

06.2

Флексоэлектрические домены в бинарной смеси нематиков

© В.А. Делев, Ю.И. Тимиров

Институт физики молекул и кристаллов — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Россия
E-mail: delew@anrb.ru

Поступило в Редакцию 21 мая 2020 г.

В окончательной редакции 30 сентября 2020 г.

Принято к публикации 6 октября 2020 г.

Исследовано образование флексоэлектрических доменов в смеси нематических жидких кристаллов N-(4-Methoxybenzylidene)-4-butylaniline и 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl с анизотропией диэлектрической проницаемости $\varepsilon_a \approx 0$ под действием постоянного напряжения. Измерены пороговые характеристики доменной структуры (пороговое напряжение и пространственный период) в исследуемой смеси. Получена оценка разности флексоэлектрических коэффициентов $|e_1 - e_3|$. Показано, что в смеси нематических жидких кристаллов с $\varepsilon_a \approx 0$ пороговое напряжение определяется исключительно отношением $k/(e_1 - e_3)$, где k — средняя константа упругости. Это позволяет вычислять разность флексокоэффициентов $|e_1 - e_3|$ напрямую, исключая свойства поверхностей. Предложенный и апробированный метод определения флексоэлектрических коэффициентов может быть полезным для новых синтезированных нематических жидких кристаллов с $\varepsilon_a < -0.5$.

Ключевые слова: нематический жидкий кристалл, флексоэлектрическая неустойчивость, флексоэлектрические домены, флексоэлектрические коэффициенты.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.02.50542.18388

Существует целый ряд явлений, которые благодаря сочетанию ориентационного порядка с подвижностью молекул наблюдаются только в жидких кристаллах [1–4]. Одним из них является флексоэлектрический эффект, суть которого состоит в возникновении поляризации при деформации средней преимущественной ориентации молекул жидких кристаллов (директора \mathbf{n}). При этом деформация поля директора в однородном электрическом поле инициируется границами ячейки, и конечная энергия сцепления директора с поверхностью служит необходимым условием ее возникновения в одномерном случае. Таким образом, для наблюдения флексодеформации и определения флексокоэффициентов энергия сцепления директора с поверхностью играет важную роль [4]. Однако в смеси нематических жидких кристаллов (НЖК, нематик) с $\varepsilon_a \approx 0$ пороговое напряжение определяется исключительно отношением $k/(e_1 - e_3)$ (здесь k — средняя константа упругости НЖК), что позволяет вычислить разность флексокоэффициентов $|e_1 - e_3|$ напрямую, исключая свойства поверхностей [4].

В ряде нематиков при приложении к планарному слою постоянного напряжения выше некоторого порогового значения U_c возникает флексоэлектрическая неустойчивость, наблюдаемая в виде продольных доменов, ориентированных вдоль исходного направления директора \mathbf{n} . Согласно теории [5–8], образование флексодоменов в планарном слое НЖК возможно только в определенной ограниченной области значений материальных параметров НЖК, отвечающих за неустойчивость, таких как разность флексокоэффициентов $|e_1 - e_3|$, анизотропия диэлектрической проницаемости $\varepsilon_a = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ (ε_{\parallel} —

направление вдоль директора, ε_{\perp} — перпендикулярно директору), константы упругости k_{11} и k_{22} для деформаций поперечного изгиба и кручения (твист-деформация). Этим, в частности, объясняется тот факт, что до сих пор флексодомены не наблюдались в планарных слоях чистого нематика N-(4-Methoxybenzylidene)-4-butylaniline (MBVA) с $\varepsilon_a = -0.53$, так как при $\varepsilon_a \approx -0.5$ порог неустойчивости стремится к бесконечности: $U_c \rightarrow \infty$ [9].

К настоящему времени разработан ряд различных методов измерения флексоэлектрических коэффициентов, как правило, для случая гибридной ориентации НЖК (когда директор ориентирован планарно на одной из подложек и гомеотропно на другой). Однако результаты для суммы $|e_1 + e_3|$ и/или разности $|e_1 - e_3|$ флексокоэффициентов, в частности, для MBVA, полученные различными методами, зачастую значительно расходятся не только по величине, но и по знаку.

Такой разброс значений затрудняет, например, количественный теоретический анализ влияния флексоэффекта на формирование электроконвективных структур в НЖК, где его роль, как показано в [10–13], может быть весьма существенной.

С другой стороны, флексоэлектрический эффект может использоваться в устройствах отображения информации, для создания управляемых электрическим полем дифракционных решеток, а также цветных индикаторных устройств [14].

Таким образом, в настоящее время проблема определения флексоэлектрических коэффициентов НЖК остается актуальной не только с фундаментальной точки зрения, но и в плане технических приложений.

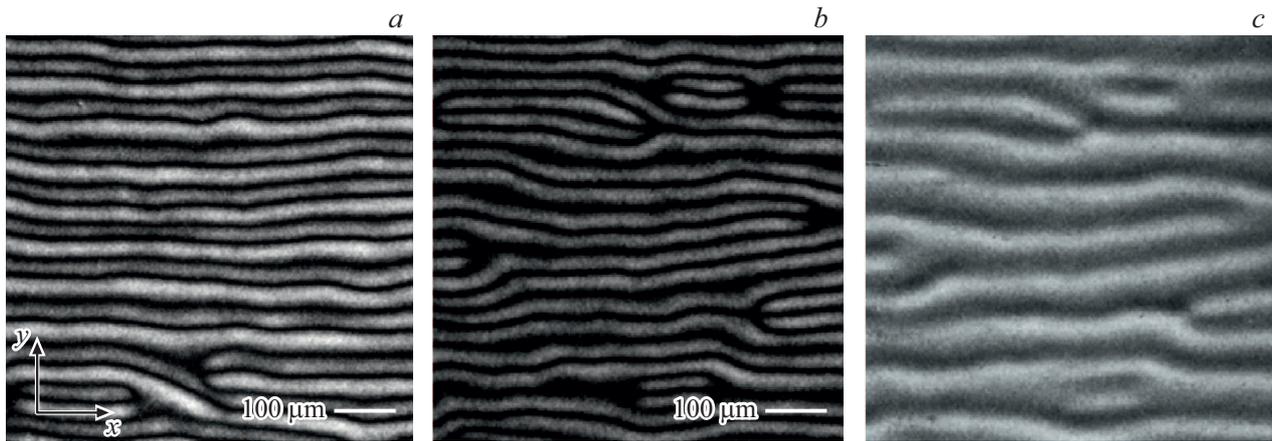


Рис. 1. Флексодомены в смеси НЖК с $\varepsilon_a \approx 0$. *a* — $U = 3.25$ V, $\Lambda = 85$ μm ; *b* — $U = 4.6$ V, $\Lambda = 70$ μm ; *c* — $U = 4.6$ V (с фазовой пластинкой $\lambda/4$). Поляризатор и анализатор скрещены, при этом поляризатор перпендикулярен директору. Толщина ЖК-ячейки $d = 40$ μm .

Целью настоящей работы является изучение флексоэффекта в бинарной смеси нематиков MBVA и 4-Суано-4'-pentylbiphenyl (5CB) с диэлектрической анизотропией $\varepsilon_a \approx 0$. Поскольку в смеси НЖК с компенсированной диэлектрической анизотропией $\varepsilon_a \approx 0$ пороговое напряжение определяется исключительно соотношением $k/(e_1 - e_3)$, можно вычислить флексоэлектрические коэффициенты напрямую, исключая свойства поверхностей [4]. Для этого исходя из зависимости контраста изображений доменных структур от приложенного к слою НЖК постоянного напряжения необходимо определить порог образования флексодоменов и затем получить оценку разности флексокоэффициентов в рамках теории Бобылева–Пикина [5].

Для получения бинарной смеси НЖК с $\varepsilon_a \approx 0$ использовались жидкие кристаллы MBVA и 5CB с диэлектрической анизотропией $\varepsilon_a^{\text{MBVA}} = -0.53$ и $\varepsilon_a^{\text{5CB}} = +13.3$ при 25°C [15,16]. Диэлектрическая анизотропия смеси определялась по стандартной формуле

$$\varepsilon_a = wt\varepsilon_a^{\text{MBVA}} + (1 - wt)\varepsilon_a^{\text{5CB}},$$

где $wt = 0.96$ — весовая доля MBVA в смеси с $\varepsilon_a \approx 0$. После приготовления смесь НЖК с $\varepsilon_a \approx 0$ заключалась между двумя прозрачными подложками с проводящим покрытием из SnO_2 , разделенными майларовыми прокладками заданной толщины. Планарная ориентация создавалась натиранием поверхностей электродов в одном направлении. Для изучения зависимости флексоэффекта от толщины жидкокристаллического (ЖК) слоя использовались прокладки толщиной $d = 13, 23$ и 40 μm . Все измерения проводились при комнатной температуре ($T = 25^\circ\text{C}$).

Возникающие под действием приложенного постоянного напряжения пространственно-периодические структуры наблюдались в поляризационно-оптический микроскоп Zeiss Axio Imager, а их изображения регистрировались при помощи CCD-камеры PCO VX44 с

разрешением 512×512 точек, частотой кадров 25 Hz и 256 уровнями серого цвета. Оцифрованные изображения обрабатывались на компьютере.

Для определения порогов образования пространственно-периодических структур приложенное напряжение изменялось от $U = 0$ V до $U > U_c$ с шагом $\Delta U = 50$ mV. ЖК-образец выдерживался в течение 5 min при данном напряжении, чтобы обеспечить релаксацию возможных переходных процессов (характерное время релаксации составляет $\sim 1-10$ s). Контраст полученных изображений C вычислялся по формуле [17,18]:

$$C = \left\langle \sqrt{\frac{1}{512} \sum_{i=1}^{512} \left(\frac{I_{ij}}{I_j^{av}} - 1 \right)^2} \right\rangle,$$

где I_{ij} — интенсивность i -го пиксела в j -й линии, I_j^{av} — средняя величина интенсивности j -й линии, а угловые скобки означают усреднение по различным линиям. Для определения контраста каждого изображения использовалось, как правило, 100 линий, ориентированных перпендикулярно направлению ориентации доменной структуры. Линейный фитинг зависимости контраста C от приложенного напряжения U вблизи порога позволяет достаточно точно определить критическое напряжение U_c образования пространственно-периодической структуры. Пространственный период Λ структур определялся с помощью двумерного фурье-преобразования оцифрованных изображений. Возможность возникновения гидродинамических потоков в пространственно-периодических структурах контролировалась с помощью анализа движения пробных частиц диаметром $2-4$ μm , добавленных в НЖК. Основные результаты изложены для ячейки с толщиной слоя НЖК $d = 40$ μm . Заметим, что в этом случае регистрация гидродинамических потоков в ЖК-образце методом пробных частиц может быть проведена более точно, чем в случае ячеек меньшей толщины.

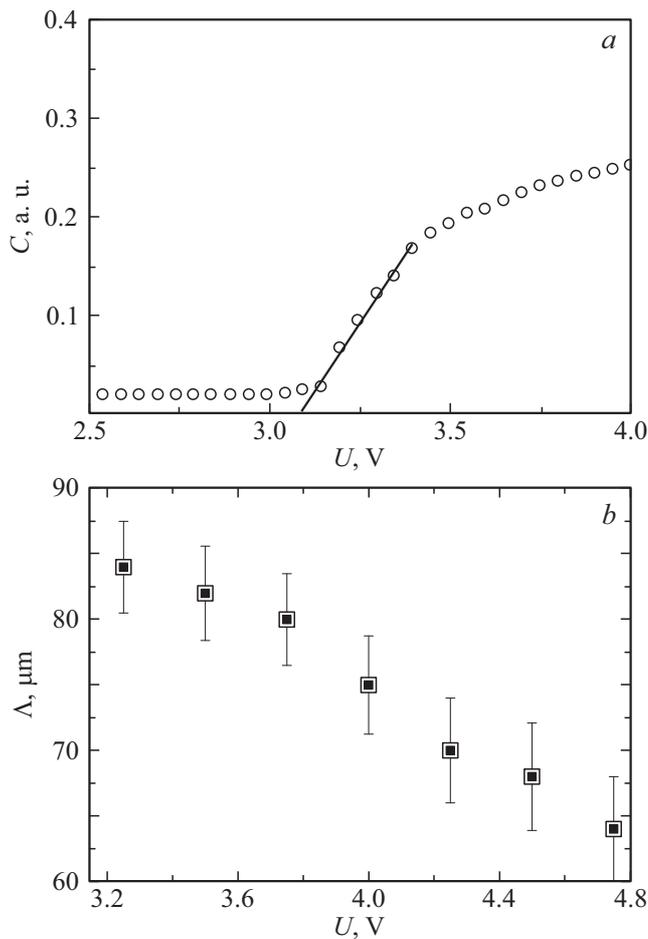


Рис. 2. *a* — зависимость контраста C от приложенного напряжения U ; *b* — зависимость пространственного периода флексодоменов Λ от приложенного напряжения U .

Рассмотрим структурные превращения, возникающие в смеси НЖК под действием постоянного приложенного напряжения. На рис. 1 представлены изображения флексодоменов, которые ориентированы вдоль исходной планарной ориентации директора $\mathbf{n} \parallel \mathbf{x}$ на подложках ЖК-ячейки и являются периодическими вдоль оси u . На рис. 1, *a* изображение флексодоменов представлено вблизи порога $U \sim U_c$. На рис. 1, *b* изображены домены, полученные при более высоком напряжении. Установлено, что с увеличением приложенного напряжения пространственный период доменной структуры уменьшается, при этом растет число дефектов (рис. 1, *b*).

Для ЖК-ячеек различной толщины ($d = 13, 23$ и $40 \mu\text{m}$) пороговые напряжения образования флексоэлектрических доменов практически не изменяются и составляют $U_c = 3.2 \pm 0.1$ V (рис. 2, *a*). Пространственный период (ширина) доменной структуры Λ при $U = U_c$ растет линейно с увеличением толщины слоя смеси НЖК $\Lambda_c/d = 2.13 \pm 0.1$ и уменьшается с увеличением приложенного напряжения выше порога (рис. 2, *b*). При

смене полярности пороги не меняются в отличие от случая ЖК-ячеек с гибридной ориентацией [19].

Поляризационно-оптический анализ с использованием фазовой пластинки $\lambda/4$ для усиления вклада твист-моды $\pm\varphi$ в контраст полученного изображения доменной структуры показал (рис. 1, *c*), что образование флексодоменов сопровождается выходом директора из плоскости (xz) исходной планарной ориентации на угол $\pm\varphi$ в соседних полупериодах флексоэлектрических доменов.

При увеличении приложенного напряжения $U \geq 5.0$ V наблюдалось вращение пробных частиц, что свидетельствует о возникновении электроконвективной моды. С дальнейшим увеличением приложенного напряжения электроконвективная мода подавляет флексоэлектрическую неустойчивость.

Проведем оценку разности флексоэлектрических коэффициентов $|e_1 - e_3|$ исследуемой смеси НЖК, используя формулу Пикина [5]; с учетом того, что $\varepsilon_a = 0$, получим

$$|e_1 - e_3| = 2\pi k / U_c,$$

где $k = (k_{11} + k_{22})/2 = 5.43 \cdot 10^{-12}$ N — средняя константа упругости НЖК. Подставляя $U_c = 3.2$ V, получим $|e_1 - e_3| \approx 1.07 \cdot 10^{-11}$ C/m, что близко к оценке флексокоэффициентов НЖК МВВА $|e_1 - e_3| \approx 1.70 \cdot 10^{-11}$ C/m, полученной полуэмпирическим методом [18,19], а также к величине $|e_1 - e_3| \approx 1.40 \cdot 10^{-11}$ C/m, определенной в [20]. Для периода флексодоменов имеем, согласно теории Бобылева–Пикина, $\Lambda_c/d \approx 2$, в нашем случае с учетом погрешностей измерений $\Lambda_c/d = 2.13 \pm 0.1$.

Таким образом, в работе, по-видимому, впервые наблюдались флексодомены в бинарной смеси НЖК МВВА и 5СВ. Определена разность флексокоэффициентов $|e_1 - e_3|$ смеси НЖК с $\varepsilon_a = 0$. При оценке величины $|e_1 - e_3|$ основная задача для бинарной смеси НЖК с $\varepsilon_a = 0$ сводится к достаточно точному экспериментальному измерению весовых долей компонентов смеси и определению порога возникновения флексодоменов U_c . Предложенный в работе метод может являться альтернативным для определения флексокоэффициентов новых синтезированных НЖК с $\varepsilon_a < -0.5$.

Благодарности

Авторы благодарны А.П. Крехову за полезные дискуссии.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания № АААА-А19-119022290052-9.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R.B. Meyer, Phys. Rev. Lett., **22** (18), 918 (1969). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.1538>
- [2] П. де Жен, *Физика жидких кристаллов* (Мир, М., 1977).
- [3] С.А. Пикин, *Структурные превращения в жидких кристаллах* (Наука, М., 1981).
- [4] Л.М. Блинов, *Жидкие кристаллы. Структура и свойства* (ЛИБРОКОМ, М., 2013).
- [5] Ю.П. Бобылев, С.А. Пикин, ЖЭТФ, **72** (1), 369 (1977).
- [6] Y.P. Bobylev, V.G. Chigrinov, S.A. Pikin, J. de Phys. Coll., **40** (C3), 331 (1979). <https://doi.org/10.1051/jphyscol.1979364>
- [7] *Flexoelectricity in liquid crystals. Theory, experiments and applications*, ed by A. Buka, N. Eber (Imperial College Press, 2012).
- [8] A. Krekhov, W. Pesch, Á. Buka, Phys. Rev. E, **83** (5), 051706 (2011). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.83.051706>
- [9] М.И. Барник, Л.М. Блинов, А.Н. Труфанов, Б.А. Уманский, ЖЭТФ, **73** (5), 1936 (1977).
- [10] A. Krekhov, W. Pesch, N. Eber, T. Toth-Katona, A. Buka, Phys. Rev. E, **77** (2), 021705 (2008). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.77.021705>
- [11] T. Toth-Katona, N. Eber, A. Buka, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **511** (1), 11/[1481] (2009). <https://doi.org/10.1080/15421400903048461>
- [12] Э.С. Батыршин, А.П. Крехов, О.А. Скалдин, В.А. Делев, ЖЭТФ, **141** (6), 1200 (2012). [Пер. версия: <https://doi.org/10.1134/S1063776112040061>].
- [13] N. Eber, P. Salamon, A. Buka, Liq. Cryst. Rev., **4** (2), 101 (2016). <https://doi.org/10.1080/21680396.2016.1244020>
- [14] D.J. Gardiner, S.M. Morris, F. Castles, M.M. Qasim, W.-S. Kim, S.S. Choi, H.-J. Park, I.-J. Chung, H.J. Coles, Appl. Phys. Lett., **98** (26), 263508 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3605597>
- [15] Н. Кнеппе, F.Schneider, N.K. Sharma, J. Chem. Phys., **77** (6), 3203 (1982). <https://doi.org/10.1063/1.444195>
- [16] M.J. Bradshaw, E.P. Raynes, J.D. Bunning, T.E. Faber, J. de Phys., **46** (9), 1513 (1985). <https://doi.org/10.1051/jphys:019850046090151300>
- [17] В.А. Делев, О.А. Скалдин, Письма в ЖТФ, **30** (16), 36 (2004).
- [18] В.А. Делев, А.П. Крехов, ЖЭТФ, **152** (6), 1414 (2017). [Пер. версия: <https://doi.org/10.1134/S1063776117120032>].
- [19] S.P. Palto, N.J. Mottram, M.A. Osipov, Phys. Rev. E, **75** (6), 061707 (2007). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.75.061707>
- [20] T. Takahashi, S. Hashidate, H. Nishijou, M. Usui, M. Kimura, T. Akahane, Jpn. J. Appl. Phys., **37** (4A), 1865 (1998). <https://doi.org/10.1143/JJAP.37.1865>