

ГЕЛИКОИДАЛЬНЫЕ МОДЫ С КОРОТКИМ ШАГОМ В АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ И РАССЕЯНИЕ РЕЗОНАНСНЫХ РЕНТГЕНОВСКИХ ВОЛН

М.В.Горкунов, С.А.Пикин¹⁾, В.Хаазе*²⁾

Институт кристаллографии РАН, 117333 Москва, Россия

* Технический университет Дармштадта, Институт физической химии

64287 Дармштадт, Германия

Поступила в редакцию 10 января 1999 г.

В рамках теории мод с коротким шагом рассмотрена структура антисегнето- и сегнетоэлектрических фаз в хиральных смектических жидких кристаллах. Существование сегнетоэлектрических фаз объяснено как собственной несоразмерностью короткошаговых мод толщине смектического слоя, так и искажениями короткошаговой антисегнетоэлектрической структуры длинноволновой модой. Указана возможность экспериментального наблюдения деталей короткошагового порядка при рассеянии резонансных рентгеновских волн. Предсказаны принципиальные особенности картины такого рассеяния в рассматриваемых фазах.

PACS: 61.30.Cz, 64.70.Md

1. Для объяснения наблюдаемого большого числа сегнето-, антисегнето- и сегнетоэлектрических фаз в хиральных смектических жидких кристаллах типа С существуют несколько различных теоретических подходов [1–9]. Например, модификации модели Изинга [1–4] привлекают относительно большие радиусы межмолекулярных взаимодействий, причем последние меняют знак в зависимости от расстояния между молекулами. Физически это можно объяснить большими длинами смектических корреляций ξ , значительно превышающими длины молекул l , и конкуренцией диполь-дипольных взаимодействий со стерическими. Эти модели дают качественное понимание роли крупномасштабных корреляций, но они сильно ограничивают свободу возможных ориентаций С-директора в смектической плоскости. "Двухслоевая" модель [5–7] предполагает повторяющуюся элементарную ячейку из двух смектических слоев. Так называемая "клок" (часы)-модель [8] предполагает поворот С-директора на один и тот же угол при переходе от слоя к слою. В предложенной модели мод с коротким шагом (МКШ) [9] антисегнето- и сегнетоэлектрические фазы описываются как структуры с определенными наборами геликоидальных модуляций. Волновой вектор таких мод близок к рациональному числу смектических слоев, а число возможных мод ограничено упомянутыми смектическими корреляциями. Предсказание структуры больших семейств наблюдаемых фаз [9] поставило вопрос о реальном молекулярном упорядочении в новом классе веществ, и ответ на этот вопрос стал приобретать ясность лишь благодаря недавним экспериментам [10].

Согласно модели МКШ, в пределах области с характерным размером ξ вдоль кристаллической оси z без учета слабых хиральных эффектов диполи могут быть ориентированы вдоль некоторых направлений в смектической плоскости с одинаковой вероятностью. Это значит, что энергии соответствующих состояний равны и

¹⁾ e-mail: pikin@theory.incr.msk.ru

²⁾ W.Haase.

определяют главный член в свободной энергии. В зависимости от способов упаковки молекул эти состояния можно описывать при помощи функции распределения $\exp(i\pi k z)$ с волновыми числами $k = m/nl$, причем $m = 1, 2, \dots, n = \pm m, \pm(m+1), \dots$. Пространственные периоды этих структур $2nl/m$, где $2n/m$ – целое число, больше или равны удвоенной толщине слоев, но должны быть меньше корреляционной длины ξ , то есть $k > 1/\xi$ или $n/m < \xi/l$. Тогда главный член в энергии представим в виде $\sin^2(m\pi/ql)$, он обращается в нуль при $q = k$ и резко возрастает при $q \neq k$. При этом для фиксированных m действительно может существовать МКШ с $n < m\xi/2l$. Если же $n/m > \xi/l$, то следует рассматривать также модуляции с малыми q (схожие с обычным оптическим геликоидом в C^* -фазе), для которых главный член в энергии пропорционален q^2 . Соответствующие вычисления [9] показывают, что термодинамически выгодные волновые векторы МКШ должны несколько отличаться от соответствующих k . Эта несоразмерность мала и равна

$$\delta q_n^m \cong -\frac{1}{l} \left(\frac{nl^2\nu}{m\xi^2} + (-1)^n \frac{m\alpha}{n^2\pi} \right), \quad (1)$$

где ν есть квадрат отношения корреляционных длин вдоль кристаллической оси и перпендикулярно к ней, а α – малый параметр хиральности.

Волновой вектор длинноволновой моды (ДВМ) дается равенством

$$q_L \cong l\alpha\nu/m\pi\lambda^2, \quad (2)$$

где λ – продольная корреляционная длина, фигурирующая в хиральной части свободной энергии, близкая по величине к ξ . Ясно, что одновременное существование МКШ и ДВМ должно искажать идеальную винтовую структуру чистой МКШ, что будет рассмотрено ниже.

Рассеяние резонансных рентгеновских волн позволяет напрямую наблюдать детали короткошагового порядка в жидкокристаллических антисегнето- и сегнетиэлектриках. Результаты последних экспериментов [10] подтверждают наличие короткошаговых структур в этих фазах, показывая, в частности, что период короткошаговой структуры близок к $2l$ в антисегнетоэлектрической фазе АС, и к $3l$ и $4l$ в сегнетиэлектрических фазах СИ1 и СИ2, соответственно. Анализ высот пиков резонансного рассеяния, выполненный в рамках подхода Дмитриенко [11], показал, что полученные результаты не могут быть связаны со структурами, предлагаемыми моделью Изинга. В то же время, авторы [10] справедливо заключили, что так называемые "клок"-структуры, по сути представляющие собой чистые МКШ, могут приводить к наблюдаемой картине рассеяния.

Стерические взаимодействия между молекулами из соседних слоев существенно зависят от взаимной ориентации этих слоев [1]. Поэтому сильное изменение относительной азимутальной ориентации вдоль оси z должно приводить к появлению сверхслоевой периодичности у волны плотности. Отсутствие на опыте нерезонансных пиков, соответствующих такой периодичности, позволяет заключить, что все слои находятся, в известном смысле, в почти одинаковых условиях. Это дает еще один аргумент против "изинговых" структур, указывая, вместе с тем, на то, что в изученных фазах искажение МКШ длинношаговым геликоидом невелико.

2. Таким образом, элементарная ячейка смектика с короткошаговым порядком состоит из N слоев, азимутальная компонента C -директора в s -м слое ячейки составляет угол Ψ_s с таковой в 1-м слое. В чистой МКШ, не искаженной ДВМ, так как

средние дипольные моменты \mathbf{p} молекул в слое составляют фиксированный угол с \mathbf{C} -директором слоя, поляризация в элементарной ячейке полностью скомпенсирована, и

$$\Psi_s = (s - 1)2\pi/N. \quad (3)$$

При изучении деталей структуры МКШ, искаженной относительно слабой ДВМ, последнюю можно свести к смещению \mathbf{D} , накладываемому на первоначальную структуру (3). Это смещение, в частности, приводит к появлению нескомпенсированной поляризации в элементарной ячейке, то есть к сегнетизлектричеству. Тогда, при условии сохранения одинаковой толщины смектических слоев, углы Ψ_s претерпевают небольшие изменения. Линейные по \mathbf{D} поправки к ним приводятся к виду

$$\Delta\Psi_s = -\frac{2D}{\Xi} \sin(\Psi_s - \varphi_D), \quad (4)$$

где Ξ – угол наклона молекул, φ_D – азимутальный угол вектора \mathbf{D} .

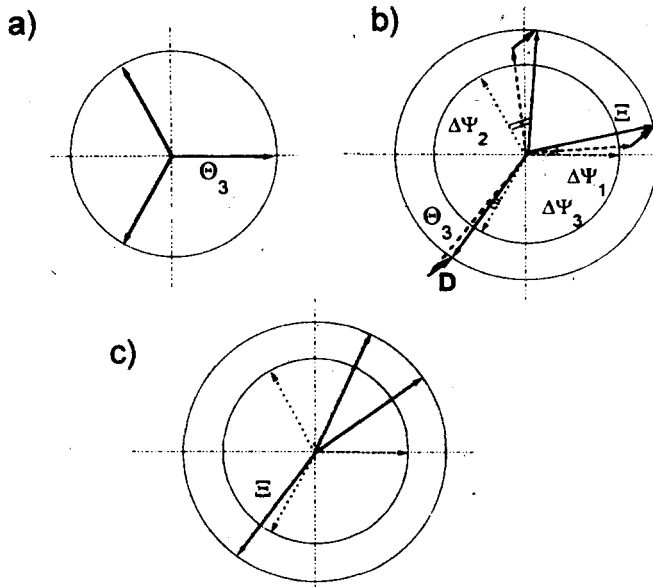


Рис.1. Трехслойная элементарная ячейка тройной МКШ. Стрелками показаны проекции директора на плоскость xy в трех последовательных слоях: а) чистая МКШ, б) МКШ в присутствии слабой ДВМ (пунктирные стрелки соответствуют неравным проекциям директора в атисегнетоэлектрической МКШ), с) тройная МКШ в случае сильной ДВМ (структура, близкая к "изинговой")

В качестве примера рассмотрим искажение МКШ с $N = 3$. В отсутствие ДВМ проекции директора слоев в элементарной ячейке на плоскость xy образуют трехлучевую звезду с равными лучами Θ_3 , как показано на рис.1а. При наложении смещения \mathbf{D} происходит поворот директора в слоях (см. рис.1б), так что лучи МКШ (пунктир) оказываются неравными, но наблюдаемые суммарные проекции директора (сплошные стрелки) равны, что означает одинаковый угол наклона молекул в слоях и, следовательно, равную толщину слоев. Рис.1с демонстрирует гипотетическую ситуацию сильной ДВМ, когда происходит сильная деформация элементарной ячейки и ее структура становится схожей с "изинговой".

Неискаженная МКШ с $N = 2$ показана на рис.2а. Если смещение \mathbf{D} перпендикулярно первоначальному направлению лучей, то возможна такая деформация ячейки, при которой толщина слоев остается одинаковой (рис.2б). Ясно, что при других ориентациях ячейки относительно смещения \mathbf{D} одинаковую толщину слоев обеспечить нельзя, что невыгодно с точки зрения большой энергии упругости. Поэтому двухлучевая звезда должна поворачивать вдоль оси z так, чтобы оставаться приблизительно перпендикулярной к вектору \mathbf{D} .

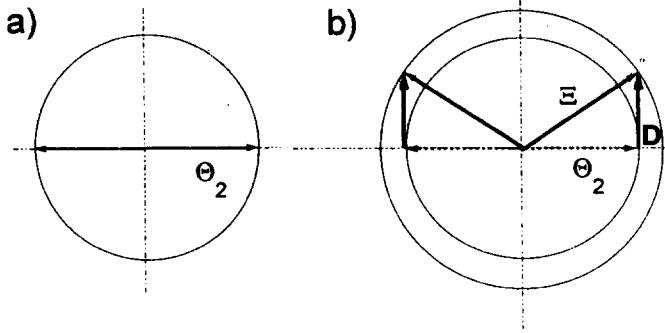


Рис.2. Двухслойная элементарная ячейка в двойной МКШ: а) чистая двухслойная МКШ, б) то же в присутствии ДВМ

3. Для выяснения возможностей резонансного рентгеновского рассеяния при исследовании деталей короткошагового порядка рассмотрим слоистую среду, элементарная ячейка которой описана выше. Несоразмерность структуры можно учесть, допустив, что t -я ячейка повернута на угол $t\delta$ вокруг оси z относительно некоторой 0-й ячейки и $\delta = Nl\delta q$. Тогда рентгеновская восприимчивость принимает вид

$$\hat{\chi}(z) = \sum_{t=-\infty}^{\infty} \hat{R}_{t\delta} \hat{\chi}^{uc}(z + tNl) \hat{R}_{-t\delta}, \quad (5)$$

где \hat{R}_φ – матрица вращения на угол φ вокруг оси z , $\hat{\chi}^{uc}(z)$ есть восприимчивость элементарной ячейки:

$$\hat{\chi}^{uc}(z) = \sum_{s=1}^N \hat{R}_{\Psi_s} \hat{\chi}^{(0)}(z + sl) \hat{R}_{-\Psi_s}, \quad (6)$$

а $\hat{\chi}^{(0)}$ – восприимчивость одного смектического слоя.

Образ Фурье величины (5)

$$\hat{\chi}(q) = \sum_{t=-\infty}^{\infty} \sum_{s=1}^N \exp[iql(tN + s)] \hat{R}_{\Psi_s + t\delta} \hat{\chi}^{(0)}(q) \hat{R}_{-\Psi_s - t\delta} \quad (7)$$

после преобразований произведения матриц распадается на слагаемые, соответствующие изотропной части восприимчивости (дающей вклад в нерезонансное рассеяние), и члены, определяемые анизотропией $\hat{\chi}^{(0)}$, которая существенна только вблизи резонансных частот и дает вклад в резонансное рассеяние. Следуя принятым в [11] обозначениям, последние удобно классифицировать по зависимости интенсивности рассеяния от поляризации падающей волны. Так, рассеяние I типа не зависит от поляризации, в то время как рассеяние II типа зависит от поляризации.

Пики резонансного рассеяния оказываются расположенными при

$$Q = t/N - M(\delta/2\pi N), \quad (8)$$

где $Q = ql/2\pi$, а $M = \pm 1, \pm 2$. Пики с $M \pm 1$ обладают свойствами I типа, а пики с $M \pm 2$ — свойства II типа. Зависимость высоты пиков от структуры элементарной ячейки дается коэффициентами

$$S_M^t = \left| \sum_{s=1}^N \exp \left[i \frac{2\pi t}{N} s - i M \Psi_s \right] \right|^2. \quad (9)$$

Несоразмерность δ мала и опущена в (9). Гораздо существеннее, что она определяет тонкую структуру пиков, которые оказываются в общем случае расщепленными на четыре.

Анализируя (9), несложно видеть, что имеющихся экспериментальных данных, не дающих информации о тонкой структуре и поляризационных свойствах пиков, недостаточно для определения структуры элементарной ячейки, а именно, набора углов Ψ_s . Представляется возможным лишь исключить некоторые типы ячеек, как это происходит с "изинговыми" структурами с $N = 4$, для которых (9) дает либо отсутствие пиков $Q = K + 1/2$ (K — любое целое число), либо равенство интенсивностей всех пиков резонансного рассеяния. И то и другое противоречит полученным экспериментальным данным [10].

Ясно, что изучение тонкой структуры пиков наряду с поляризационными наблюдениями даст много дополнительной информации. В качестве примера можно рассмотреть обнаруженное в эксперименте [10] двойное расщепление половинного пика в АС-фазе с $N = 2$. Поскольку

$$S_{\pm 1}^{2K+1} = 4 \sin^2(\Psi_2/2), \quad S_{\pm 2}^{2K+1} = 4 \sin^2 \Psi_2, \quad (10)$$

наличие дублета однозначно дает $\Psi_s = \pi$. Можно также предсказать, что дублет принадлежит к рассеянию I типа.

В случае чистой МКШ имеет место соотношение (3). Тогда величины (9) отличны от нуля только при $t = KN + M$, что дает положение пиков в точках

$$Q = K + \frac{M}{N} - M \frac{\delta}{2\pi N}. \quad (11)$$

Для фазы с $N = 3$ это означает двойное расщепление пиков $Q = 1/3, 4/3, \dots$ на пики I типа с $M = 1$ и пики II типа с $M = -2$, тогда как пики $Q = 2/3, 5/3, \dots$ распадаются на дублеты с $M = -1$ и $M = 2$. Если $N = 4$, то пики $Q = K \pm 1/4$ не испытывают расщепления, а пики $Q = K + 1/2$ распадаются на дублет с $M = \pm 2$.

Взаимодействие МКШ с длинношаговым геликоидом искажает винтовую симметрию чистой МКШ. Сравнивая выражения (1) и (2), нетрудно заметить, что $q_L \ll \delta q$. Поэтому можно пренебречь вращением вектора смещения \mathbf{D} , учитывая влияние несоразмерности. Для оценки соответствующих изменений в картине рассеяния можно рассмотреть случай слабого смещения, когда справедливо соотношение (4). Благодаря несоразмерности, элементарные ячейки развернуты на разные углы относительно смещения, так что $\varphi_D = -t\delta$, если 1-й слой в 0-й ячейке ориентирован по \mathbf{D} .

Соответствующие изменения Ψ_s обуславливают появление добавки к восприимчивости. Теоретический анализ показывает, что эта добавка приводит к пикам рассеяния также в точках (8), но уже с $M = \pm 1, \pm 2, \pm 3$. Более того, здесь пики $M = \pm 2$

принадлежат к I типу, а пики с $M = \pm 1, \pm 3$ -ко II типу. Интенсивности этих пиков малы, так как пропорциональны величине $(D/\Xi)^2$. В итоге, небольшое искажение МКШ приводит к слабым изменениям в поляризационном поведении пиков рассеяния. Важно, что в структурах с $N \geq 4$ такое искажение должно приводить к появлению новых небольших пиков II типа, соответствующих $M = \pm 3$. Таким образом, можно ожидать, что измерения тонкой структуры и поляризационной зависимости пиков резонансного рентгеновского рассеяния дадут новую информацию о деталях короткошагового азимутального порядка. Представляется также весьма полезным проведение подобных опытов при наложении внешнего электрического поля.

Предложенная полуфеноменологическая модель объясняет наличие разнообразных семейств сегнето-, антисегнето- и сегнетиелектрических фаз в новых жидкокристаллических веществах. Она отличается от других моделей в нескольких аспектах. В частности, обычные разложения неоднородной части свободной энергии по степеням малых волновых чисел здесь непригодны из-за присутствия МКШ в таких жидких кристаллах, но разложения по малой несоразмерности обсуждаемых сверхрешеток физически оправданы. Главными физическими параметрами, управляющими названными семействами, являются хиральность α и длина смектических корреляций ξ . Существование сегнетиелектрических состояний может быть связано как с упомянутой несоразмерностью МКШ, так и с реальным сосуществованием МКШ и ДВМ. Хиральность, определяющая несоразмерность МКШ, вызывает расщепление пиков интенсивности рентгеновского рассеяния, и такое расщепление оказывается более сильным, чем было бы благодаря только твист-структуре ДВМ. Присутствие сильной ДВМ должно вызывать сильную ориентационную деформацию элементарной ячейки, что могло бы приблизить ее к "изинговой" ячейке и придать дополнительные особенности распределению молекулярной плотности.

Наблюдаемое "семейство" (2, 3, 4) [10] является одним из возможных в рамках рассматриваемой модели и соответствует набору $m = 2; n = -2, 3, -4$. Расщепление рентгеновских пиков составляет величину порядка α/n^2 и максимально для МКШ с $n = -2$, то есть для самой короткошаговой моды. Для больших n модель предсказывает меньшее расщепление пиков и большее уширение этих пиков, причем последнее связано с увеличением вероятности обнаружить МКШ с волновыми числами обоих знаков.

Выражаем благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку данной работы (грант #98-02-16802). Авторы благодарны Р.Пиндаку и В.Дмитриенко за плодотворное обсуждение экспериментальных данных и теоретических аспектов проблемы.

1. A.Fukuda, Y.Takanishi, T.Isozaki et al., J. Mater. Chem. **4**, 997 (1994).
2. Y.Takanishi, K.Hiraoka, V.Agrawal et al., Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 2023 (1991).
3. T.Isozaki, T.Fujikawa, H.Takezoe et al., Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 1435 (1992).
4. K.Hiraoka, Y.Takanishi, K.Sharp et al., Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L1819 (1991).
5. H.Orihari and Y.Ishibashi, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L115 (1990).
6. B.Zeks and M.Cepic, Liq. Cryst. **14**, 445 (1993).
7. V.L.Lorman, A.A.Bulbitch, and P.Toledano, Phys. Rev. **E49**, 1367 (1994).
8. M.Cepic and B.Zeks, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **263**, 61 (1995).
9. S.A.Pikin, S.Hiller, and W.Haase, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **262**, 425 (1995).
10. P.Mach, R.Pindak, A.-M.Levelut et al., Phys. Rev. Lett. **81**, 1015 (1998).
11. V.E.Dmitrienko, Acta Cryst. **A39**, 29 (1983).