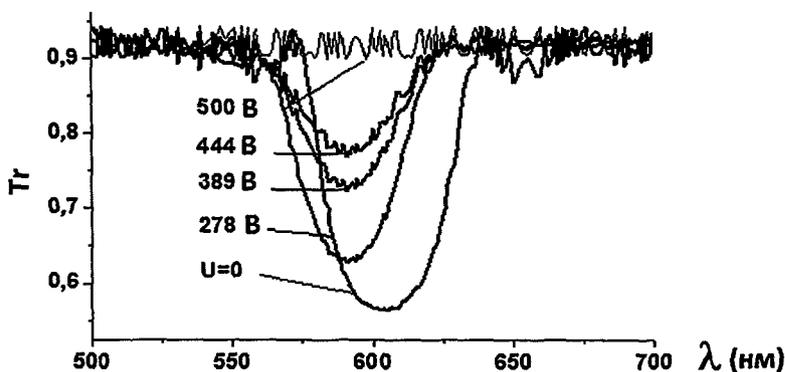


Рис. 11.12. Расчетные спектры пропускания неполяризованного света для планарного холестерического слоя в зависимости от приложенного напряжения. Главные показатели преломления, использованные в расчете —  $n_{||} = 1,550$ ,  $n_{\perp} = 1,474$ , а остальные параметры приведены на рис. 11.11

вых, соответствующих углам  $\varphi \approx 0$  и  $\pi$ , разделенных вертикальными линиями — стенками  $W$ . Эти дефекты-стенки, располагающиеся через каждый полшаг спиральной структуры, наблюдаются также в хиральной смектической- $C^*$  фазе, и в литературе иногда встречаются под именем  $\pi$ -солитонов.

Расчетный спектр пропускания неполяризованного света той же самой холестерической структуры представлен на рис. 11.12. Видно, что с повышением напряжения брэгговский минимум слабо смещается в сторону не длинных, как ожидалось в термодинамической теории, а коротких длин волн из-за небольшой деформации спирали, заметной на предыдущем рисунке, и затем исчезает при полях, превышающих 25 В/мкм. Следовательно, в отсутствие дефектов электрическое поле не может увеличить период холестерической структуры. Существенное увеличение толщины ячейки не влияет на результат моделирования. Прямые измерения полевой зависимости брэгговской полосы в холестерике с теми же параметрами, что и в моделировании, также не подтвердили ожидаемого красного сдвига полосы [15].

Характерное поле, при котором исчезает брэгговская полоса, оказалось значительно выше, чем критическое поле ( $E_u \approx 7$  В/мкм), рассчитанное (11.29) при термодинамическом рассмотрении. Однако, периодическая структура с очень тонкими стенками между углами  $\varphi = 0$  и  $\pi$  может оказаться незаметной в оптическом эксперименте и сохраняться при еще более высоких полях. Метастабильные, не раскрученные спиральные структуры в полях, значительно превышающих  $E_u$ , наблюдаются также в экспериментах с короткими импульсами поля, когда дефекты не успевают сформироваться.

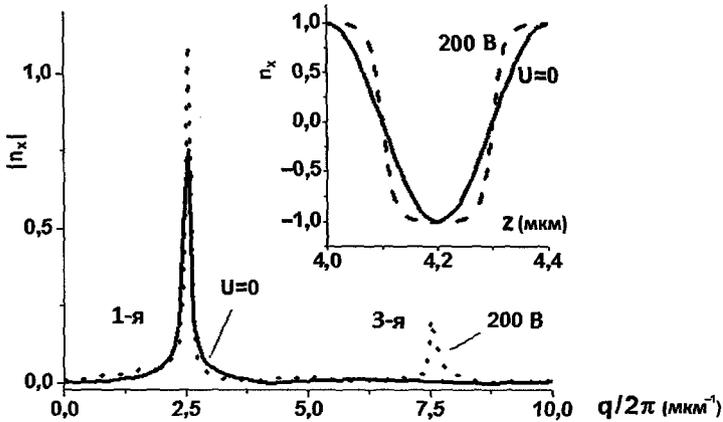
### 11.2.2. Ангармонизм и динамика спирали, наведенная полем

Вернемся к рис. 11.11, где хорошо видно, что достаточно сильное электрическое поле, перпендикулярное оси спирали, вызывает значительное искривление поля директора  $\mathbf{n}(z)$  с неизменным периодом. Это означает, что проекции  $n_x(z)$  и  $n_y(z)$  больше не следуют синусоидальному закону, а содержат высшие гармоники поля директора. Амплитуды индуцированных электрическим полем высших гармоник и характеризуют степень ангармонизма структуры. Высшие гармоники спирали наблюдались много лет назад [16], но только недавно оказались перспективными для разработки быстродействующих дисплеев и других оптических приборов. В самом деле, с использованием экспериментальных ячеек типа той, что показана на рис. 11.10, можно наблюдать несколько интересных эффектов.

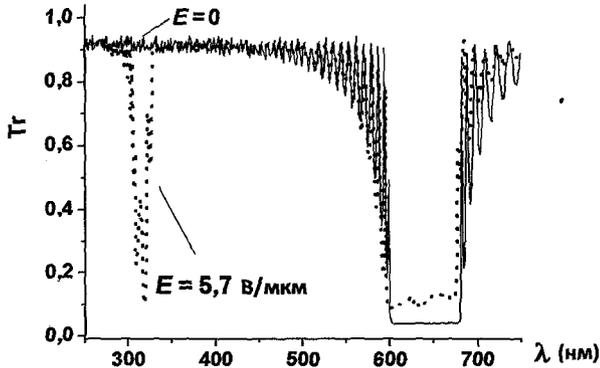
Попробуем моделировать появление высших гармоник и оптические свойства холестерического слоя со следующими параметрами, типичными для хиральных материалов на базе хорошо известной смеси E7: шаг спирали 0,4 мкм, модуль упругости  $K_{22} = 5 \cdot 10^{-12}$  Н; главные значения тензора диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\parallel} = 20$ ,  $\epsilon_{\perp} = 8$  и показателей преломления  $n_{\parallel} = 1,7$ ,  $n_{\perp} = 1,5$ , толщина слоя  $d = 10$  мкм, зенитальная и азимутальная энергии сцепления директора  $W_{z,a} = 0,1$  мДж/м<sup>2</sup> на обеих подложках. Напряжение приложено к встречно-штырьевым электродам с расстоянием между ними  $l = 20$  мкм, см. рис. 11.10. Спираль ограничена двумя стеклами с показателем преломления  $n_g = 1,5$ .

На вставке к рис. 11.13 приведена расчетная зависимость проекции директора  $n_x(z)$  от расстояния  $z$  на одном периоде холестерической структуры. Напряжения, приложенные к электродам, соответствуют нулю и 200 В (поле  $E = 10$  В/мкм). Как и ожидалось, вершина кривой  $n_x(z)$  при  $U = 200$  В становится плоской. Основной график, рис. 11.13, представляет разложение Фурье  $n_x(q/2\pi)$  той же компоненты директора. В нулевом поле, спираль представлена единственной гармоникой  $q_0/2\pi = 1/P_0 = 2,5$  мкм<sup>-1</sup> на шкале волнового вектора  $q/2\pi$ . При напряжении 200 В появляется и третья гармоника деформированной спирали с волновым вектором  $3q_0/2\pi = 3P_0 = 7,5$  мкм<sup>-1</sup>, амплитуда которой достигает величины, равной 27% от амплитуды первой гармоники в нулевом поле. Заметим, что характерное время релаксации любой упругой деформации директора описывается универсальным законом  $\tau = \gamma/Kq^2$ , где  $\gamma$  — вращательная вязкость. Следовательно, чем выше номер гармоники, тем больше  $q$ , и тем быстрее она затухает. Этот факт принципиально важен для разработки быстродействующих дисплеев, использующих ангармонизм холестерической спирали [15].

На рис. 11.14 показаны рассчитанные спектры пропускания света круговой поляризации для слоя холестерика в нулевом поле и в поле  $E = 5,7$  В/мкм. В этом случае шаг спирали равен 0,4 мкм и толщина слоя  $d = 10$  мкм. В достаточно сильном поле возникает второй порядок брэг-



**Рис. 11.13.** На вставке: расчетная зависимость проекции директора  $n_x(z)$  от  $z$  на одном периоде холестерической структуры. Основной график: разложение Фурье  $n_x(q/2\pi)$  с появлением третьей гармоники ангармоничной структуры в сильном поле. На обоих рисунках сплошные линии соответствуют нулевому напряжению, а штриховая и точечная — напряжению  $U = 200$  В. Параметры приведены в тексте



**Рис. 11.14.** Рассчитанные спектры пропускания света одной круговой поляризации планарным холестерическим слоем в нулевом поле и в поле  $E = 5,7$  В/μкм, приложенном перпендикулярно оси спирали. Здесь хорошо видно появление полосы второго порядка

говского отражения и, соответственно, пропускания света. Интересно, что пропускание света в стоп-зоне во втором порядке дифракции почти полностью подавляется даже в неполяризованном свете. Следовательно, в узком спектральном диапазоне, где реализуется второй порядок дифракции, можно модулировать пучок неполяризованного света без применения поляризаторов, что особенно важно для УФ диапазона.

Появление индуцированных полей высших гармоник в распределении директора приводит к быстрому электрооптическому переключению холестерика. Динамика переключения бесконечно толстого слоя холестерика электрическим полем описывается равновесием трех моментов, электрического поля, вязких и упругих сил:

$$\gamma_1 \frac{\partial \varphi}{\partial t} = K_{22} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + \varepsilon_0 \varepsilon_a E^2 \sin \varphi \cos \varphi. \quad (11.31)$$

В слабом поле угол  $\varphi_E(z)$  сохраняет свой волновой вектор  $2\pi/P_0$  и синусоидальную зависимость от координаты  $z$ , и, как только поле выключается, спиральная структура  $\varphi_E(z)$  возвращается к исходной структуре  $\varphi(z)$  в соответствии с уравнением (11.31) без полевого члена. С условием  $\partial\varphi/\partial z \cong q_0$ , получаем решение

$$\varphi = \varphi_E \sin q_0 z \exp\left(-\frac{K_{22} q_0^2}{\gamma_1} t\right)$$

и время релаксации директора

$$\tau_1 = \frac{\gamma_1}{K_{22} q_0^2}. \quad (11.32)$$

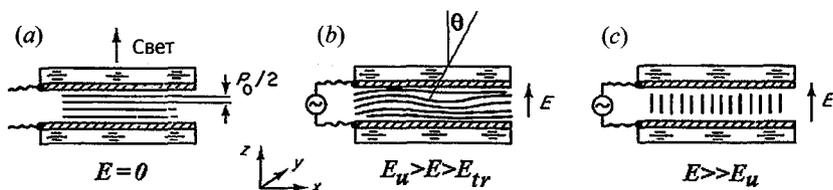
Заметим, что в отличие от нематических жидких кристаллов, время  $\tau_1$  определяется шагом спирали  $P_0 = 2\pi/q_0$ , а не толщиной ячейки  $d$  и, за исключением очень тонких слоев, оно короче, чем  $\tau = \gamma_1 d^2 / K\pi^2$ . В более сильном поле, однако, как и в нематике, в холестерике появляются высшие гармоники с номерами  $m$ , но с другими волновыми векторами  $q_m = 2\pi m/P_0$ , и каждая гармоника релаксирует со своим временем  $\tau_m$ :

$$\tau_m = \frac{\gamma_1}{K_{22} m^2 q_0^2}. \quad (11.33)$$

Например, третья гармоника деформированной спирали релаксирует в 9 раз быстрее, чем первая, и это согласуется с экспериментальными значениями времен релаксации холестериков в субмиллисекундном диапазоне.

### 11.2.3. Неустойчивость планарной холестерической текстуры

Обратим внимание на то, что на пороге неустойчивости Фредерикса (10.53) длина когерентности поля  $\xi_F = d/\pi$  определяется толщиной слоя нематика, а на пороге раскрутки холестерической спирали (11.29) — шагом спирали  $\xi_m = P_0/\pi^2$ . Сейчас мы кратко обсудим еще один тип неустойчивости холестерика, порог которой определяется геометрическим средним этих двух величин  $(P_0 d)^{1/2}$  [17].



**Рис. 11.15.** Планарный холестерический слой с  $\epsilon_a > 0$  в электрическом поле, параллельном оси спирали и нормали к слою. Ориентация директора показана сплошными линиями: в отсутствие поля или при поле ниже порогового  $E < E_{th}$  (a), волновая картина в промежуточном поле  $E_{th} < E < E_u$  (b), и гомеотропная структура выше порога раскрутки спирали,  $E > E_u$  (c)

Пусть электрическое поле и ось спирали направлены параллельно нормали к холестерическому слою толщиной  $d$ , а анизотропия  $\epsilon_a > 0$ . При достаточно слабом поле упругие силы холестерика сохраняют исходную планарную ориентацию холестерических квази-слоев, как показано на рис. 11.15 (a). Наоборот, при очень сильном поле, диэлектрический момент поворачивает директор вдоль нормали к слою, раскручивая спираль, см. рис. 11.15 (c). Нас интересует промежуточный случай, когда при некотором поле, вследствие конкуренции электрических и упругих сил, возникает картина волновой неустойчивости, показанная на рис. 11.15 (b). Периодичность картины директора вызывает модуляцию коэффициента преломления  $n_e$  и, вследствие цилиндрической симметрии ячейки и поля, волновая картина двумерна, и под микроскопом выглядит, как шахматная доска. Вообще такую структуру следует описывать тремя волновыми векторами, одним вдоль оси  $z$  ( $q_z = \pi/d$ ) и двумя в плоскости  $xu$ . Наша задача — найти пороговое поле этой неустойчивости.

В отсутствие поля, компоненты директора  $\mathbf{n} = (\cos q_0 z, \sin q_0 z, 0)$  и  $q_0 = \partial\varphi/\partial z$ . При малых полях, возникает коническая деформация (угол  $\vartheta$ ) и некоторое изменение азимутального угла  $\varphi$ . Теперь новые проекции директора можно записать так:

$$\begin{aligned} n_x &= \cos(q_0 z + \varphi) \approx \cos q_0 z - \varphi \sin q_0 z, \\ n_y &= \sin(q_0 z + \varphi) \approx \sin q_0 z + \varphi \cos q_0 z, \\ n_z &= \vartheta \cos q_0 z. \end{aligned} \quad (11.34)$$

Если бы мы решили точно рассчитать пороговое поле двумерной картины в плоскости  $xu$ , нам пришлось бы использовать выражение для плотности упругой энергии Франка для компонент директора (11.34) с добавлением вклада электрического поля  $\epsilon_0 \epsilon_a (\mathbf{E}\mathbf{n})^2$  и затем минимизировать свободную энергию ячейки по двум переменным,  $\varphi$  и  $\vartheta$  [18]. Однако, для оценки порога неустойчивости, мы будем следовать более простому подходу.

ду Хелфриха [17] и рассмотрим одномерную (только вдоль  $x$ ) периодическую деформацию холестерика в той же геометрии, но с условием  $d \gg P_0$ . Деформация предполагается синусоидальной с периодом  $w$  вдоль  $x$  и полупериодом  $d$  вдоль  $z$ . Таким образом, мы имеем только две переменные, а именно угол отклонения  $\vartheta(x, z)$  оси спирали от нормали, см. рис. 11.15 (b),

$$\theta = -\theta_m \sin \frac{\pi z}{d} \sin \frac{2\pi x}{w} \quad (11.35 a)$$

и разность волновых векторов  $\Delta q(x, z) = q - q_0$ , деформированной ( $q$ ) и равновесной ( $q_0 = 2\pi/P_0$ ) спирали:

$$\Delta q = \Delta q_m \cos \frac{\pi z}{d} \cos \frac{2\pi x}{w}. \quad (11.35 b)$$

Обе деформации поперечного (S) и продольного (B) изгибов описываются углом  $\vartheta$ , а небольшая деформации кручения связана со слабым изменением периода спиральной структуры. Максимальные значения двух переменных  $\vartheta_m$  и  $\Delta q_m$  связаны друг с другом уравнением

$$\theta_m = \frac{2d}{w} \cdot \frac{\Delta q_m}{q_0}, \quad (11.36)$$

которое получается из геометрии рис. 11.15 (b). Действительно, из-за сильного сцепления директора с подложками, число витков спирали на толщине слоя  $d$  фиксировано, но ось спирали отклоняется от нормали на угол  $\vartheta$ , и поэтому шаг спирали ( $\approx P_0/\cos\vartheta$ ) увеличивается, а волновой вектор  $q$  уменьшается на  $\Delta q_m$ . Кроме того, при фиксированных  $d$  и  $q_0$ , уменьшение периода деформации  $w$  приводит к увеличению угла наклона  $\vartheta_m$ , так как функция  $\sin(2\pi/w)$  в уравнении (11.35 a) становится круче. С учетом сказанного, и используя (11.36), можно свести проблему к одной независимой переменной.

Теперь нам нужно найти разность плотностей упругих энергий двух структур (a) и (b) на рис. 11.15, независимо от того, чем вызвана деформация. Для малых деформаций с компонентами директора  $n_x = \cos\vartheta \approx 1$ ,  $n_y = 0$  и  $n_z = \sin\vartheta \approx \vartheta$ , получаем комбинации  $\text{div} \mathbf{n} = \partial\vartheta/\partial z$ ,  $\mathbf{n} \times \text{rot} \mathbf{n} = -\partial\vartheta/\partial x$  и  $\mathbf{n} \text{ rot} \mathbf{n} = -\partial n_y/\partial z = \Delta q_m$  и затем, используя (11.35), записываем плотность свободной энергии упругой деформации:

$$g_d = \frac{1}{8} \left[ K_{11} \left( \frac{\pi}{d} \right)^2 + K_{33} \left( \frac{2\pi}{w} \right)^2 \right] \vartheta_m^2 + \frac{1}{4} K_{22} (\Delta q_m)^2.$$

Здесь, использовано приближение  $\langle \cos^2\vartheta \rangle = \langle \sin^2\vartheta \rangle = 1/2$ . Далее, поскольку толщина ячейки велика,  $d \gg w$ , можно пренебречь членом с модулем  $K_{11}$  и получить более простую форму плотности энергии:

$$g_d = \frac{1}{8} \left[ K_{33} \left( \frac{2\pi}{w} \right)^2 \right] \mathfrak{G}_m^2 + \frac{1}{4} K_{22} (\Delta q_m)^2. \quad (11.37 a)$$

Так как электрическое поле направлено параллельно оси спирали, его вклад в плотность энергии конической деформации можно записать так:

$$g_E = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_a}{2} E^2 \mathfrak{G}_m^2. \quad (11.37 b)$$

В скобке  $(\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp})/2$  появляется коэффициент 2, так как в данном случае упругий момент зависит от анизотропии  $\varepsilon_{\parallel h} - \varepsilon_{\perp h}$ , определенной по отношению к оси спирали, а именно  $\varepsilon_{\parallel h} = \varepsilon_{\perp}$  и  $\varepsilon_{\perp h} = (\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp})/2$ , и, кроме того, предполагается  $\varepsilon_a \ll \langle \varepsilon \rangle$ .

Наконец, с учетом (11.36) и (11.37) получаем формулу для плотности упругой и электрической свободной энергии:

$$g = \frac{1}{8} \left[ K_{33} \left( \frac{2\pi}{w} \right)^2 + 2K_{22} \left( \frac{q_0 w}{2d} \right)^2 - \varepsilon_0 \varepsilon_a E^2 \right] \mathfrak{G}_m^2. \quad (11.38)$$

Далее, используя минимизацию плотности энергии (11.38) по отношению к периоду деформации, т. е.  $\partial g / \partial w = 0$ ,

$$w^2 = \left( \frac{2K_{33}}{K_{22}} \right)^{1/2} (P_0 d), \quad (11.39)$$

замечаем, что период волновой картины зависит только от упругих сил. Действительно, волновую неустойчивость с тем же самым периодом можно вызвать и другими внешними факторами, например магнитным полем или электрогидродинамическим процессом, связанным с анизотропией электропроводности холестерика [19].

Наконец, подставляя (11.39) в (11.38), и, минимизируя (11.38) по  $\mathfrak{G}_m$ , находим пороговое поле  $E_{th}$  неустойчивости:

$$E_{th} = 2\pi (2K_{22} K_{33})^{1/4} (2\varepsilon_0 \varepsilon_a P_0 d)^{-1/2}. \quad (11.40)$$

Отсюда видно, что пороговая длина когерентности  $\xi_{th} \propto E_{th}^{-1} \propto \sqrt{P_0 d}$  представляет собой геометрическое среднее двух характерных параметров холестерического слоя. Хотя численное значение коэффициентов в уравнении (11.40) не является строгим, на опыте, действительно, наблюдаются картины неустойчивости с порогами выше порога перехода Фредерикса, но ниже порога раскрутки спирали. Как правило, из-за высокой симметрии планарной холестерической текстуры, при наложении поля вдоль ее нормали  $z$  наблюдаются двумерные оптические картины в плоскости  $xy$  [19,20].

## 11.3. Бистабильность и память

### 11.3.1. Наивная идея

Допустим, что в отсутствие внешнего поля электрооптическая ячейка с жидким кристаллом может находиться в двух разных состояниях пропускания света, светлого и темного, имеющих при этом одну и ту же свободную энергию. Теперь представим, что можно переключать ячейку между этими состояниями, используя относительно короткие импульсы низкого напряжения, и удерживать ее в том или другом состоянии бесконечно долго. Такая ячейка представляет собой бистабильный оптический элемент. Например, это может быть дисплей, потребляющий очень малую энергию источника энергии только во время переключения. Такие дисплеи очень полезны для многих применений, таких, как электронные книги, маленькие электронные карточки или гигантские рекламные табло.

Рисунок 11.16 (а) демонстрирует простейшую, но не самую лучшую, идею бистабильной ячейки. Слой нематического кристалла толщиной  $d$  помещен между двумя подложками, на одной из которых директор образует азимутальный угол  $\varphi_0 = 0$  по отношению к оси  $x$ , а на противоположной — угол  $\varphi_d = \pi/2$ . При жестком сцеплении директора с подложками нематик будет закручен на угол  $+\pi/2$  (правый винт) или  $-\pi/2$  (левый винт), и обе закрученные структуры будут иметь одинаковую энергию, включающую вклады упругих и поверхностных сил. Энергия упругой деформации  $F_d$  структуры, закрученной на угол  $\varphi$ , была рассчитана в разделе 7.3.2:

$$F_d = \frac{K_{22}\varphi^2}{2d}. \quad (11.41)$$

Она обозначена штриховой параболой на рис. 11.16 (b). Если бы мы нарушили сцепление директора с верхней подложкой, нематик вернулся бы по этой параболе в равновесное состояние с  $F_d = 0$ . Но, так как в нашем случае энергия сцепления намного превышает упругую энергию,  $W_s \gg F_d$ , то на угловой зависимости суммарной энергии  $F = F_d + W_s$  два минимума располагаются симметрично вблизи углов  $\varphi = \pm\pi/2$ . В точках минимума  $W_s(\varphi) = 0$  и  $F = F_d(\pi/2)$ . Если теперь с помощью внешней силы мы будем отклонять директор на верхней подложке от положения равновесия на малый угол  $\pm\delta\varphi_s$ , то поверхностная энергия будет увеличиваться и достигнет максимума при  $\varphi = 0$ . Кривая свободной энергии с двумя минимумами и барьером между ними и является характерным признаком бистабильных ячеек. Два стабильных состояния с разным знаком закрутки имеют разные оптические свойства. Так, электрический вектор линейно поляризованного света вращается в двух состояниях в противоположных направлениях и, если условие Могена ( $d\Delta n > \lambda$ ) не выполняется, то при правильной настройке поляридов два состояния легко различаются.

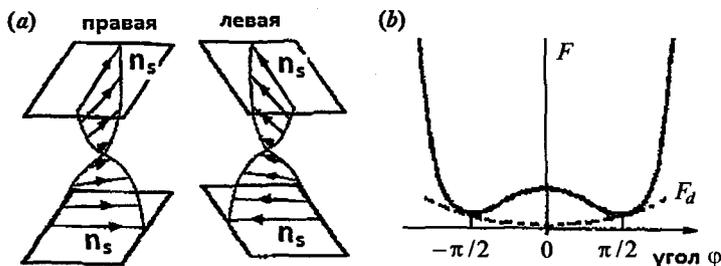


Рис. 11.16. Бистабильная твист-ячейка. Право- и лево закрученные структуры нематического жидкого кристалла с одинаковой энергией упругости (а) и угловые зависимости упругой (штриховая линия) и упругой + поверхностной (сплошная линия) свободной энергии (б)

Более серьезная проблема возникает, однако, с механизмом отбора правых и левых структур. Например, если в нематике  $\epsilon_a > 0$ , электрическое поле устанавливает директор в третье состояние вдоль нормали к ячейке, из которого директор после выключения поля будет возвращаться в любое из двух состояний с равной вероятностью. Фактически в ячейке образуется многодоменная структура с многочисленными дефектами (стенками). Конечно, можно устанавливать поле в плоскости ячейки под углом  $\varphi = \pi/4$ , и тогда окажется, что в середине слоя нематика поле параллельно директору в правых доменах, но перпендикулярно в левых (или наоборот, для  $\varphi = -\pi/4$ ). Тогда площадь правых доменов будет постепенно увеличиваться за счет левых, и повсюду восстановится правая структура. Однако, такой процесс требует движения доменных стенок и потому идет очень медленно.

### 11.3.2. Модель Берремана—Хеффнера

#### а) Ячейка и энергия упругости

Мы хотим рассмотреть более подробно конкретную модель [21], чтобы продемонстрировать некоторые интересные аспекты более общей проблемы бистабильности. Ясно, что хиральные нематики (холестерики с большим шагом  $P_0$ ) лучше подходят для бистабильных устройств, поскольку имеют дополнительные степени свободы. В самом деле, растворяя хиральные вещества в классических нематиках, можно получить набор материалов с тонкой настройкой шага спирали. Основная идея работы Берремана и Хеффнера [21] заключается в том, чтобы сконструировать ячейку с двумя стабильными состояниями с одинаковой энергией и низким барьером между ними. Тогда можно переключать эту ячейку малыми напряжениями. Выяснилось, что при тонкой подстройке шага спирали к толщине ячейки, барьер между двумя состояниями становится особенно

низким, когда вместо холестерической структуры с директором, строго параллельным или перпендикулярным нормали  $z$  к слою, используются наклонные структуры с большим углом отклонения директора от  $z$ . С этой целью, использовалось напыление окиси кремния на прозрачные электроды под углом к нормали, близким к  $\pi/2$ . При этом можно было получить угол отклонения директора около  $55^\circ$  от оси  $z$ , который и оказался оптимальным.

В ячейках, которые будут обсуждаться ниже, величина шага спирали и регулируемая толщина ячейки близки друг другу (около 28 мкм). Поэтому, в соответствии с рис. 11.17, структура ( $n = 2$ ), где  $n$  — число полувитков, — самая стабильная. Упругая энергия двух наиболее важных, эквивалентных состояний ( $n = 0$  и  $n = 2$ ) рассчитана с учетом всех трех базовых деформаций ( $S$ ,  $V$  и  $T$ ). Сплошные линии на рис. 11.18 соответствуют зависимостям упругой энергии двух упомянутых состояний от отношения толщина/шаг в отсутствие внешнего поля. На рисунке свободная энергия нормализована на единицу площади ячейки, а также на величину  $d/K_{22}$ . Далее видно, что энергия состояний ( $n = 0$ ) и ( $n = 2$ ) практически одинакова при нормированной толщине ячейки  $d/P_0 \approx 0,6$ . Однако, оптимальная толщина для бистабильного переключения в эксперименте заметно больше и соответствует отношению,  $d_{exp}/P_0 = 0,89$ . При включении поля, именно при этом отношении, энергии состояний ( $n = 0$ ) и ( $n = 2$ ) достигают точки поворота  $R$  на кривой  $V$ , соответствующей барьерному состоянию.

Рисунок 11.19 как раз и соответствует оптимальной толщине  $d_{exp}/P_0 = 0,89$ . Здесь приведены кривые свободной энергии для всех трех обсуждаемых состояний в зависимости от величины приложенного к ячейке напряжения  $U$ , нормализованного на пороговое напряжение перехода Фредерикса  $U_0$ . Действительно, с повышением  $U/U_0$ , два стабильных состояния сливаются друг с другом на перекрестке, где  $U/U_0 \approx 1,8$ . Энергия барьерного состояния  $V$  тоже изменяется, и эта кривая сливается с двумя другими в точке  $R$  при  $U/U_0 \approx 2$ . Точку  $R$  можно назвать точкой возврата, от которой,

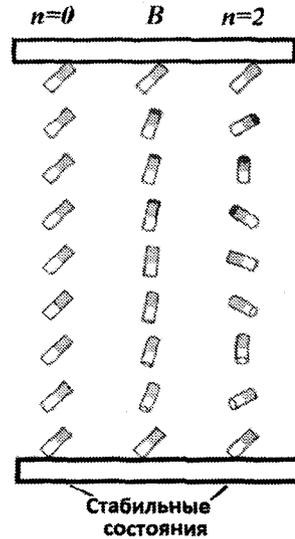
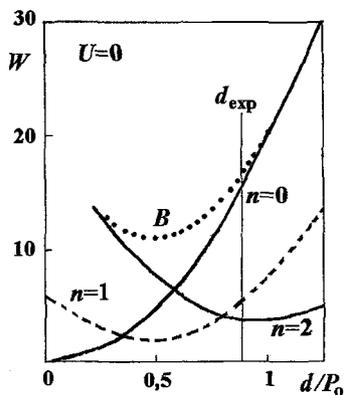
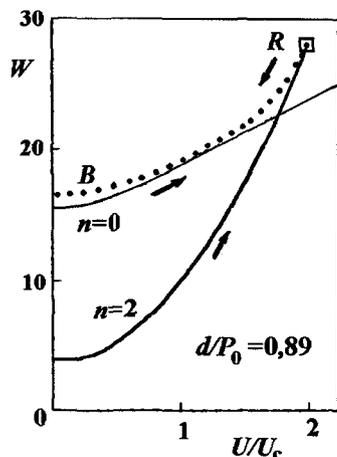


Рис. 11.17. Бистабильная ячейка Берремана—Хеффнера с осью спирали вдоль нормали к поверхностям. Конфигурация директора в ячейке с двумя стабильными состояниями в отсутствие поля, раскрученным с  $n = 0$  и закрученным на один виток с  $n = 2$ , а также с «барьерным» состоянием  $V$ , которое должно преодолеть слабое электрическое поле



**Рис. 11.18.** Свободная энергия состояний с различным числом  $n$  полувитков спирали в зависимости от отношения толщины слоя  $d$  к шагу спирали  $P_0$  в отсутствие электрического поля. Сплошными линиями показаны те два состояния, которые могут переключаться. Состояние с низкой энергией ( $n = 1$ ) исключено из рассмотрения по топологическим причинам. Состояние  $B$  — это барьерное состояние, энергию которого нужно преодолеть при выключении поля



**Рис. 11.19.** Свободная энергия однородного ( $n = 0$ ) и закрученного ( $n = 2$ ) состояния в зависимости от напряжения.  $R$  — точка возврата в одно из двух стабильных состояний после выключения поля

после выключения поля, начинается релаксация энергии ячейки, следуя назад по кривым ( $n = 0$ ) и ( $n = 2$ ) в одно из двух стабильных состояний.

### *б) Обратный поток и релаксация директора*

Вопрос в том, как заставить систему релаксировать в нужное состояние. Авторы [21] предложили использовать для этого обратный поток, который обсуждался в разделе 10.2.6. Ясно, что при релаксации директора из выключенного барьерного состояния  $B$ , близкого к гомеотропному, в ячейке должен возникнуть обратный поток. Направление потока зависит от кривизны поля директора вблизи электродов, и на противоположных электродах имеет разный знак. Вследствие этого, приэлектродные потоки создают вращающий момент, действующий на директор в середине слоя и удерживающий его более или менее параллельно подложкам, пока продолжается релаксация. Такая ситуация, как видно из рис. 11.17, благоприятна для состояния ( $n = 2$ ) в нулевом поле.

Значит, если отключать поле быстро, обратный поток приводит ячейку в закрученное ( $n = 2$ ) состояние. Однако, если снижать напряжение плавно, обратный поток практически не возникает, и релаксация директора будет следовать релаксации свободной энергии в соответствии с кривой  $B$

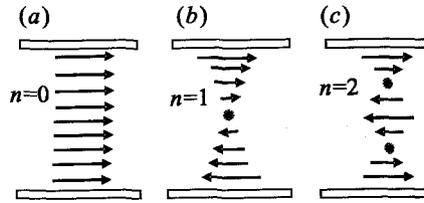
на рис. 11.19 напрямик в состояние ( $n = 0$ ). Возможность такого отбора конечных состояний ячейки подтверждается экспериментально с использованием импульсов напряжения специальной формы с очень крутыми или, наоборот, ступенчатыми задними фронтами.

*с) Топологическая проблема и состояния-ловушки*

Вернемся к рис. 11.18 и посмотрим на штриховую кривую ( $n = 1$ ) с самой низкой энергией в отсутствие поля. Здесь возникает интересный вопрос, почему была исключена возможность использования этого состояния, как одно из стабильных. Здесь мы опять встречаемся с топологической проблемой, связанной с раскруткой спирали. Рассмотрим для простоты не наклонную, а планарную холестерическую текстуру с бесконечно большой энергией сцепления директора на границах.

На рис. 11.20 представлены три возможные планарные текстуры, а именно, одна однородная ( $n = 0$ ), и две закрученных, в  $\pi$ -состояние ( $n = 1$ ) и  $2\pi$ -состояние ( $n = 2$ ). Отметим, что направление директора, т. е. стрелок на противоположных поверхностях одинаково на картинках (a) и (c), но противоположно на картинке (b). Следовательно, мы можем непрерывным образом перейти от текстуры (a) в (c) и обратно. Напротив, трансформация центральной  $\pi$ -текстуры ( $n = 1$ ) в правую или левую невозможна без нарушения сцепления директора с поверхностью хотя бы на одной из поверхностей. При бесконечной энергии сцепления потребовалась бы и бесконечная энергия такой трансформации.

Мы встретились с этой же проблемой при рассмотрении непланарной ячейки Берремана—Хеффнера:  $\pi$ -состояние ( $n = 1$ ) оказалось несовместимым с двумя стабильными состояниями в нулевом поле. Однако, несмотря на высокий барьер, оба состояния, однородное и закрученное на  $2\pi$ , мало помалу просачиваются в «запрещенное»  $\pi$ -состояние с самой низкой энергией. Это происходит благодаря, хотя и очень медленному, формированию промежуточных, дефектных состояний холестерической структуры. Утечка, т. е. нарушение структуры, уменьшает времена жизни обоих, теперь уже квази-стабильных состояний. При этом топологически запрещенное  $\pi$ -состояние становится ловушкой. Теперь нужно прикладывать импульсы высокого напряжения, чтобы «очистить» ловушку и продолжить бистабильное переключение. В этом — недостаток рассмотренной модели.



**Рис. 11.20.** Три планарных холестерических текстуры с различным числом полувитков спирали. Текстуры (a) и (c) можно трансформировать одну в другую с помощью плавной деформации. Центральная текстура (b) топологически не совместима с двумя другими текстурами

Было бы лучше вообще не иметь дела с такими ловушками. С этой целью предложена другая, планарная холестерическая структура с двумя стабильными состояниями, а именно, однородным 0-состоянием и закрученным  $2\pi$ -состоянием [22], причем была выбрана толщина слоя  $d/P_0 \approx 1$  так, чтобы  $2\pi$ -состояние имело наименьшую энергию. Теперь, избежав ловушек, бистабильная ячейка могла оставаться длительное время в любом из двух состояний и переключаться низким напряжением. Однако теперь появилась другая проблема, вытекающая из большой разницы в энергиях 0- и  $2\pi$ -состояний. Вследствие этого, выбор желаемого состояния с памятью теперь усложнился даже с помощью обратного потока, и потребовалось найти жидкокристаллический материал со специальным, более высоким отношением модулей упругости  $K_{33}/K_{22} > 3$ . Такой материал был найден, и бистабильная ячейка оказалась вполне работоспособной. В принципе, для бистабильных ячеек было бы интересно использовать схему двухчастотной адресации, см. раздел 6.2.4. Действительно, используя положительную анизотропию  $\epsilon_a$  на низкой частоте, можно заставить директор занять однородное гомеотропное состояние, а, перейдя к высокой частоте и отрицательной  $\epsilon_a$ , переключить ячейку в планарное  $2\pi$ -состояние. Однако, пока эта возможность не используется, по-видимому, из-за сложности предлагаемой схемы.

### 11.3.3. Бистабильность с нарушением сцепления директора с поверхностью

Топологическую проблему можно решить радикально [23], если нарушить сцепление директора с поверхностью, превзойдя определенное, довольно высокое, пороговое значение электрического поля, см. раздел 10.2.4. Тогда можно сконструировать ячейку с двумя долгоживущими состояниями с относительно малой энергией и высоким потенциальным барьером между ними. Долгоживущие состояния очень важны в дисплейной технологии, поскольку отношения времен выключенного состояния к времени его включения определяет мультиплексность дисплея, т. е. число адресуемых строк и столбцов в матрице пикселей. Заметим, что в отличие от стандартных дисплеев, использующих матрицы тонкопленочных транзисторов, бистабильные дисплеи в них не нуждаются.

На рис. 11.21 (а, б) схематически показаны два состояния, однородное ( $n = 0$ ) и закрученное на  $\pi$  ( $n = 1$ ), где  $n$  — число полувитков спирали. Как уже отмечалось, переключение директора между этими состояниями топологически запрещено. Имеется небольшая, но принципиальная разница между этой парой состояний и парой соответствующих состояний на предыдущем рисунке: здесь, вверху директор слегка отклонен от подложки, а энергия его сцепления с подложкой мала, чтобы облегчить нарушение сцепления электрическим полем. Оптимальное отношение  $d/P_0 \approx 1/4$  таково, что закрутка директора на  $\pi/2$  соответствует равновесному состоянию

с нулевой энергией упругости, а энергии двух неравновесных состояний (0 и  $\pi$ ) несколько выше и почти равны друг другу.

С повышением напряжения  $U$ , при некотором его критическом значении два неравновесных состояния сливаются в одно, показанное рис. 11.21 (c). В новом состоянии директор однородно ориентирован вдоль поля практически по всей ячейке, исключая узкую область, прилегающую к нижнему электроду. Далее, когда напряжение снижают, новая структура релаксирует, достигая точки бифуркации, и дальше следует одному из двух возможных сценариев в зависимости от темпа снижения поля. Резкое снижение поля вызывает обратный поток, приводящий ячейку в состояние ( $n = 1$ ), закрученное на  $\pi$ , а плавное снижение приводит ячейку без обратного потока в однородное состояние ( $n = 0$ ).

В принципе, топологически заблокированные состояния могут существовать неограниченное время. Основная проблема заключается в том, чтобы, нарушая сцепление, не пробить ячейку. Критическое напряжение  $U_b$ , необходимое для нарушения сцепления, пропорционально энергии сцеп-

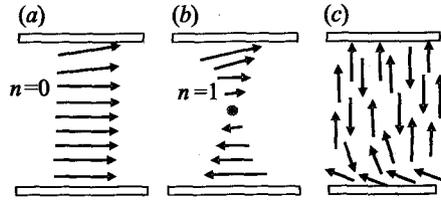


Рис. 11.21. Два долгоживущих, топологически стабильных, выключенных состояния (a, b) и индуцированное полем состояние (c) в бистабильном приборе, использующим нарушение сцепления директора с поверхностью

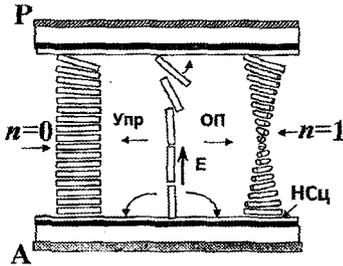


Рис. 11.22. Бистабильная дисплейная ячейка с двумя стабильными состояниями, однородным ( $n = 0$ ) и закрученным на  $\pi$  ( $n = 1$ ). Энергия сцепления велика на верхней поверхности и мала на нижней. Импульс поля  $E$  нарушает сцепление директора (НСц) с нижней подложкой и создает переходную квази-гомеотропную структуру. Релаксация последней происходит в состояния ( $n = 0$ ) и ( $n = 1$ ), соответственно, с помощью сил упругости (Упр) или обратного потока (ОП)

ления, которая должна быть снижена, насколько это возможно. Например, чтобы переключать ячейку напряжением  $U_b \approx 15$  В, нужно снизить зенитальную энергию сцепления до  $0,2$  мДж/м<sup>2</sup>. Форма импульсов напряжения тоже важна, так как поведение ячейки после прохождения точки бифуркации этим и определяется. Рисунок 11.22 иллюстрирует принцип работы реального бистабильного дисплея [24]. В данном случае нарушение сцепления происходит на нижнем электроде, где зенитальная энергия сцепления сделана слабой специальной обработкой поверхности. На такой ячейке продемонстрированы высококачественные цветные изображения, стабильные во времени и переключаемые низкими напряжениями.

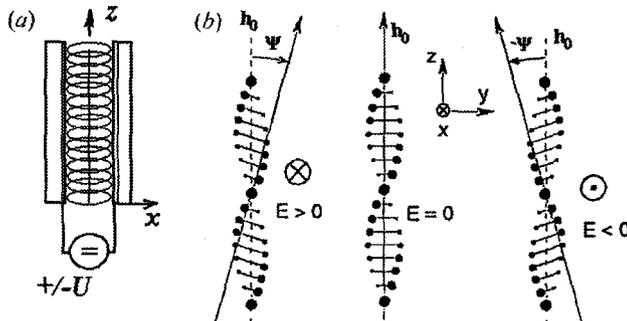
### 11.4. Флексоэлектричество в холестериках

Как уже упоминалось в разделе 10.3.1, сама по себе деформация кручения не создает флексоэлектрической поляризации. Однако, интересный флексоэлектрический эффект наблюдается, если деформация кручения ( $T$ ) происходит совместно с деформациями поперечного ( $S$ ) и продольного ( $B$ ) изгибов [25,26]. В этом случае ось спирали холестерика  $\mathbf{h}_0$  располагается в плоскости ячейки вдоль направления  $z$ , см. рис. 11.23 (а), а электрическое поле прикладывается к прозрачным электродам ячейки в направлении  $x$ ,  $\mathbf{E} \perp \mathbf{h}_0$ . При этом диэлектрическая анизотропия незначительна,  $\varepsilon_a \leq 0$ . В отсутствие поля проекции директора находятся в плоскости  $xu$ :  $n_x = \cos\varphi$ ,  $n_y = \sin\varphi$ ,  $n_z = 0$ , см. рис. 11.23 (b) при  $E = 0$ . Если ячейка заполнена холестерическим жидким кристаллом с коротким шагом  $P_0 = 2\pi/q_0 \leq \lambda_0$ , она ведет себя как одноосная оптическая пластинка с оптической осью  $\mathbf{h}_0 \parallel z$ . Когда к ячейке приложено электрическое поле, возникает периодическая SB-деформация из-за флексоэлектрической поляризации  $P_f$  и соответствующего момента  $M_f = P_f E$  в приповерхностных областях. Такая деформация в нематических кристаллах подробно обсуждалась в разделе 10.3.2.

Взаимодействуя с естественной закруткой холестерика, директор покидает плоскость  $xu$ , как показано на рисунке. Вследствие этой конической деформации проекции директора существенно изменяются:

$$n_x = \cos\varphi; \quad n_y = \sin\varphi \cos\Psi; \quad n_z = -\cos\varphi \sin\Psi.$$

Поворот директора по всей ячейке на угол  $\Psi$  эквивалентен повороту оптической оси холестерика вокруг оси  $x$  на тот же угол. Амплитуда и знак угла отклонения оси  $\Psi$  зависят от напряженности и полярности поля  $E$ , соответственно. Их можно рассчитать следующим образом.



**Рис. 11.23.** Флексоэлектрическая деформация холестерического жидкого кристалла. (а) Постоянное поле  $\pm E$  от источника напряжения  $U$  приложено к ячейке в направлении  $x$  перпендикулярно оси спирали. (б) Индуцированные полем  $\pm E$  деформации в плоскости  $uz$ ; видно, что холестерические квази-слои наклонены на углы  $\pm\Psi$  от их исходного состояния в плоскости  $xu$  при  $E = 0$

При малой энергии сцепления и  $\varepsilon_a \cong 0$ , свободная энергия холестерика, по аналогии с уравнением (10.77) для нематиков, включает в себя упругие вклады от В-деформации с коэффициентом  $K_{33}$  и деформации кручения с модулем  $K_{22}$ . Кроме того, имеется флексоэлектрический вклад со средним коэффициентом  $e$ .

$$g = \frac{1}{2} K_{33} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2 \pm \frac{1}{2} K_{22} \left( q_0 - \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2 - eE \frac{\partial \varphi}{\partial y}. \quad (11.42)$$

Минимизация (11.42) по отношению к производной  $\partial \varphi / \partial z$  приводит к  $\partial \varphi / \partial z = q_0$ , а по отношению к  $\partial \varphi / \partial y$  дает  $\partial \varphi / \partial y = eE / K_{33}$ , аналогично (10.79) для нематиков. Эти две производные можно себе представить как две проекции волнового вектора  $\mathbf{k}$ , который показывает направление оптической оси, повернутой полев. В нулевом поле  $\mathbf{k} = \mathbf{q}_0 \parallel \mathbf{h}_0$ , а при включенном поле проекции вектора  $\mathbf{k}$  изменяются:  $|\mathbf{k}| \cos \Psi = q_0$  и  $|\mathbf{k}| \sin \Psi = eE / K_{33}$ . Эти две проекции и определяют положение новой оптической оси, при этом угол ее поворота  $\Psi$  дается уравнением

$$\operatorname{tg} \Psi = \frac{eE}{q_0 K_{33}}, \quad (11.43)$$

т. е. при малых деформациях угол  $\Psi$  пропорционален напряженности поля  $E$ .

Времена релаксации флексоэлектрической деформации определяются упругостью и вязкостью, как в нематиках, а также равновесным периодом спирали:

$$\tau = \frac{\gamma_1}{K_{22} q_0^2}. \quad (11.44)$$

Следовательно, для холестерика с коротким шагом  $P_0 = 0,3$  мкм, характерное время выключения  $\tau$  порядка 100 мкс ( $\gamma_1 \approx 0,1$  Па·с,  $q_0 = 2\pi/P_0 \approx 2 \cdot 10^7$  м<sup>-1</sup>,  $K_{22} \approx 3,10^{-12}$  Н). Действительно, именно такие времена наблюдаются в эксперименте, причем время отклика на приложенное поле от напряженности этого поля не зависит. Это связано с отсутствием объемного флексоэлектрического момента, что и следует из минимизации (11.42) по производной  $\partial \varphi / \partial y$ .

## Литература к Главе 11

1. Oseen C. W. The theory of liquid crystals, Trans. Faraday Soc. 29, 883–899 (1933).
2. De Gennes P. G., Prost J., «The Physics of Liquid Crystals», 2<sup>nd</sup> edition, Oxford Sci. Publ., 1995.
3. Беляков В. А., «Дифракционная оптика периодических сред сложной структуры», Наука, Москва, 1988.
4. Bendikson J. M., Dowling J. P., Scalora M., Analytic expressions for the electromagnetic mode density in finite, one-dimensional, photonic band-gap structure, Phys. Rev. E, 53, 4107–4121 (1996).

5. *Папто С. П.*, Алгоритм решения оптической задачи для слоистых анизотропных сред, *ЖЭТФ* **119**, 638–648 (2001);
6. *De Vries H.*, Rotatory power and optical properties of certain liquid crystal, *Acta Cryst.* **4**, 219–226 (1951).
7. *Кац Е. И.*, Оптические свойства холестерических жидких кристаллов, *ЖЭТФ*, **59**, 1854–1862 (1970).
8. *Joannopoulos J. D., Meade R. D., Winn J. N.*, «Photonic Crystals: Molding the Flow of Light», Princeton University Press, Princeton, 1995.
9. *Mauguin C.*, Sur les cristaux liquides de Lehman, *Bull. Soc. Fr. Miner.* **34**, 71–117 (1911).
10. *Chilaya G., Hauk G., Koswig H. D., Sikharulidze D.*, Electric-field controlled color effect in cholesteric liquid crystals and polymer-dispersed cholesteric liquid crystals, *J. Appl. Phys.* **80**, 1907–1909 (1996).
11. *Ferguson J. L.*, Liquid crystals in nondestructive testing, *Appl. Optics* **7**, 1729–1737 (1968).
12. *De Gennes P. G.*, Calcul de la distorsion d'une structure cholesteric par un champ magnetic. *Sol. State Comms.* **6**, 163–165 (1968).
13. *Meyer R. B.*, Effect of electric and magnetic field on the structure of cholesteric liquid crystals, *Appl. Phys. Lett.* **12**, 281–282 (1968),
14. *Meyer R. B.*, Distortion of a cholesteric structure by a magnetic field, *Appl. Phys. Lett.* **14**, 208–209 (1969).
15. *Blinov L. M., Palto S. P.*, Cholesteric helix: topological problem, photonics and electro-optics, *Liq. Cryst.* **36**, 1037–1045 (2009).
16. *Blinov L. M., Belyayev S. V., Kizel V. A.* High-order reflections from a cholesteric helix induced by an electric field, *Phys. Lett.* **65A**, 33–35 (1978).
17. *Helfrich W.*, Deformation of cholesteric liquid crystals with low threshold voltage, *Appl. Phys. Lett.* **17**, 531–532 (1970).
18. *Чандрасекар С.*, «Жидкие кристаллы», Мир, Москва, 1980.
19. *Блинов Л. М.*, «Электро- и магнитооптика жидких кристаллов», Наука, Москва, 1978.
20. *Blinov L. M., Chigrinov V. G.*, «Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials», Springer, New York, 1994, Chapter 6.
21. *Berreman D. W., Heffner W. R.*, New bistable liquid-crystal twist cell, *J. Appl. Phys.* **52**, 3032–3039 (1981)
22. *Папто С. П., Барник М. И.*, Бистабильное переключение в слоях киральных нематических жидких кристаллов с основным 2л-состоянием, *ЖЭТФ*, **127**, 220–229 (2005).
23. *Barberi R., Durand G.*, Controlled textural bistability in nematic liquid crystals, in «Handbook of Liquid Crystal Research», Eds. P. J. Collings, J. S. Patel, Oxford Univ. Press, N. Y., 1997. Chapt. XV, pp.567–589.
24. *Joubert C., Angele J., Boissier A., Pecout B., Forget S. L., Dozov I., Stoenescu D., Lallemand S., Lagarde P. M.*, Reflective bistable nematic displays (BiNem®) fabricated by standard manufacturing equipment, *J. of SID* **11**, 17–24 (2003).
25. *Patel J. S., Meyer R. B.* Flexoelectric Electro-optics of a Cholesteric Liquid Crystal, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1538–1540 (1987).
26. *Patel J. S., Lee S.-D.*, Fast linear effect based on cholesteric liquid crystals, *J. Appl. Phys.* **66**, 1879–1881 (1989).

## Глава 12

# Сегнето- и антисегнетоэлектричество в смектиках

### 12.1. Сегнетоэлектрики

#### 12.1.1. Кристаллические пиро-, пьезо- и сегнетоэлектрики

Обсуждение сегнетоэлектричества в жидкокристаллических фазах основывается на принципах, развитых в теории сегнетоэлектричества твердых кристаллов. Поэтому мы начинаем эту главу с обзора элементарной физики кристаллических сегнетоэлектриков [1, 2].

##### *а) Поляризационная катастрофа в твердом теле и жидкости*

В начале Главы 6 мы обсуждали поляризацию изотропных жидкостей и выписали уравнения, связывающие векторы напряженности  $\mathbf{E}$  и индукции  $\mathbf{D}$  электрического поля с материальными параметрами среды, диэлектрической восприимчивостью  $\chi^E$  и проницаемостью  $\epsilon$ . Там же было введено микроскопическое определение поляризации среды  $\mathbf{P}$ , как суммы дипольных моментов молекул  $n_v = \rho N_A / M$  в единице объема среды с плотностью  $\rho$  и молярной массой  $M$  ( $N_A$  — число Авогадро).

$$\epsilon = \frac{\mathbf{D}}{\epsilon_0 \mathbf{E}} = \frac{\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}}{\epsilon_0 \mathbf{E}}, \quad \chi^E = \frac{\mathbf{P}}{\epsilon_0 \mathbf{E}} = \epsilon - 1, \quad \mathbf{P} = \sum_n \mathbf{p}_e = n_v \gamma \mathbf{E}_{loc}. \quad (12.1)$$

Здесь  $\mathbf{p}_e$  — диполь, индуцированный электрическим полем в молекуле со средней молекулярной поляризуемостью  $\gamma$ . Там же была использована модель Лоренца для нахождения локального поля, действующего на молекулу, и найдена поляризация диэлектрика, индуцированная внешним полем. В результате мы пришли к уравнению (6.18) для макроскопической восприимчивости среды, выраженной через молекулярные параметры:

$$\chi^E = \frac{\mathbf{P}}{\epsilon_0 \mathbf{E}} = \frac{n_v \gamma}{\epsilon_0 \left( 1 - \frac{n_v \gamma}{3\epsilon_0} \right)}. \quad (12.2)$$

Эта формула очень важна для последующего обсуждения сегнетоэлектриков, поскольку в ней имеется сингулярность при  $\gamma \rightarrow 3\varepsilon_0 / n_v$ , и она предсказывает так называемую «поляризационную катастрофу». Действительно, в веществах с большой молекулярной поляризуемостью, может случиться, что знаменатель (12.2) обратится в нуль и восприимчивость  $\chi^E$  станет бесконечной.

Физический смысл «катастрофы» хорошо виден из уравнений (6.16 и 6.17) для локального поля и поляризации. Действительно, при фиксированной концентрации молекул и заданном локальном поле, поляризация  $\mathbf{P} = n_v \gamma \mathbf{E}_{loc}$  — линейная функции  $\gamma$ . Однако, с увеличением  $\mathbf{P}$  начинает расти и локальное поле  $\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E} + \mathbf{P} / 3\varepsilon_0$ , действующее на молекулу, что и приводит к нелинейному, лавинообразному росту восприимчивости  $\chi^E$ . Поэтому, восприимчивость среды, состоящей из маленьких молекул с высокой объемной концентрацией  $n_v$ , и большой поляризуемостью  $\gamma$ , непременно должна стать бесконечной. Это означает, что даже бесконечно малая флуктуация локального поля способна создать конечную макроскопическую поляризацию. Такая, *спонтанная поляризация* возникает в отсутствие внешнего поля. Наличие спонтанной поляризации является необходимым и достаточным условием существования полярных кристаллических фаз, но еще не достаточным для проявления их сегнетоэлектрических свойств. Критерии достаточности мы обсудим ниже.

Теперь возникает вопрос о спонтанной поляризации жидкости. Рассмотрим качественный критерий поляризационной катастрофы для жидкостей

$$k_k = (1/3)n_v\gamma = (1/3)\rho\gamma N_A/M. \quad (12.3)$$

В изотропных жидкостях с неполярными молекулами приближение Лоренца для локального поля приблизительно выполняется. Возьмем, например, бензол с  $M = 78$ , плотностью  $\rho \approx 900 \text{ кг/м}^3$  и электронной поляризуемостью  $\gamma_e \approx 1,38 \cdot 10^{-39} \text{ Ф} \cdot \text{м}^2$  (в системе Гаусса  $\gamma_e \approx 1,25 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$ ), то получим  $k_k \approx 0,36 < 1$ , т. е. бензол не может быть спонтанно поляризован. Вообще неполярные жидкости не могут удовлетворить критерию (12.3). Для молекул с дипольным моментом молекул  $p_e$ , казалось бы, ситуация интереснее, так как к электронной поляризуемости молекулы  $\gamma$  добавляется ориентационный вклад  $\gamma_{or}$ . Например, для молекулы нитробензола ( $\rho \approx 1200 \text{ кг/м}^3$ ,  $M = 123$ ) с довольно большим дипольным моментом  $p_e \approx 1,33 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}$ , ориентационная поляризуемость  $\gamma_{or} = p_e^2 / 3k_B T = 1,43 \cdot 10^{-38} \text{ Ф} \cdot \text{м}^2$  при  $T = 300 \text{ К}$  и  $\gamma_e + \gamma_{or} \approx 1,6 \cdot 10^{-38} \text{ Ф} \cdot \text{м}^2$ . Тогда коэффициент  $k_k \approx 3,5 > 1$  будет заметно превышать критерий поляризационной катастрофы. Однако, этот результат некорректен, поскольку поправки Онзагера на поле реакции (6.23), а также сильные диполь-дипольные взаимодействия, в модели Лоренца не учитывались. Таким образом, даже в сильно полярных изотропных жидкостях спон-

танная поляризация не наблюдается (о спонтанной поляризации в жидких кристаллах речь пойдет в разделе 12.1.2).

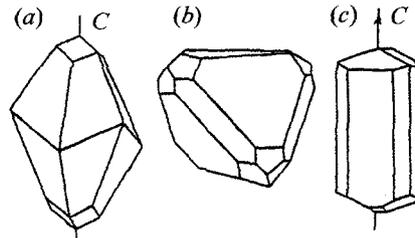
В твердых кристалла ситуация другая по следующим причинам: (i) упаковка атомов в них значительно плотнее; (ii) ионные кристаллы состоят из маленьких ионов с очень высокой поляризуемостью; (iii) заряженные ионы сильно взаимодействуют друг с другом, формируя большие диполи; (iv) из-за сильной анизотропии кристаллов, в некоторых направлениях легче преодолеваются ограничения на критерий  $k_c$ , и вектор спонтанной поляризации устанавливается в «легком» направлении. Во всяком случае, спонтанно поляризованные состояния достаточно типичны для многих неорганических кристаллов, а также и органических, включая полимерные.

Что касается сегнетоэлектриков, в которых спонтанную поляризацию можно переключать внешним полем между двумя стабильными состояниями, то самой важной причиной возникновения такой поляризации является периодичность кристалла и характерная динамика кристаллической решетки, приводящая к коллективной неустойчивости в смещении атомов и конденсации, так называемой, мягкой моды. Эта конденсация, конечно, не описывается уравнением (12.2), но, по сути дела, тоже может считаться «поляризационной катастрофой».

#### *b) Пиро-, пьезо- и сегнетоэлектрики*

Всего в природе существует 32 кристаллографических класса. Среди них различаем 11 неполярных, 11 нейтрально-полярных (пьезоэлектрических) и 10 полярных классов. Неполярные классы обладают центром симметрии, не имеют никаких полярных направлений и, соответственно, никаких полярных свойств. В этих веществах поляризацию можно создать только внешним электрическим полем. Примером неполярного монокристалла с точечной симметрией  $D_{3d}$  является кальцит, показанный на рис. 12.1 (a).

**Пьезоэлектрики.** У нейтрально-полярных кристаллов имеются полярные направления (но не оси), которые можно описать несколькими векторами, сумма которых равна нулю. В этих кристаллах спонтанная поляризация не возникает, и, соответственно, не наблюдаются полярные свойства. Однако, электрическую поляризацию в этих, так называемых, пьезоэлектрических кристаллах (пьезоэлектриках) можно создать механическим напряжением, и, наоборот, электрическое поле



**Рис. 12.1.** Примеры неполярных, пьезоэлектрических и пироэлектрических кристаллов, соответственно: кальцита (a), ZnS (b) и турмалина с полярной осью, показанной стрелкой (c)

вызывает в них линейную по полю деформацию. Хорошо известными примерами пьезоэлектриков являются кристаллы кварца с тремя полярными направлениями и ZnS, который имеет кубическую симметрию с четырьмя полярными направлениями без полярных осей, см. рис. 12.1 (b). Пьезоэлектрические кристаллы широко используются в радиоэлектронике, микрофонах, стандартах частоты, сенсорах, микровесах, пьезодвигателях (микромоторах) сканирующих микроскопов и т. д.

**Пирозлектрики.** В кристаллах, относящихся к полярным классам, имеется одна полярная ось с симметрией полярного вектора. Полярные кристаллы, называемые пирозлектриками, обнаруживают пьезоэффекты, а также обладают спонтанной поляризацией  $P_s$  и всеми полярными свойствами такими, как пирозлектрические, фотогальванические, линейные электрооптические, а также генерацией второй оптической гармоники. Примером может служить турмалин с полярной симметрией  $C_{3v}$ , см. рис. 12.1 (c). Пирозлектрические кристаллы используются в тех же областях техники, что и пьезоэлектрические кристаллы, но также и в качестве детекторов инфракрасного излучения и потоков тепла, а также в различных температурных сенсорах. Кроме того, они находят широкое применение в лазерной оптике, например для удвоения частоты, а органический пирозлектрик, *p*-нитроанилин, считается одним из лучших генераторов второй гармоники света.

**Сегнетоэлектрики.** В большинстве пирозлектриков спонтанная поляризация возникает при росте кристалла, например, при кристаллизации вещества из расплава, и остается конечной и ориентированной в одном и том же направлении при действии внешних полей или изменении температуры. Однако в том же классе существуют кристаллы, спонтанная поляризация которых может сильно изменять величину и даже знак под действием электрического поля. Это другой вид бистабильности, похожий на тот, что обсуждался в разделе 11.3.3. Действительно, в отсутствие поля кристалл имеет два минимума свободной энергии, соответствующих двум возможным направлениям поляризации, которые можно выбирать, прилагая внешнее поле того или другого направления, причем переключение  $\pm P_s$  между двумя равновесными состояниями характеризуется порогом и гистерезисом. Обычно такой тип переключения поляризации принимается за критерий, который и отделяет «жесткие» пирозлектрики от «мягких». Фактически, наличие бистабильности является достаточным условием проявления сегнетоэлектричества [3]. Соответственно, «мягкие» пирозлектрики называются сегнетоэлектриками (от названия сегнетовой соли).

Полевой порог переключения сегнетоэлектриков относительно низок, а с повышением температуры сегнетоэлектрическая фаза может перейти в параэлектрическую фазу с нулевой  $P_s$ . Часто наличие такого перехода при температуре  $T_c$  может считаться дополнительным критерием сегнетоэлектричества, хотя известны кристаллы, в которых сегнетоэлектрическая фаза

может расплавиться, не переходя в параэлектрическую. В типичных сегнетоэлектриках, вблизи  $T_c$  диэлектрическая проницаемость подчиняется закону Кюри,  $\epsilon = C/(T_c - T)$ , где  $C$  постоянная Кюри, и этот закон тоже может быть одним из критериев сегнетоэлектричества. Классическим примером сегнетоэлектрика является титанат бария,  $\text{BaTiO}_3$ , в котором два равновесных, стабильных состояния характеризуются двумя разными положениями иона  $\text{Ti}^{4+}$  в кристаллической решетке. Среди других сегнетоэлектриков имеются и органические кристаллы, в том числе и полимерные, как, например, поливинилиденфторид и его сополимеры с трифторэтиленом, в которых переключение спонтанной поляризации обусловлено коллективным поворотом дипольных звеньев C-F, перпендикулярных основной цепи полимера.

### с) Простое описание собственного сегнетоэлектрика

В собственных сегнетоэлектриках спонтанная поляризация возникает вследствие именно поляризационного перехода, по механизму типа поляризационной катастрофы. При этом спонтанная поляризация пропорциональна внутренней деформации. Существуют, однако, несобственные сегнетоэлектрики, в частности, и среди жидких кристаллов, в которых происходит структурный переход из неполярной в полярную фазу вследствие внутренней деформации, напрямую не связанной со спонтанной поляризацией. При этом закон Кюри для диэлектрической проницаемости не выполняется, а спонтанную поляризацию можно рассматривать как вторичное явление [2]. Ниже мы рассматриваем собственный сегнетоэлектрик и выбираем квадрат вектора спонтанной поляризации  $P_s^2$  в качестве скалярного параметра порядка для перехода из высокосимметричной параэлектрической фазы в менее симметричную — сегнетоэлектрическую.

Следовательно, в отсутствие электрического поля, можно разложить плотность свободной энергии неограниченного сегнетоэлектрика в ряд по  $P_s^2(T)$  (разложение Ландау—Гинзбурга):

$$g = g_0 + \frac{1}{2}AP_s^2 + \frac{1}{4}BP_s^4 + \frac{1}{6}CP_s^6 + \dots \quad (12.4)$$

Здесь  $g_0$  — плотность свободной энергии в параэлектрической фазе,  $A = \alpha(T - T_c)$ ,  $B$ ,  $C$  — коэффициенты Ландау. В (12.4) нет производных, и условие минимума свободной энергии соответствует простейшему уравнению Эйлера  $\partial g / \partial P_s = 0$ , а условию стабильности соответствует неравенство  $\partial^2 g / \partial P_s^2 > 0$ :

$$AP_s + BP_s^3 + CP_s^5 = 0 \quad \text{и} \quad A + 3BP_s^2 + 5CP_s^4 > 0. \quad (12.5)$$

Рассмотрим сначала случай малых  $P_s$ , когда член 6-го порядка исключается и  $g = g_0 + \frac{1}{2}AP_s^2 + \frac{1}{4}BP_s^4 + \dots$  График этой функции очень похож на

кривые плотности энергии на рис. 5.10 (b) вблизи фазового перехода нематик — смектик-А, где коэффициент разложения  $A = 0$ . При  $A > 0$  возникают два минимума при конечных величинах спонтанной поляризации в сегнетоэлектрической фазе (кривая 1 на рисунке), а при  $A < 0$  остается только минимум при  $P_s = 0$  в параэлектрической фазе (кривая 3). При этом получают только три решения уравнения (12.5):  $P_s = 0$  (параэлектрическая фаза) и  $P_s = \pm(-A/B)^{1/2} = \pm[(a/B)(T_c - T)]^{1/2}$  (сегнетоэлектрическая фаза). Знаки ( $\pm$ ) означают, что в двух минимумах  $g(T)$  поляризация  $P_s$  направлена в противоположные стороны. Корневая зависимость  $P_s(T)$  вблизи фазового перехода указывает на непрерывный фазовый переход второго рода, подобно, например, переходу нематик — смектик-А см. рис. 5.10 (a) или смектик-А — смектик-С. Такая зависимость хорошо выполняется во многих экспериментах с сегнетоэлектриками.

Когда  $P_s$  велика, приходится сохранять член 6-го порядка в разложении (12.5). Такая ситуация уже обсуждалась в разделе 5.2 для перехода нематик — изотропная фаза. Теперь уравнение (12.5) имеет пять решений, что может объяснить как скачок спонтанной поляризации при охлаждении параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую (аналогичный рис. 5.5), так и гистерезис  $P_s(T)$  вблизи температуры перехода, а также некоторые другие термодинамические свойства.

Чтобы исследовать роль электрического поля в переключении поляризации  $P_s$ , нужно добавить к (12.4) электрический вклад в плотность свободной энергии  $g_E = -PE$  и провести минимизацию энергии по отношению к суммарной поляризации  $P = P_s + P_{in}$ , включающей спонтанный и индуцированный полем вклады. Тогда получим  $\partial g_E / \partial P = -E$ , где

$$E = AP + BP^3 + CP^5. \quad (12.6)$$

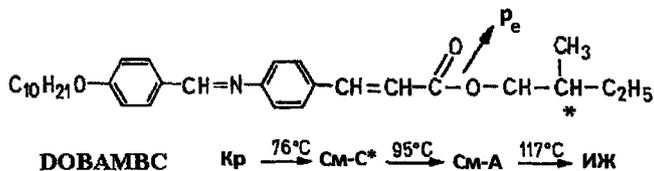
В неявной форме это уравнение представляет собой зависимость суммарной поляризации от приложенного электрического поля. Обычно функцию  $P(E)$  находят численно, если известны феноменологические коэффициенты  $A(T)$ ,  $B$  и  $C$ .

Из (12.6) легко получить закон Кюри для диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  или восприимчивости  $\chi = \epsilon - 1$ . При малых полях, в параэлектрической фазе можно оставить лишь первый член в разложении,  $E = AP$  и тогда  $P = P_{in} = \epsilon_0 \chi_p E = E / a(T - T_c)$ . В сегнетоэлектрической фазе  $P_s \gg P_{in}$ , т. е.  $P^2 \approx P_s^2 + 2P_s P_{in} + \dots$ , и тогда нужно ограничиться двумя членами из (12.6), откуда получается

$$(A + BP_s^2 + 2BP_s P_{in})(P_s + P_{in}) = E. \quad (12.7)$$

Теперь, подставляя в (12.7) формулу  $(P_s)^2 = -A/B$ , найденную выше, и затем, оставляя только линейный член в наведенной полем поляризации  $P_{in}$ , получаем  $E = -2AP_{in}$ .





**Рис. 12.3.** Химическая формула молекулы DOBAMBC. Молекула хиральна из-за наличия асимметричного атома углерода  $C^*$  и, к тому же, имеет дипольный момент  $p_e$ . Ниже показана последовательность температурных фазовых переходов от кристаллической фазы (Кр), к смектикам-С\* (См-С\*) и А\*(См-А), а затем к изотропной жидкости (ИЖ)

молекул нарушает зеркальную симметрию любой жидкокристаллической фазы, а, следовательно, и смектика-С. Действительно, хиральные молекулы понижают точечную симметрию ( $C_{2h}$ ) наклонной смектической-С фазы до симметрии  $C_2$ , соответствующей полярной пироэлектрической фазе [5]. Следуя этой идее, химики из Орсе синтезировали хиральное соединение *n*-децилоксибензилиден-*n*'-амино-2-метилбутилциннамат (DOBAMBC), рис. 12.3, и в диапазоне температур 95–117 °С обнаружили линейный электрооптический эффект, характерный именно для полярных фаз.

Этот эффект наблюдался на толстых, гомеотропно ориентированных слоях и, благодаря хиральности молекул DOBAMBC, смектическая-С\* фаза приобрела спиральную структуру с осью спирали перпендикулярной подложкам, см. рис. 12.4 (а). В сходящихся лучах микроскопа наблюдался коноскопический крест, характерный для одноосной фазы. При включении электрического поля  $E$  вдоль оси  $x$ , крест сдвигался в направлении  $y$ , перпендикулярном полю, как показано на рис. 12.4 (б), причем направление его сдвига менялось на обратное при смене знака поля. Измерения ясно показали пироэлектрическую природу смектической-С\* фазы и наличие спонтанной поляризации  $P_s$ , взаимодействующей с электрическим полем. Таким образом, в 1975 г. была впервые обнаружена полярная жидкая фаза (разумеется, анизотропная, жидкокристаллическая) с конечной спонтанной поляризацией.

Величина  $P_s$  в DOBAMBC оказалась небольшой, около 60 мкКл/м<sup>2</sup>, что в 2500 раз меньше, чем  $P_s$  в BaTiO<sub>3</sub> (150 мкКл/м<sup>2</sup>). В дальнейшем были разработаны смектические-С\* материалы со спонтанной поляризацией порядка 5 мКл/м<sup>2</sup>. Величина  $P_s$  зависит от молекулярной структуры вещества: молекула должна иметь поперечный дипольный момент, находящийся вблизи хиральной группы атомов и тесно взаимодействующий с ней. В противном случае, свободное внутримолекулярное вращение хиральной группы относительно продольной оси молекулы не позволит диполю принять участие в формировании  $P_s$  в направлении полярной оси, т. е. перпендикулярно директору. Малость величины  $P_s$  в DOBAMBC как раз и объясняется довольно свободным вращением хирального хвоста вокруг мостика -O-CH-,

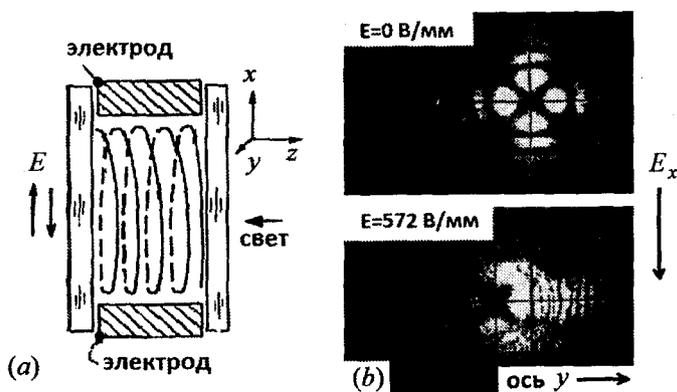


Рис. 12.4. Эксперимент Мейера. Геометрия ячейки со спиральным жидким кристаллом DOBAMBC (а) и два коноскопических изображения (б) в отсутствие поля (вверху) и в поле  $E_x = 672 \text{ В/мм}$  (внизу), показывающие сдвиг коноскопического креста перпендикулярно направлению поля

соединяющего асимметричный атом углерода  $C^*$  с дипольной группой  $-C=O$ , как показано стрелкой на рис. 12.3. Вообще, для увеличения  $P_s$  свободное вращение хиральных дипольных молекул вокруг их длинных осей должно быть затруднено.

#### б) Голдстоуновская мода и хиральность

На макроскопической шкале смектическая- $C^*$  фаза приобретает спиральную структуру, см. раздел 3.9. Это не удивительно, так как в неограниченной, ахиральной смектической- $C$  фазе, директор  $\mathbf{n}(\varphi, \vartheta)$  может располагаться под любым азимутальным углом  $\varphi$ , так как все его угловые состояния имеют одинаковую энергию. Это похоже на ситуацию с нематическими жидкими кристаллами; там тоже директор в неограниченной среде может быть направлен куда угодно. В нематике с группой симметрии  $D_{\infty h}$ , такое движение директора без изменения упругой энергии как бы старается восстановить непрерывную группу более высокой симметрии  $K_h$  изотропной фазы, отделенной от нематической фазовым переходом [6]. Этот вид движения называют голдстоуновской упругой модой. В нематической фазе, даже малейшая примесь хиральной добавки закручивает ее структуру и превращает нематик в холестерик без затраты энергии, и это — тоже проявление голдстоуновской моды.

В ахиральной смектической- $C$  фазе голдстоуновская мода восстанавливает более высокую точечную симметрию смектической- $A$  фазы  $C_{\infty h} \rightarrow D_{\infty h}$  свободным вращением директора  $\mathbf{n}$  по конической поверхности вокруг оси  $C_2$ . И точно так же, как примесь хиральных молекул (малое возмущение)

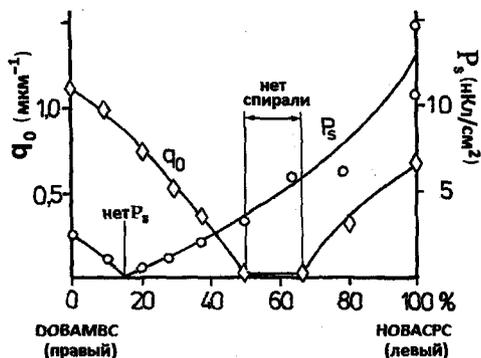


Рис. 12.5. Фазовая диаграмма смеси правых (DOBAMBC) и левых (NOBACPC) энантиомеров. Видно, что при определенной концентрации NOBACPC ( $c \approx 15\%$ ) спонтанная поляризация  $P_s$  исчезает в закрученной структуре с волновым вектором  $q_0 \approx 0,8 \text{ мкм}^{-1}$ ; наоборот, при  $c = 50\text{--}70\%$ , спиральная структура скомпенсирована ( $q_0 = 0$ ), а  $P_s$  остается конечной ( $\approx 50 \text{ мкКл/м}^2$ )

превращает нематик в холестерик, это возмущение закручивает ахиральный смектик-С, превращая его в хиральный смектик-С\* без всякого фазового перехода. Более того, смешивание левых (L) и правых (R) хиральных добавок приводит к частичной или полной компенсации шага спирали, как в холестериках, так и смектиках-С\*. Например, смешивая L- и R- изомеры одной и той же молекулы, взятые в равных количествах, мы получим ахиральный смектик-С без спиральной закрутки и без спонтанной поляризации.

Вышесказанное указывает на то, что спиральная за-

крутка не имеет непосредственного отношения к поляризации хиральной С\* фазы. Очевидно, что можно выбрать молекулы без диполей и получить спиральную смектическую-С\* фазу без спонтанной поляризации. Но, оказывается, можно получить и однородную, незакрученную фазу со спонтанной поляризацией. Для этого нужно приготовить смесь левых и правых хиральных молекул *различной химической структуры*. Пример показан на рис. 12.5 [7]. В этом случае R-DOBAMBC смешан с L-NOBACPC (*n*-гексил-окси-бензилиден-*n*'-амино-хлорпропилциннамат) в ячейке толщиной  $d = 200 \text{ мкм}$ . При изменении состава смеси выявляются две магические точки: в одной из них спиральность скомпенсирована (волновой вектор  $q = 0$ ), а в другой скомпенсирована поляризация ( $P_s = 0$ ). Эти две точки не вырождаются в одну, поскольку межмолекулярные взаимодействия, ответственные за хиральность и поляризацию различны. Этот результат важен с практической точки зрения, в частности, для того, чтобы избежать нежелательной спиральной структуры в электрооптических ячейках с жидкими кристаллами. Это также интересно с теоретической точки зрения, поскольку указывает на возможность создания однородных полярных структур без ограничивающих поверхностей.

В таких раскрученных фазах будет проявляться та же самая голдстоуновская мода, как и в ахиральных смектиках-С. В литературе очень часто связывают голдстоуновскую моду с хиральной С\* фазой, но на самом деле ее причина не в хиральности. Наоборот, причина находится в структуре ахирального смектика-С, позволяющей директору изменять свой азимут

без изменения упругой энергии, как говорилось выше. Правда, роль голдстоуновской моды более заметна в спектре диэлектрической проницаемости хирального смектика-С\*, но это происходит из-за взаимодействия директора с ненулевой спонтанной поляризацией. В этом случае, частота диэлектрической релаксации в смектике-С\*, следует гидродинамическому закону  $\omega \approx Kq^2$ , точно так же, как и в холестерике.

с) *Смектическая-С\* фаза и критерии сегнетоэлектричества*

Итак, смектик-С\* — это полярный, жидкий кристалл, имеющий спонтанную поляризацию, т. е. он принадлежит к классу пирозлектриков. Но является ли он сегнетоэлектриком? Чтобы ответить на этот вопрос, нужно тщательно рассмотреть необходимые и достаточные критерии сегнетоэлектричества для кристаллов:

- (i) Все кристаллические сегнетоэлектрики без исключений принадлежат к одному из пирозлектрических (полярных) классов и обладают *спонтанной поляризацией*  $P_s$ .
- (ii) Иногда, спонтанное формирование доменов с различным направлением  $P_s$ , снижающее электрический вклад в свободную энергию среды, принимается за необходимое условие проявления сегнетоэлектричества.
- (iii) Как правило, должен быть четкий *фазовый переход* между сегнетоэлектрической и параэлектрической фазами.
- (iv) Обязательно должны быть два эквивалентных стабильных состояния, различающихся направлением спонтанной поляризации  $\pm P_s$  (*бистабильность*), которые можно переключать электрическим полем. Среди кристаллических сегнетоэлектриков, по-видимому, нет исключений из этого правила.

Как отмечалось в Главе 3, каждый смектический-С\* слой полярен и принадлежит к пирозлектрическому классу с точечной группой симметрии  $C_2$ . В этой фазе либо формируется макроскопическая спиральная структура, либо не формируется, так что мы можем рассматривать структуру и без спирали. В каком то смысле спонтанное возникновение спиральной структуры эквивалентно формированию доменов, снижающих суммарную поляризацию смектических слоев и, соответственно, энергию электрического поля. Таким образом, можно считать, что необходимые условия (i) (важнейшее) и (ii) (дополнительное) выполняются. Что касается дополнительного условия (iii), то более симметричную, неполярную, смектическую-А\* фазу, с некоторой осторожностью, можно рассматривать как параэлектрическую. Параметром структурного фазового А\*-С\* перехода является двухкомпонентный параметр порядка  $\Theta \exp(i\varphi)$ , соответствующий отклонению директора от нормали к слоям, как и в случае перехода между ахиральными фазами А и С. При этом спонтанная поляризация не является параметром порядка, но это не ограничивает возможности проявления несобственного

сегнетоэлектричества. Таким образом, критерий (iii) можно считать выполненным.

Проблема возникает с важнейшим критерием (iv), т. е. бистабильностью. В незакрученной полярной структуре (или локально, для одного смектического слоя) три вектора, а именно, направление полярной оси, т. е.  $\mathbf{P}_s$ , директора  $\mathbf{n}$  и нормали к смектическим слоям  $\mathbf{h}$  образуют правую или левую тройку. Ее знак определяется хиральностью молекул. При этом, голдстоуновская мода позволяет беспороговое вращение  $\mathbf{P}_s$  вместе с директором  $\mathbf{n}$  вокруг нормали  $\mathbf{h}$  на любой угол даже в бесконечно слабом поле. Значит, число переключаемых состояний бесконечно, потенциальных барьеров между ними нет, как нет и бистабильности, хотя условно можно говорить о мультистабильности.

Такую ситуацию можно представить простой моделью с магнитной стрелкой, помещенной в вязкую жидкость. Если мы будем изменять направление внешнего магнитного поля, стрелка будет следовать ему, и постепенно придет в положение параллельное полю. Поле может быть бесконечно слабым, но это, как и вязкость, скажется только на времени поворота стрелки. Можно заменить магнитную стрелку пирозлектрическим кристаллом, поставленным на иглу, так, чтобы его полярная ось следовала за внешним электрическим полем. Это и будет соответствовать поведению смектической-С\* фазы, не ограниченной подложками: изменяя направления слабого электрического поля  $E$ , можно изменять направление поляризации  $\mathbf{P}_s$ , а, следовательно, и директора на любые углы  $\varphi$ . Все эти состояния не имеют памяти и, после выключения поля, могут быть разрушены сколь угодно слабыми внешними воздействиями.

Таким образом, можно сказать, что объемная смектическая-С\* фаза не является сегнетоэлектриком ни в однородном, ни в закрученном состоянии, а представляет собой жидкий пирозлектрик, который, позволяет беспороговое переключение поляризации и директора внешним электрическим полем. Этот пирозлектрик иногда называют хелиэлектриком (*helielectric*) [8], чтобы отличить его от кристаллических пирозлектриков, но это не меняет сути дела. Почему же, однако, смектические-С\*, а также и некоторые другие жидкокристаллические материалы называют сегнетоэлектриками, и это название широко используется как в научной, так и в технической литературе?

*d) Сегнетоэлектрические ячейки и роль ограничивающих поверхностей*

Мы можем ответить на этот вопрос, если рассмотрим конструкцию, так называемой, «поверхностно стабилизированной сегнетоэлектрической жидкокристаллической» ячейки, часто встречающейся под аббревиатурой SSFLC [9]. Такие ячейки обычно очень тонкие, а подложки, обработаны так, чтобы обеспечить сильное сцепление директора смектика-С\* на противоположных поверхностях, чтобы раскрутить спиральную структуру, не уменьшая объемную величину спонтанной поляризации, рис. 12.6. Точнее, в SSFLC ячейке

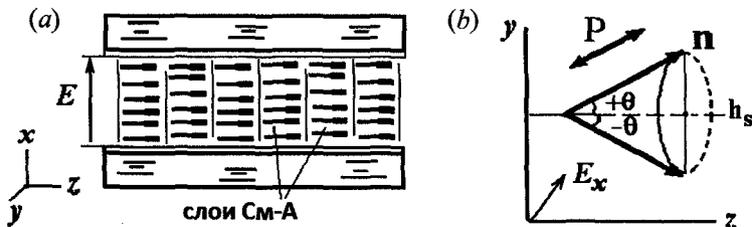
используется, так называемая, геометрия книжной полки: смектические слои вертикальны, как стоящие на полке книги, с нормалью  $\mathbf{h}_s$ , параллельной оси  $z$ . Тогда директор  $\mathbf{n}$  может свободно вращаться по конусу вокруг нормали  $\mathbf{h}_s$ , образуя с ней угол  $\vartheta$  (голдстоуновская мода), см. рис. 12.6 (b). Далее, чтобы получить бистабильность, директору нужно обеспечить подходящее сцепление с поверхностью; в идеале, коэффициент  $W_z$  при зенитальной энергии сцепления  $W_z \sin \alpha$  должен быть достаточно большим, а коэффициент  $W_a$  при азимутальной энергии  $W_a \sin \beta$  — близким к нулю. Тогда, в отсутствие поля, чтобы энергия  $W_z \sin \alpha$  была минимальна ( $\sin \alpha = 0$ ), директор должен лежать в плоскости электродов  $yz$ , рассекающей конус вдоль его оси  $\mathbf{h}_s$ . Но поскольку директор  $\mathbf{n}$  всегда образует угол  $\vartheta$  к оси  $z$ , возникают только два стабильных состояния  $\mathbf{n}$ ,  $+\vartheta$  и  $-\vartheta$ , оба в плоскости  $yz$ . При этом спонтанная поляризация, всегда перпендикулярная директору, в стабильных состояниях будет направлена вдоль оси  $\pm x$ , т. е. вверх или вниз на схеме ячейки (a).

В исходном состоянии без поля, на эксперименте обычно наблюдаются пространные домены под углами директора  $+\vartheta$  или  $-\vartheta$ , с общей площадью, примерно равной друг другу. С поляризатором  $P$ , установленным под углом  $+\vartheta$ , как показано на рис. 12.6 (b), и анализатором  $A \perp P$ , эти домены выглядят черными для углов  $+\vartheta$  и светлыми для  $-\vartheta$ . Когда прямоугольные импульсы напряжения подаются на электроды, поле  $\pm E_x$  переключает поляризацию  $P_s$ , и директор (как всегда,  $\mathbf{n} \perp P_s$ ) следует поверхности конуса, причем его проекция на плоскость  $yz$  осциллирует между положениями  $\pm \vartheta$ . Полный угол  $2\vartheta$  при вершине конуса обеспечивает высокий оптический контраст переключения. Как только поле выключается, директор попадает в потенциальную яму, т. е. в одну из угловых позиций  $\pm \vartheta$ , где  $\frac{1}{2}W_z \sin \alpha = 0$ ,

которая обладает памятью из-за достаточно большой глубины  $\frac{1}{2}W_z \sin \alpha$  этой ямы. Таким образом, наблюдается настоящее бистабильное переключение поляризации, как и в кристаллических сегнетоэлектриках. К тому же в жидком кристалле оно сопровождается высококонтрастным электрооптическим эффектом при низких управляющих напряжениях.

SSFLC ячейки очень удобны для измерения величины спонтанной поляризации  $P_s$ . Действительно, при переключении поляризации прямоугольными импульсами напряжения разного знака, изменение заряда на электродах площадью  $A$  создает ток во внешней цепи  $i = dQ/dt = A^{-1}dP/dt$ . Переключая поляризацию импульсом достаточной амплитуды от  $-P_s$  до  $+P_s$  и измеряя временную зависимость тока  $i(t)$  с последующим интегрированием ее по времени, легко найти  $P_s$ :

$$2P_s = A^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} i(t) dt.$$



**Рис. 12.6.** SSFLC ячейка. Структура ячейки с ориентацией смектических слоев, как книга на полке (а) и конус, которому следует директор  $\mathbf{n}$  при его движении между двумя стабильными состояниями  $\pm\theta$  в плоскости (b). Заметьте, что на картинке (а) директор, находясь в плоскости  $yz$ , повернут к читателю на угол  $+\theta$  (толстые части молекул справа ближе к читателю) в соответствии с картинкой (b). Двойная стрелка показывает оптимальный угол расположения поляризатора  $P$

К сожалению, сделать структуру, близкую к идеальной, очень трудно. Обычно электроды покрывают полимером и натирают в одном направлении. Это обеспечивает хорошую ориентацию директора и планарную структуру слоев в смектической- $A^*$  фазе. При переходе  $A^*$  в  $C^*$  фазу при охлаждении директор сохраняет свою ориентацию. Однако, хотя натирание полимера гарантирует высокую энергию зенитального сцепления, оно плохо совместимо с требованием низкой азимутальной энергии, необходимой для бистабильности. К тому же, при переходе от смектика- $A^*$  к смектику- $C^*$  смектические слои наклоняются и приобретают шевронную структуру. Шевроны и сопровождающие их дефекты зигзагообразной формы уже кратко обсуждались в разделе 7.5.4, см. Рис. 7.33 и 7.34. Эти факторы снижают качество SSFLC ячеек. Тем не менее, принцип бистабильного переключения пирозлектрической  $C^*$ -фазы экспериментально реализован, и получены вполне работоспособные сегнетоэлектрические ячейки, которые широко используются в технике.

### 12.1.3. Фазовый переход $A^*-C^*$

#### а) Общие соображения

Теоретическое описание хиральной смектической  $C^*$  фазы, вследствие ее низкой симметрии ( $C_2$ ) очень сложно. Даже описание ахиральной  $C$ -фазы требует учета многих факторов. В ее хиральном варианте, появляются два новых, важных аспекта, возникновение модулированной (спиральной) структуры и наличие спонтанной поляризации. Строгая теория перехода смектик  $A^*$  — смектик- $C^*$  развита Пикиным [10]. Описание свойств смектика- $C^*$  потребовало введения двухкомпонентного параметра порядка, т. е. с-директора с проекциями  $(\xi_1, \xi_2) = (n_x n_x, n_x n_y)$ , с комбинациями компонент директора  $\mathbf{n}$   $n_x = \sin \vartheta \cos \varphi$ ,  $n_y = \sin \vartheta \sin \varphi$ , и  $n_z = \cos \vartheta$ :

$$\xi_1 = n_z n_x = \frac{1}{2} \sin 2\vartheta \cos \varphi, \quad \xi_2 = n_z n_y = \frac{1}{2} \sin 2\vartheta \sin \varphi \quad (12.9 a)$$

или

$$\mathbf{c} = \frac{1}{2} \sin 2\vartheta (\mathbf{i} \cos \varphi + \mathbf{j} \sin \varphi). \quad (12.9 b)$$

Здесь  $\vartheta$  — угол наклона директора по отношению к нормали к смектическим слоям (и оси спирали)  $z$ , а  $\varphi$  — азимутальный угол, отсчитываемый от оси  $x$ . В свободную энергию  $C^*$ -фазы включены как спиральная структура, так и спонтанная поляризация. При этом предполагается линейная зависимость между наклоном директора и поляризацией. Теперь, оставляя только низшие члены разложений параметров  $\xi_1$ ,  $\xi_2$  и их градиентов  $\partial \xi_1 / \partial z$ ,  $\partial \xi_2 / \partial z$ , Пикин получил очень важное уравнение для плотности свободной энергии смектика- $C^*$ , состоящее из 15 членов [11].

Однако, многие интересные эффекты можно рассматривать без учета спиральной структуры среды, например, в тонких сегнетоэлектрических ячейках со спиралью, раскрученной условиями на границах, или в смесях с компенсированной хиральностью. В этом параграфе, мы будем пренебрегать всеми членами, зависящими от координаты  $z$ , т. е. рассматривать однородную структуру смектика- $C^*$  с фиксированным азимутальным углом  $\varphi = 0$  и волновым вектором  $q_0 = 0$ . Тогда плотность свободной энергии можно записать в форме разложения

$$g_{C^*} = g_0 + \frac{1}{2} A \vartheta^2 + \frac{1}{4} B \vartheta^4 + \frac{P^2}{2\epsilon_0 \chi_{\perp}} - \mu P \vartheta - P E, \quad (12.10)$$

где  $g_0$  [в единицах Дж/м<sup>3</sup>] — плотность энергии смектической- $A^*$  фазы,  $\vartheta = \vartheta_s + \vartheta_{in}$  [рад] — угол наклона директора, включающий спонтанный  $\vartheta_s$  и индуцированный полем  $\vartheta_{in}$  вклады, члены с коэффициентами  $A = a(T - T_0)$  [Дж/м<sup>3</sup>К] и  $B$  [Дж/м<sup>3</sup>] описывают энергию, связанную с наклоном директора,  $P$  [Кл/м<sup>2</sup>] — поляризация,  $\mu$  [В/м] — постоянная связи поляризации с углом наклона директора (пьезокоэффициент),  $E$  [В/м] — внешнее электрическое поле в геометрии рис. 12.6 и  $\chi_{\perp} = \epsilon_{\perp} - 1$  — перпендикулярная директору, безразмерная диэлектрическая восприимчивость смектической- $A^*$  фазы вдали от температуры  $A^*-C^*$  перехода. Формула (12.10) принципиально отличается от (12.4) для плотности энергии кристаллического сегнетоэлектрика. Здесь разложение сделано по другому параметру порядка, а именно, по углу наклона директора, а спонтанная поляризация появляется лишь благодаря перекрестному члену  $\mu P \vartheta$ , как вторичный эффект. Член  $P^2 / 2\epsilon_0 \chi_{\perp}$  описывает плотность энергии поляризованного диэлектрика. В данном случае мы пренебрегли диэлектрической анизотропией  $\epsilon_{\alpha}$  и при  $P_S = 0$  (например, в рацемической фазе) вообще не оказалось бы

вклада от внешнего поля в добавку к плотности энергии от  $C^*$ -фазы,  $g_{C^*} - g_0$ . Тогда, после минимизации (12.10), для хирального смектика- $C^*$  мы пришли бы к тем же результатам  $\partial g / \partial \vartheta = A\vartheta + B\vartheta^3$  и  $\vartheta_s = (a/B)^{1/2}(T_0 - T)^{1/2}$ , которые ранее были получены в разделе 5.4 для ахирального смектика- $C$ .

*b) Мягкая мода в окрестности перехода  $A^*-C^*$  ( $\vartheta_s \ll \vartheta_{in}$ )*

**Предел слабого поля.** Минимизация (12.10) по поляризации  $P$  дает соотношение между углом наклона и поляризацией

$$P = \varepsilon_0 \chi_{\perp} \mu \vartheta + \varepsilon_0 \chi_{\perp} E = \varepsilon_0 \chi_{\perp} (\mu \vartheta + E). \quad (12.11)$$

Для обсуждения мягкой моды в окрестности фазового перехода, зададимся малыми углами  $\vartheta = \vartheta_{in}$  (в плоскости  $yz$ , рис. 12.6) и слабым полем  $E \ll \mu \vartheta$  (вдоль нормали к ячейке  $x$ ). Тогда, подставляя  $P \approx \varepsilon_0 \chi_{\perp} \mu \vartheta$  в (12.10) и пренебрегая  $B\vartheta^4$ , можно исключить поляризацию  $P$  из разности плотностей свободной энергии  $C^*$  и  $A^*$  фаз:

$$\Delta g = \frac{1}{2}(A - \varepsilon_0 \chi_{\perp} \mu^2) \vartheta^2 - \varepsilon_0 \chi_{\perp} \mu E \vartheta. \quad (12.12)$$

Заметим, что четвертый и шестой члены в (12.10) слились со вторым, что и привело к перенормировке температуры фазового перехода.

Далее, минимизируем (12.12) по углу наклона  $\vartheta$ :

$$\frac{\partial \Delta g}{\partial \vartheta} = (A - \varepsilon_0 \chi_{\perp} \mu^2) \vartheta - \varepsilon_0 \chi_{\perp} \mu E = 0$$

и приходим к линейной зависимости  $\vartheta = \vartheta_{in}$  (в плоскости  $yz$ ) от внешнего поля  $E_x$ ,

$$\vartheta_{in} = \frac{\varepsilon_0 \chi_{\perp} \mu E}{A - \varepsilon_0 \chi_{\perp} \mu^2} = \frac{\varepsilon_0 \chi_{\perp} \mu E}{a(T - T_c)} = e_c E, \quad (12.13)$$

где  $T_c = T_0 + \varepsilon_0 \chi_{\perp} \mu^2 / a$ , а  $e_c$  — так называемый *электроклинный коэффициент*.

Отсюда видно, что температура фазового перехода несколько возросла из-за вклада  $P^2$ , стабилизирующего полярную  $C^*$ -фазу. Кроме того, примечательна температурная зависимость угла наклона директора  $\vartheta_{in}(T)$ , расходящаяся при температуре перехода  $T_c$ . Такое изменение параметра порядка (угла ориентации директора) от температуры называется мягкой упругой модой движения директора: любое малое возмущение, например, температура или электрическое поле будет вызывать наклон директора, поскольку в точке перехода среда становится «мягкой» по отношению к его наклону. Соответствующая часть диэлектрической восприимчивости, связанная с переходом и определяемая первым членом в (12.11), следует закону Кюри,

$$\chi_s = \frac{P}{\varepsilon_0 E} = \frac{\varepsilon_0 \chi_{\perp}^2 \mu^2}{a(T - T_c)}. \quad (12.14)$$

На самом деле, возрастание индуцированного полем угла при температуре фазового перехода ограничивается двумя обстоятельствами. Прежде всего, так как  $A \rightarrow 0$ , рост  $\chi_s$  может быть ограничен членом более высокого порядка  $B\vartheta^4$  в разложении (12.10), но это обсудим ниже. Кроме того, спиральную структуру никогда не удастся строго скомпенсировать во всем диапазоне существования смектической-С\* фазы, и волновой вектор  $q_0 = 2\pi/P_0$ , спиральной структуры, которым мы пренебрегли выше, останется заметным. Поэтому в более продвинутой теории, в уравнение (12.10) добавляют члены, учитывающие вклад энергии спиральной структуры. Эти члены перенормируют температуру перехода еще раз и устанавливают предел возрастания угла  $\vartheta$ , индуцированного электрическим полем,

$$\vartheta_{in} = \frac{\varepsilon_0 \chi_{\perp} \mu E}{a(T - T_{ch}) + K_{\varphi} q_0^2} \quad \text{при} \quad T_{ch} = T_0 + \frac{\varepsilon_0 \chi_{\perp} \mu^2}{a} + \frac{K_{\varphi} q_0^2}{a}. \quad (12.15)$$

Здесь  $K_{\varphi}$  — эффективный модуль упругости, ответственный за азимутальное движение директора в ячейке, численное значение которого включает в себя фактор  $\sin^2 \vartheta$  [11]. Вследствие этого, в одноконстантном приближении, которое будет использовано ниже, принимается  $K_{\varphi} \approx 10^{-12}$  Н, что примерно на порядок ниже стандартных значений  $\langle K_{ii} \rangle$  в нематиках.

С учетом вклада спиральной структуры в свободную энергию, температурная зависимость восприимчивости мягкой моды в слабом поле сглаживается и отклоняется от закона Кюри:

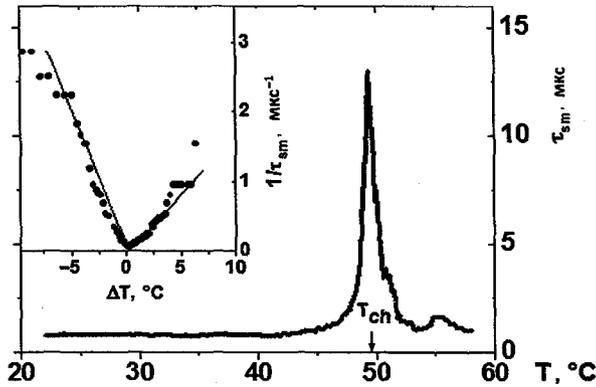
$$\chi_s(A^*) = \frac{\varepsilon_0 \chi_{\perp}^2 \mu^2}{a(T - T_{ch}) + K_{\varphi} q_0^2}. \quad (12.16)$$

Что касается динамики мягкой моды, в простейшем случае, без учета члена  $B\vartheta^4$  в (12.10), можно использовать уравнение Ландау—Халатникова, см. раздел 5.5.1. Соответствующее уравнение равновесия упругих и вязких сил дается выражением

$$\gamma_{\vartheta} \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = -a(T - T_{ch})\vartheta, \quad (12.17)$$

где  $\gamma_{\vartheta}$  — вращательная вязкость для движения директора с изменением угла  $\vartheta$ . Из этого уравнения сразу видно, что обратное время релаксации мягкой моды  $(\tau_s)^{-1}$  расходится при температуре перехода  $T_{ch}$  (со стороны А\* фазы),

$$\tau_s(A^*) = \frac{\gamma_{\vartheta}}{a(T - T_{ch})}. \quad (12.18)$$



**Рис. 12.7.** Экспериментальная температурная зависимость релаксации мягкой моды (основной график) и демонстрация проявления закона Кюри в температурной зависимости обратных времен релаксации по обе стороны от фазового перехода (вставка) в соответствии с (12.18) и (12.19), что показано тонкими сплошными линиями. Экспериментальные параметры: хиральная смесь с  $P_s \approx 2$  мКл/м<sup>2</sup>,  $a = 5 \cdot 10^4$  Дж·м<sup>-3</sup>·К<sup>-1</sup>,  $T_{ch} = 49$  °С и толщиной ячейки 10 мкм. Найденная из эксперимента вращательная вязкость  $\gamma_3 = 0,36$  Па·с

Действительно, (12.18) согласуется с экспериментальными данными [12], полученными с помощью пирозлектрической методики на смектической-С\* смеси со спонтанной поляризацией  $P_s \approx 2$  мКл/м<sup>2</sup>, см. рис. 12.7. Однако, здесь максимальное время  $\tau_s$  при температуре  $T_{ch}$  ограничено довольно невысоким значением,  $\tau_s \approx 13$  мкс, что соответствует вкладу члена четвертого порядка  $B\vartheta^4$  в свободную энергию.

**Предел сильного поля.** В очень сильном поле спираль всегда раскручена, а, так как при фазовом переходе  $A \rightarrow 0$ , член  $B\vartheta^4$  в (12.10) становится доминирующим. Минимизация по поляризации дает  $P = \epsilon_0 \chi_{\perp} (\mu \vartheta_{in} + E)$ . Подставляя  $P$  (с учетом сильного поля  $E \gg \mu \vartheta_{in}$ ) обратно в (12.10) и проводя теперь минимизацию по  $\vartheta_{in}$  получаем

$$\vartheta_{in} = \left( \frac{\epsilon_0 \chi_{\perp} \mu E}{B} \right)^{1/3} \quad \text{и} \quad \chi = \frac{\partial P}{\epsilon_0 \partial E} = \frac{1}{3\epsilon_0} \left( \frac{\epsilon_0 \chi_{\perp}^4 \mu^4}{B} \right)^{1/3} E^{-2/3},$$

откуда видно, что температурные зависимости индуцированного полем отклонения директора и восприимчивости исчезают.

Фактически сильное поле смазывает фазовый переход, и эти результаты находятся в хорошем соответствии с экспериментами по измерениям диэлектрических и электрооптических свойств мягкой моды в смектической-А\* фазе. Следует отметить, что в этой, более симметричной фазе, мягкая мода является единственной упругой модой директора. Это связано

с возбуждениями *ближнего порядка*, связанными с наклоном директора, т. е. с амплитудой двухкомпонентного параметра порядка в менее симметричной  $C^*$ -фазе. Такую (мягкую) моду в теории называют амплитудной, а соответствующие возбуждения — амплитудонами [6, 13]. При переходе в смектическую- $C^*$  фазу симметрия непрерывной группы  $D_\infty$  нарушается, и новая симметрия  $C_2$  допускает существование голдстоуновской моды. Последняя связана с возбуждениями дальнего порядка в азимутальном угле  $\varphi$ , т. е. в фазе двухкомпонентного параметра порядка смектика- $C^*$ . Эти возбуждения называют фазонами. Таким образом, в смектике- $C^*$  сосуществуют обе моды, мягкая и голдстоуновская, с совершенно разными временами релаксации амплитудонов и фазонов.

с) Голдстоуновская и мягкая моды в  $C^*$ -фазе ( $\vartheta_s \gg \vartheta_{in}$ )

В смектической- $C^*$  фазе угол наклона  $\vartheta = \vartheta_s + \vartheta_{in}$  опять включает в себя спонтанную  $\vartheta_s$  и индуцированную полем  $\vartheta_{in}$  части, но при этом  $\vartheta_s \gg \vartheta_{in}$ . Подставив теперь  $P$  из (12.11) в (12.10) и минимизируя по  $\vartheta$ , получим:

$$(A - \varepsilon_0 \chi_{\perp} \mu^2 + B\vartheta^2)\vartheta = \varepsilon_0 \chi_{\perp} \mu E.$$

Далее следуем процедуре, использованной при выводе (12.7) с разложением  $\vartheta^2 = (\vartheta_s + \vartheta_{in})^2 \approx \vartheta_s^2 + 2\vartheta_s \vartheta_{in} + \dots$ . Учитывая опять  $\vartheta_s^2 = -A/B$  и перенормировку параметра  $A$ , получаем восприимчивость смектической- $C^*$  фазы

$$\chi_s(C^*) = \frac{P}{\varepsilon_0 E} = \frac{\varepsilon_0 \chi_{\perp}^2 \mu^2}{2a(T_{ch} - T)},$$

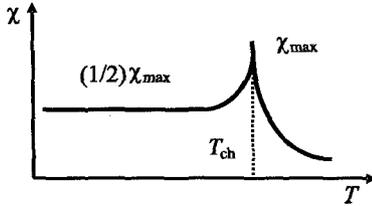
а также, по аналогии с (12.18), и время релаксации мягкой моды со стороны смектической- $C^*$  фазы  $A^*-C^*$  перехода (с характерным коэффициентом 2).

$$\tau_s(C^*) = \frac{\gamma \vartheta}{2a(T - T_{ch})}. \quad (12.19)$$

Теперь, если учесть еще и хиральный вклад, то восприимчивость (в слабом поле) будет состоять из двух частей, соответствующих мягкой и голдстоуновской моде:

$$\chi = \chi_s + \chi_G = \frac{(1/2)\varepsilon_0 \chi_{\perp}^2 \mu^2}{2a(T_{ch} - T) + K_{\varphi} q_0^2} + \frac{(1/2)\varepsilon_0 \chi_{\perp}^2 \mu^2}{K_{\varphi} q_0^2} \quad (12.20)$$

Температурная зависимость голдстоуновской моды не следует закону Кюри, и определяется только параметрами  $K_{\varphi}$ ,  $q_0$  и  $\mu$ , которые могут зависеть от  $T$ , но не критически. Поэтому, температурная зависимость суммарной восприимчивости  $\chi(T)$  при  $T = T_{ch}$  имеет форму клюва с максимальным значением



**Рис. 12.8.** Качественная температурная зависимость диэлектрической восприимчивости в смектической-С\* фазе с характерным плато голдстоуновской моды и максимумом мягкой моды

$$\chi_{\max} = \frac{\varepsilon_0 \chi_{\perp}^2 \mu^2}{K_{\phi} q_0^2}, \quad (12.21)$$

как показано качественно на рис. 12.8.

#### д) Измерения коэффициентов Ландау

Параметры  $a$ ,  $\chi_{\perp}$  и  $\mu$  в смектической-А\* фазе можно найти из уравнений (12.13) и (12.14). Для этого нужно очень медленно проходить температуру фазового перехода А\* → С\* с одновременным (обязательно!) измерением емкости SSFLC ячейки, т. е. фактически величины  $\chi_s(T)$ , и электрооптического отклика, т. е. индуцированного поля  $\vartheta_m(T)$  на частотах 0,1–1 кГц. В этом случае, при температуре заметно выше перехода, где вклад мягкой моды исчезает, нужно найти постоянную величину диэлектрической восприимчивости смектической-А\* фазы  $\chi_{\perp}$ , а затем и коэффициент связи  $\mu$  из отношения  $\chi_s(T)/\varepsilon_s(T) = \mu \chi_{\perp}$  в окрестности перехода. После этого нужно подставить величину  $\mu$  в одно из двух уравнений (12.13) или (12.14) и найти коэффициент Ландау  $a$  из наклона кривой  $de^{-1}/dT = a/\chi_{\perp}$ . Зная коэффициент  $a$ , мы найдем коэффициент  $B$  из температурной зависимости спонтанного угла наклона директора, используя электрооптическое переключение директора в С\*-фазе,  $\vartheta_s(T) = (a/B)^{1/2} (T_0 - T)^{1/2}$ .

#### 12.1.4. Электрооптические эффекты в сегнетоэлектрических ячейках

В принципе, основное уравнение Пикина для плотности свободной энергии [11] можно использовать для интерпретации электрооптических эффектов в смектических-С\* жидких кристаллах при любых температурах, включая область фазового перехода. Однако, для простоты, для разных эффектов удобнее использовать разные переменные. Например, для обсуждения электроклинного эффекта в области А\*–С\* перехода обычно полагают отсутствие спиральной структуры ( $c_{q0} = 0$  и постоянным азимутальным углом  $\phi$ ) и в качестве переменной выбирают угол наклона  $\vartheta(T, E)$ . С другой стороны, при обсуждении эффекта деформированной спирали сегнетоэлектрика (DNF) или эффекта Кларка—Лагервала при температурах значительно более низких, чем А\*–С\* переход, угол наклона предполагается постоянным. Тогда можно оперировать с с-директором, т. е. с проекцией директора  $\mathbf{n}$  на плоскость, перпендикулярную к оси спирали. При этом чаще всего, можно обойтись одной переменной, а именно азимутальным углом  $\phi(T, E, \mathbf{r})$ .

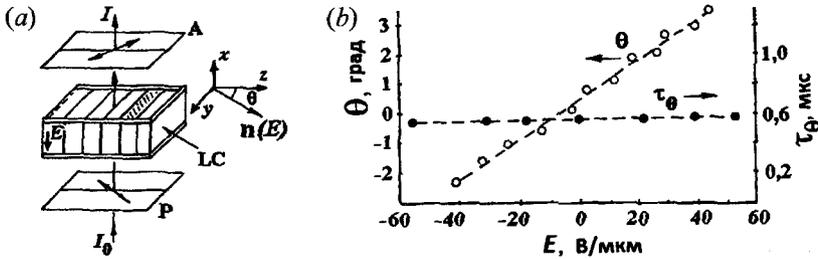


Рис. 12.9. Электроклинный эффект в смектической-А\* фазе. Ячейка с электродами (не показаны) в плоскостях  $yz$  и смектическими слоями в геометрии «книжной полки» помещена между поляризатором (P) и анализатором (A); Угол отклонения директора  $\vartheta_n$  в плоскости  $yz$  зависит от поля  $E_x$  (а). Типичная линейная полевая зависимость  $\vartheta_n(E)$  и независимое от поля характерное время релаксации мягкой моды  $\tau_\vartheta$  (b)

#### а) Электроклинный эффект в смектике А\*

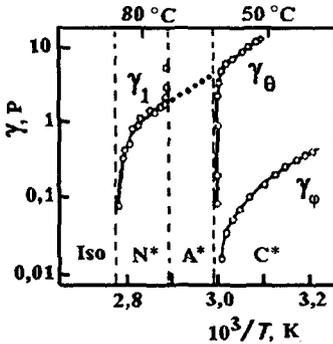
Этот эффект [14] целиком обязан только что рассмотренной мягкой моде. Для его наблюдения можно использовать стандартную SSFLC ячейку с нормалью вдоль координаты  $x$  и однородной ориентацией директора смектической-А\* фазы вдоль оси  $z$ . В такой геометрии «книжной полки», смектические слои лежат в плоскости  $xu$ , см. рис. 12.9 (а). Электрооптический эффект наблюдается в поляризованном свете лазера или поляризационного микроскопа со скрещенными поляроидами. Как отмечалось в предыдущем параграфе, электрическое поле  $\pm E_x$ , приложенное к электродам, вызывает отклонение директора на угол  $\pm\vartheta$  от смектической нормали  $z$  в соответствии с (12.13). Электроклинный коэффициент пропорционален коэффициенту связи «наклон-поляризация»  $\mu = P/\vartheta\chi_\perp$ , не зависит от внешнего поля и критически зависит от температуры.

$$e_c = \frac{\varepsilon_0 \chi_\perp \mu}{a(T - T_c)}. \quad (12.22)$$

Оптическое проявление электроклинного эффекта в поле  $\pm E_x$  выглядит, как поворот двулучепреломляющей пластинки в плоскости  $yz$  на угол  $\pm\vartheta$ , отсчитываемый от оси  $z$ . Поэтому оптическое пропускание зависит от положения поляризатора по отношению к индуцированной оптической оси, т. е. директору  $\mathbf{n}(E)$ . Как показано на рис. 12.9 (b), максимальный оптический контраст получается, когда поляризатор параллелен одному из направлений  $\pm\vartheta$  ( $-\vartheta$  на рисунке). В этом случае, переключаемый угол положения директора равен  $2\vartheta$  и пропускание света (см. раздел 10.1.1) дается уравнением

$$T = \frac{I}{I_0} = \sin^2 4\vartheta \cdot \sin^2 \frac{\delta}{2},$$

где  $I_0$  и  $I$  — интенсивности падающего и прошедшего всю систему света.



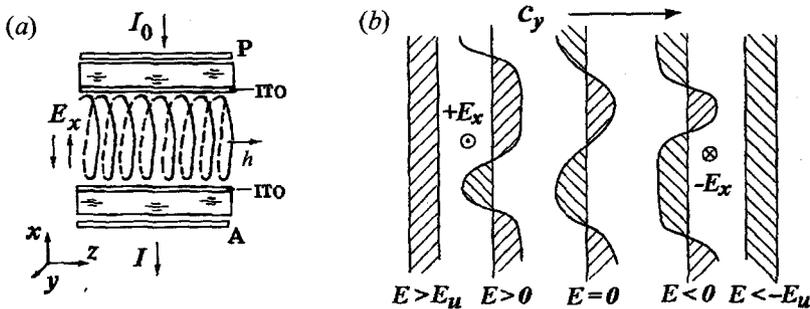
**Рис. 12.10.** Сравнение температурных зависимостей вязкости  $\gamma_1$  (нематик),  $\gamma_3$  (мягкая мода в смектике  $C^*$ ) и  $\gamma_\phi$  (голдстоуновская мода в смектике  $C^*$ ) в одной и том же веществе [15]. Интересно, что кривые  $\gamma_1$  и  $\gamma_3$  можно соединить (точечная линия) через смектическую- $A^*$  фазу, в которой не удается измерить вязкость

или ячейки, в отличие от гидродинамических мод с членом  $Kq^2$  в упругой энергии. Это, конечно, связано с релаксацией именно амплитуды параметра порядка  $\vartheta_{in}(T, E)$ , изменяющегося с температурой или электрическим полем. Поэтому и  $\tau_3$  не зависит от электрического поля, см. рис. 12.9 (b), как от него не зависит, например, время релаксации эффект Керра в жидкости. Во всяком случае, электроклинный эффект считается самым быстрым среди всех остальных электрооптических эффектов в жидких кристаллах.

Коэффициент вращательной вязкости директора  $\gamma_3$  формально похож на коэффициент  $\gamma_1$  в нематиках. На самом деле он имеет другую природу, связанную не столько с поворотом директора, сколько с упорядочением молекул в наклонную фазу, т. е. амплитудой параметра порядка. При одной и той же температуре смектической- $C^*$  фазы вязкость, связанная с изменением угла наклона  $\gamma_3$  заметно выше, чем вязкость  $\gamma_\phi$ , связанная с азимутальным движением директора (голдстоуновская мода), причем обе вязкости резко уменьшаются, приближаясь к фазовому переходу. Это иллюстрирует рис. 12.10, где показаны экспериментальные температурные зависимости  $\gamma_3$  и  $\gamma_\phi$ , измеренные на одной и той же хиральной смеси в нематической, смектической- $A^*$  и смектической- $C^*$  фазах [15]. Пироэлектрические и электрооптические методы оказались наиболее подходящими для измерения величин  $\gamma_3$  и  $\gamma_\phi$ , описывающих релаксацию двух важнейших компонент, а именно, амплитуды и фазы параметра порядка ахирального

При заданной длине волны  $\lambda_0$  (в воздухе) и оптической анизотропии  $\Delta n$ , подбирая подходящую толщину  $d$  слоя смектика- $A^*$ , можно получить фазовую задержку  $\delta/2 = \pi \Delta n d / \lambda = \pi/2$  и пропускание  $T = \sin^2 4\vartheta_{in}$ . При  $\vartheta_{in} = 22,5$  град, когда нет рассеяния и нежелательных отражений света, а поляризаторы идеальны, пропускание света могло бы достигать  $T = 1$ . Столь большие углы  $\vartheta_{in}(E)$  достигаются в некоторых материалах в близкой окрестности к  $A^*-C^*$  перехода со стороны смектика- $A^*$ , но при такой температуре времена переключения сильно удлиняются.

Динамика электроклинного эффекта — это не что иное, как динамика мягкой моды. Из уравнений (12.18) и (12.19) следует, что время релаксации эффекта определяются только вязкостью  $\gamma_3$  и членом  $a(T - T_c)$ , не зависящим от какого-либо характерного размера  $q$  материала



**Рис. 12.11.** DHF эффект. Схема наблюдения эффекта (а) и картина деформации спиральной структуры в нулевом, положительном и отрицательном поле (б). Р и А — поляризатор и анализатор, ITO означает электроды из  $\text{In}_x\text{Sb}_{1-x}\text{O}_2$ ,  $I_0$  и  $I$  — интенсивности падающего на Р и выходящего после А света. Заметим, что при  $E = 0$  спираль гармонична, при  $0 < |E| < |E_u|$  ангармонична и при  $|E| > |E_u|$  раскручена. На рис. (б) ось  $z$  вертикальна

сметического-С (и хирального С\*) жидких кристаллов. Интересно, что  $\gamma_\phi \ll \gamma_s$ , и в то же время  $\gamma_s$  совпадает с вращательной вязкостью нематической фазы  $\gamma_1$ , экстраполированной через смектик-А\* в смектик-С\*.

### б) Деформация спирали и DHF эффект

Здесь мы покидаем окрестность фазового перехода и рассматриваем взаимодействие внешнего поля со спиральной структурой глубоко в смектической-С\* фазе. Теперь амплитуда параметра порядка  $\vartheta_s$  считается постоянной, а изменение азимутального угла  $\phi$  — существенным. Спиральная структура имеет ось  $\mathbf{h} \parallel z$ , электрическое поле  $E_x$  направлено перпендикулярно оси спирали, а граничные условия не учитываются. Это соответствует толстой ячейке в геометрии рис. 12.11 (а).

В отсутствие поля, азимут  $s$ -директора изменяется вдоль оси  $z$ ,  $\phi(z) = q_0 z$  и вектор поляризации  $\mathbf{P}_s$  имеет проекции на плоскость  $xy$ ,  $P_x = \sin q_0 z$  и  $P_y = \cos q_0 z$ , т. е. при  $E = 0$  проекции  $\mathbf{P}_s$  и  $s$ -директора изменяются по синусоидальному закону. Это показано для проекции поляризации  $c_y(z)$  — в центре рис. 12.11 (б). Когда в направлении оси  $x$  приложено поле  $E$ , оно взаимодействует со спонтанной поляризацией, стремясь установить вектор  $\mathbf{P}_s$  параллельно  $E$ . Деформация начинается без порога, при бесконечно малом поле и затем развивается, как показано на рисунке. Теперь форма спирали не синусоидальна, и с повышением поля, вероятность  $s$ -директора быть направленным вдоль  $+y$  становится больше, чем в направлении  $-y$ ; это показано более широкими и более узкими заштрихованными областями, соответственно. В сильном поле узкие области превращаются в острые пики, называемые  $\pi$ -солитонами [13], и соответствующие плоским дефектам

(стенкам). При дальнейшем усилении поля спираль раскручивается, и структура становится однородной. Как и в холестериках, из-за топологических ограничений раскрутка спирали требует обязательного участия дефектов структуры и тепловых флуктуаций.

В стационарном режиме, равновесие упругого и электрического моментов задается уравнением [16]:

$$K_{\phi} \frac{\partial^2 \varphi(z)}{\partial z^2} + P_s E \sin \varphi(z) = 0. \quad (12.23)$$

Можно предположить, что при слабом поле его решение имеет форму  $\varphi(z) = q_0 z + \delta\varphi(z)$ , где  $\delta\varphi \ll q_0 z$ . Подставляя это решение в (12.23), получаем

$$\xi^2 \frac{\partial^2 \delta\varphi(z)}{\partial z^2} + \sin(q_0 z + \delta\varphi(z)) = 0, \quad (12.24)$$

где длина когерентности поля

$$\xi^2 = \frac{K_{\phi}}{P_s E}. \quad (12.25)$$

Пренебрегая теперь малой величиной  $\delta\varphi$  во втором члене (12.24) и подставляя в это уравнение решение в форме  $\delta\varphi = A \sin q_0 z$  видим, что

$$-A q_0^2 \xi^2 \sin q_0 z + \sin q_0 z = 0,$$

и находим амплитуду  $A$  модуляции угла  $\varphi$  электрическим полем:

$$A = q_0^{-2} \xi^{-2}.$$

Окончательно, зависимость угла закрутки от слабого поля  $E$

$$\varphi = q_0 z + \frac{P_s E}{K_{\phi} q_0^2} \sin q_0 z \quad (12.26)$$

указывает на некоторую модуляцию амплитуды спиральной структуры, т. е. на некоторое ее отклонение от синусоидальной формы без изменения периода спирали.

С увеличением напряженности поля, спираль деформируется сильнее и появляется солитонная структура. Теперь решение (12.23) можно выразить в форме эллиптических функций или решить численно. Однако, для оценки критического поля раскрутки спирали сравним плотность энергии электрического поля  $-P_s E$  с плотностью упругой энергии  $K_{\phi} q_0^2$ , утраченной вследствие раскрутки,

$$E_u \approx \frac{K_{\phi} q_0^2}{P_s}. \quad (12.27 a)$$

Точное решение (12.23) отличается на фактор  $\pi^2/16$  [11]:

$$E_u = \frac{\pi^2 K_\phi q_0^2}{16 P_s}. \quad (12.27 b)$$

Для типичных параметров  $K_\phi = 10^{-12}$  Н,  $P_0 \approx 0,3$  мкм, т. е.  $q_0 \approx 6,3 \cdot 10^6$  м $^{-1}$ ,  $P_s = 1$  мКл/м $^2$ , пороговое поле раскрутки спирали составляет  $E_u \approx 0,28$  В/мкм).

Электрооптический эффект деформации спирали сегнетоэлектрика (Deformed Helix Ferroelectric) или просто DHF эффект [17] наблюдается в материалах с очень малым шагом спирали. Это частный случай, более общего эффекта деформации спирали, рассмотренного выше, с такой же геометрией ячейки, как и на рис. 12.11 (а). Однако, для нового электрооптического режима (DHF) равновесный шаг спирали должен быть короче длины волны видимого света,  $P_0 < \lambda_0$ , а толщина  $d$  слоя смектика-С\* должна быть значительно больше, чем шаг  $P_0$ . Пучок света с апертурой  $a \gg P_0$  и длиной волны  $\lambda_0$  проходит через ячейку в направлении оси  $x$ . Из-за малости шага спиральная структура не видна в микроскоп, и в отсутствие поля, ячейка ведет себя, как одноосная пластинка с осью вдоль  $z$ .

В электрическом поле  $\pm E$  спиральная структура сильно деформируется и функция  $\phi(z)$  осциллирует между двумя ситуациями с  $E > 0$  и  $E < 0$ , приведенными на рис. 12.11 (б). Эти осцилляции вызывают изменения локального показателя преломления, которые, будучи усреднены по пространству, приводят к отклонению оптической оси (но не оси спирали!) в плоскости  $yz$ . Отклонения от  $z$  могут происходить по или против часовой стрелки, причем угол отклонения  $\alpha$  пропорционален  $P_s E / K_\phi q_0^2$ . Как обычно, ячейка помещается между поляроидами, причем поляризатор  $P$  устанавливается под углом  $\alpha$  к оси  $z$ . Поскольку оптическое пропускание пропорционально  $\sin^2 \alpha$ , и для деформации спирали порогового поля нет, то DHF эффект приводит к плавному изменению угла  $\alpha$  и интенсивности пропускания света  $T$ , т. е. обеспечивает, так называемую, шкалу серости, крайне важную для многих типов дисплеев. DHF эффект наблюдается вплоть до значений поля, близких к порогу раскрутки спирали  $E_u$ . Характеристическое время отклика угла  $\alpha$  на слабые поля  $E/E_u \ll 1$  не зависит от спонтанной поляризации и напряженности поля и определяется только вращательной вязкостью  $\gamma_\phi$  и периодом спирали  $P_0$ :

$$\tau_c = \frac{\gamma_\phi}{K_\phi q_0^2} = \frac{\gamma_\phi P_0^2}{4\pi^2 K_\phi}. \quad (12.28)$$

Следовательно, при относительно низких полях, можно получить быстрое и обратимое переключение ячейки в DHF режиме. Заметим, что оптические характеристики DHF эффекта практически такие же, как и в случае линейного электрооптического эффекта в холестериках, описанные в

разделе 11.4. Более того, формула (12.28) идентична формуле (11.44). Однако вращательная вязкость смектической-С\* фазы снижена в  $\sin^2\vartheta$  раз по сравнению с вращательной вязкостью нематиков и холестериков [8,15], и поэтому DHF эффект обеспечивает более быстрое переключение смектика-С\*, чем флексоэлектрический эффект в холестериках.

### с) Эффект Фредерикса в смектике-С\*

Прежде, чем обсуждать довольно сложный эффект бистабильного переключения директора в смектике-С\* мы рассмотрим сначала более простую ситуацию, которая может наблюдаться в SSFLC ячейке при очень малых электрических полях. На рис. 12.12 показана геометрия плоской ячейки достаточной малой толщины  $d$ , такой, чтобы спиральная структура была раскручена. Мы интересуемся полевыми характеристиками и скоростью переключения с-директора, т. е. проекцией директора  $\mathbf{n}$  на плоскость  $xu$ , заданной углом  $\varphi(x)$ , который отсчитывается от оси  $u$ . При этом сам процесс переключения не зависит от координат  $z$  и  $y$ , а равновесный угол наклона директора  $\vartheta$  считается постоянным. Рассмотрим простейший случай бесконечно сильного зенитального сцепления ( $W_z \rightarrow \infty$ ) и крайне слабого азимутального ( $W_a \rightarrow 0$ ). Пусть легкие оси на противоположных границах направлены вдоль  $z$ , например, с помощью нагирания и последующего заполнения ячейки в изотропной фазе. Тогда, если между изотропной фазой и смектиком-С\* имеются промежуточные холестерическая и смектическая-А\* фазы, то при охлаждении ячейки с-директор смектика-С\* должен бы был установиться строго вдоль оси  $z$ . Однако, при  $W_z \rightarrow \infty$  и  $W_a \rightarrow 0$ , это положение неустойчиво, и, в отсутствие поля, с-директор отклонится от  $z$  и займет одно из двух стабильных состояний  $\varphi(x) = \varphi_s = 0$  или  $\varphi(x) = \varphi_s = \pi$ . Для директора  $\mathbf{n}$  это будут состояния  $+\vartheta_s$  или  $-\vartheta_s$  на плоскости  $uz$ , а вектор поляризации  $\mathbf{P}_s \perp \mathbf{n}$  будет направлен вверх или вниз, соответственно.

Предположим, что в начальном состоянии с-директор оказался в состоянии  $\varphi(x) = \varphi_s = 0$ ,  $+\vartheta(x) = +\vartheta_s$ , а поляризация  $\mathbf{P}_s$  направлена строго вверх. Тогда, если внешнее поле направлено вниз, то ситуация оказывается нестабильной, поскольку нет вращающего момента на директор со стороны поля. Но при некотором пороговом поле, из-за флуктуаций директора, а, значит, и поляризации, в объеме ячейки возникает момент  $P_s E \sin\varphi$ , который начинает вращать директор по поверхности конуса с углом  $2\vartheta$  при вершине. Начало этого движения показано кривыми стрелками на рис. 12.12. При некотором поле, практически во всем объеме, но не на поверхностях ячейки, с-директор отклонится от оси  $u$  и займет положение  $\varphi(E, x) < \pi/2$  (при  $\varphi > \pi/2$  ситуация может оказаться неустойчивой).

Равновесие моментов объемных сил в новой геометрии задается тем же уравнением (12.23),

$$K_{\varphi} \frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} + P_s E \sin \varphi(x) = 0, \quad (12.29)$$

однако, физика двух явлений различна. Теперь спирали нет, и момент упругих сил  $K_{\varphi} \partial^2 \varphi / \partial x^2$  обусловлен углом поворота с-директора  $\varphi(x)$  в однородном объеме среды с фиксированными значениями углов  $\varphi_s$  на границах. Таким образом, мы имеем дело с похожей ситуацией, как и в случае перехода Фредерикса в нематиках, но с электрическим моментом другой природы и движением директора, ограниченным конической поверхностью. После первого интегрирования (12.29) имеем

$$\frac{\xi^2}{2} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 = \cos \varphi + C, \quad (12.30)$$

где длина когерентности  $\xi$  определена уравнением (12.25). Вследствие симметрии ячейки по отношению к плоскости  $yz$ , максимальное отклонение с-директора от оси  $y$  окажется в середине ячейки,  $\varphi_m = \varphi(d/2)$ . Поэтому,

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} \Big|_{d/2} = 0, \quad C = -\cos \varphi_m,$$

и (12.30) принимает форму:  $\partial \varphi / \partial x = (\sqrt{2} / \xi) (\cos \varphi - \cos \varphi_m)^{1/2}$ . Соответствующий интеграл

$$\int_0^{\varphi_m} \frac{d\varphi}{(\cos \varphi - \cos \varphi_m)^{1/2}} = \frac{d\sqrt{2}}{\xi} \quad (12.31)$$

сводится к лежандровской форме эллиптического интеграла первого рода. Его решение дается в форме табулированных эллиптических функций, выражающих угол  $\varphi_m$  через  $d\sqrt{2}/\xi$ , т. е. приложенное поле  $E$ . Найденные значения  $\varphi_m$  позволяют найти зависимость  $\varphi(x)$ .

Из (12.29) видно, что при  $\varphi = 0$ , электрический момент отсутствует, и, следовательно, должен существовать порог отклонения директора, как и в случае порога перехода Фредерикса в нематиках. Пороговое поле  $E_c$

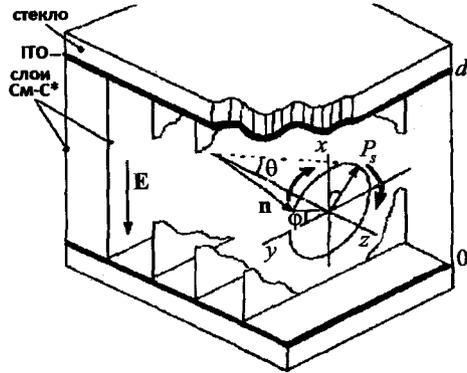


Рис. 12.12. Эффект Кларка—Лагервала в тонкой SSFLC ячейке. Приложение поля  $\pm E_x$  между прозрачными электродами (ITO) приводит к переключению вверх  $\leftrightarrow$  вниз спонтанной поляризации  $P_s$ , что сопровождается движением директора  $\mathbf{n}$  по поверхности конуса с основанием в плоскости  $xy$ . Проекция вектора  $\mathbf{n}$  на плоскость  $xu$ , т. е. с-директор, образует угол  $\varphi$  по отношению к оси  $y$ . Угол наклона  $\theta$  образован директором  $\mathbf{n}$  и нормалью к смектическим слоям  $z$

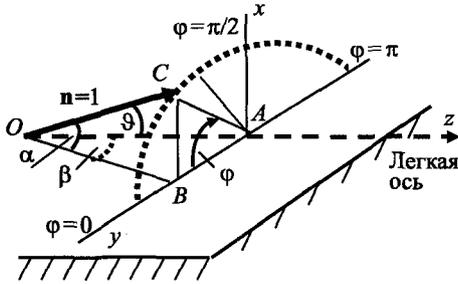


Рис. 12.13. Геометрия для обсуждения энергии сцепления с-директора с поверхностью.  $\alpha$  и  $\beta$  — углы, которые директор  $\mathbf{n}$  образует с легкой осью  $z$ , совпадающей с нормалью к смектическим слоям;  $\vartheta$  — угол наклона директора к оси  $z$ ; линия  $AC$  — с-директор с углом  $\varphi$  по отношению к оси  $y$

мы получаем пороговое условие  $1/\xi_c = q_{min}$ . Отсюда находим пороговое поле перехода Фредерика в смектической-С\* фазе:

$$E_F^* = \frac{\pi^2 K_\varphi}{P_s d^2}. \quad (12.33)$$

Например, при  $K_\varphi = 10^{-12}$  Н,  $d = 2$  мкм,  $P_s = 1$  мКл/м<sup>2</sup>, пороговое поле  $E_F^* \approx 3$  кВ/м. Из-за большой величины спонтанной поляризации, этот тип деформации С\*-фазы наблюдается при крайне низких напряжениях на сегнетоэлектрических ячейках ( $U_c = dE_c \approx 30$  мВ для ячейки толщиной 10 мкм). После выключения поля деформация релаксирует к изначальной, однородной структуре с  $\varphi(x) = 0$ . Характер этой релаксации может быть сложным, но при малых деформациях время релаксации определяется той же формулой (10.66), известной для нематиков, хотя и с перенормированными параметрами  $\gamma_\varphi$  и  $K_\varphi$ .

$$\tau_F^* = \frac{\gamma_\varphi}{K_\varphi q_0} = \frac{\gamma_\varphi d^2}{K_\varphi \pi^2}. \quad (12.34)$$

#### д) Бистабильность Кларка—Лагервала

В разделе 12.1.2 мы кратко рассмотрели бистабильное переключение директора в поверхностно-стабилизированных сегнетоэлектрических ячейках (SSFLC) [8]. Учитывая важность сегнетоэлектрических жидких кристаллов для быстродействующих дисплеев, мы обсудим некоторые новые аспекты проблемы бистабильности.

легко найти, рассмотрев малые отклонения с-директора, т. е.  $\varphi \rightarrow 0$ . Тогда уравнение

$$\xi^2 \frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} + \varphi(x) = 0 \quad (12.32)$$

имеет решение

$$\varphi(x) = \varphi_m \sin qx + C,$$

где постоянная  $C = 0$  определяется граничным условием  $\varphi = 0$  при  $x = 0$ . Подставляя  $\varphi(x)$  в (12.32), получаем  $-\xi^2 q^2 + 1 = 0$ . Поскольку минимальная величина волнового вектора деформации  $q$  фиксирована граничными условиями,  $q_{min} = \pi/d$ ,

**Энергия сцепления с-директора в С и С\* фазах.** Для получения бистабильного переключения энергия сцепления не должна быть бесконечной, и поэтому поверхностные вклады должны быть включены в условия равновесия моментов сил. При этом возникает вопрос о величине энергии сцепления директора смектической-С\* фазы с поверхностью. В разделе 9.2.3 были введены отдельные вклады в общую энергию сцепления нематиков и холестериков, а именно, зенитальную  $W_z$  и азимутальную  $W_a$  энергии для директора  $\mathbf{n}$ . Однако, здесь мы оперируем не с  $\mathbf{n}$ , а с другой переменной, с-директором, т. е. углом  $\varphi$ , и поэтому должны рассмотреть проблему более тщательно. На более детальном рис. 12.13 легкая ось  $z$  располагается в плоскости подложки  $xy$  и конец вектора  $\mathbf{n} = 1$  ограничен в своем движении по полуокружности, обозначенной точечной линией. Угол  $\vartheta$  между  $\mathbf{n}$  и  $z$  фиксирован. Проекция директора  $OB$  на плоскость подложки образует углы  $\alpha$  и  $\beta$ , соответственно, с директором  $\mathbf{n}$  и легкой осью  $z$ . Каждая произвольная точка  $C$  на полуокружности характеризуется только одной переменной, а именно углом  $\varphi$ , как в уравнении (12.29). Теперь, зная энергии  $W_z$  и  $W_a$  для  $\mathbf{n}$ , мы хотели бы найти соответствующие энергии сцепления с-директора с подложкой для смектической С фазы, безотносительно к тому, хиральна она или ахиральна.

Используя приближение Рапины, запишем зенитальную и азимутальную энергии директора  $\mathbf{n}$  с использованием углов  $\alpha$  и  $\beta$

$$W_z = \frac{1}{2} W_z^0 \sin^2 \alpha, \quad W_a = \frac{1}{2} W_a^0 \sin^2 \beta, \quad (12.35)$$

а затем выразим те же энергии через углы  $\vartheta$  и  $\varphi$ , чтобы описывать движение директора в смектической-С (или С\*) фазах. Используя элементарную геометрию, и тот факт, что все углы  $OAC$ ,  $OAB$ ,  $OBC$  и  $CBA$  равны  $\pi/2$ , находим

$$W_z = \frac{1}{2} W_z^0 \sin^2 \vartheta \cdot \sin^2 \varphi, \quad W_a = \frac{1}{2} W_a^0 \frac{\sin^2 \vartheta \cdot \cos^2 \varphi}{1 - \sin^2 \vartheta \cdot \sin^2 \varphi} \quad (12.36)$$

Типичные значения  $\vartheta \approx 0.5$  или меньше, а углы  $\varphi$  для с-директора на поверхности даже еще меньше (случай нарушенного сцепления рассматривается ниже). Поэтому знаменатель в уравнении для  $W_a$  близок к единице, и приблизительно можно написать

$$W_z \approx \frac{1}{2} W_z^0 \sin^2 \vartheta \cdot \sin^2 \varphi = \frac{1}{2} W_z^\varphi \sin^2 \varphi \quad (12.37 a)$$

и

$$W_a \approx \frac{1}{2} W_a^0 \sin^2 \vartheta \cdot \cos^2 \varphi = \frac{1}{2} W_a^\varphi \cos^2 \varphi. \quad (12.37 b)$$

Теперь амплитуды энергии зенитального и азимутального сцепления  $W_z^\varphi$  и  $W_a^\varphi$  определены для угла  $\varphi$ , и включают в себя фактор  $\sin^2 \vartheta \approx 0,1$ , который часто опускается в литературе. Для перехода Фредерикса это не-

существенно, поскольку поверхностная энергия  $\pm W_z^\varphi \varphi$ , добавленная к уравнению (12.32), привела бы лишь к перенормировке толщины ячейки,  $d_{app} = d + 2b^\varphi$ , где  $b^\varphi = K_\varphi / W_z^\varphi$ . Действительно, при типичных значениях  $W_z \approx 0,1$  мДж/м<sup>2</sup>, измеренных в нематиках, т. е.  $W_z^\varphi \approx 0,01$  мДж/м<sup>2</sup>, и  $K_\varphi = 10^{-12}$  Н величина  $b^\varphi \approx 0,2$  мкм значительно меньше, чем типичная толщина ячейки (несколько мкм). Однако, при обсуждении бистабильности фактор  $\sin^2 \vartheta$  очень важен.

**Бистабильность.** Мы возвращаемся к SSFLC ячейке, показанной ранее на рис. 12.12. Чтобы обсуждать бистабильность, мы не можем руководствоваться приближением малых деформаций с-директора  $\varphi(x)$  и должны использовать уравнение (12.29) с дополнительным моментом поверхностных сил в форме Рапины:

$$K_\varphi \frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} + P_s E \sin \varphi(x) \pm \frac{1}{2} W_z^\varphi \sin^2 \varphi = 0. \quad (12.38)$$

Теперь мы интересуемся достаточно сильным полем, когда деформация приобретает довольно специфическую форму. Как и в нематиках, при напряжениях значительно превышающих порог Фредерикса, ориентация директора становится однородной по всему объему ячейки за исключением двух слоев толщиной  $b^\varphi$ , прилегающих к электродам. Чтобы получить бистабильность, нужно нарушить исходное зенитальное сцепление, т. е. достичь критического поля насыщения  $E_s$ , с длиной когерентности  $\xi_s = b^\varphi$ , сравнимой с поверхностной экстраполяционной длиной, см. раздел 10.2.4. Используя значение  $\xi_s$  из (12.25), получим условие нарушения сцепления

$$\left( \frac{K_\varphi}{P_s E_s} \right)^{1/2} = \frac{K_\varphi}{W_z^\varphi} \quad \text{или} \quad E_s = \frac{(W_z^\varphi)^2}{P_s K_\varphi}. \quad (12.39)$$

Для типичных значений  $K_\varphi = 10^{-12}$  Н,  $P_s = 1$  мКл/м<sup>2</sup>,  $W_z^\varphi = 0,01$  мДж/м<sup>2</sup>, нарушение сцепления происходит при  $E_s = 0,1$  В/мкм). Таким образом, мы видим, что при величине  $W_z^\varphi \approx 0,01$  мДж/м<sup>2</sup> (соответствующей  $W_z \approx 0,1$  мДж/м<sup>2</sup> для директора в нематиках), к смектику-С\* достаточно приложить напряжение порядка  $U = 0,2$  В, чтобы нарушить зенитальное сцепление в типичной сегнетоэлектрической ячейке толщиной 2 мкм. Как только сцепление нарушено, то же самое поле приводит директор  $\mathbf{n}$  в новое стабильное состояние — ( и  $\varphi = \pi$ . После снятия поля, директор остается в этом состоянии, до тех пор, пока новый импульс поля с противоположной полярностью не вернет его в исходное состояние с углом  $+\vartheta$  и  $\varphi = 0$ . На этом полный цикл заканчивается. Очень существенно, что настоящее бистабильное переключение происходит при столь малых напряжениях [18].

### 12.1.5. Критерии бистабильности и безгистерезисное переключение

#### а) Ячейки без изолирующих слоев

Разумеется, в экспериментах со смектиками-С\* обе поверхностные энергии  $W_z^\varphi$  и  $W_a^\varphi$  конечны. Конечная энергия азимутального сцепления создает дополнительный момент поверхностных сил, который будет сдвигать с-директор из стабильных угловых состояний  $\varphi = 0$  и  $\varphi = \pi$ , с минимумом энергии  $W_z^\varphi$ , в направлении легкой оси  $z$ , где  $\varphi = \pi/2$  и минимальна азимутальная энергия  $W_a^\varphi$ . Эти две энергии конкурируют друг с другом, и возникает вопрос, что случится, если  $W_z^\varphi = W_a^\varphi$ . Из (12.37) следует, что сумма этих энергий с равной амплитудой  $W$ , а именно,

$$W^\varphi = W \sin^2 \vartheta (\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi) = W \sin^2 \vartheta,$$

оказывается независимой от угла  $\varphi$ . Но это означает, что с-директор может свободно перемещаться по всей полуокружности, показанной точечной линией на рис. 12.13, включая состояния  $\varphi = 0$  и  $\varphi = \pi$ . В такой ситуации, т. е. при равенстве  $W_z^\varphi = W_a^\varphi$ , бистабильное переключение директора невозможно и, фактически, бистабильность управляется разностью энергий  $W_{za}^\varphi = W_z^\varphi - W_a^\varphi$ . Следовательно, критерий бистабильности очень прост:

$$\infty > W_{za}^\varphi = W_z^\varphi - W_a^\varphi > 0. \quad (12.40)$$

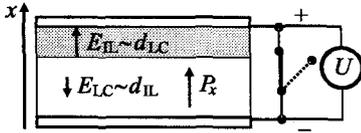
Что касается динамики отклика SSFLC ячеек на переменное поле, она будет следовать уравнению (12.38) с добавленным к нему моментом вязких сил  $\gamma_\varphi d\varphi/dt$ . Когда в тонкой ячейке спиральная структура смектика-С\* раскручена (типичный случай), можно пренебречь моментом упругих сил  $\partial^2 \varphi / \partial x^2$ . Если, еще и энергии сцепления малы, то ячейка будет однородной вдоль  $x$  и электрический вращающий момент будет сбалансирован только моментом вязких сил

$$\gamma_\varphi \frac{d\varphi(t)}{dt} = P_s E \sin \varphi(t), \quad (12.41)$$

где коэффициент вязкости  $\gamma_\varphi$  связан с азимутальным движением с-директора. Решение этого уравнения

$$t = \frac{P_s E}{\gamma_\varphi} \ln \left| \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} \right| \quad (12.42)$$

при больших значениях  $\varphi$  не позволяет выразить время релаксации простой формулой. Из-за логарифмической зависимости времена переключения могут быть достаточно большими. При малых отклонениях директора от стабильных состояний  $\varphi \rightarrow 0$  или  $\varphi \rightarrow \pi$  мы возвращаемся к формуле (12.34) времени



**Рис. 12.14.** Модель, иллюстрирующая распределение поля между изолирующим слоем ( $E_{IL}$ ) и слоем смектического-С\* жидкого кристалла ( $E_{LC}$ ) в SSFLC ячейке. Включено электрическое напряжение  $U$  с полярностью, показанной знаками (+) и (-)

релаксации перехода Фредерикса, с помощью которой из измерений кинетики оптического пропускания в слабом поле можно найти коэффициент  $\gamma_\Phi$ .

*b) Роль изолирующих слоев в бистабильности*

Если бы была возможность ориентировать смектические-С\* жидкие кристаллы без использования полимерных, диэлектрических слоев, например, натиранием непокрытых электродов или сдвигом смектических слоев, или еще как-то, то в ячейках с энергией сцепления  $W_{za}^\Phi \leq 0,01$  мДж/м<sup>2</sup> можно было бы получить бистабильное переключение при напряжениях порядка 1 В и поляризации всего лишь 0,20 мС/м<sup>2</sup>. Однако, как правило, без диэлектрических слоев обойтись трудно, и они, чаще всего к сожалению, используются, образуя тонкопленочные дополнительные конденсаторы, примыкающие к электродам. При заданном переменном напряжении на электродах  $U$  эти слои могут изменить как амплитуду, так и фазу поля  $E_{LC}$  на слое жидкого кристалла. Поле  $E_{LC}$  может даже сменить знак на противоположный по отношению к знаку приложенного к ячейке напряжения. Разумеется, в этом случае критерий бистабильности (12.20) изменяется.

Рассмотрим двухслойную SSFLC' ячейку, рис. 12.14, состоящую из слоя жидкого кристалла с поляризацией  $P_x$  (белый цвет) и диэлектрического слоя вблизи верхнего электрода (серый цвет), как часто и бывает в экспериментальных ячейках. Для простоты, предположим, что оба слоя не проводят ток, и их диэлектрические проницаемости не зависят от напряженности приложенного поля.

Проекция вектора электрической индукции  $D_x$  на ось  $x$  и сумма разностей потенциалов по замкнутому контуру даются системой известных уравнений

$$\varepsilon_{IL} E_{IL} = \varepsilon_{LC} E_{LC} + \frac{P_x}{\varepsilon_0} \equiv D_x, \quad d_{IL} E_{IL} + d_{LC} E_{LC} = U. \quad (12.43)$$

Здесь индексы (IL) и (LC) означают изолирующий и жидкокристаллический слой, соответственно,  $d$  — толщина слоев, а  $P_x$  — проекция вектора спонтанной поляризации на нормаль к ячейке  $x$ . Решение системы даст значения напряженности поля на каждом из слоев:

$$E_{LC} = \frac{\varepsilon_{IL} U - \frac{d_{IL} P_x}{\varepsilon_0}}{(\varepsilon_{LC} d_{IL} + \varepsilon_{IL} d_{LC})}; \quad E_{IL} = \frac{\varepsilon_{LC} U + \frac{d_{LC} P_x}{\varepsilon_0}}{(\varepsilon_{LC} d_{IL} + \varepsilon_{IL} d_{LC})}. \quad (12.44)$$

При  $P_x \neq 0$ , даже в отсутствие приложенного к ячейке напряжения ( $U = 0$ , электроды замкнуты накоротко), имеется встроенное электрическое поле как на жидком кристалле, так и на изолирующем слое, и эти поля противоположны друг другу.

Рассмотрим теперь процесс переключения с-директора ( $\varphi$ ) в той же геометрии, как на рис. 12.12. Пусть вначале  $\varphi = \pi/2$  и поляризация  $\mathbf{P}$  практически параллельна электродам, т. е. ее проекция  $P_x$  ничтожна. Когда приложено напряжение вдоль положительной полуоси  $x$ , поле  $E_{LC}$  сначала тянет вектор поляризации в направлении  $+x$ , как видно из рис. 12.14. Затем, однако, противодействующий поляризационный член в числителе левой формулы (12.44) уменьшает поле  $E_{LC}$  на жидком кристалле, но увеличивает поле  $E_{II}$  и заряжает диэлектрический, приэлектродный конденсатор. Для бистабильных приборов этот эффект крайне нежелателен, так как напряжение  $U$  может оказаться недостаточным для полного переключения  $\varphi$  в состояние с  $\varphi = \pi$ . При достаточно высоком напряжении, состояние  $\varphi = \pi$  все-таки достигается, но возникает вопрос, стабильно ли это состояние.

Когда напряжение отключается, то, следуя (12.44), поле  $E_{LC}$  изменит знак и будет теперь тянуть вектор  $\mathbf{P}_s$  в направлении  $-x$ . Если спонтанная поляризация велика, момент  $\mathbf{P}_s \times \mathbf{E}_{LC}$ , действующий на поляризацию (а, следовательно, и на директор), будет настолько силен, что даже при выключенном поле может нарушить сцепление с-директора с поверхностью при  $\varphi = \pi$ . Тогда с-директор покидает это состояние и под действием поля  $E_{LC}$  направляется в исходную позицию с  $\varphi = \pi/2$ , где  $P_x = 0$ . Это значит, что состояние  $\varphi = \pi$  не запоминается, и бистабильность при высоких значениях  $P_s$  невозможна.

Таким образом, если мы хотим работать в бистабильном режиме, нужно избегать действия обратного поля, т. е. в соответствии с уравнением (12.44) для  $E_{LC}$ , должно быть выполнено условие  $\varepsilon_{II}U \gg d_{II}P_x / \varepsilon_0$ . Это значит, что ориентирующий слой должен быть тонок и иметь большую диэлектрическую постоянную  $\varepsilon_{II}$ , а спонтанная поляризация смектика-С\* — должна быть мала. Малость  $P_s$  оказывается в противоречии с желательным низким порогом бистабильности (12.39), и здесь следует искать компромисс. В самом деле, в эксперименте истинное бистабильное переключение SSFLC ячеек наблюдается на веществах с невысокой спонтанной поляризацией  $P_s \approx 0,2\text{--}0,4$  мКл/м<sup>2</sup> (или 20–40 нКл/см<sup>2</sup>).

Имеется, правда еще один рецепт для борьбы с обратным полем. Можно сделать оба материала, участвующих в процессе, более проводящими. Проводимость  $\sigma$  будет экранировать встроенное поле  $E_{II}$  и ускорять релаксацию директора. Тогда, если длительность импульса напряжения превышает характерное время релаксации  $\tau_F = \gamma_\varphi d^2 / K_\varphi \pi^2$ , см. (12.34), встроенное поле не будет мешать бистабильному переключению при условии, что время диэлектрической релаксации (см. в конце раздела 6.3.3) жидкого кристалла превышает то же время для ориентирующего материала [19]

$$\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{LC}}{\sigma_{LC}} > \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{IL}}{\sigma_{IL}}. \quad (12.45)$$

Фактически, это означает, что ориентирующие жидкий кристалл слои должны быть очень хорошо проводящими (велика  $\sigma_{IL}$ ), что и подтверждается экспериментом.

### с) Безгистерезисное переключение *V-mina*

В некоторых дисплеях переключение директора с пороговым характером и гистерезисом оптических свойств является нежелательным, поскольку не удастся получить плавную шкалу серости. Безгистерезисное переключение означает отсутствие коэрцитивного поля и бистабильности. Тогда график зависимости оптического пропускания от приложенного к SSFLC ячейке напряжения  $T(U)$  имеет форму буквы V, в отличие от обычной (гистерезисной) зависимости в форме буквы W. Впервые эффект безгистерезисного переключения или V-эффект наблюдался в хиральном веществе, при температурах вблизи фазового перехода между смектической-C\* и антисегнетоэлектрической смектической-C\*<sub>A</sub> фазой [20]. Его объяснения основывались либо на специфике вещества, связанной с фазовым переходом, либо на специальных значениях зенитальной и азимутальной энергии сцепления. Однако, многочисленные эксперименты и моделирование показали, что V-форму кривой  $T(U)$  в смектике-C\* можно получить всегда, если подобрать подходящую толщину слоя, ориентирующего жидкий кристалл, и некоторые параметры, особенно электропроводность смектика-C\* [21].

## 12.2. Антисегнетоэлектрики

### 12.2.1. Кристаллические антисегнетоэлектрики и сегнетиэлектрики

Свойства жидкокристаллических антисегнетоэлектриков имеют много общего со свойствами их кристаллических аналогов. Поэтому, полезно сделать краткое введение в структуру и свойства хорошо исследованных антисегнетоэлектрических кристаллов. Рисунок 12.15 схематически иллюстрирует разницу структуры сегнето-, сегнети- и антисегнетоэлектриков. В сегнетоэлектриках диполи повсюду ориентированы параллельно друг другу, образуя структуру с периодом  $l$ , и в каждом слое спонтанная поляризация  $\mathbf{P}_0$  направлена в одну сторону так, что спонтанная поляризация всей структуры  $\mathbf{P}_s = \mathbf{P}_0$ . Антисегнетоэлектрик можно представить двумя сегнетоэлектрическими подрешетками, встроенными друг в друга, см. рис. 12.15 (b). Периоды подрешетки и всей структуры равны  $2l$ , и антисегнетоэлектрик имеет более высокую трансляционную симметрию, чем сегнетоэлектрик. На картинке (b), можно распознать дополнительные плоскости отражения точно по середине между парами дипольных слоев.

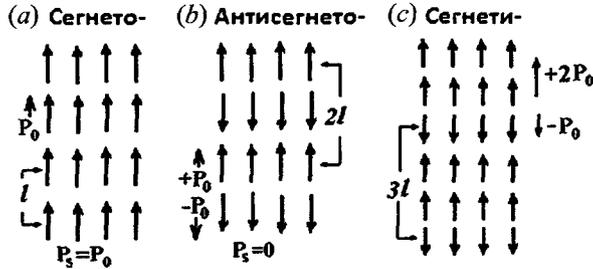
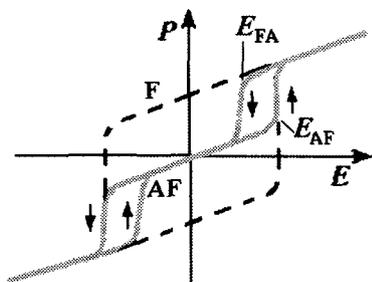


Рис. 12.15. Структуры сегнетоэлектрика (а), антисегнетоэлектрика (b) и сегнетоэлектрика (с) с периодами  $l$ ,  $2l$  и  $3l$ , соответственно

Следовательно, несмотря на наличие полярных слоев с конечной величиной спонтанной поляризации  $P_0 \neq 0$ , макроскопическая поляризация у антисегнетоэлектрика отсутствует,  $P_s = 0$ . Для некоторых кристаллов схема чередования дипольных слоев еще более усложняется. Например, на рис. 12.15 (с), один слой с направлением диполей вниз чередуется с двумя слоями с направлением диполей вверх так, что получается структура с периодом  $3l$  и лишним полярным слоем в каждом периоде. Такую структуру, называемую сегнетоэлектриком, можно рассматривать как «смесь» сегнетоэлектрика с антисегнетоэлектриком, причем первый занимает  $1/3$  часть периода, со спонтанной поляризацией  $P_s = (1/3)P_0$ . В этом случае, доля сегнетоэлектрика в смеси  $q_F = 1/3$ , и тогда для чистого антисегнетоэлектрика с периодом  $2l$  можно формально принять нулевую долю сегнетоэлектрика  $q_F = 0/2$ , а для чистого сегнетоэлектрика  $q_F = 1/1 = 1$ . В общем случае, разные сегнетоэлектрические структуры можно обозначать как  $q_F = n/m$ , где  $m$  — число дипольных слоев в элементарной ячейке (период структуры), а  $n < m$  — целочисленная доля сегнетоэлектрических слоев в периоде. Интересно, что, когда оба числа,  $n$  и  $m$  стремятся к бесконечности, то  $n/m \rightarrow 1$ , и разность между числами  $n$  и  $m$  становится все меньше и меньше, и получается то, что называется *дьявольской лестницей*.

С повышением температуры дипольный порядок в каждой подрешетке уменьшается, и при определенной температуре происходит фазовый переход в параэлектрическую фазу, причем переход может быть как первого, так и второго рода. В каждом слое параэлектрической фазы поляризация  $P_0$  исчезает. Вообще говоря, спонтанная поляризация имеет одинаковую природу в твердых сегнето-, сегнето- и антисегнетоэлектриках, чаще всего, она определяется диполь-дипольными взаимодействиями. Например, если диполи занимают места в объемноцентрированной кубической решетке, они ориентируются предпочтительно параллельно друг другу и образуют сегнетоэлектрическую структуру. Однако, те же диполи в простой кубической решетке выстраиваются навстречу друг другу и форми-



**Рис. 12.16.** Типичная гистерезисная зависимость суммарной (спонтанной и индуцированной) поляризации  $P$  от внешнего поля в сегнетоэлектрике (штриховая кривая) и антисегнетоэлектрике (сплошная кривая). Стрелки показывают направление в цикле изменения поля

Если переключение  $\pm E$  достаточно быстрое, поляризация следует штриховой кривой с гистерезисом, характерным для сегнетоэлектриков, как на рис. 12.2. При медленном изменении  $\pm E$ , антисегнетоэлектрику хватает времени, чтобы в условиях ниже порога ( $E < E_{FA}$ ) восстановить свою структуру, и тогда наблюдается двойная петля гистерезиса. Сплошная линия на рис. 12.16 иллюстрирует этот, тристабильный тип переключения. Заметим, что при малых полях, ниже порога  $|E| < |E_{FA}|$ , антисегнетоэлектрик ведет себя как неполярный линейный диэлектрик.

Принципиальная разница между сегнето- и антисегнетоэлектриками проявляется при обсуждении упругой мягкой моды в динамике решетки [3]. В безграничном сегнетоэлектрическом кристалле, микроскопическая плотность диполей модулирована в пространстве, тогда как спонтанная поляризация постоянна. Поэтому, при фазовом переходе из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую, волновой вектор осцилляций ионов  $q$ , отвечающий за поляризацию, и соответствующая частота осцилляций  $\omega = Kq^2$  стремятся к нулю. Можно сказать, что упругая мягкая мода конденсируется на нулевой частоте, с нулевым волновым вектором и конечной  $P_s$ . Поэтому температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T)$  с резким максимумом при переходе в параэлектрическую фазу (закон Кюри) наблюдается на сколь угодно низкой частоте. В антисегнетоэлектриках знак локальной поляризации в слое  $P_0$  — пространственно модулирован с волновым вектором  $q_0 = 2\pi/2l = \pi/l$ , и поэтому конденсация мягкой моды происходит на довольно высокой частоте,  $\omega = Kq_0^2 = K\pi^2/l^2$ . В результате, температурная зависимость  $\varepsilon(\omega, T)$  на низких частотах представляет собой лишь низкочастотный «хвост» закона Кюри, слабо заметный при переходе из антисегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую.

руют антисегнетоэлектрическую фазу. Иногда электростатическая энергия параллельных и антипараллельных упаковок почти одинакова, и тогда возможны фазовые переходы между соответствующими фазами.

Такой фазовый переход из антисегнетоэлектрического состояния в сегнетоэлектрическое наблюдается в электрическом поле  $E$ , превышающем некоторую критическую напряженность  $E_{AF}$ , рис. 12.16. Поле благоприятствует параллельному упорядочению диполей, и, когда его полярность меняется, диполи переориентируются в новом направлении  $E$ . При высоких полях  $\pm E$  оба состояния энергетически эквивалентны.

### 12.2.2. Хиральные жидкокристаллические антисегнетоэлектрики

#### а) Полиморфизм

Первые наблюдения антисегнетоэлектрических свойств хиральных жидких кристаллов были опубликованы в 1984 г. [22]. Исследование пироэлектрического эффекта показали отсутствие макроскопической спонтанной поляризации в нулевом поле и

возрастание пироэлектрического коэффициента  $\gamma$  с увеличением напряженности поля с характерным ее насыщением при  $E_s = 0,5$  В/мкм. Кроме того, коэффициент  $\gamma$  оказался на два порядка выше, чем соответствующая величина  $\gamma$  в электроклинном эффекте смектической-А\* фазы. Оригинальный рисунок антисегнетоэлектрической структуры, представленный в статье [22] воспроизведен на рис. 12.17. Видно, что в отсутствие поля (основное состояние) угол наклона молекул  $\pm\theta$  чередуется от слоя к слою,

однако, в сильном поле во всех смектических слоях он однороден. Такие структуры впоследствии стали называть *антиклинными* и *синклинными*. В них поляризация слоев всегда направлена перпендикулярно плоскости наклона молекул, и в нулевом поле знак ее чередуется от слоя к слою, что на рисунке показано символами  $\bullet$  и  $\oplus$ .

Позже были продемонстрированы более впечатляющие результаты, в частности, тристабильное переключение антисегнетоэлектрика [23]. На рис. 12.18 приведена химическая формула и фазовая диаграмма соединения 4-(L-метилгептилокси-карбонил)-4'-октилдифенил-4-карбоксилат (МНРОВОС). С помощью оптических и электрооптических методов, а также рентгеноструктурного анализа и диэлектрической спектроскопии, в этом хиральном соединении были обнаружены различные антисегнетоэлектрические и сегнетиелектрические фазы. Наряду с известной смектической-А\* фазой, а также и смектической-С\* фазой (ранее она была идентифицирована как  $\text{SmC}_\beta^*$ , см. рисунок), были обнаружены антисегнетоэлектрические-С<sub>А</sub>\* и С<sub>α</sub>\* фазы, а также сегнетиелектрическая-С<sub>γ</sub>\* фаза. Эти открытия стимулировали дальнейшее развитие исследований в области антисегнетоэлектричества, см. обзоры [24,25], а жидкий кристалл МНРОВОС, обнаруживающий

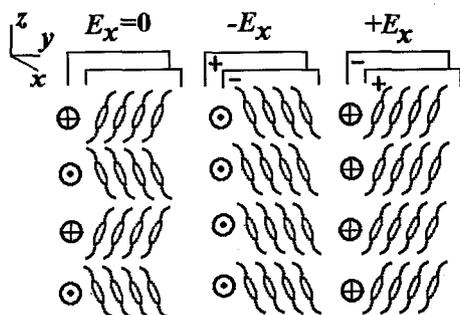


Рис. 12.17. Индуцированное электрическим полем переключение хиральной фазы из антисегнетоэлектрического состояния (левая картинка) в одну из сегнетоэлектрических структур с противоположным наклоном и направлением спонтанной поляризации  $P_s$ . Направления  $\pm P_s$  совпадают с направлением поля  $\pm E_x$  [22]

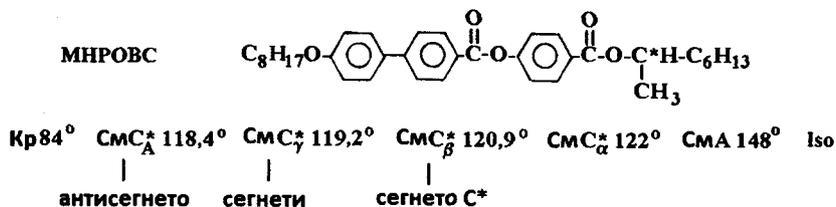


Рис. 12.18. Химическая формула и последовательность фаз МНРОВС с повышением температуры, демонстрирующая многообразие переходов между сегнето-, сегнети- и антисегнетоэлектрическими фазами

столь богатый полиморфизм, на долгие годы стал модельным объектом исследования новых фаз.

С учетом новых экспериментальных данных и теоретических исследований, ту же самую последовательность фаз соединения (L)-МНРОВС, хорошо очищенного от правого (D-) энантиомера, стали записывать так [26]:

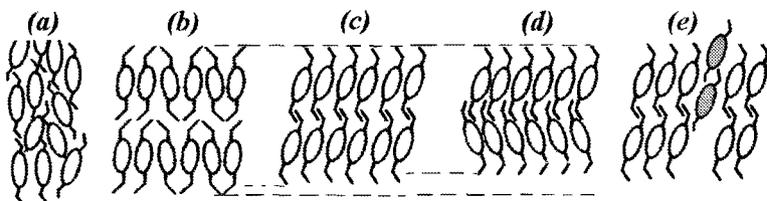


Здесь сегнетиэлектрические  $\text{C}_{\text{FI1}}^*$  и  $\text{C}_{\text{FI2}}^*$  фазы заменили  $\text{SmC}_\gamma^*$  и  $\text{SmC}_\beta^*$  в исходной последовательности. В дальнейшем мы еще не раз вернемся к последовательности фаз (12.46).

Другие соединения, состоящие из дипольных, хиральных молекул, включающих трехкольчатые фенильные фрагменты и длинные цепочки с асимметричными атомами углерода, также обнаруживают набор похожих фаз, иногда называемых субфазами. Вообще говоря, потребовалось свыше 20 лет, чтобы изучить основные свойства многочисленных фаз самых различных хиральных материалов, хотя тонкие детали до сих пор остаются под вопросом.

### *b) Молекулярные взаимодействия*

Сам факт, что множество различных фаз возникает в узком температурном интервале, а сами фазы легко переходят одна в другую под действием электрического поля (см. ниже), свидетельствует о том, что различные межмолекулярные взаимодействия имеют сравнимые величины энергий. Рисунок 12.19 помогает понять иерархию межмолекулярных взаимодействий в разных фазах, начиная с самой симметричной нематической фазы и переходя к более низкотемпературным, слоистым фазам без наклона молекул и кончая фазами с молекулярным наклоном. Обсуждая эти взаимодействия, удобно считать хиральные молекулы продолговатыми и двусосными, а также имеющими гибкие хвосты с дипольными моментами, перпендикулярными этим хвостам. При относительно высокой температуре молекулы нематической фазы свободно вращаются и перемешаются



**Рис. 12.19.** Межмолекулярные взаимодействия, отвечающие за формирование хиральных жидкокристаллических фаз: анизотропные ван-дер-ваальсовы силы притяжения и стерические силы отталкивания между молекулами нематика (а), бифильные ван-дер-ваальсовы и стерические силы в смектике-А\* (b), стерические квадрупольные двуосности. Плотность молекул возрастает в последовательности упаковок: ортогональной (b), синклинной (c) и антиклинной (d). Межслоевые стерические корреляции в смектике-С\* (e) показаны как смещения «серых» молекул

в пространстве, и могут быть представлены эллипсоидами с короткими хвостами, картинка (а). В нематиках наиболее важными взаимодействиями являются анизотропные ван-дер-ваальсовы притяжения (с затуханием по закону  $r^{-6}$ ) и отталкивающие стерические взаимодействия. В смектической-А\* фазе (b), тепловое движение молекул замедляется, и формируются слои с предпочтительным ван-дер-ваальсовым притяжением жестких фрагментов между собой, а также и хвостов — тоже между собой. Это похоже на бифильное взаимодействие, наблюдаемое в лиотропных системах. При этом, вращение молекул вокруг нормали к слою по-прежнему свободно.

Вспомним теперь, что многие молекулы двуосны, т. е. имеют форму планки или антисимметричный изгиб в плоскости рисунка. Тогда, с понижением температуры и, в основном, по стерическим причинам, молекулы приобретут одинаковый коллективный наклон и образуют смектическую-С\* фазу (c). Теперь, вследствие хиральной симметрии  $C_2$  и наличия поперечных диполей, каждый смектический слой приобретет поляризацию  $P_0$  и спиральную закрутку слоев на микронном масштабе. При еще более низкой температуре, несколько другая упаковка молекулярных хвостов может сделать более стабильной антисегнетоэлектрическую фазу с антиклинной укладкой жестких фрагментов молекул (d), которая увеличит плотность среды и уменьшит ее энтропию. Интересно, что стерические силы могут обеспечить взаимодействие молекул не только внутри смектического слоя, но и с молекулами ближайших соседних слоев. Более того, как видно на рис. 12.19 (e), искажение структуры нижнего слоя не только переносится на верхний слой, но и выходит вверх за его предел. Это означает, что стерические корреляции вполне могут устанавливаться не только между ближайшими соседями ( $NN$ -взаимодействие), но и со следующими за ближайшими слоями-соседями ( $NNN$ -взаимодействие). Вполне возможно, что такое смещение влияет на положения молекул и в последующих слоях по эстафетному механизму.

Похожим образом устанавливаются и электростатические корреляции между  $NN$  и  $NNN$  слоями. Заметим, что поляризация  $P_0$  — это большой коллективный дипольный момент, вследствие хиральности расположенный в плоскости смектического слоя, перпендикулярно плоскости наклона молекул. Как указывалось в разделе 2.2, энергия взаимодействия двух постоянных диполей затухает с расстоянием по закону  $r^{-3}$ . Казалось бы, силы отталкивания между параллельными диполями  $P_0$  могут обеспечить дальнейшее взаимодействие, необходимое для их антипараллельной упаковки, т. е. антисегнетоэлектрический порядок слоев. Однако, как известно из электродинамики, тот же самое параллельное расположение диполей в плоскости тонкого, бесконечно широкого (смектического) слоя не создает электрического поля за его пределами из-за полной компенсации полей индивидуальных диполей. Следовательно, дипольные смектические слои не должны взаимодействовать друг с другом.

Тем не менее, имеется взаимодействие дальнего порядка между флуктуациями поляризации  $P_0$ , а также флуктуациями директора  $n$ . Эти флуктуации — не что иное, как те самые длинноволновые голдстоуновские возбуждения (раздел 12.1.2), с предельным волновым вектором  $q \rightarrow 0$ , требующие лишь минимальной энергии ( $Kq^2$ ), как и всякая гидродинамическая мода. Именно эти когерентные поляризационные волны и ответственные, согласно [27], за установление антисегнетоэлектрического порядка. Правда, имеются и другие электростатические взаимодействия, например, квадруполь-квадрупольного или флексоэлектрического типа. Последние проявляются вследствие пространственной модуляции угла наклона молекул в слоистой структуре. Ниже мы рассмотрим несколько интересных моделей, предложенных для объяснения полиморфизма антисегнетоэлектрических смектических фаз с молекулярным наклоном.

### с) Модели

**Непрерывные модели.** С открытием жидких антисегнетоэлектриков остро встал вопрос об их структурах и параметрах порядка, описывающих новые фазы. Поскольку во всех этих фазах основной структурной единицей является смектический- $C^*$  слой симметрии  $C_2$ , было предложено использовать тот же самый  $s$ -директор, чтобы характеризовать каждую пару соседних слоев (двухслойная модель [28]). Выбрав два соседних слоя  $i$  и  $i+1$ , можно определить два параметра порядка, сегнетоэлектрический (индекс  $F$ ) и антисегнетоэлектрический (индекс  $AF$ ), оба записанные через компоненты директора  $\xi(n_{x_z}, n_{y_z})$ , см. (12.9 *a, b*), где  $z$  — нормаль к смектическим слоям:

$$\xi_F = \frac{1}{2}(\xi_i + \xi_{i+1}); \quad \xi_{AF} = \frac{1}{2}(\xi_i - \xi_{i+1}). \quad (12.47)$$

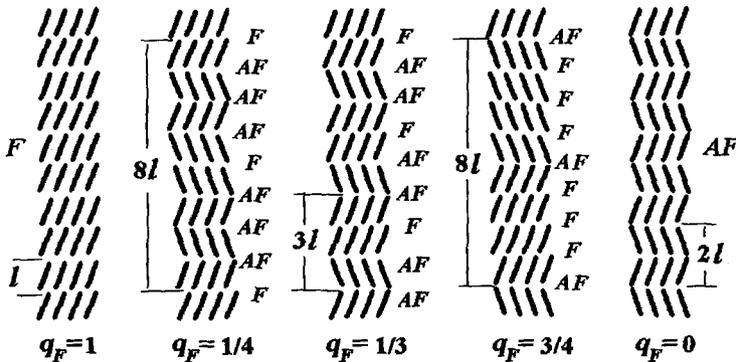
Тогда в параэлектрической смектической- $A^*$  фазе оба параметра  $\xi_F = 0$  и  $\xi_{AF} = 0$ , в сегнетоэлектрической смектической- $C^*$  фазе  $\xi_F \neq 0$ , но  $\xi_{AF} = 0$ ,

как уже обсуждалось в разделе 12.1, в антисегнетоэлектрической смектичской-С\*<sub>A</sub> фазе  $\xi_F = 0$ , но  $\xi_{AF} \neq 0$ , а в сегнетиэлектрической фазе С\*<sub>FI</sub> оба параметра  $\xi_F \neq 0$  и  $\xi_{AF} \neq 0$ . Далее, записывается плотность свободной энергии Ландау вблизи переходов между этими фазами с помощью этих двух параметров порядка с зависящими от температуры коэффициентами при  $\xi^2$ :

$$\frac{1}{2} a_F \xi_F^2 = \frac{1}{2} \alpha_F (T - T_F) \xi_F^2 \quad \text{и} \quad \frac{1}{2} a_{AF} \xi_{AF}^2 = \frac{1}{2} \alpha_{AF} (T - T_{AF}) \xi_{AF}^2.$$

Поляризации  $P_F$  и  $P_{AF}$  могут рассматриваться как вторичные параметры порядка, связанные с истинными параметрами  $\xi_F$  и  $\xi_{AF}$ . В результате расчета, в зависимости от конкретной модели, теория предсказывает фазовые переходы из смектичской-А\* фазы либо в синклинную, сегнетоэлектрическую фазу при температуре  $T_F$ , либо в антиклинную, антисегнетоэлектрическую при  $T_{AF}$ . Кроме того, предсказана еще и промежуточная сегнетиэлектрическая фаза с плоскостью наклона директора в слое  $i + 1$ , повернутой на некоторый угол  $\phi$  по отношению к плоскости наклона в слое  $i$ . Существуют и другие модели с двумя параметрами порядка, имеющие непрерывную природу, в которых угол  $\phi$  принимает любые значения. Эти модели принципиально очень важны, но, как правило, не объясняют существования большого набора промежуточных фаз и их свойств.

**Дискретные модели.** Наиболее продвинутыми являются дискретные модели, которые в явной форме учитывают межмолекулярные взаимодействия  $NN$  с ближайшими слоями, а также и  $NNN$  взаимодействия со следующими за ближайшими слоями. Среди дискретных подходов наиболее интересными считаются модели Изинга [24] и модели XY, особенно, так называемая, модель циферблата (clock model) [6,26].



**Рис. 12.20.** Модель Изинга. Последовательность сегнетоэлектрической ( $q_F = 1$ ), сегнетиэлектрических ( $q_F = n/m = 2/8 = 1/4, 1/3$  и  $3/4$ ) и антисегнетоэлектрической ( $q_F = 0$ ) фаз

Рассмотрим наиболее успешную модель Изинга. Электрооптические исследования показывают, что между сегнетоэлектрической и антисегнетоэлектрической фазами возникают промежуточные фазы смешанного типа. Поэтому с самого начала появляется желание классифицировать новые фазы по аналогии с твердотельными аналогами. Такая аналогия основывается на том, что синклинный и антиклинный порядок на рис. 12.19 (*c, d*), может конкурировать с друг другом, образуя целый ряд новых фаз, хотя угол наклона молекул всегда сохраняется. Как сказано выше, такое разнообразие структур можно описать через доли сегнетоэлектрической структуры  $q_F$ , по аналогии с микроскопической моделью Изинга, оперирующей с энергией взаимодействия спинов со знаком ( $\pm$ ), направленных вверх или вниз в одномерной решетке. На рис. 12.20 «сегнетоэлектрические состояния», обозначенные буквой F, имеют один и тот же знак наклона ( $+\theta$ ) молекул в соседних смектических слоях, в то время как «антисегнетоэлектрические состояния» с разным наклоном ( $\pm\theta$ ) в соседних слоях отмечены буквами AF (здесь угол наклона  $\pm\theta$  играет роль  $\pm$  спинов). На микроскопическом уровне, учитывается взаимодействие как ближних соседей ( $NN$ ), так и следующих за ближними ( $NNN$ ).

Истинные сегнетоэлектрическая F/F/F/F и антисегнетоэлектрическая AF/AF/AF/AF... фазы соответствуют  $q_F = 1$  и  $q_F = 0/1$ . Последовательно AF/AF/F/AF/AF/F..., AF/F/AF/F/AF/F... и AF/F/F/F/AF/FFF, соответственно, отмечают сегнетоэлектрические фазы  $q_F = 1/3, 1/2,$  и  $3/4$ . Как и для кристаллических антисегнетоэлектриков, при возрастании чисел  $n$  и  $m$ , уменьшается разность между последующими значениями  $q_F$ , шаг за шагом приводя к дьявольской лестнице при  $q_F \rightarrow 0$ . Заметим, что при  $n/m \rightarrow 1$ , сегнетоэлектрик становится сегнетоэлектриком. В модели Изинга все молекулы находятся в плоскости их наклона, т. е. в плоскости рисунка. Это очень серьезное ограничение, однако, электрооптические исследования и резонансное рассеяние рентгеновских лучей [29] подтверждают найденную последовательность сегнето-, сегнето- и антисегнетоэлектрической фаз. Однако те же рентгеновские эксперименты ясно указывают на то, что плоскости наклона молекул в различных слоях не параллельны друг другу. Более того, в рамках моделей Изинга не удается объяснить структуру смектической- $C^*_\alpha$  фазы. Поэтому были предложены другие модели.

В дискретной модели циферблата [26], оперируют с  $c$ -директором, лежащим в плоскости XY, а плоскость наклона молекул в слое  $i + 1$  может находиться под любым дискретным углом  $\phi$  по отношению к плоскости наклона соседнего слоя  $i$ . Например, в сегнетоэлектрической структуре угол  $\phi$  может быть равен нулю, в антисегнетоэлектрической  $\phi = \pi$ , а в сегнетоэлектрических структурах  $\phi = 2\pi/3$  или  $\pi/2$  (по аналогии со стрелкой часов в плоскости xy). Соответственно, смектические- $C^*$ ,  $C^*_{A_2}$ ,  $C^*_{F11}$  и  $C^*_{F12}$  фазы имеют элементарные ячейки, состоящие из 1, 2, 3 или 4-х смектических слоев, в которых параметр порядка дискретно изменяется от слоя к

слою. Напомним, что в непрерывных моделях число параметров порядка соответствует большому числу слоев в элементарной ячейке, и даже феноменологическая теория становится очень громоздкой. Напротив, в дискретной модели межслойные взаимодействия отделены от молекулярных взаимодействий внутри смектических слоев.

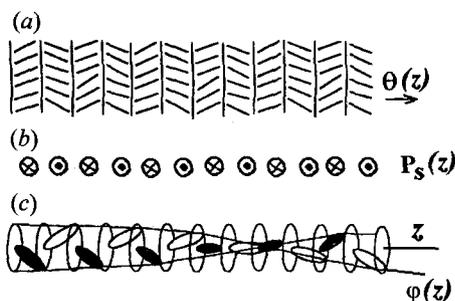
Из-за сложности обоих типов взаимодействий, их можно моделировать феноменологическими приближениями, основанными на соответствующих симметриях. Взаимодействия внутри слоев рассматриваются как наиболее сильные, так как они отвечают за смектический порядок и молекулярный наклон. Взаимодействия между ближайшими слоями, отвечающими за сегнето- и антисегнетоэлектрические свойства обычно слабы, что соответствует легким переходам между синклинными и антиклинными структурами. Поэтому, взаимодействия типа  $NN$  и  $NNN$  и, особенно, дальние хиральные и электростатические взаимодействия оказываются очень важными для понимания этих переходов.

Все эти взаимодействия, включая слабые хиральные, учтены в рамках дискретной феноменологической модели. В качестве параметра порядка смектического слоя  $i$  взят вектор наклона  $\xi_i$ , а вектор поляризации  $P_i$  — в качестве вторичного параметра. Оба параметра в разных слоях различны, причем их амплитуды фиксированы, и только направления (фазы)  $\xi_i$  и  $P_i$  изменяются. Поскольку хиральные взаимодействия считаются слабыми, вклад в энергию поляризации, перпендикулярной плоскости наклона молекул исключен, как и формирование макроскопической спирали с большим шагом (см. ниже). Разложение Ландау для плотности энергии включает в себя сумму вкладов от  $N$  слоев в элементарной ячейке, и возможные стабильные фазы находятся минимизацией свободной энергии по отношению к параметру порядка  $\xi_i$  в каждом слое  $i$ .

В результате численных расчетов [30] найдены пять фаз, показанных на рис. 12.21. В первых двух столбцах приведены символы и типы этих

Фаза	Тип	Эл. ячейка	Вид сверху
$СМС^*$	Сегнето	11	
$СМС_A^*$	Антисегнето	21	
$СМС_{FT1}^*$	Сегнети 1	31	
$СМС_{FT2}^*$	Сегнети 2	41	
$СМС_\alpha^*$	Геликоид (IC)	нет	

**Рис. 12.21.** Классификация и структура сегнето-, сегнети- и антисегнетоэлектрической фаз. Третья колонка представляет числа ( $m$ ) смектических слоев толщиной  $l$  в элементарной ячейке (для фазы  $C_\alpha^*$  сокращение IC означает несоразмерность). В правой колонке представлена ориентация эллипсоидов диэлектрической проницаемости в различных слоях элементарной ячейки (вид вдоль оси  $z$ ). Спиральная структура с большим шагом здесь для ясности не представлена, хотя и влияет на величину угла  $\varphi$  поворота эллипсоидов в плоскости  $xu$ , см. рис. 12.22



**Рис. 12.22.** Хиральная, антисегнетоэлектрическая, смектическая- $C^*_A$  фаза. Чередование угла наклона молекул  $\pm\theta$  (а), поляризации слоя  $P_0$  (б) и спиральная структура с *длинным шагом* (с). Заметим, что элементарная ячейка, состоящая из двух слоев, вращается как целое, образуя две сцепленных спирали одинаковой хиральности. Этот тип вращения обусловлен слабыми хиральными взаимодействиями, как и в других четырех фазах (кроме  $C^*_\alpha$ ), показанных на рис. 12.21

фаз, а в третьем столбце — числа слоев ( $m$ ) в соответствующих элементарных ячейках. При этом смектическая- $C^*_\alpha$  фаза является исключением, так как она несогласна в том смысле, что имеет очень короткий шаг спирали с периодом, не совпадающим с целым числом смектических слоев (заметим, что эта спираль не имеет отношения к хиральности материала, а возникает из-за специфических  $NNN$  взаимодействий). В четвертой колонке представлен вид сверху на ориентацию эллипсоидов диэлектрической проницаемости каждой фазы в различных слоях элементарной ячейки. Все эти фазы согласуются с последовательностью (12.46) для жидкого кристалла (L)-МНРОВОС.

Вернемся теперь к слабой молекулярной хиральности, характерной для всех фаз, кроме смектика- $C^*_\alpha$  (не путать с  $C^*_A$ ). В этих четырех фазах смектические слои закручиваются с большим шагом спирали, порядка 0,1–1 мкм. Пример такой закрученной структуры показан на рис. 12.22. Здесь мы имеем дело с антисегнетоэлектрической, смектической- $C^*_A$  фазой, имеющей двухслойную элементарную ячейку, каждый слой которой со своим молекулярным наклоном (положительным или отрицательным) описывает свою спираль. Таким образом, возникают две сцепленные спирали, каждая с общей осью  $z$  и одинаковым знаком хиральности, сдвинутые по фазе на угол  $\varphi = \pi$ . На молекулярной шкале, вследствие малой хиральности, с-директор поворачивается в каждом слое лишь на малый угол  $\delta\varphi \approx 1$  град. Соответственно, чтобы уточнить структуры в четвертом столбце рис. 12.21, нужно каждую из них повернуть  $m$  раз вокруг оси  $z$  на угол  $\delta\varphi$ , где  $m$  — число слоев в элементарной ячейке [30, 31].

Структуру и некоторые свойства фаз хирального соединения (L)-МНРОВОС, можно резюмировать в порядке возрастания температуры:

- (i) Смектик- $C^*_A$ : оптически одноосная, антисегнетоэлектрическая фаза с периодом  $2l$  и нулевой спонтанной поляризацией,  $P_s = 0$ . Наблюдаются брэгговские отражения и оптическая активность. Спиральная структура показана на рис. 12.22: она похожа на спиральную структуру

смектика-С\*, но знак хиральности у этих двух фаз противоположен. Превалируют  $NN$  взаимодействия.

- (ii) Смектик-С\*<sub>FI1</sub>: двуосная сегнетизлектрическая фаза с периодичностью  $3l$  и конечной поляризацией  $P_s \neq 0$ . Обладает оптической активностью, которая меняет знак при определенной температуре.
- (iii) Смектик-С\*<sub>FI2</sub>: оптически одноосная, антисегнетоэлектрическая фаза с периодом  $4l$  и нулевой поляризацией,  $P_s = 0$ . Однако, с учетом хиральных взаимодействий, фаза приобретает небольшую спонтанную поляризацию и структуру сегнетизлектрика.
- (iv) Смектик-С\*: спиральная фаза с периодом  $P_0 \gg l$ , слабой оптической двуосностью и нулевой макроскопической поляризацией,  $P_s = 0$ . Наблюдаются брэгговские отражения и оптическая активность, см. разделы 3.9 и 12.1. Превалируют  $NN$  взаимодействия.
- (v) Смектик-С\*<sub>α</sub>: Наиболее симметричная, антисегнетоэлектрическая фаза с  $P_s = 0$ , граничащая со смектиком-А\*. Имеет спиральную структуру с коротким шагом, но не вследствие хиральности молекул, а из-за специфических  $NNN$  взаимодействий. Малый шаг спирали несоизмерен с периодичностью смектических слоев. На рис. 12.21 показан вид сверху на первые пять слоев С\*<sub>α</sub> фазы, откуда можно заключить, что шаг спирали может быть очень малым, порядка  $5l$ , к тому же он зависит от температуры. Из-за короткого шага, фаза не обладает оптической активностью.

В дальнейшем, результаты, приведенные выше, подтверждены более поздними публикациями, см. работу [32] с соответствующими ссылками.

#### д) Переключение в электрическом поле

**Экспериментальные данные.** Если к ячейке с жидким кристаллом (L)-МНРОВС приложить электрическое поле, температуры переходов между фазами, рассмотренными выше, заметно изменяются [33]. Фазовая диаграмма температура — поле приведена на рис. 12.23. Сразу видно, что в поле все температуры переходов сдвинуты очень сильно, что подтверждает небольшую разницу в энергиях взаимодействий, отвечающих за полиморфизм антисегнетоэлектрических структур. Кроме того, температурный диапазон полярной смектической-С\* фазы в электрическом поле расширяется за счет антисегнетоэлектрической С<sub>A</sub>\*-фазы и неполярной С<sub>α</sub>\*-фазы, а область сегнетизлектрической С<sub>FI2</sub>\*-фазы остается неизменным. Это можно объяснить следующим образом. Поскольку спонтанная поляризация  $P_s$  в смектике-С\* велика, ее отрицательный вклад в свободную энергию  $-P_s E$  тоже велик, и электрическое поле стабилизирует С\*-фазу, расширяя ее температурную область. Пусть и в меньшей степени, электрическое поле точно так же стабилизирует и сегнетизлектрическую фазу с малой  $P_s$ , но не антисегнетоэлектрическую.

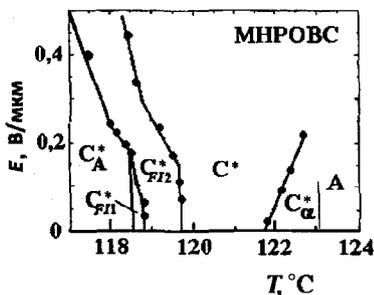


Рис. 12.23. Фазовая диаграмма электрическое поле — температура для жидкого кристалла МНРОВОС [33]

В отсутствие поля макроскопическая поляризация  $P_s$  антисегнетоэлектрической фазы равна нулю. С возрастанием поля  $E$  появляется индуцированная поляризация, которая вначале увеличивается линейно с  $E$ , а затем, при некотором пороговом поле, антисегнетоэлектрическая (AF) структура с чередующимся наклоном директора превращается в сегнетоэлектрическую (F) с однородным наклоном, см. рис. 12.24 (а). С определенной предосторожностью мы можем говорить о неравновесном «фазовом переходе» AF–F, индуцированным полем. При этом макроскопическая поляризация совершает скачок на величину поляризации слоя  $P_0$ , а при смене полярности поля процесс идет в обратном направлении [34]. Таким образом, здесь наблюдаются три стабильных состояния с определенной памятью, одно антисегнетоэлектрическое и два ( $\pm$ ) сегнетоэлектрических, хотя в некоторых материалах наблюдаются и промежуточные сегнетоэлектрические состояния. Величина переключаемой поляризации в некоторых AF материалах бывает довольно большой, порядка нескольких мКл/м<sup>2</sup>. Такая же ситуация наблюдается и в кристаллических антисегнетоэлектриках.

С помощью подходящей обработки электродов можно получить текстуру с однородной ориентацией нормали к смектическим слоям  $\mathbf{h}$  в определенном направлении в плоскости SSFLC ячейки. Если поляризатор P установлен вдоль  $\mathbf{h}$ , а анализатор ALP, то ячейка на просвет будет выглядеть черной. При подаче напряжения на ячейку антисегнетоэлектрическая структура деформируется. При малых напряжениях любой полярности, оптическое пропускание ( $Tr$ ) будет пропорционально квадрату поля, как и в любом электрооптическом эффекте в неполярной среде. Поэтому нижняя часть кривых на рис. 12.24 (b) имеет форму параболы [35]. Выше перехода AF–F директор достигает одно из двух симметричных угловых положений  $\pm\theta$  на поверхности конуса, как и в случае смектической-С\* фазы. В положениях  $\pm\theta$  пропускание максимально. С повышением температуры от  $T_3$  к  $T_1$  (в С\*<sub>A</sub>-фазе) пороговое напряжение перехода AF–F уменьшается, так как потенциальный барьер между AF и F состояниями снижается по мере приближения к температуре истинного фазового перехода С\*<sub>A</sub> → С\*. При высоких частотах переменного поля, когда поляризация ячейки переключается очень быстро, основное антисегнетоэлектрическое состояние не успевает восстановиться, и переключение происходит между двумя сегнетоэлектрическими состояниями SSFLC ячейки. Поэтому, с увеличе-

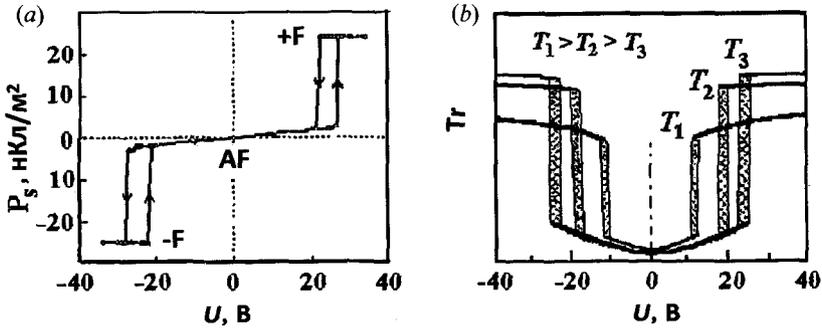


Рис. 12.24. Тристабильное переключение антисегнетоэлектрического жидкого кристалла. Типичная гистерезисная зависимость поляризации  $P_s$  от напряжения  $U$  (а) и кривые оптического пропускания в зависимости от напряжения, измеренные при трех разных температурах при нагревании смектической- $C_A^*$  фазы (б)

нием частоты (например, от 100 Гц до 10 кГц) двойная петля гистерезиса заменится одиночной петлей, как показано на рис. 12.16.

**Теоретический подход.** Следуя [36], рассмотрим простую теорию переключения антисегнетоэлектрической фазы, игнорируя ее спиральную структуру. Нормаль к смектическим слоям  $h$  направлена вдоль оси натирания подложек  $z$  в плоскости электродов уз (геометрия книжной полки, рис. 12.25). Угол наклона директора имеет амплитуду  $\pm \vartheta$  и фазу  $\varphi$ , которая изменяется на  $\pi$  при переходе от слоя к слою. Поле  $E_x$  приложено к электродам в направлении оси  $x$ . Вследствие хиральной природы, в основном состоянии ( $E_x = 0$ ) каждый слой имеет поляризацию  $P_0$ , перпендикулярную плоскости наклона директора, но макроскопическая поляризация ячейки  $P_s = 0$ , см. картинку (а). С увеличением  $E_x$  происходит переход из антисегнетоэлектрического (AF) в сегнетоэлектрическое состояние (F), индуцированное полем, как видно на картинке (б). После перехода все локальные векторы  $P_0$  ориентированы в направлении поля  $E_x$ ,  $P_s = P_0$ , а азимутальный угол директора  $\varphi = 0$  одинаков во всех слоях.

Для простоты, угол  $\vartheta$  считается неизменным, и все наше внимание направлено на азимутальное движение с-директора, т. е. изменение угла  $\varphi$ . Плотность свободной энергии в объеме ячейки записывается в следующем виде:

$$F = \frac{1}{2} K \left[ \left( \frac{\partial \varphi_i}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial \varphi_i}{\partial x} \right)^2 \right] + W \cos(\varphi_{i+1} - \varphi_i) - P_0 E \cos \varphi_i. \quad (12.48)$$

Здесь первое слагаемое относится к упругой энергии нематического типа с модулем  $K \approx K_N \sin^2 \vartheta$  (одноконстантное приближение). Этот член

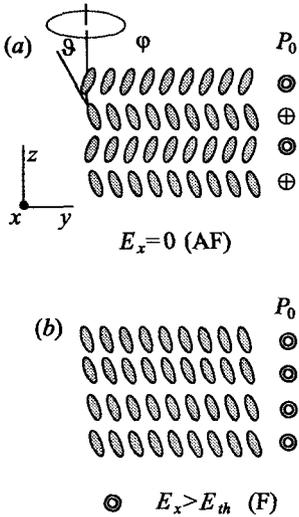


Рис. 12.25. Геометрия индуцированного полем перехода AF–F. Антисегнетоэлектрическая структура AF в нулевом поле (a) и сегнетоэлектрическая структура F в поле, превышающем порог перехода AF–F (b)

описывает деформацию при полях ниже порога AF–F перехода, т. е. в условиях, когда в нематиках наблюдается переход Фредерикса. Однако, наиболее важные свойства антисегнетоэлектрика связаны с потенциалом  $W$  взаимодействия молекул в соседних слоях, и второе слагаемое в (12.48) включает в себя только взаимодействие  $NN$  между ближайшими соседями ( $i$ ) и ( $i + 1$ ). В дальнейшем будем отсчитывать слои от верхнего края ячейки на картинке (a), и тогда в основном состоянии для нечетных слоев  $i, i + 2$  и т. д. азимут директора будет  $\phi = 0$ , а для четных слоев  $i + 1, i + 3$  и т. д. азимут директора  $\phi = \pi$ . Третье слагаемое в (12.48) определяет энергию взаимодействия внешнего поля  $E_x$  с поляризацией  $P_0$  каждого слоя  $i$ .

Решения уравнения (12.48) зависят от дальнейших упрощений. Мы можем предположить, что в электрическом поле, во всех нечетных слоях угол  $\phi_i = 0$  не изменяется, а азимутальный угол в четных слоях  $\phi_{i+1}$  под действием поля может меняться от  $\pi$  до 0. Тогда для безграничного образца ( $x \rightarrow \infty$ ), плотность свободной энергии, связанная с  $\phi_{i+1}$  не

зависит ни от  $x$ , ни от  $\phi_i$ . Соответствующее уравнение баланса моментов сводится к форме, в которой индекс ( $i + 1$ ) опущен:

$$K \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + (2W - P_0 E) \sin \phi = 0. \tag{12.49}$$

Это уравнение имеет вид (12.29) с решениями для с-директора в форме эллиптических интегралов. Нас однако интересуют пороговые условия перехода AF–F, и мы отбросим слагаемое с нематической упругой энергией. Тогда мы получаем формулу порогового электрического поля  $E_{th} = 2W / P_0$ , из которой видно, что переход AF–F наступает тогда, когда энергия поля оказывается достаточной, чтобы директор во всех четных слоях преодолел барьер  $W$  и изменил свой азимут от  $\phi = 0$  до  $\phi = \pi$ . При дальнейшем усилении поля,  $E_x > E_{th}$ , устанавливается однородная сегнетоэлектрическая структура.

Переключение поляризации сопровождается обсуждавшимся выше линейным электрооптическим эффектом. При полях ниже пороговых макроскопическая поляризация исчезает из-за чередования  $\pm P_0$ , и тогда остается лишь квадратичный электрооптический эффект, обусловленный либо

высшими членами разложения поляризации  $P_0^2 E^2$ , либо диэлектрической анизотропией  $\epsilon_0 \epsilon E^2$ , что и объясняет параболическую форму электрооптического отклика на рис. 12.24 (b).

Чтобы описать динамику угла  $\varphi$  при постоянном угле  $\vartheta$ , нужно добавить момент вязких сил с коэффициентом  $\gamma_\varphi$  в уравнение баланса моментов:

$$\gamma_\varphi \frac{\partial \varphi}{\partial t} = K \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + (2W - P_0 E) \sin \varphi, \quad (12.50)$$

хотя мы опять пренебрежем энергией упругости. Тогда, в окрестности AF–F перехода, можно найти скорость возникновения или релаксации малой деформации ( $\sin \varphi \rightarrow \varphi$ ),

$$\tau_{AF}^{-1} = \gamma_\varphi^{-1} (P_0 E - 2W).$$

Таким образом, время переключения  $\tau_{FA}$  расходится при поле, равном  $E_{th}$ , что и наблюдается в эксперименте. Когда поле выключается ( $E_x = 0$ ), скорость релаксации сегнетоэлектрического состояния в исходное антисегнетоэлектрическое определяется только межслоевым потенциалом

$$\tau_{FA}^{-1} = \frac{2W}{\gamma_\varphi}.$$

Как видим, в отсутствие слагаемого с упругой энергией, релаксация не зависит от размера ячейки и не является гидродинамической. Отметим, что простая теория, изложенная выше [36], объясняет многие экспериментальные наблюдения, и может применяться в исследованиях как хиральных, так и ахиральных (например, с банановидными молекулами) антисегнетоэлектриков.

В заключение этого раздела, следует подчеркнуть, что бистабильное и тристабильное переключение поляризации сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических фаз оказывается очень быстрым и к тому же обеспечивает достаточно долгую память переключаемых состояний. Использование этих материалов позволяет исключить из активных матричных дисплеев тонкопленочные транзисторы, находящиеся в каждом пикселе матрицы, состоящей из тысяч рядов и столбцов. Дисплеи на сегнетоэлектриках были сконструированы, и соответствующие изображения с высоким разрешением можно найти в публикациях [8] (черно-белые) и [24] (цветные). Однако, некоторые недостатки, в частности, слишком высокая чувствительность к механическим и температурным воздействиям и трудности с ориентацией слоев, не позволяют пока развернуть массовое производство таких дисплеев. Сегодня эти материалы используются в пространственных модуляторах света, проекторах и других устройствах со стабилизацией температуры, но в ближайшее время они, по-видимому, будут незаменимы в трехмерных (3D) дисплеях.

### 12.2.3. Полярные ахиральные мезофазы

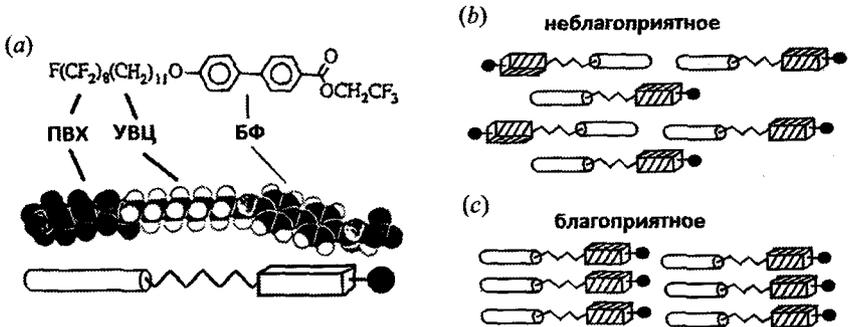
#### а) Общая проблема

Итак, хиральные мезофазы с молекулярным наклоном обнаруживают сегнетоэлектрические ( $C^*$ ,  $F^*$ ,  $I^*$  и другие менее симметричные фазы), антисегнетоэлектрические ( $C_A^*$ ,  $C_\alpha^*$ ) и сегнетиэлектрические ( $C_{FI}^*$ ) свойства. Эти свойства тесно связаны с наклоном продолговатых хиральных молекул и полярным порядком коротких молекулярных осей, перпендикулярных плоскости молекулярного наклона. Соответственно, вектор поляризации  $P$ , перпендикулярен плоскости наклона и лежит в плоскости смектического слоя. При этом симметрия  $\mathbf{p} = -\mathbf{p}$  сохраняется. Все эти материалы являются несобственными сегнето-, сегнети- и антисегнетоэлектриками. С момента открытия хиральных сегнетоэлектриков в 1975 г. поиск *ахиральных* аналогов мезоморфных сегнето- и антисегнетоэлектриков стал вызовом как для теоретиков, так и экспериментаторов, и относительно недавно были получены ответы на этот вызов, которые и привели к значительному прогрессу в этой области конденсированного состояния вещества. физики. Основная идея заключалась в том, чтобы нарушить неполярную симметрию  $D_{\infty h}$  или  $C_{2h}$  ахиральных жидкокристаллических фаз, переведя их в хиральные фазы более низкой симметрии  $C_{\infty v}$  или  $C_{2v}$  с полярными осями  $C_\infty$  и  $C_2$ . Были предложены разные теоретические соображения на эту тему, см. обзор [37], и только в 1992 г. были синтезированы и исследованы [38] первые ахиральные смектические жидкие кристаллы с полярными свойствами.

#### б) Ахиральные сегнетоэлектрики

Это были ахиральные слоистые мезофазы, образованные, так называемыми, *полифильными* соединениями. Термин полифильный является обобщением слов амфифильный (или бифильный). Идея, предложенная Турниаком и Симоном [38], состояла в том, чтобы соединить в одной палочкообразной молекуле два или три разных фрагмента, почти несовместимые друг с другом из-за отталкивания, как вода и масло. Но зато те же самые фрагменты в разных молекулах хорошо распознают и притягивают друг друга, образуя молекулярные блоки, т. е. полярные агрегаты или даже смектические слои. Оказалось, что такие блоки могут сформировать и полярные фазы. На рис. 12.26 (а), показаны химическая формула и схема строения полифильной молекулы, состоящей из трех различных частей: жесткого бифенильного ядра, углеводородной цепочки и перфторалкильного хвоста.

Фторированные цепочки очень плохо совместимы с углеводородными и предпочитают иметь такие же фторированные цепочки в качестве соседей. То же самое относится и к углеводородным цепям и, в меньшей степени, к бифенильным фрагментам. Эти предпочтения и приводят к нарушению симметрии «голова — хвост» при образовании полярных агрегатов или



**Рис. 12.26.** Полифильный эффект. а) Молекула с тремя плохо совместимыми фрагментами: жестким бифенильным ядром (БФ), углеводородной цепочкой (УВЦ) и перфторалкильным хвостом (ПВХ). Ниже показана стерическая модель и ее схематический аналог, используемый на картинках (b) и (c) с неблагоприятной (b) и благоприятной (c) упаковкой молекул в полярные агрегаты или смектические слои

полярных смектических слоев с нарушенной симметрией директора  $\mathbf{n} \neq \mathbf{p}$ , как показано на схемах (b) и (c) того же рисунка. В дальнейшем, такие слои могут упаковаться в сегнето- или антисегнетоэлектрические структуры.

В самом деле, при охлаждении из смектической-А фазы, при температуре  $82^\circ\text{C}$  возникает метастабильная полярная фаза, которая существует вплоть до комнатной температуры, пока не начнется новый цикл нагревания. Новая фаза обнаруживает пьезоэлектрический и пьезоэлектрический эффекты, генерацию второй оптической гармоники, а также токи при переключении поляризации. Сегнетоэлектричество проявляет себя в гистерезисе пьезоэлектрического отклика, индуцированного низкочастотной звуковой волной. Последующие рентгеновские исследования и инфракрасная спектроскопия показали, что новая фаза состоит из полярных, частично разупорядоченных жидкостных слоев с высокой спонтанной поляризацией внутри отдельных доменов, но усредненной почти до нуля на макроскопической шкале. Вследствие малости  $P_s$  и трудностей с небезопасным химическим синтезом, полифильные полярные материалы не нашли пока практического применения, однако, их исследования стимулировали активный поиск новых полярных, ахиральных жидких кристаллов, особенно тех, молекулы которых имеют изогнутую, банановидную форму. Уже через три года было продемонстрировано сегнетоэлектрическое переключение ахиральной жидкокристаллической фазы [39], и несколько позже установлен механизм этого переключения. Оказалось, что новое ахиральное вещество состоит из конгломерата доменов с правым и левым знаком хиральности, образовавшихся в результате спонтанного нарушения зеркальной симметрии, обсуждавшегося ранее в разделе 3.11.

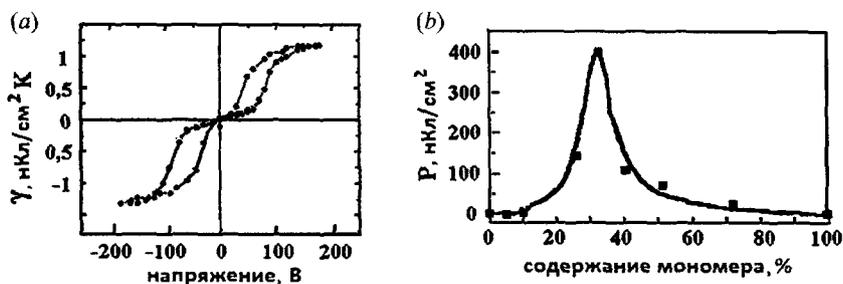


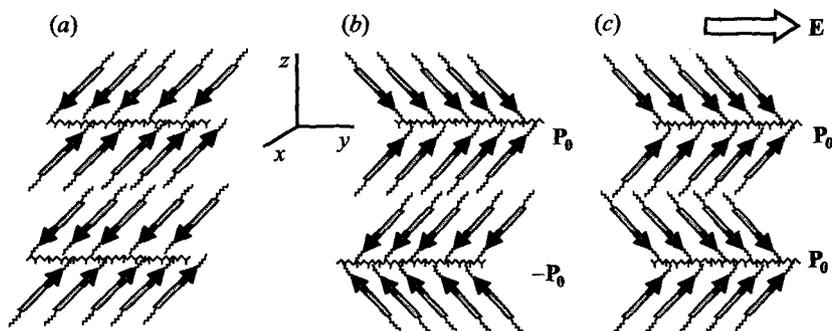
Рис. 12.27. Ахиральный антисегнетоэлектрик. Зависимость пироэлектрического коэффициента от напряжения, описывающего двойную петлю гистерезиса (а) и зависимость индуцированной электрическим полем поляризации от состава смеси полимера с мономером (б)

### с) Ахиральные антисегнетоэлектрики

Ахиральные смектические мезофазы с антиклинной молекулярной упаковкой довольно редки [40], и их антисегнетоэлектрические свойства были продемонстрированы лишь в 1996 г. [41]. Они наблюдались на смеси двух ахиральных компонент (мономера и полимера), каждая из которых этими свойствами не обладала. На рис. 12.27 (а) показана характерная полевая зависимость пироэлектрического коэффициента  $\gamma$  в форме двойной петли гистерезиса. Коэффициент  $\gamma$  линейно связан со спонтанной поляризацией  $P_s$ , абсолютную величину которой можно найти интегрированием  $\gamma(T)$  по температуре, см. раздел 10.3.1, но с приложенным постоянным полем, превышающим критическое поле  $\text{AF-F}$  перехода.

Величина наблюдаемой поляризации сильно зависит от состава смеси; как показано на рис. 12.27 (б), имеется острый максимум  $P_s$  для состава полимер/мономер в отношении 70 : 30. При это макроскопическая поляризация достигает очень большой величины около  $4 \text{ мКл/м}^2$ , что соответствует проекции молекулярного дипольного момента на плоскость смектического слоя около 1 Дебая ( $1 \text{ Д} = 1,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}$ ). Оказывается, такие дипольные моменты образуются полярными водородными связями между молекулами, и направлены под небольшим углом к длинным осям молекул. Последние, вместе с диполями, сильно отклонены от нормали к смектическим слоям, как схематически показано стрелками на рис. 12.28.

Как показал рентгеноструктурный анализ, смесь полимер/мономер состоит из смектических-С бислоев, каждый из которых может иметь либо неполярную симметрию  $C_{2h}$  (а) или полярную симметрию  $C_{2v}$  (б). Первая из них не совместима ни с сегнетоэлектричеством, ни с антисегнетоэлектричеством, поскольку имеет центр симметрии. Напротив, на картинке (б) каждый бислоем полярен с вектором спонтанной поляризации  $\mathbf{P}_0$ , располо-



**Рис. 12.28.** Неполлярная дипольная структура бислоев в ламеллярной фазе (а) и соответствующая антисегнетоэлектрическая фаза (б), построенная из полярных бислоев. Сильное электрическое поле  $E$ , приложенное вдоль оси  $y$ , превращает антисегнетоэлектрическую фазу (б) в полярную сегнетоэлектрическую фазу (с)

женным в плоскости наклона молекул вдоль оси  $y$ . В стопке таких слоев направление  $\pm P_0$  чередуется, и основное состояние структуры (б) оказывается антисегнетоэлектрическим. Достаточно сильное электрическое поле  $E_y$  вызывает переход в сегнетоэлектрическую структуру, показанную на картинке (с), что и наблюдается в эксперименте. Подчеркнем необычное обстоятельство: оба вектора, как  $P_0$ , так и  $P_s = \sum P_0$  всегда лежат в плоскости наклона молекул.

Предложенная бислоевая структура ахирального антисегнетоэлектрика согласуется с рентгеновскими исследованиями и оптическими наблюдениями той же смеси в свободно подвешенных пленках в относительно слабом поле, еще до порога AF-F перехода [42]. Оказалось, что только структуры с нечетным числом бислоев чувствительны к электрическому полю, вследствие конечной поляризации  $P_0$  единичных слоев. Следовательно, антисегнетоэлектрическая природа исследованных полимер/мономерных смесей подтверждена практически всеми возможными экспериментами. Роль мономерной добавки к полимеру можно пояснить следующим образом. Как показывает рентгеноструктурный анализ, чистый полимер имеет только бислоевую структуру смектика-C, см. рис. 12.28 (а), которая не может быть полярной, в соответствии с ее симметрией. Добавление мономера изменяет упаковку мезогенных групп и делает ее более лабильной, что и приводит к образованию структуры слоев с чередующимся наклоном (б). Это и приводит к сегнетоэлектричеству, хотя его молекулярный механизм пока недостаточно изучен.

Отдельно следует сказать о пирозлектрическом коэффициенте  $\gamma$  оптимальной смеси, который достигает величины  $\gamma = 40$  мкКл/м<sup>2</sup>К, превышающей соответствующие значения  $\gamma$  известных сегнетоэлектрических сопо-

лимеров P(VDF-TrFE). Охлаждая смесь до стеклообразного состояния в сильном электрическом поле с последующим его выключением, можно сохранить высокое значение  $\gamma$  в течение нескольких лет.

*d) Сегнето- и антисегнетоэлектрические субфазы с бананообразными молекулами*

Как обсуждалось в разделе 3.11, ахиральные молекулы бананообразной (или изогнутой) формы могут локально образовывать хиральные субфазы с левым и правым знаком вращения [43], спонтанно нарушая симметрию ахиральной фазы. Рассмотрим пример нарушения зеркальной симметрии в единичном смектическом слое с бананообразными молекулами, которые двусны и могут обладать поперечным дипольным моментом, как стрела, вложенная в лук. Пусть каждая изогнутая молекула имеет симметрию «голова — хвост», т. е. в смектическом слое директор  $\mathbf{p} = -\mathbf{n}$ , и молекула свободно вращается вокруг своей длинной оси. Тогда симметрия одноосного, неполярного смектического-A слоя, состоящего из таких молекул, будет соответствовать точечной группе  $D_{\infty h}$ . При более плотной упаковке изогнутых молекул в слое с нормалью вдоль  $z$ , например, при пониженной температуре, симметрия полярного слоя смектика соответствует группе  $C_{2v}$ , как на рис. 12.29 (a), Элементы симметрии этого слоя — две плоскости симметрии  $xz$  и  $xy$ , и полярная ось вращения  $c_2$ , параллельная оси  $x$ , вдоль которой возможна поляризация. Если теперь еще охладить слой, то бананообразные молекулы отклонятся в направлении  $y$ , т. е. вперед или назад по отношению к плоскости рисунка  $xz$ , и смектический слой сразу же потеряет обе плоскости симметрии. Теперь его структура становится хиральной с правым или левым знаком хиральности (или вращения) в зависимости от знака наклона и направления полярной оси, определяемой направлением молекулярных диполей. В правой декартовой системе, на нашем рисунке отклонение директора вперед (вдоль  $+y$ ) соответствует правому знаку хиральности, так как в этом случае получается правая тройка векторов, образованная нормалью к смектическим слоям  $\mathbf{h}||z$ , поляризацией  $\mathbf{P}_0||x$  и проекцией директора  $\mathbf{p}$  на ось  $+y$ .

Теперь перейдем к стопке слоев. Проекция молекул на плоскость наклона  $zy$  показаны на рис. 12.29 (b). В стопке наклон молекул может быть одинаковым (синклинная структура, индекс  $s$ ) или чередующимся с противоположным наклоном (антиклинная структура, индекс  $A$ ). Как те, так и другие структуры могут быть дополнительно разделены на сегнетоэлектрические и антисегнетоэлектрические. В сегнетоэлектрических структурах (символ  $F$ ) спонтанная поляризация имеет одно и то же направление в каждом смектическом ( $Sm$ ) слое: это будут две субфазы, синклинная хиральная  $SmC_sP_F^*$  и антиклинная ахиральная  $SmC_A P_F$ . В антисегнетоэлектрических структурах (символ  $AF$ ) спонтанная поляризация чередуется, образуя опять две субфазы, синклинную ахиральную  $SmC_s P_A$  и антиклинную

хиральную  $SmC_A P_A^*$ . Фактически получается конгломерат хиральных и ахиральных смектических субфаз как синклинной, так и антиклинной формы.

Как было сказано, каждый смектический слой может иметь правый или левый знак хиральности, но пара слоев может быть однородно хиральной или рацемической. Самая левая субфаза на рисунке соответствует хиральному смектику-С\*, а самая правая тоже оказывается хиральной, поскольку в ней каждая пара соседей одновременно изменяет направления наклона и поляризации, оставляя неизменным знак хиральности своей тройки векторов. Две средние субфазы — рацемические, так как их левые и правые тройки векторов чередуются от слоя к слою. Как обычно, звездочки означают однородную хиральную субфазу, в данном случае самую правую и самую левую. Электрическом поле ( $E > E_{tr}$ ), вызывает переходы между субфазами; оно переводит  $SmC_A P_A^*$  в  $SmC_S P_F^*$  (обе субфазы однородно хиральны), и при этом направление наклона определяется знаком поля. Ахиральная (рацемическая) субфаза  $SmC_S P_A$  может перейти в такую же ахиральную субфазу  $SmC_A P_F$ . При этом, поскольку поле взаимодействует только с поляризацией, конечное состояние всегда сегнетоэлектрическое ( $P_F$ ).

В настоящее время известны восемь фаз, образованных бананообразными молекулами, отличающихся симметрией упаковки молекул в плоскости слоя, зависящей от температуры. Им присвоены символы  $B_1, B_2, \dots, B_8$  и т. д., считая от изотропной фазы [44]. Среди них  $B_2$  фаза особенно интересна, поскольку имеет относительно малую вязкость и поэтому дос-

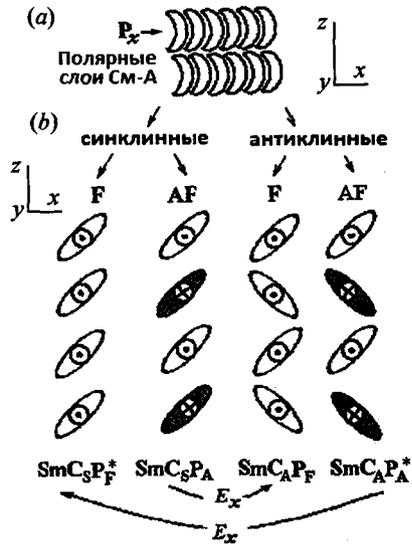


Рис. 12.29. Молекулы банановидной формы образуют полярные смектические слои в плоскости  $xz$  с поляризацией  $P_x$  (а). При охлаждении, молекулы спонтанно приобретают наклон вперед или назад в плоскости  $yz$ . Стопка слоев может быть синклинной  $C_S$  или антиклинной  $C_A$  (б). Кроме того, в зависимости от направления поляризации  $P_x$ , как синклинные, так и антиклинные структуры могут быть однородными (сегнетоэлектрическими  $P_F$ ) или чередующимися (антисегнетоэлектрическими  $P_A$ ). Все четыре возможные смектические ( $Sm$ ) субфазы, отмеченные этими символами, показаны на рисунке в отсутствие поля. В электрическом поле возможны только переходы между хиральными  $SmC_A P_A^* \leftrightarrow SmC_S P_F^*$  и ахиральными (рацемическими)  $SmC_S P_A \leftrightarrow SmC_A P_F$  парами субфаз, как показано стрелками

таточно быстро переключается внешним полем [45]. Фактически,  $V_2$ -фаза представляет собой конгломерат субфаз, описанных выше; в отсутствие поля в ней наблюдаются хиральные и ахиральные антисегнетоэлектрические субфазы  $\text{SmC}_A\text{P}_A^*$  и  $\text{SmC}_A\text{P}_A$ , смешанные с небольшим количеством соответствующих сегнетоэлектрических субфаз.

С момента открытия спонтанного нарушения зеркальной симметрии в жидких кристаллах [39,43], было синтезировано много новых мезогенных молекул бананообразной, или в более общем случае, изогнутой (*bent-shape*) формы. Конечно, значительная часть этих соединений образует жидкокристаллические фазы, и на эту тему опубликованы сотни статей, см., например, [44]. Изучение сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических фаз стало важной частью современной физики и химии жидких кристаллов. В данной книге уже нет места для обсуждения многочисленных аспектов проблем сегнетоэлектричества и антисегнетоэлектричества в связи с общей проблемой хиральности. Я уверен, что в ближайшее время появятся специальные книги, посвященные исключительно этим проблемам, и здесь я заканчиваю свое повествование.

## Литература к Главе 12

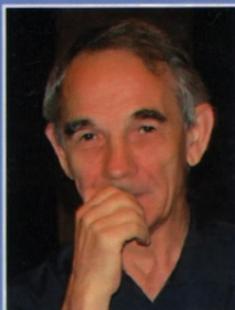
1. Смоленский Г. А., Крайник Н. Н., «Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики», Наука, Москва, 1968.
2. Струков Б. А., Сегнетоэлектричество, Наука, Москва, 1979.
3. Лайнс М., Гласс А., «Сегнетоэлектрики и родственные им материалы», Мир, Москва, 1981.
4. Meyer R. B., Liebert L., Strzelecki L., and Keller P. J., *Ferroelectric liquid crystals*, *J. Physique (Paris) Lett.* **36**, L69-L71 (1975).
5. Meyer R. B., *Ferroelectric liquid crystals*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **40**, 33–48 (1977).
6. Mušević I., Blinc R., Žekš B., “The Physics of Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals”, World Scientific, Singapore, 2000.
7. Блинов Л. М., Береснев Л. А., Сегнетоэлектрические жидкие кристаллы, УФН **143**, 391–428 (1984).
8. Lagerwall S. T., “Ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals”, Wiley-VCH, 1999.
9. Clark N. A., Lagerwall S. T., Submicrosecond bistable electro-optic switching in liquid crystals, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 899–901 (1980).
10. Пикин С. А., Инденбом В. Л., Термодинамические состояния и симметрия жидких кристаллов, УФН **125**, 251–277 (1984).
11. Пикин С. А., «Структурные превращения в жидких кристаллах», Наука, Москва, 1981.
12. Blinov L. M., Pyroelectric studies of polar and ferroelectric mesophases, in *Adv. in Chem. Phys.*, v. 113, issue “Advances in Liquid Crystals”, Ed. J. Vij, J. Wiley, New York, 2000, pp. 77–158.
13. Mušević I., Žekš B., Blinc R. and Rasing Th., Ferroelectric liquid crystals: from the plane wave to the multisoliton limit, in “Liquid Crystals in the Nineties and Beyond” S. Kumar Ed., World Scientific, Singapore, 1995, pp.183–224.

14. *Garoff S., Meyer R. B.*, Electroclinic effect at the A-C phase change in a chiral liquid crystal, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 848–851 (1977).
15. *Pozhidayev E. P., Blinov L. M., Beresnev L. A., Belyayev V. V.*, The dielectric anomaly near the transition from the smectic A\* to smectic C\* phase and viscoelastic properties of ferroelectric liquid crystals, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **124**, 359–377 (1985).
16. *Островский Б. И., Пикин С. А., Чигринов В. Г.*, Флексоэлектрический эффект и поляризационные свойства хиральных смектических-C\* жидких кристаллов ЖЭТФ **77**, 1615–1625 (1979).
17. *Береснев Л. А., Блинов Л. М., Дергачев Д. И., Кондратьев С. Б.*, Электрооптический эффект в сегнетоэлектрическом жидком кристалле с малым шагом спирали и высокой величиной спонтанной поляризации, Письма в ЖЭТФ **46**, 328–330 (1987).
18. *Blinov L. M., Palto S. P.*, A new insight on the bistability and relevant phenomena in ferroelectric smectic C\* liquid crystals, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **429**, 31–53 (2005).
19. *Palto S. P., Geivandov A. R., Barnik M. I., Blinov L. M.*, The new role of alignment layers in bistable switching of ferroelectric liquid crystals. Numerical simulations and experimental results. *Ferroelectrics* **310**, 95–109 (2004).
20. *Inui S., Iimura N., Suzuki T., Iwane H., Miyachi K., Takanishi Y., Ishikawa K., Fukuda A.*, Thresholdless antiferroelectricity in liquid crystals and its application to displays, *J. Mater. Chem.* **6**, 671–673 (1996).
21. *Blinov L. M., Palto S. P., Pozhidaev E. P., Bobylev Yu. P., Shoshin V. M., Andreev A., Podgornov F., Haase W.*, High frequency hysteresis-free switching in thin layers of smectic C\* ferroelectric liquid crystals *Phys. Rev. E* **71**, 051715–1–10 (2005).
22. *Beresnev L. A., Blinov L. M., Baikalov V. A., Pozhidayev E. P., Purvanetskas G. V., Pavluchenko A. I.*, Ferroelectricity in tilted smectics doped with optically active additives, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **89**, 327–338 (1982).
23. *Chandani A. D. L., Gorecka E., Ouchi Y., Takezoe H., Fukuda A.*, Novel phases exhibiting tristable switching, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1261-L1264 (1989).
24. *Fukuda A., Takanishi Y., Izosaki T., Ishikawa K., Takezoe H.*, Antiferroelectric chiral smectic liquid crystals, *J. Mater. Chem.* **4**, 997–1016 (1994).
25. *Matsumoto T., Fukuda A., Johnno M., Motoyama Y., Yui T., Seomun A.-S. and Yamashita M.*, A novel property caused by frustration between ferroelectricity and antiferroelectricity and its application to liquid crystal displays: ferroelectricity and V-shape switching, *J. Mater. Chem.*, **9**, 2051–2080 (1999).
26. *Žekš B. and Čepič M.*, Modeling of ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals, in “Relaxation Phenomena”, W. Haase, S. Wrobel eds., Springer, Berlin 2003, pp.257–274.
27. *Bruinsma R., Prost J.*, Fluctuation forces and the Devil’s staircase in ferroelectric smectic C\*s, *J. Phys. II France* **4**, 1209–1219 (1994).
28. *Orihara H., Ishibashi Y.*, Electro-optic effect and third order nonlinear response in antiferroelectric liquid crystals, *J. Phys. Soc. Japan.* **64**, 3775–3786 (1995).
29. *Mach P., Pindak R., Levelut A. M., Barois P., Nguen N. T., Huang C. C., Furenlid L.*, Structural characterization of various chiral Smectic-C phases by resonant X-ray scattering, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1015–1018 (1998).

30. Čepič M., Gorecka E., Pocięcha D., Vaupotič V., Systems with competing synclinic-antclinic interactions, in "Relaxation Phenomena", W. Haase and S. Wrobel eds., Springer, Berlin 2003, pp.332–361.
31. Hirst L. S., Watson S. J., Gleeson H. F., Cluzeau P., Barois P., Pindak R., Pitney J., Cady A., Johnson P. M., Huang C. C., Levelut A.-M., Srajer G., Pollmann J., Caliebe W., Seed A., Herbert M. R., Goodby J. W., Hird M., Interlayer structures of chiral smectic liquid crystal phases revealed by resonant x-ray scattering, *Phys. Rev. E*, 65, 041705–1–10 (2000).
32. Liu Z. Q., McCoy B. K., Wang S. T., Pindak R., Caliebe W., Barois P., Fernandes P., Nguen H. N., Hsu C. S., Wang Sh., Huang C. C., Unique pitch evolution in the smectic C\*<sub>α</sub> phase, *Phys. Rev. Lett.* 99, 0778021–4 (2007).
33. Isozaki T., Fujikawa T., Takezoe H., Fukuda A., Hagiwara T., Suzuki Y., Kawamura I., Competition between ferroelectric and antiferroelectric interactions stabilizing varieties of phases in binary mixtures of smectic liquid crystals, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, L1435–L1438 (1992).
34. Johno M., Chandani A. D. L., Ouchi Y., Takezoe H., Fukuda A., Ichihashi M., Furukawa K., Smectic layer switching by an electric field in ferroelectric liquid crystal cell, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, L119–L120 (1989).
35. Johno M., Itoh K., Lee J., Ouchi Y., Takezoe H., Fukuda A., Kitazume T., Temporal and spatial behaviour of the field-induced transition between antiferroelectric and ferroelectric phases in chiral smectics, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, L107–L110 (1990).
36. Qian T., Taylor P. L., Field-induced phase transitions in antiferroelectric liquid crystals, *Phys. Rev. E* 60, 2978–2984 (1999).
37. Blinov L. M., On the way to polar achiral liquid crystals, *Liq. Cryst.* 24, 143–152 (1998).
38. Tournilhac F., Blinov L. M., Simon J., Yablonsky S. V. Ferroelectric liquid crystals from achiral molecules. *Nature* 359, 621–623 (1992).
39. Niori T., Sekine T., Watanabe J., Furukawa T., Takezoe H., Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shape achiral molecules, *J. Mater. Chem.* 6, 1231–1233 (1996).
40. Nishiyama I., Goodby J., A nonchiral swallow-tailed liquid crystal exhibiting a smectic C structure that has an antiferroelectric structure, *J. Mater. Chem.* 2, 1015–1023 (1992).
41. Soto E. A. Bustamante, Yablonskii S. V., Ostrovskii B. I., Beresnev L. A., Blinov L. M., Haase W., Antiferroelectric behaviour of achiral mesogenic polymer mixtures, *Liq. Cryst.* 21, 829–839 (1996).
42. Link D. R., Clark N. A., Ostrovskii B. I., Soto E. A. Bustamante, Bilayer-by-bilayer antiferroelectric ordering in freely suspended films of an achiral polymer-monomer liquid crystal mixture, *Phys. Rev. E* 61, R37–R39 (2000).
43. Link D. R., Natale G., Shao R., Maclennan J. E., Clark N. A., Korblova E., Walba D. M., Spontaneous formation of macroscopic chiral domains in a fluid smectic phase of achiral molecules, *Science* 278, 1924–1927 (1997).
44. Takezoe H., Bent-core liquid crystals: their mysterious and attractive world, *Jpn. J. Appl. Phys.* 45, 597–625 (2006).
45. Blinov L. M., Barnik M., Soto Bustamante E., Pelzl G., Weissflog W., Dynamics of electro-optical switching in the antiferroelectric B<sub>2</sub> phase of an achiral bent-core shape compound, *Phys. Rev. E* 67, 1217061–8 (2003).

Об авторе

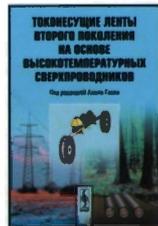
## Лев Михайлович БЛИНОВ



Доктор физико-математических наук, профессор. Внес существенный вклад в исследование физики жидких кристаллов, особенно в изучение сегнето- и антисегнетоэлектрических фаз. Тридцать три аспиранта Л. М. Блинова, среди которых восемь докторов наук, образуют широко известную в нашей стране и за рубежом школу экспериментальных исследований жидких кристаллов. Л. М. Блинов — лауреат Государственной премии СССР, награжден медалью В. К. Фредерикса Жидкокристаллического общества «Содружество» и медалью Дж. Грея Британского Общества жидких кристаллов. Удостоен диплома профессора университета г. Осака (Япония), является одним из

победителей конкурса Правительства Италии на профессорские позиции для иностранных ученых. Опубликовал свыше 400 статей и имеет индекс Хирша, равный 40. В настоящее время Л. М. Блинов активно работает в области физики фотонных жидких кристаллов.

### Наше издательство предлагает следующие книги:



интернет-магазин

**OZON.RU**

mail: [URSS@URSS.ru](mailto:URSS@URSS.ru)

12650 ID 167083



а также обнару

Ваши замечания и отрежени в нашем инте



88794869

каталог изданий

интернете: <http://URSS.ru>

# URSS

## НАШИ НОВЫЕ КООРДИНАТЫ

ТЕЛЕФОН/ФАКС (многоканальный) +7 (499) 724-25-45  
117335, Москва, Нахимовский пр-т, 56