

**Особенности строения многослойных полярных
жидких кристаллов и возможности их исследования
с помощью резонансного и нерезонансного
рентгеновского рассеяния**

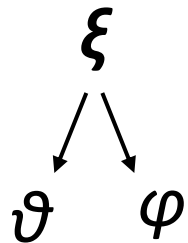
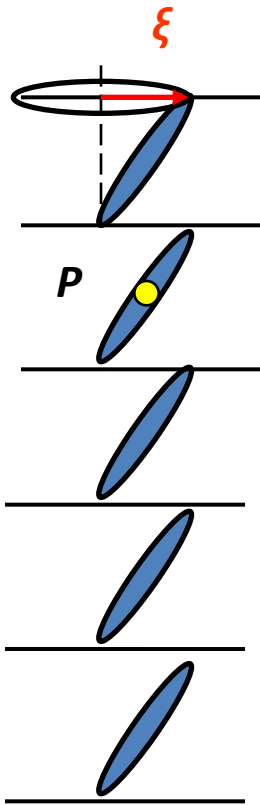
П.В. Долганов

Институт физики твердого тела РАН

142432 Черноголовка, Московская область, Россия

Полярные смектические жидкие кристаллы

SmC^*

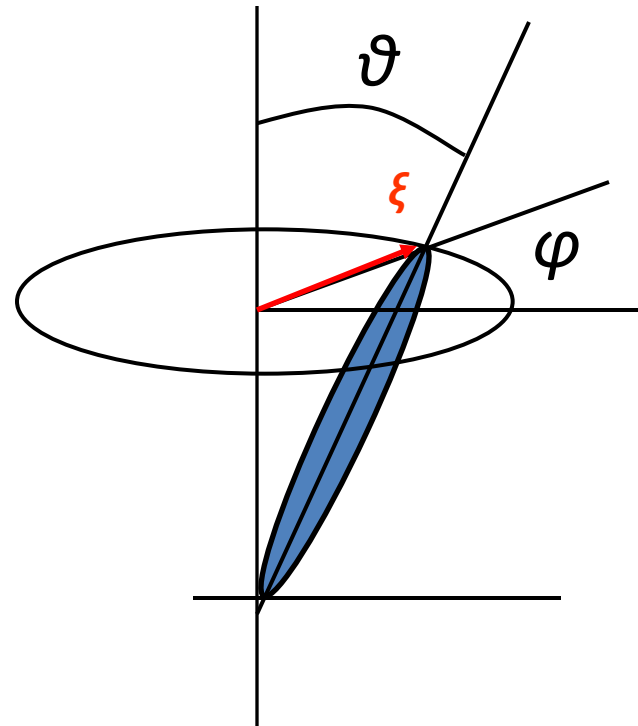


двухкомпонентный
параметр порядка

ϑ – модуль

φ – фаза

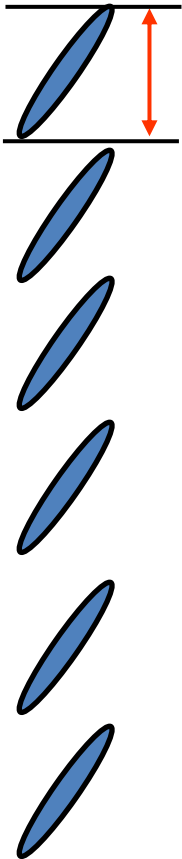
Ориентацию молекул в слое
можно характеризовать
двухкомпонентным вектором ξ



Две полярные смектические фазы

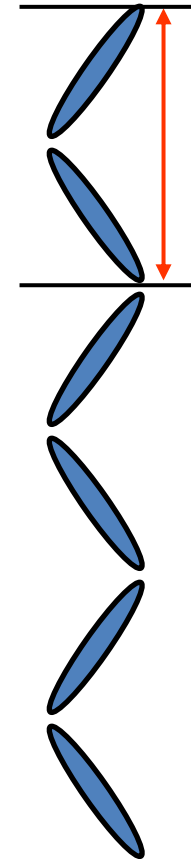
Сегнетоэлектрик

SmC^*



Антисегнетоэлектрик

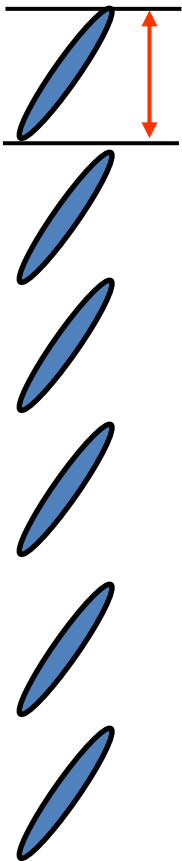
SmC_A^*



Далее: новые структуры

Сегнетоэлектрик

SmC^*



Субфазы

SmC_{FI1}^*

SmC_{FI2}^*

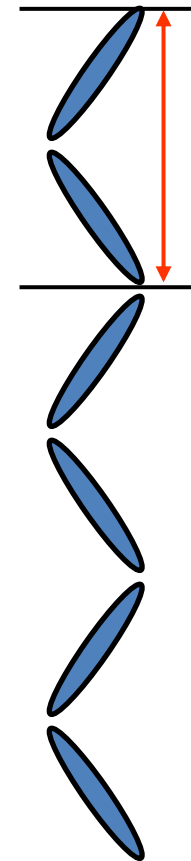
SmC_{α}^*

Определение структуры:
оптические и рентгеновские
эксперименты

СИ

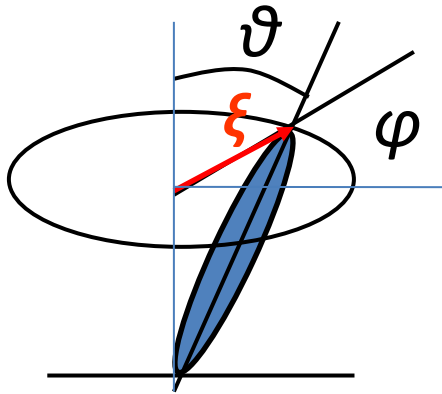
Антисегнетоэлектрик

SmC_A^*

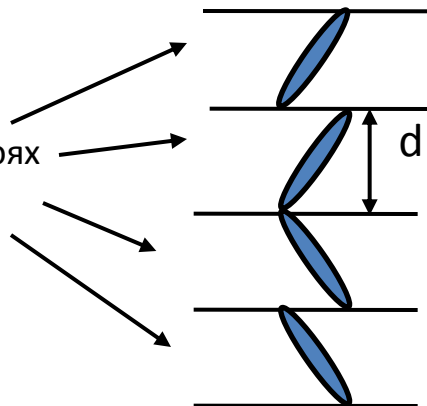


Определение периодичности полярных структур

Изменение от слоя к слою только фазы параметра порядка не приводит к изменению электронной плотности в слоях и не регистрируется в обычном рентгеновском эксперименте

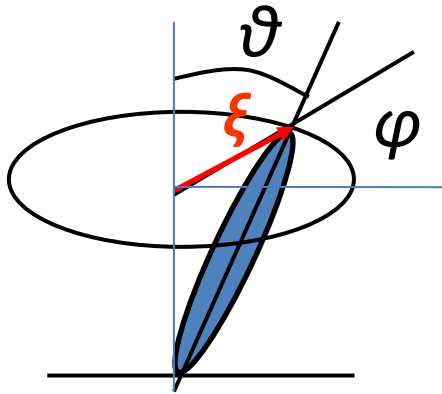


электронная
плотность в слоях
одна и та же



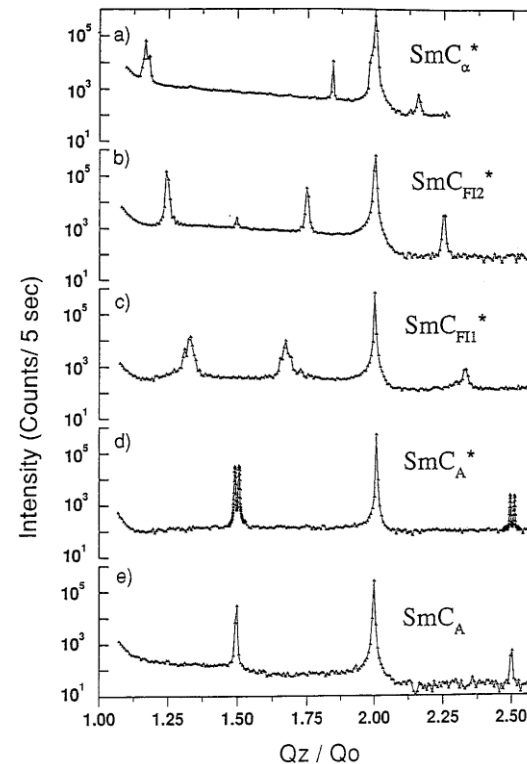
Определение периодичности полярных структур

Изменение от слоя к слою только фазы параметра порядка не приводит к изменению электронной плотности в слоях и не регистрируется в обычном рентгеновском эксперименте



Резонансное рассеяние

V.E. Dmitrienko, Acta Cryst. A39, 29 (1983)



Несоразмерная
короткошаговая
спираль

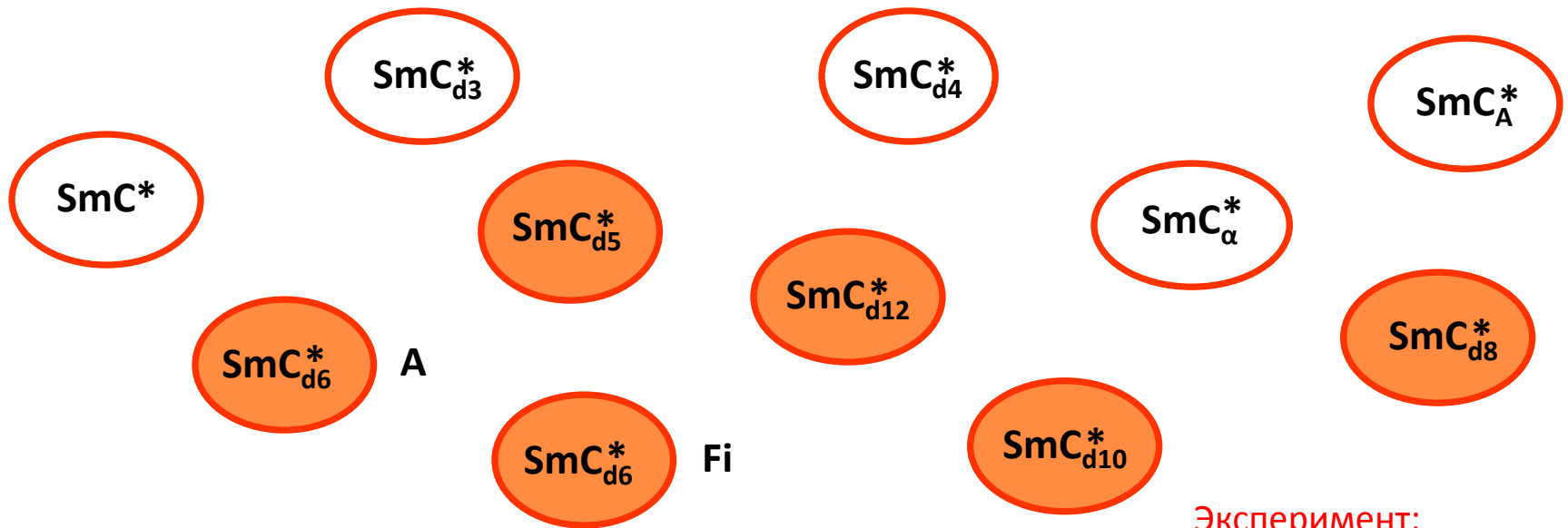
4 слоя

3 слоя

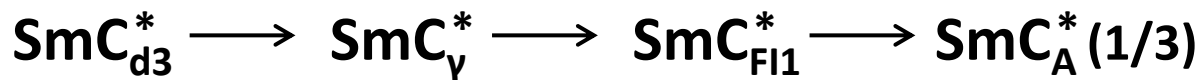
P. Mach et al., PRL **81**, 1015 (1998)

Брукхевенская национальная лаборатория
определена структура полярных фаз SmC_{d3} SmC_{d4} SmC_α

Далее: многообразие фаз



Обозначение смектических фаз



Эксперимент:
 S. Wang et al. PRL 2010, 2012
 A.D.L. Chandani et al.
 Liq. Cryst. 2011
 Y. Takanishi et al. PRE 2013
 A. Iida et al. PRE 2014
 ...

Периодичность структуры

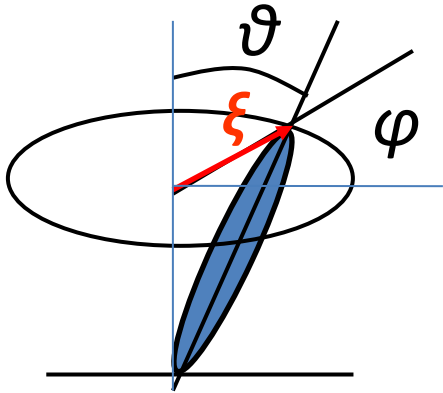
Число синклинных ориентаций в элементарной ячейке

Тип структуры: A – антисегнетоэлектрик, F – сегнетиэлектрик



Теоретическое описание

Описание смектических структур, двухкомпонентный вектор ξ



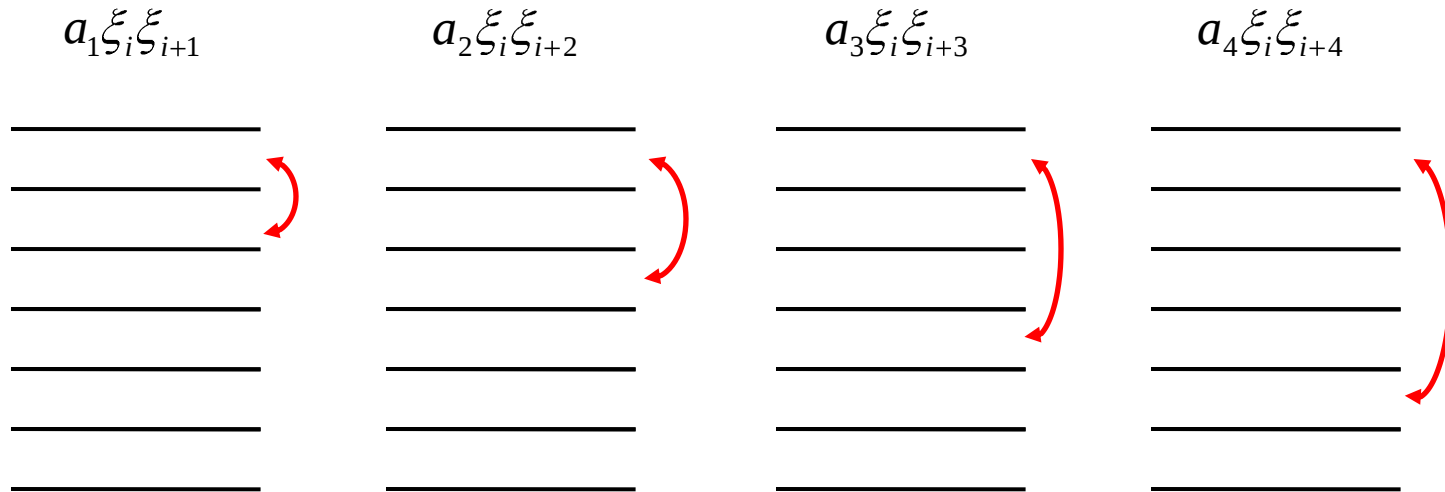
Ориентация молекул
описывается
двухкомпонентным
вектором ξ

$$F = F_0 + F_{\text{int}}$$

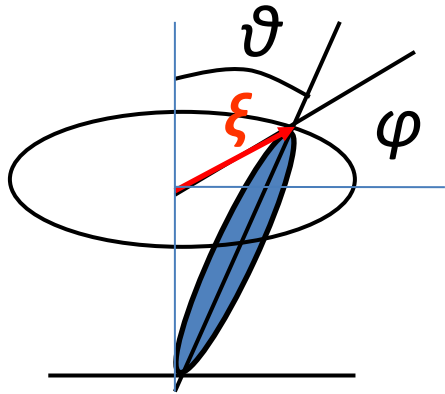
$$F_0 = \frac{1}{2} \sum_i a_0 \xi_i^2 + \frac{1}{4} \sum_i b_0 \xi_i^4 + \dots$$

Почему могут образоваться многослойные структуры

Последовательное введение дальнodelствующих взаимодействий

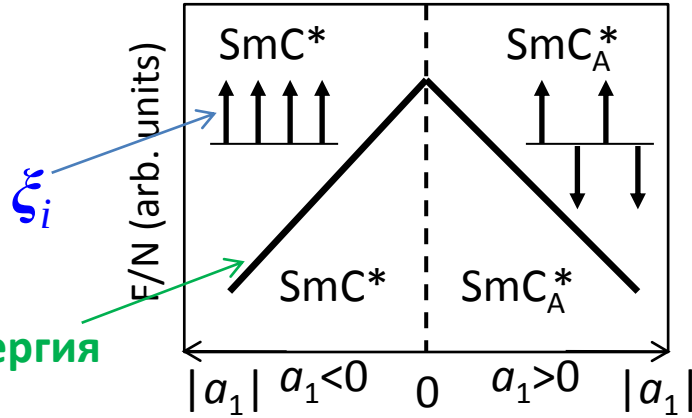


1. Взаимодействие соседних слоёв



Ориентация молекул
описывается
двухкомпонентным
вектором ξ

энергия

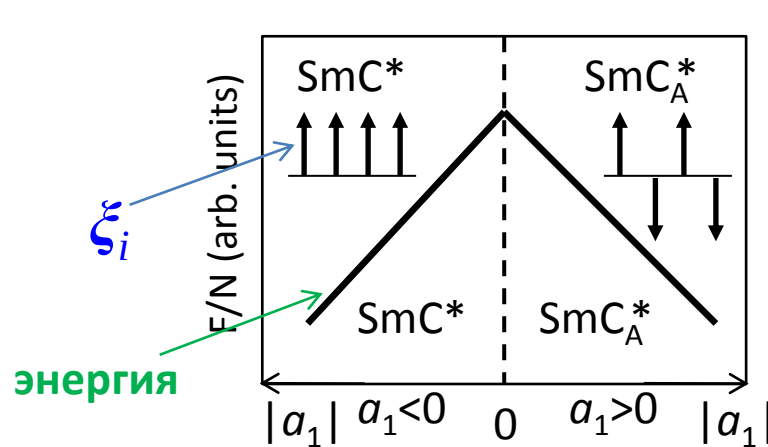


$$F_{\text{int}} = \frac{1}{2} a_1 \sum_i \xi_i \xi_{i+1}$$

Взаимодействие
соседних слоёв

Две соразмерные
фазы: SmC^* и SmC_A^*

1. Взаимодействие соседних слоёв



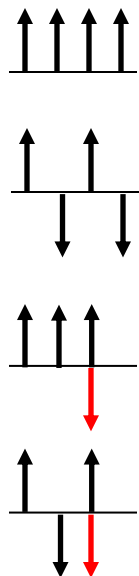
$$F_{\text{int}} = \frac{1}{2} a_1 \sum_i \xi_i \xi_{i+1}$$

Взаимодействие соседних слоёв

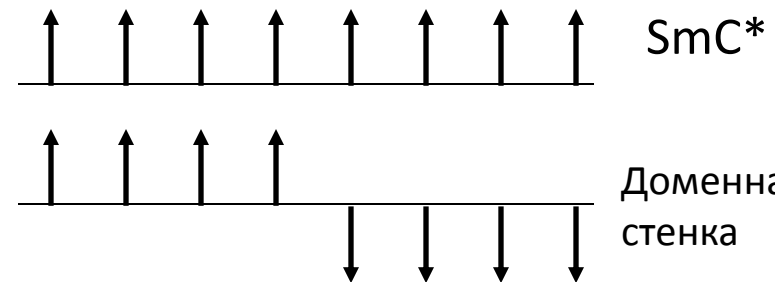
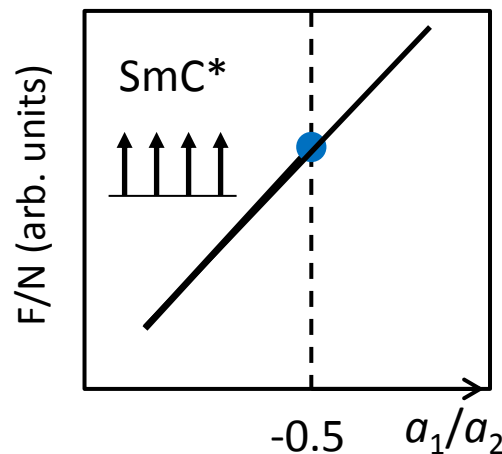
Две соразмерные фазы: SmC* и SmCA*

2. Добавлено взаимодействие через один слой

$$F_{\text{int}} = \frac{1}{2} a_1 \sum_i \xi_i \xi_{i+1} + \frac{1}{8} a_2 \sum_i \xi_i \xi_{i+2}$$



$a_2 > 0$
фрустрация



Энергия доменной стенки

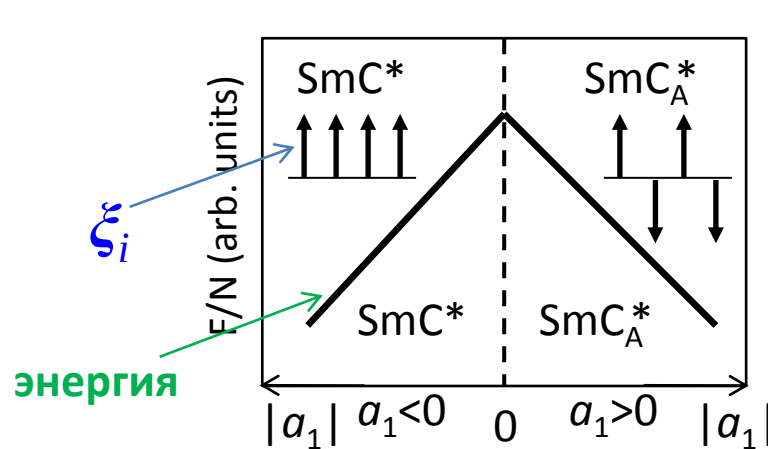
$$\Delta F = -a_1 - 0.5a_2$$

При $a_1/a_2 < -0.5$ энергия $\Delta F > 0$

При $a_1/a_2 = -0.5$ энергия доменной стенки равна нулю $\Delta F = 0$

Следуя Р. Bak and J. von Boehm,
Phys. Rev. B **21**, 5297 (1980)

1. Взаимодействие соседних слоёв



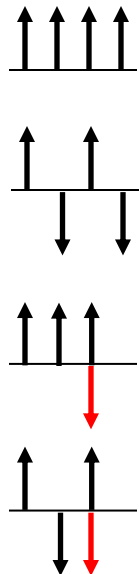
$$F_{\text{int}} = \frac{1}{2} a_1 \sum_i \xi_i \xi_{i+1}$$

Взаимодействие соседних слоёв

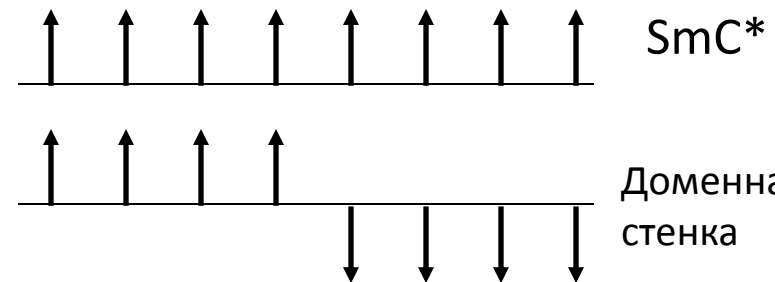
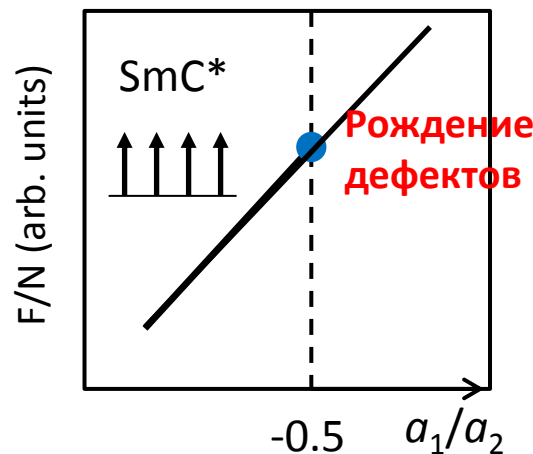
Две соразмерные фазы: SmC^* и SmC_A^*

2. Добавлено взаимодействие через один слой

$$F_{\text{int}} = \frac{1}{2} a_1 \sum_i \xi_i \xi_{i+1} + \frac{1}{8} a_2 \sum_i \xi_i \xi_{i+2}$$



фрустрация



Энергия доменной стенки

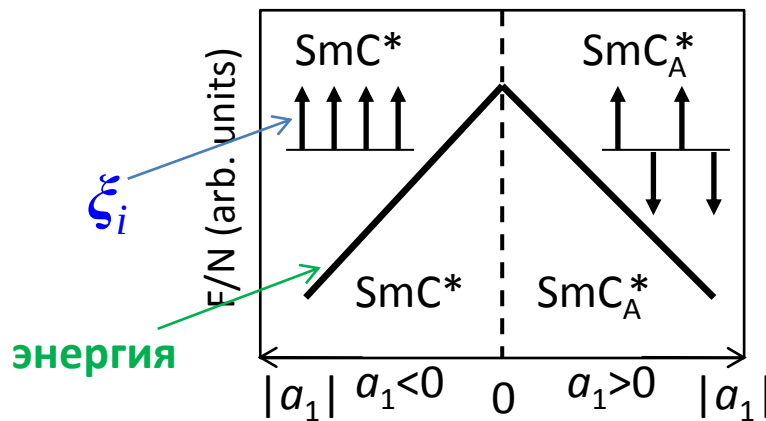
$$\Delta F = -a_1 - 0.5a_2$$

При $a_1/a_2 < -0.5$ энергия $\Delta F > 0$

При $a_1/a_2 = -0.5$ **энергия доменной стенки равна нулю $\Delta F = 0$**

Следуя Р. Bak and J. von Boehm, Phys. Rev. B **21**, 5297 (1980)

1. Взаимодействие соседних слоёв



$$F_{\text{int}} = \frac{1}{2} a_1 \sum_i \xi_i \xi_{i+1}$$

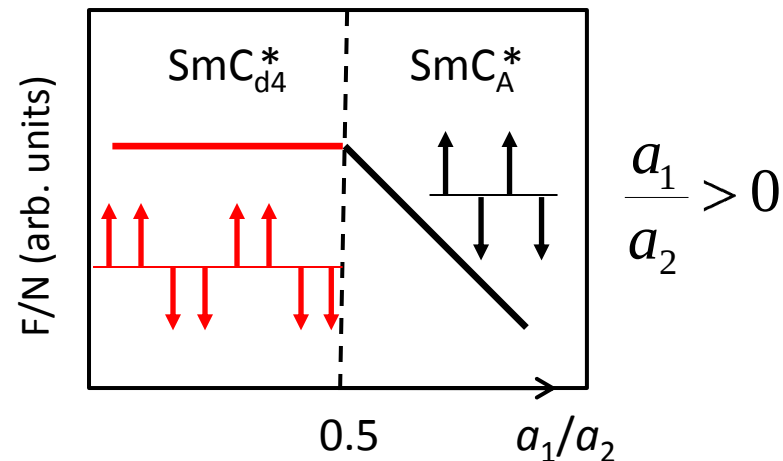
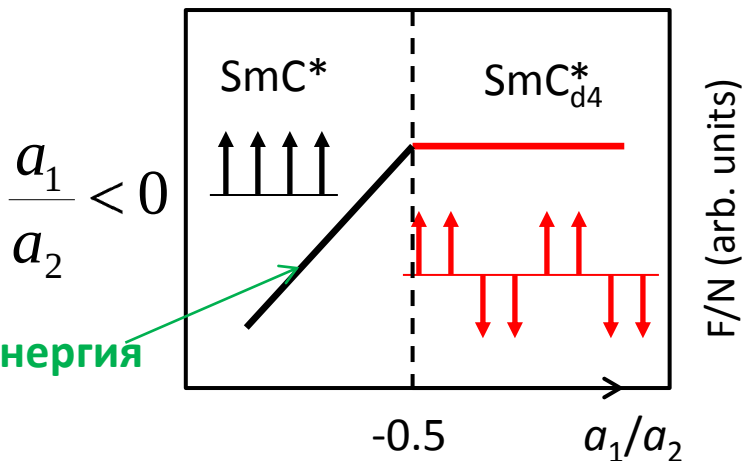
Взаимодействие соседних слоёв

Две соразмерные фазы: SmC^* и SmC_A^*

2. Добавлено взаимодействие через один слой

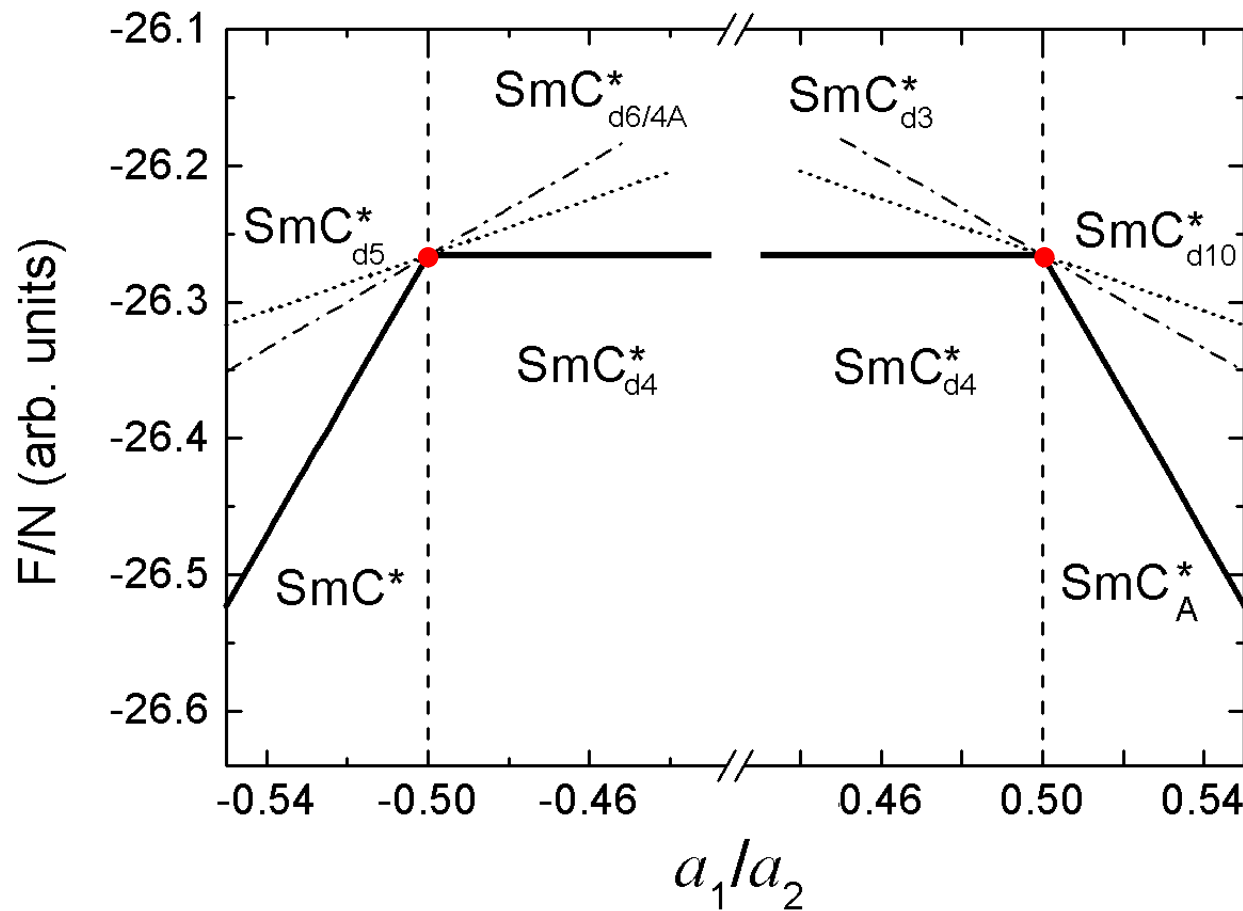
$$F_{\text{int}} = \frac{1}{2} a_1 \sum_i \xi_i \xi_{i+1} + \frac{1}{8} a_2 \sum_i \xi_i \xi_{i+2}$$

Три соразмерные фазы SmC^* , SmC_A^* и SmC_{d4}^*



Энергия различных фаз на слой в зависимости от a_1/a_2

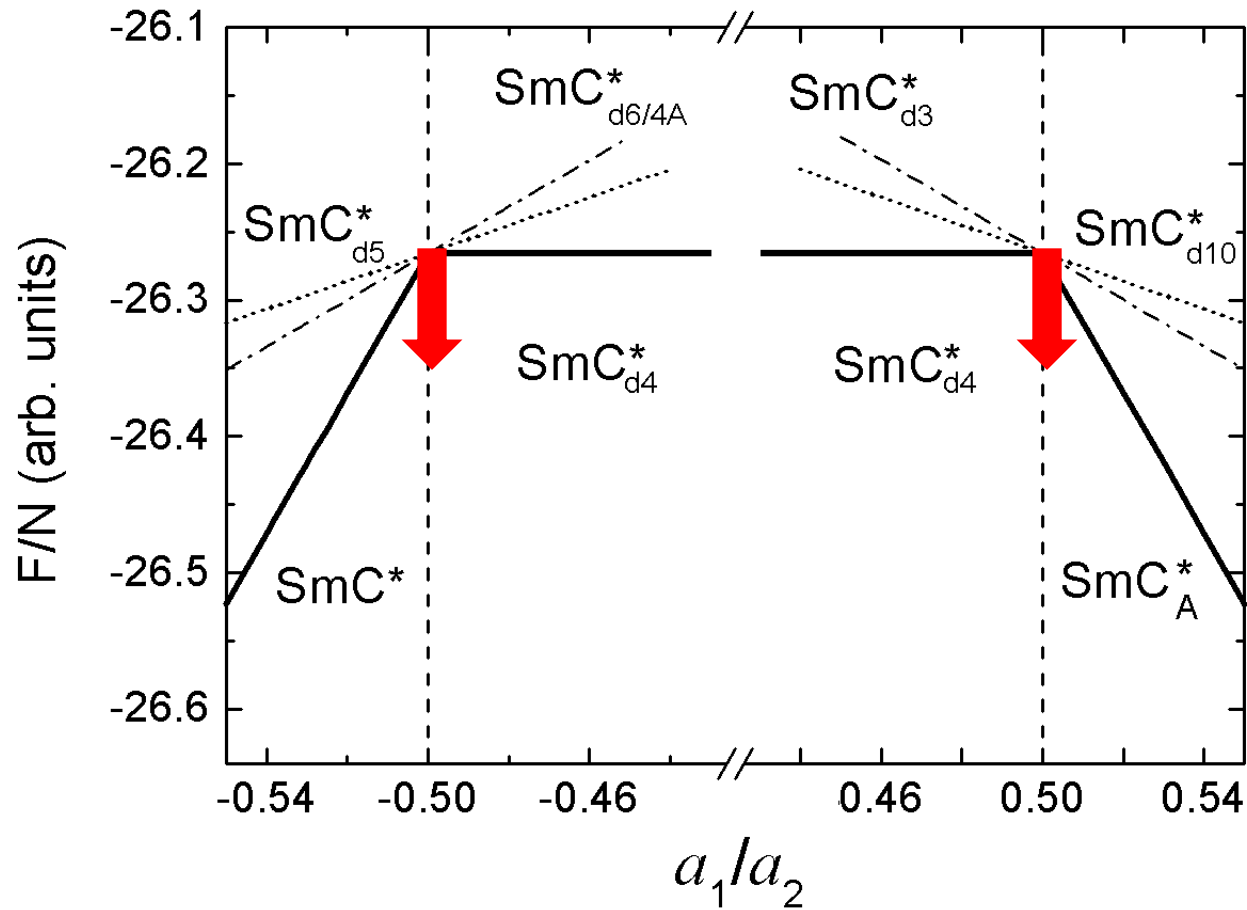
Рассмотрим точку $|a_1/a_2|=0.5$



$|a_1/a_2|=0.5$ точка вырождения

Большое число фаз имеют одинаковую энергию

Большое число фаз имеют одинаковую энергию
 Небольшие воздействия могут уменьшить энергию фаз



Почему те или иные структуры могут стать энергетически выгодными?

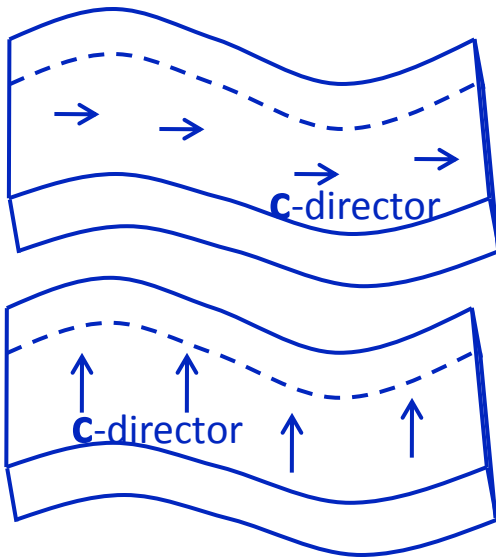
1. Дальнодействующие взаимодействия $a_3 \xi_i \xi_{i+3} + a_4 \xi_i \xi_{i+4}$ через два и через три слоя

Почему те или иные структуры могут стать энергетически выгодными?

1. Дальнодействующие взаимодействия

$$a_3 \xi_i \xi_{i+3} + a_4 \xi_i \xi_{i+4} \quad \text{через два и через три слоя}$$

2. Флуктуации слоёв



Изгиб смектических слоёв
делает выгодным
определённую взаимную
ориентацию директора

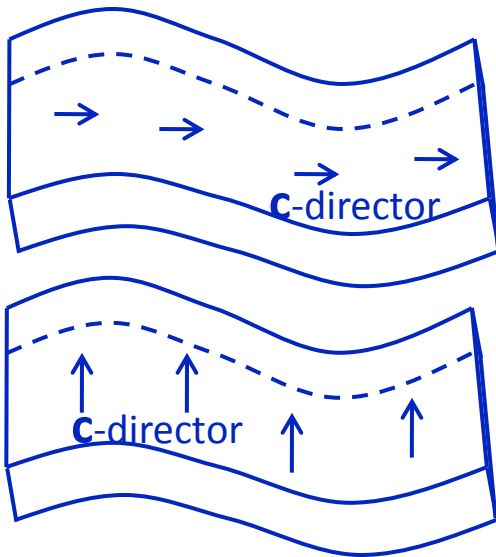
M.B. Hamaneh, P.L. Taylor
PRL 93, 167801 (2004)

Почему те или иные структуры могут стать энергетически выгодными?

1. Дальнодействующие взаимодействия

$$a_3 \xi_i \xi_{i+3} + a_4 \xi_i \xi_{i+4} \quad \text{через два и через три слоя}$$

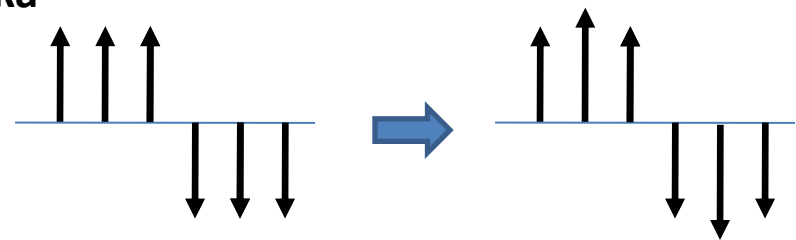
2. Флуктуации слоёв

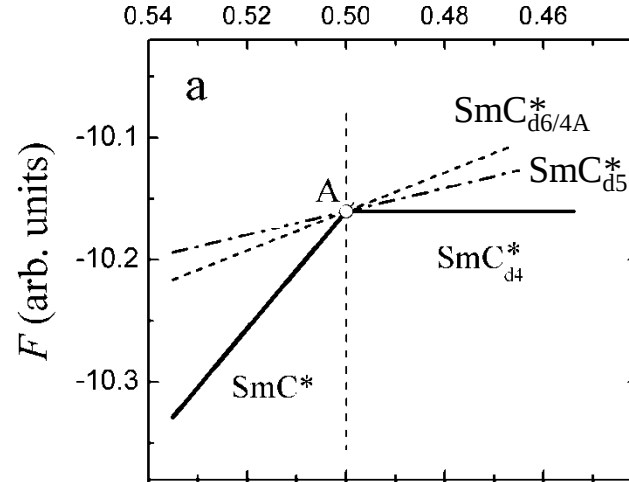


Изгиб смектических слоёв делает выгодным определённую взаимную ориентацию директора

M.B. Hamaneh, P.L. Taylor
PRL 93, 167801 (2004)

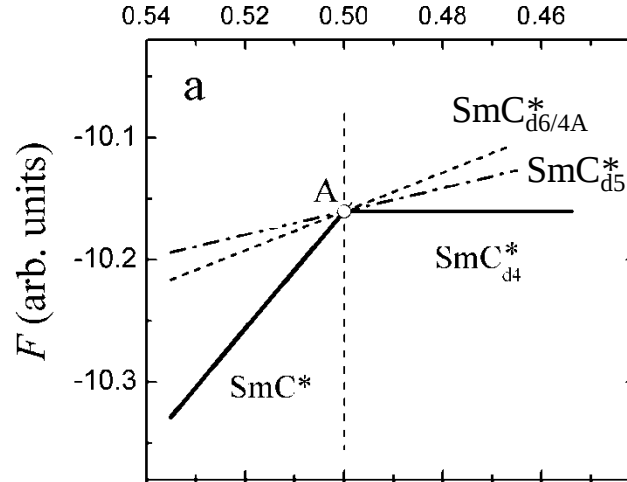
3. Изменение модуля параметра порядка





**Взаимодействие соседних слоёв
и через один слой: вырождение**

$$F_{\text{int}} = \frac{1}{2} a_1 \sum_i \xi_i \xi_{i+1} + \frac{1}{8} a_2 \sum_i \xi_i \xi_{i+2}$$



**Взаимодействие соседних слоёв
и через один слой: вырождение**

$$F_{\text{int}} = \frac{1}{2} a_1 \sum_i \xi_i \xi_{i+1} + \frac{1}{8} a_2 \sum_i \xi_i \xi_{i+2}$$

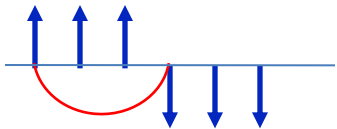
$$a_3 > 0$$

**Добавим взаимодействие
через два слоя**

$$F_{\text{int}} = \frac{1}{2} a_1 \sum_i \xi_i \xi_{i+1} + \frac{1}{8} a_2 \sum_i \xi_i \xi_{i+2}$$

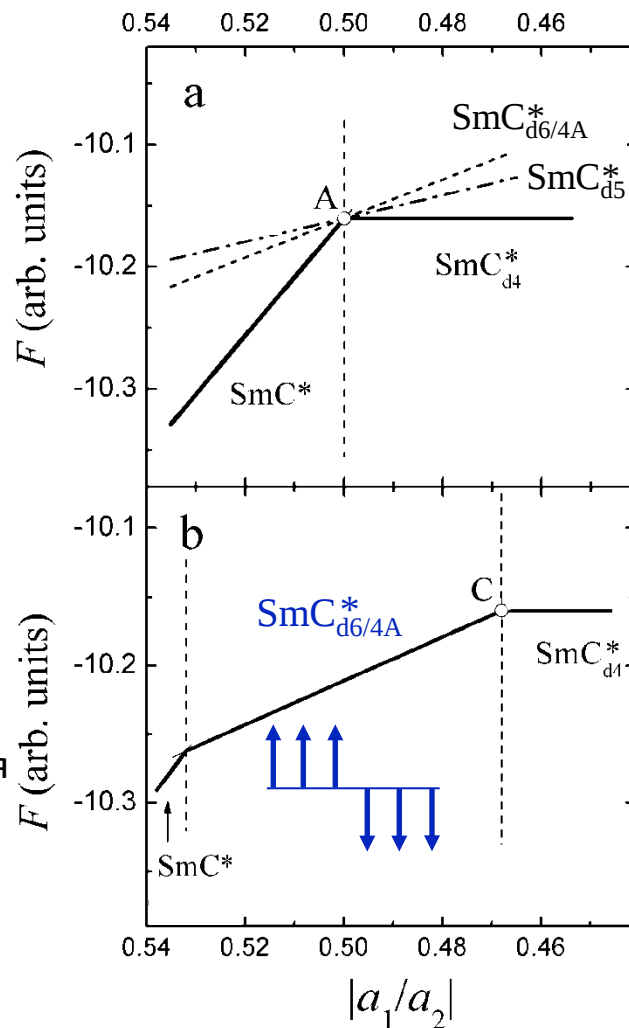
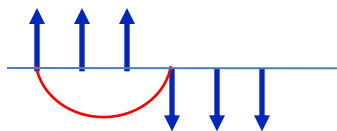
$$+ a_3 \xi_i \xi_{i+3}$$

Выгодна антипараллельная
ориентация ξ_i и ξ_{i+3}



$$a_3 > 0$$

Выгодна антипараллельная
ориентация ξ_i и ξ_{i+3}



$$F_{\text{int}} = \frac{1}{2} a_1 \sum_i \xi_i \xi_{i+1} + \frac{1}{8} a_2 \sum_i \xi_i \xi_{i+2}$$

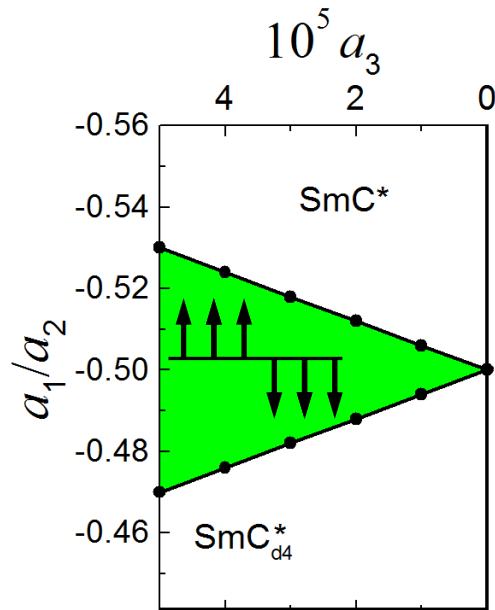
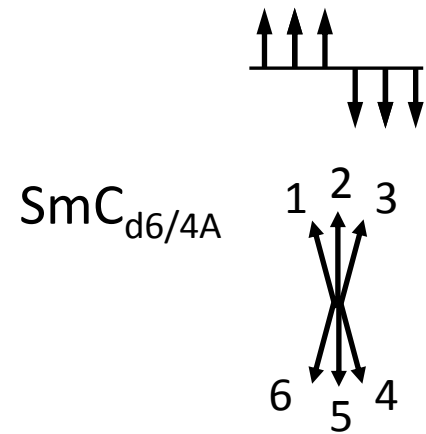
При добавлении взаимодействия
через два слоя появляется фаза
SmC_{d6/4A} с периодом 6 слоёв

$$F_{\text{int}} = \frac{1}{2} a_1 \sum_i \xi_i \xi_{i+1} + \frac{1}{8} a_2 \sum_i \xi_i \xi_{i+2}$$

$$+ a_3 \xi_i \xi_{i+3}$$

$$F_{\text{int}} = \frac{1}{2} a_1 \xi_i \xi_{i+1} + \frac{1}{8} a_2 \xi_i \xi_{i+2} + \underbrace{+ a_3 \xi_i \xi_{i+3}}$$

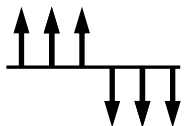
Область стабильности фазы



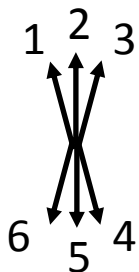
S. Wang et al.
PRL 104, 027801 (2010)

$$F_{\text{int}} = \frac{1}{2}a_1\xi_i\xi_{i+1} + \frac{1}{8}a_2\xi_i\xi_{i+2} + \text{Две фазы с периодом 6 слоёв} \\ + a_3\xi_i\xi_{i+3} + a_4\xi_i\xi_{i+4}$$

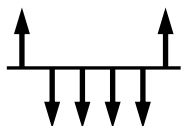
**Antiferro
electric**



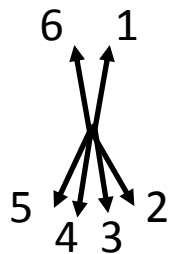
$\text{SmC}_{\text{d6/4A}}$



Ferrielectric



$\text{SmC}_{\text{d6/4F}}$

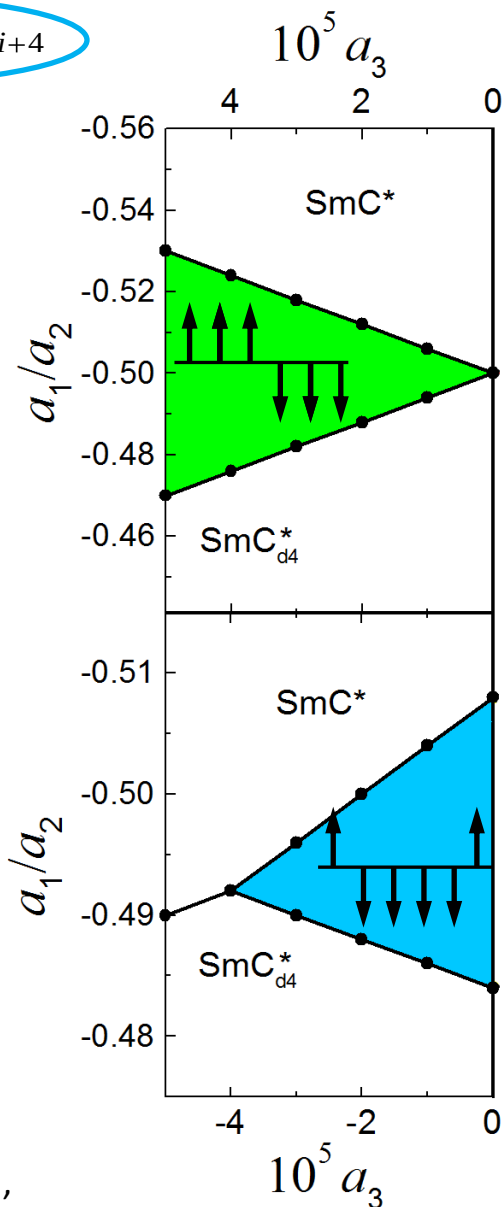


Наблюдалась
Y. Takanishi et al.

PRE 87, 050503 (2013)

Рассчитана

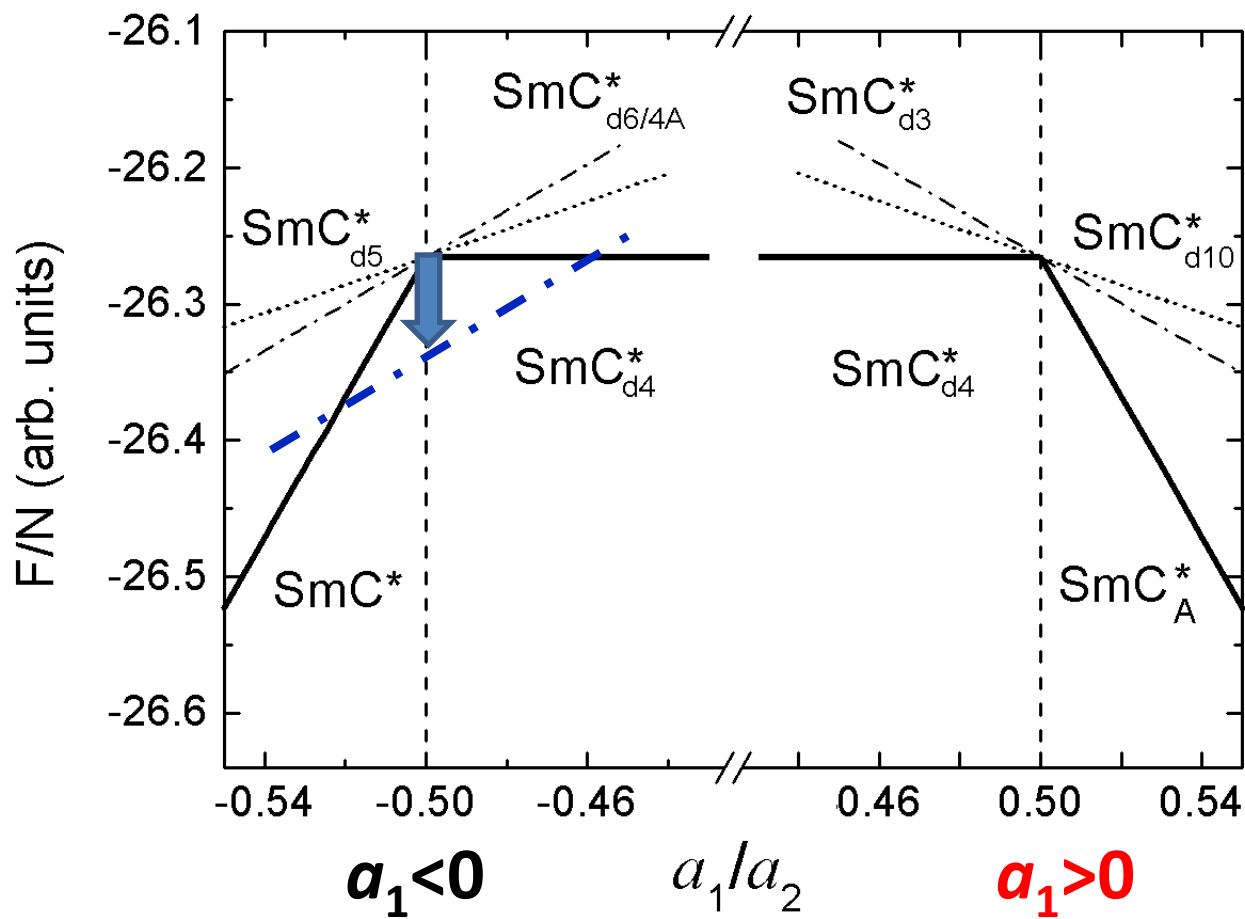
A.V. Emelyanenko, K. Ishikawa,
Soft Matter 9, 3497 (2013)



Взаимодействие через три слоя стабилизирует другую шестислойную фазу

Энергия различных фаз в зависимости от a_1/a_2

Что происходит в правой части диаграммы?

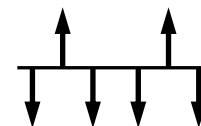
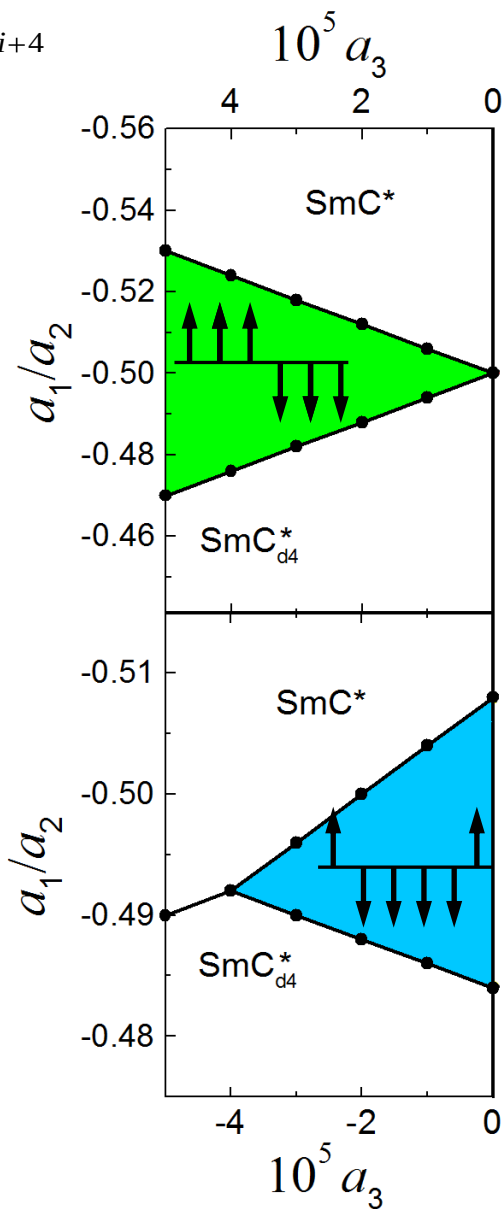
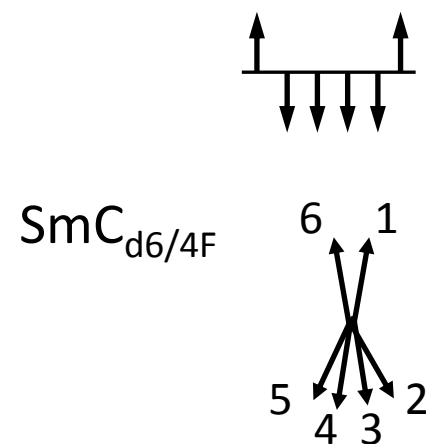
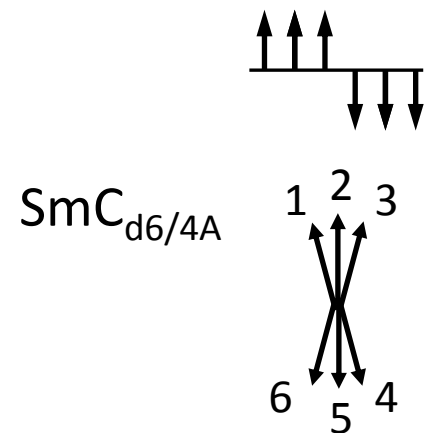


$$F_{\text{int}} = \frac{1}{2}a_1\xi_i\xi_{i+1} + \frac{1}{8}a_2\xi_i\xi_{i+2} +$$

$$+ a_3\xi_i\xi_{i+3} + a_4\xi_i\xi_{i+4}$$

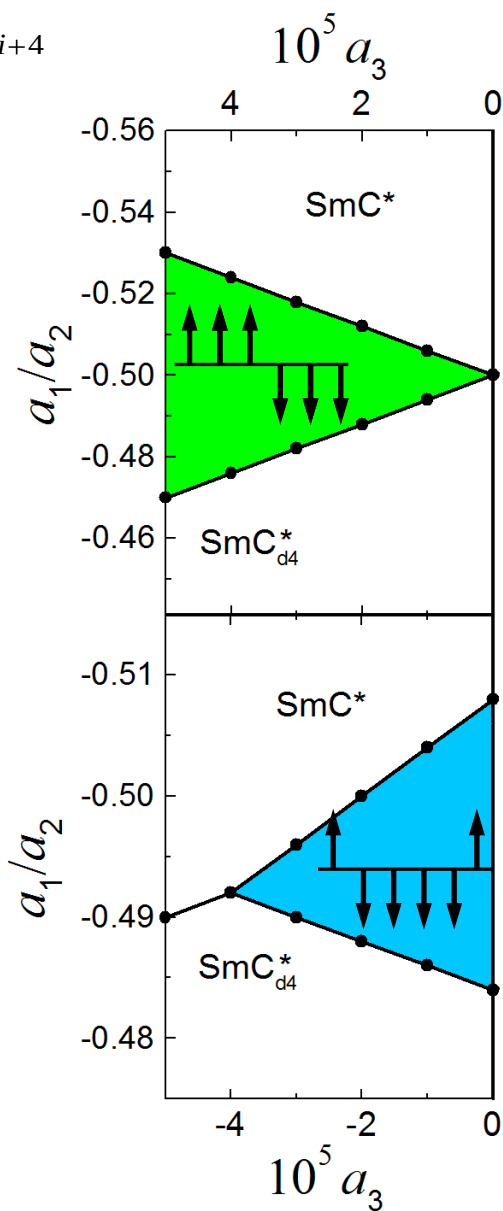
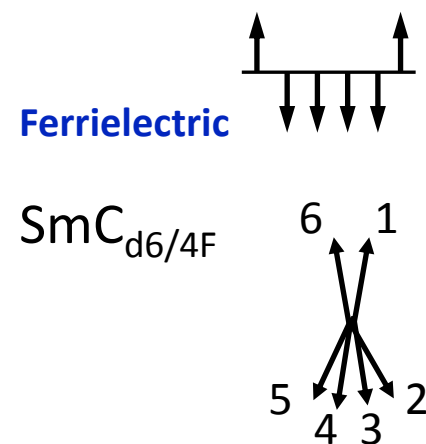
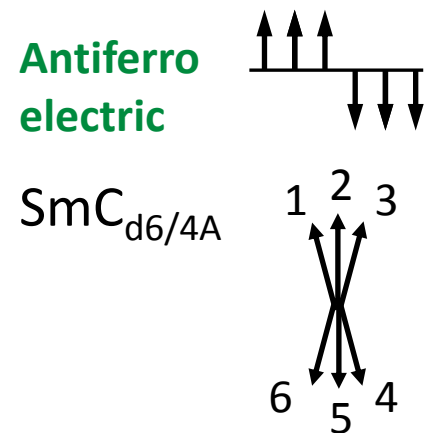
Две фазы с периодом 6 слоёв

Симметрия параллельных
и антипараллельных ориентаций

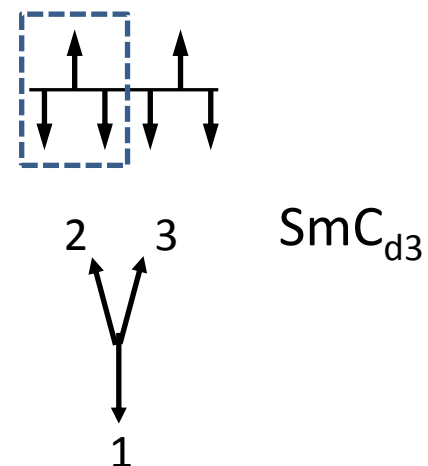


$$F_{\text{int}} = \frac{1}{2}a_1\xi_i\xi_{i+1} + \frac{1}{8}a_2\xi_i\xi_{i+2} + a_3\xi_i\xi_{i+3} + a_4\xi_i\xi_{i+4}$$

Две фазы с периодом 6 слоёв



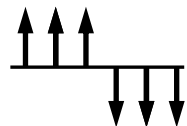
P. Mach et al.,
PRL **81**, 1015 (1998)



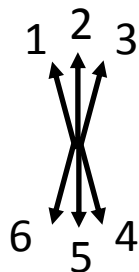
$$F_{\text{int}} = \frac{1}{2}a_1\xi_i\xi_{i+1} + \frac{1}{8}a_2\xi_i\xi_{i+2} + \\ + a_3\xi_i\xi_{i+3} + a_4\xi_i\xi_{i+4}$$

Области стабильности фаз

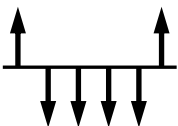
Antiferro
electric



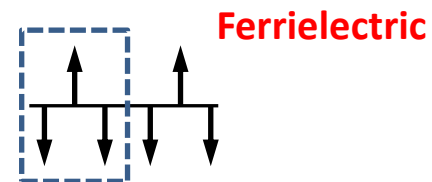
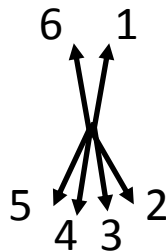
$\text{SmC}_{\text{d6/4A}}$



Ferrielectric

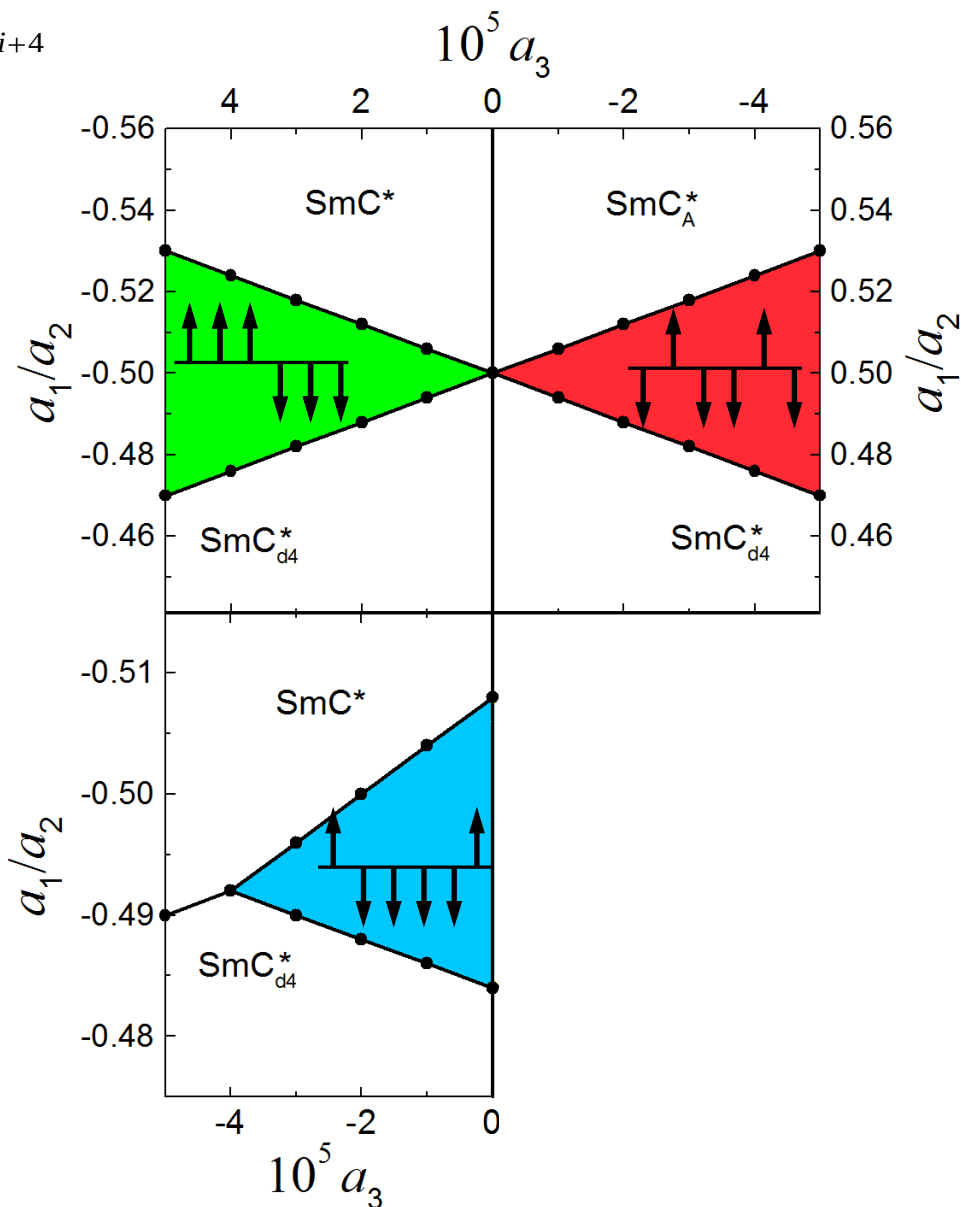
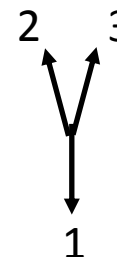


$\text{SmC}_{\text{d6/4F}}$



Ferrielectric

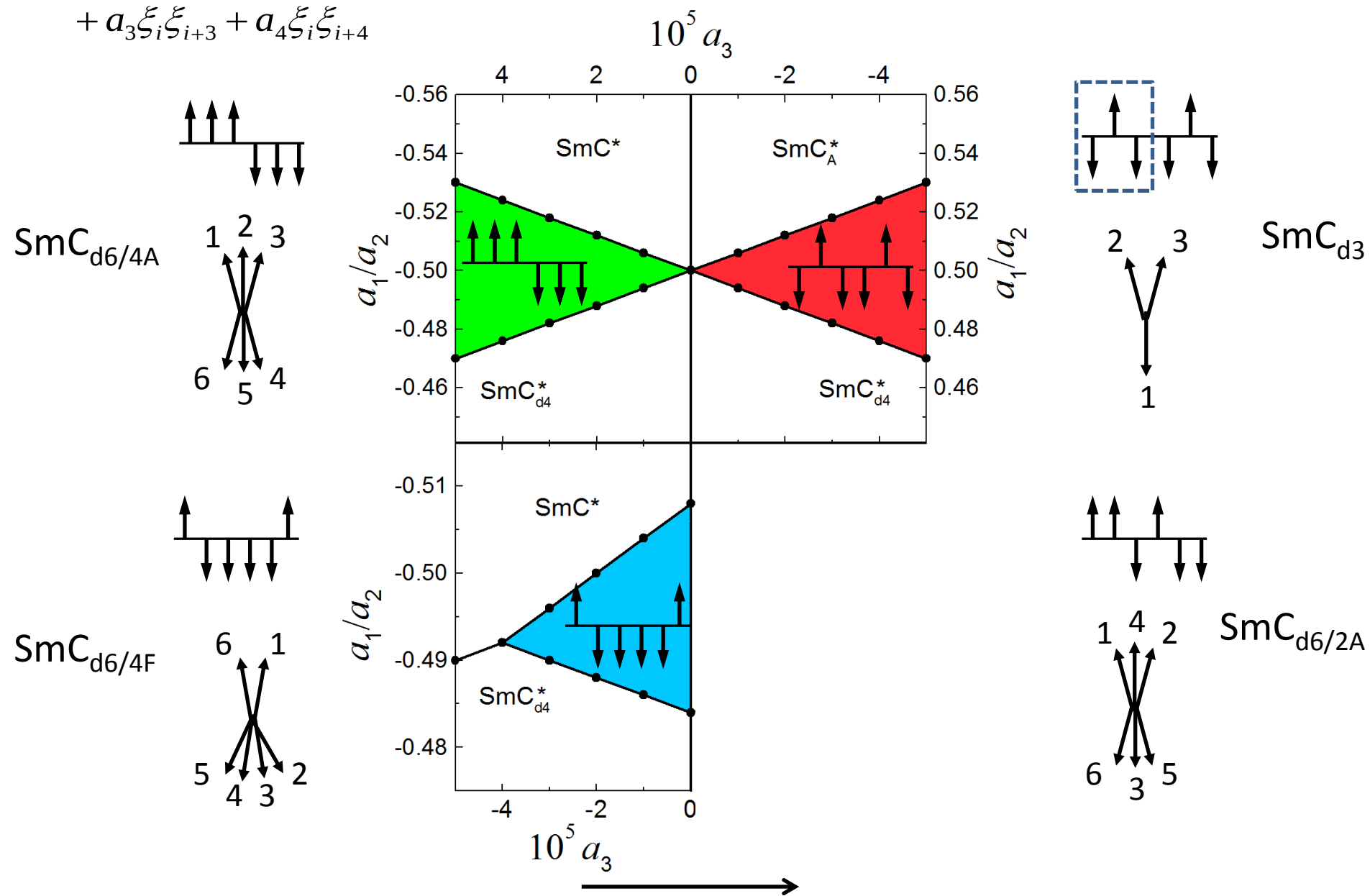
SmC_{d3}



Change of synclinic orientation to anticlinic and vice versa

$$F_{\text{int}} = \frac{1}{2}a_1\xi_i\xi_{i+1} + \frac{1}{8}a_2\xi_i\xi_{i+2} + \\ + a_3\xi_i\xi_{i+3} + a_4\xi_i\xi_{i+4}$$

Области стабильности фаз



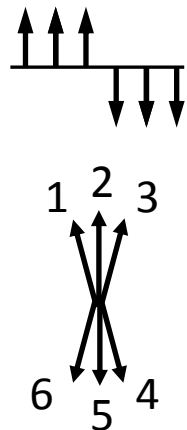
Синклинная ориентация изменяется на антиклинную и наоборот

$$F_{\text{int}} = \frac{1}{2}a_1\xi_i\xi_{i+1} + \frac{1}{8}a_2\xi_i\xi_{i+2} + \\ + a_3\xi_i\xi_{i+3} + a_4\xi_i\xi_{i+4}$$

Шестислойные структуры

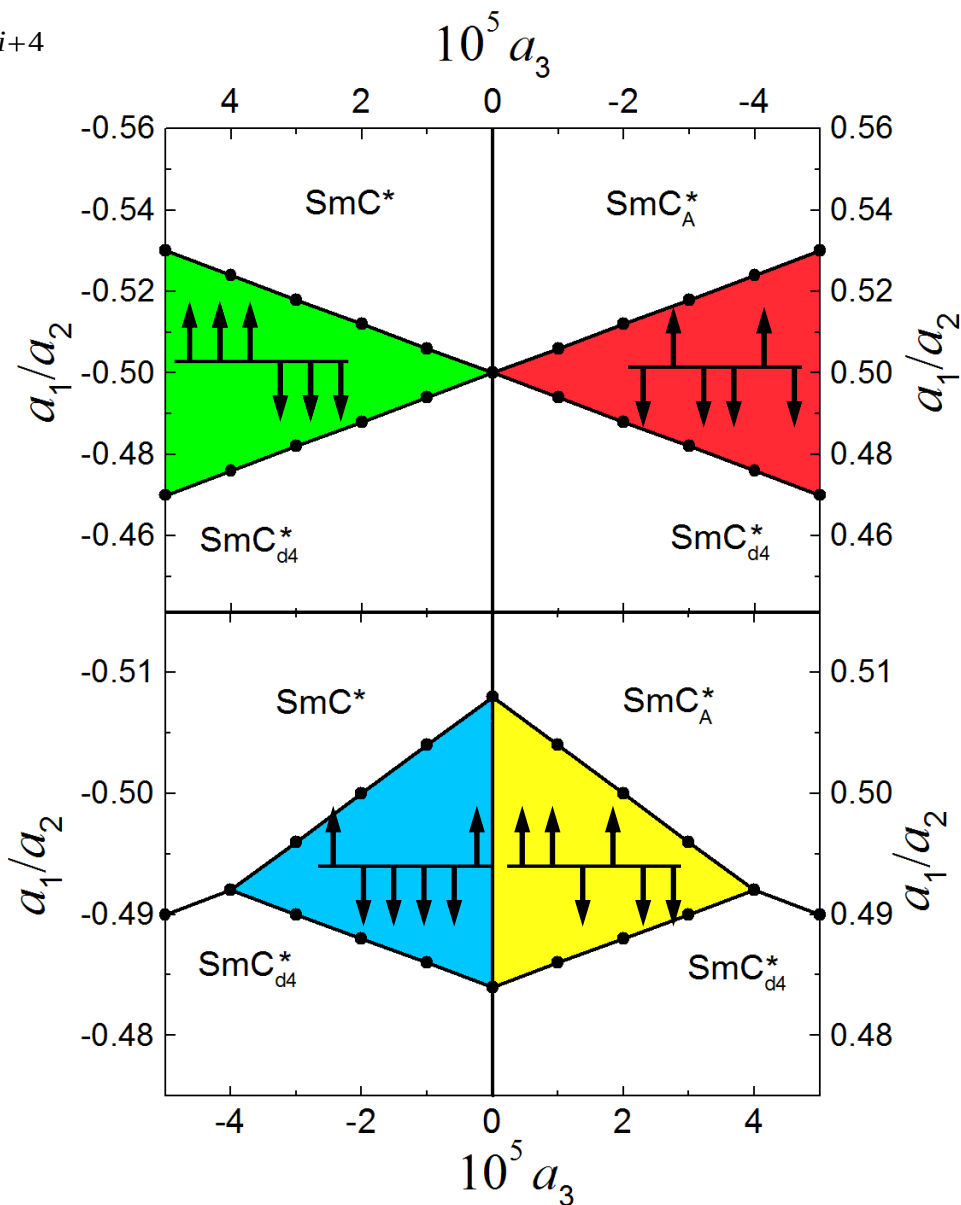
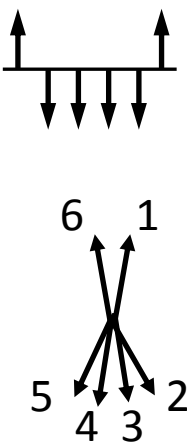
Antiferro
electric

$\text{SmC}_{\text{d6/4A}}$

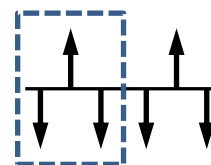


Ferrielectric

$\text{SmC}_{\text{d6/4F}}$



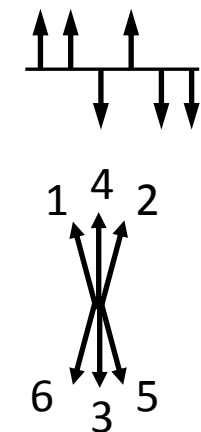
Ferrielectric



SmC_{d3}

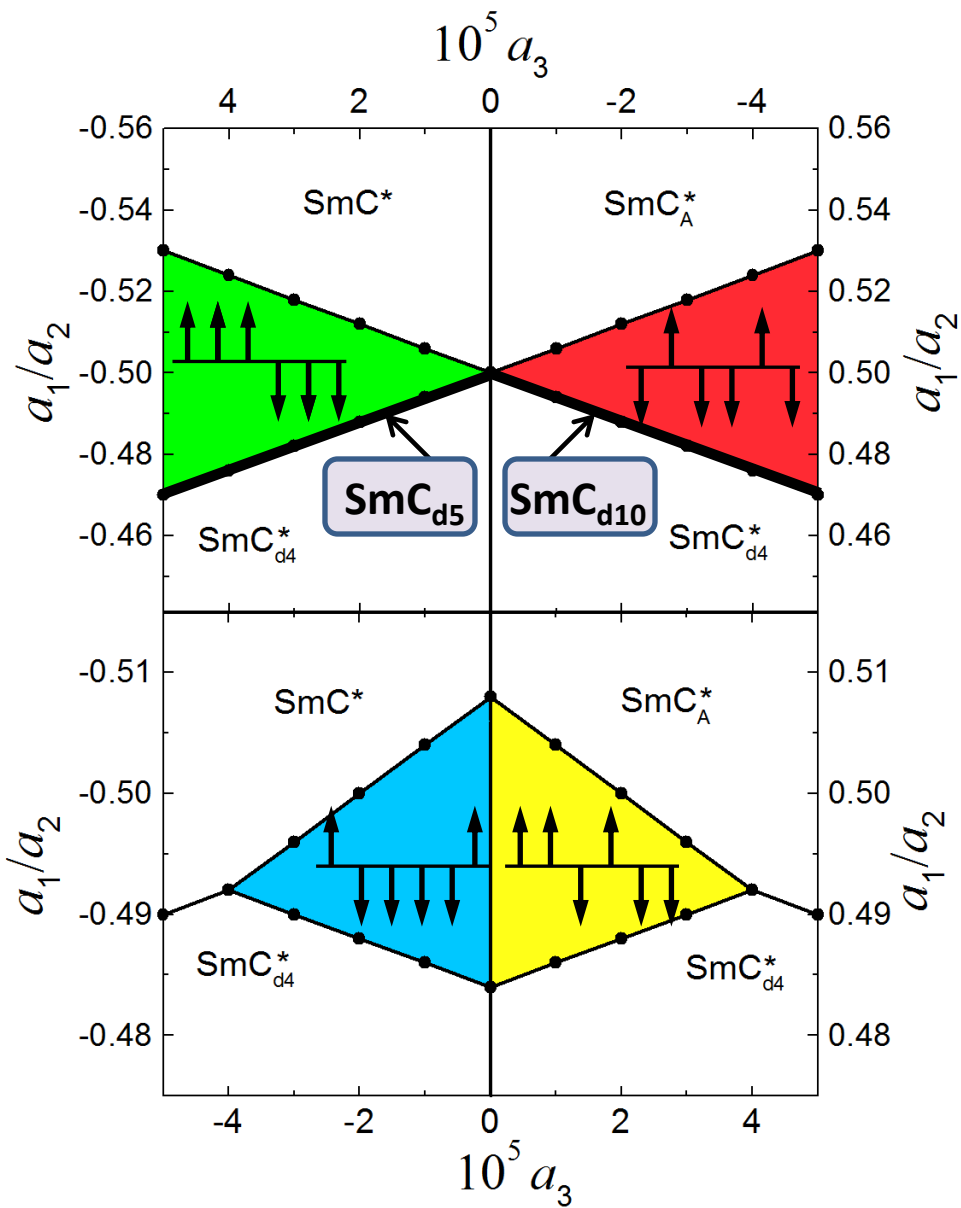
Antiferro
electric

$\text{SmC}_{\text{d6/2A}}$

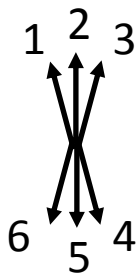


Синклинная ориентация изменяется на антиклинную и наоборот

Другие особенности фазовой диаграммы



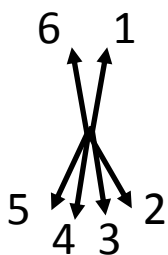
$\text{SmC}_{d6/4A}$



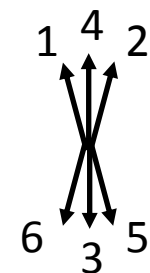
SmC_{d3}



$\text{SmC}_{d6/4F}$

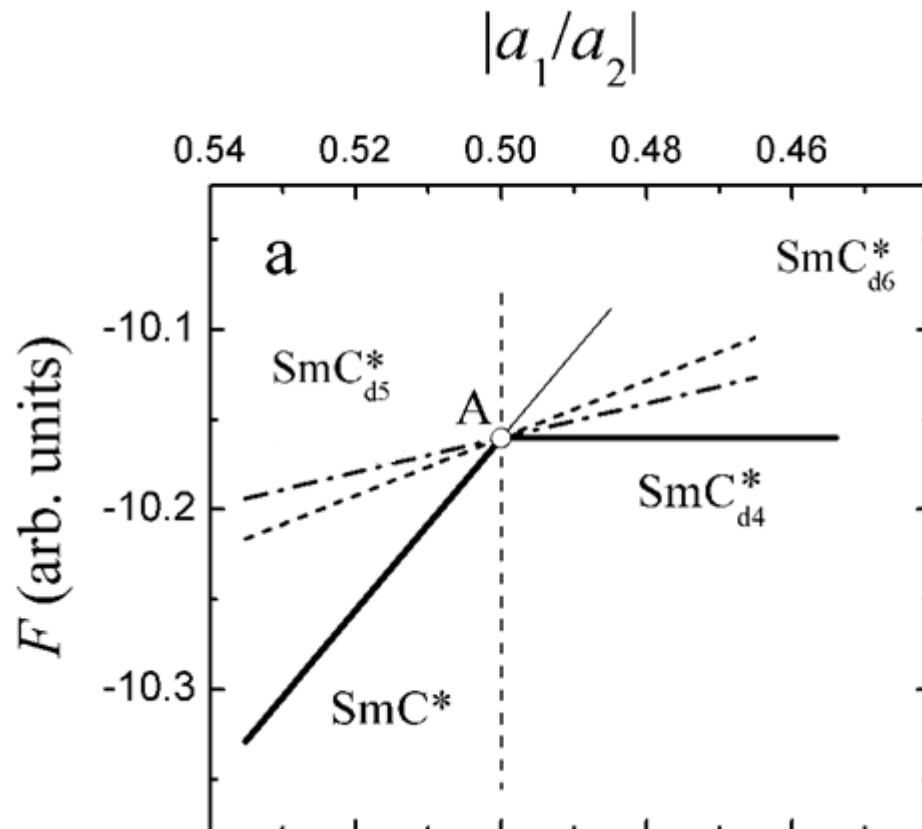


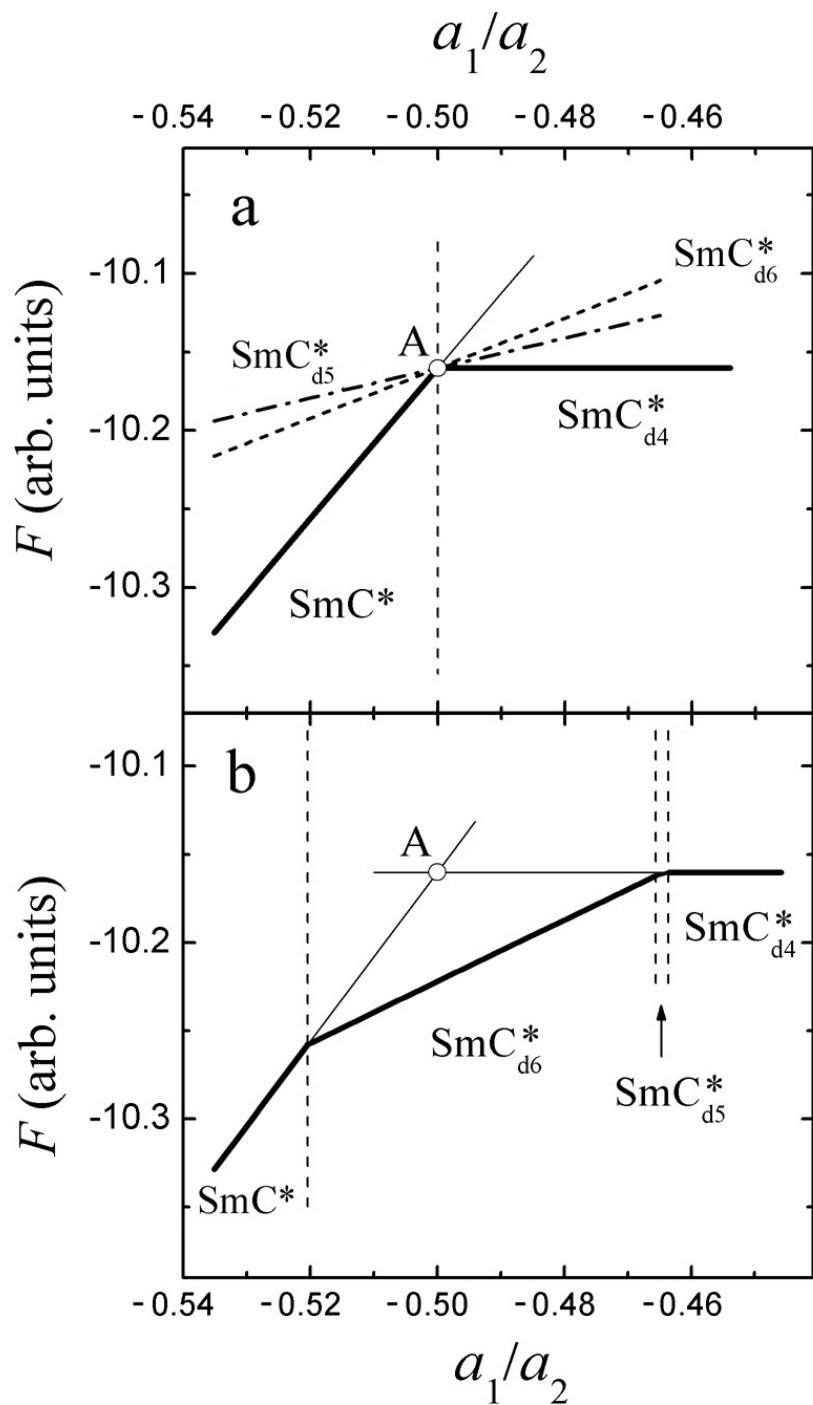
$\text{SmC}_{d6/2A}$



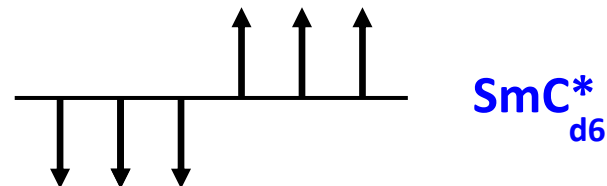
Снятие вырождения:

1. Дальнодействующие взаимодействия
2. Пространственное изменение параметра порядка

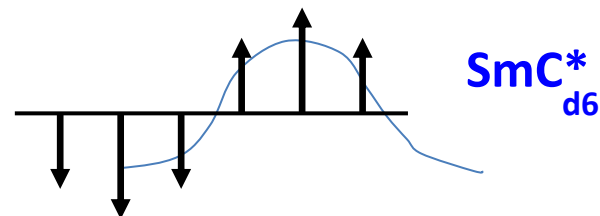




Энергия фаз при $|\xi|=\text{const}$



Энергия фаз при возможности изменения $|\xi|$ от слоя к слою



В результате изменения модуля параметра порядка структура SmC_{d6} становится выгодной

Как определить особенности полярных смектических структур и выяснить причину образования многослойных смектических фаз

Изменение от слоя к слою **только фазы параметра порядка** не приводит к изменению электронной плотности в слоях и не регистрируется в обычном рентгеновском эксперименте

Структуры с пространственным изменением фазы параметра порядка можно изучать с использованием резонансного рассеяния

Изменение от слоя к слою угла наклона молекул (**модуля параметра порядка**) приводит к изменению толщины слоя, которое можно зарегистрировать с помощью нерезонансного рассеяния

P. V. Dolganov, V.M. Zhilin, V.E. Dmitrienko, E.I. Kats, Письма в ЖЭТФ **76**, 579 (2002)

P. V. Dolganov, V.M. Zhilin, V.K. Dolganov, E.I. Kats, Phys. Rev. E **67**, 041716 (2003)

Нерезонансное рассеяние в сегнетиэлектрической SmC_{d3} структуре наблюдалось

P. Fernandes et al., Eur. Phys. J. E **20**, 81 (2006).

(European Synchrotron Radiation Facility, Гренобль)

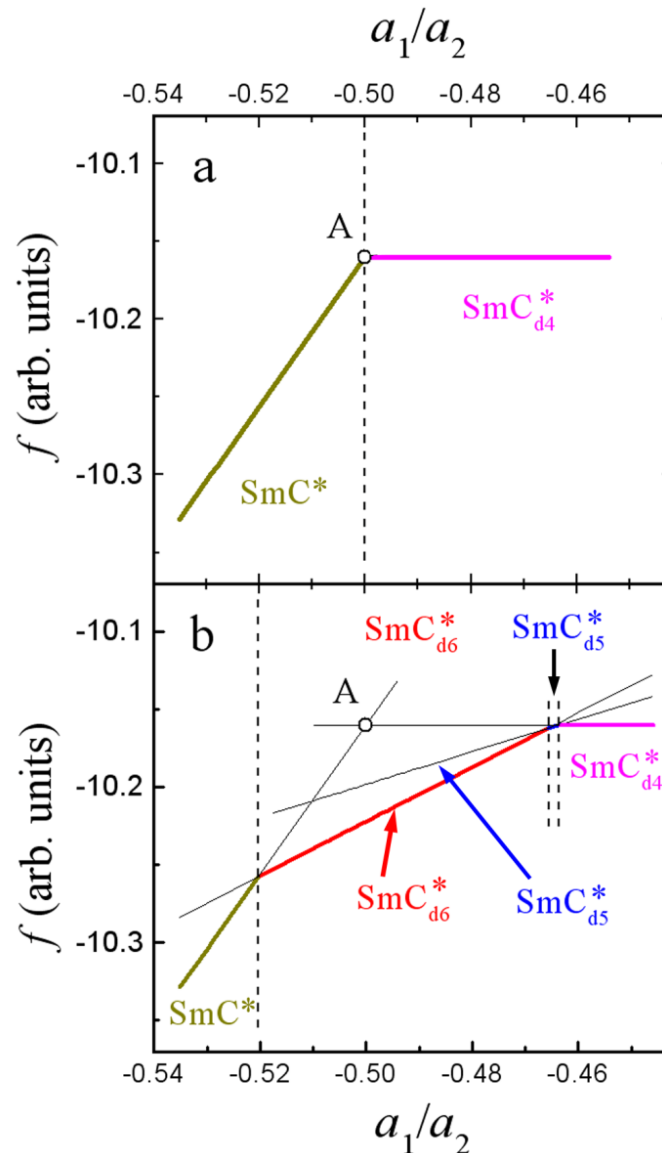
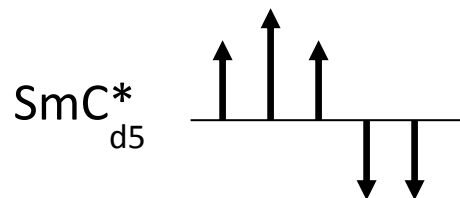
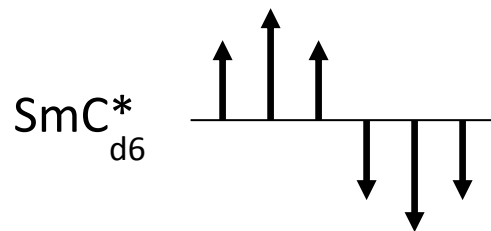
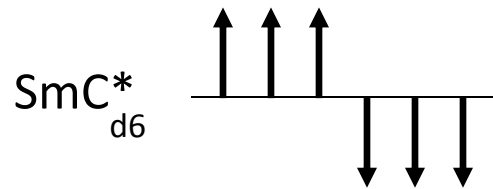
Заключение

Теория Ландау фазовых переходов с двухкомпонентным параметром порядка позволяет описать структуру полярных смектических фаз

Пространственное изменение модуля параметра порядка можно зарегистрировать в нерезонансном рассеянии. Пространственное изменение только фазы параметра порядка будет наблюдаться только в резонансном рассеянии

Эксперименты позволят прояснить причину образования многослойных полярных смектических структур

Появление фаз SmC_{d6}^* и SmC_{d5}^*



Модуль $|\xi|$
постоянен

$$|\xi| = \text{const}$$

Модуль $|\xi|$
может изменяться

$$|\xi| \neq \text{const}$$