

FERROELECTRICITY IN MESOPHASES

B. A. STRUKOV

The possibilities of the appearance of spontaneous electric polarization in mesophase – liquid crystalline state of substances – are considered. The special features of the mesophase structures, where ferroelectricity is possible, are considered. The mesophases are described where the anti-ferroelectric type of ordering of the electrical dipoles of molecules is possible. The prospects of technical applications of ferroelectric mesophases are touched upon.

Рассмотрены возможности возникновения спонтанной электрической поляризации в мезофазном – жидкокристаллическом – состоянии вещества. Проанализированы особенности структуры мезофаз, в которых возможно сегнетоэлектричество. Описаны обнаруженные в последние годы мезофазы с антисегнетоэлектрическим типом упорядочения электрических диполей молекул, перспективы применения сегнетоэлектрических мезофаз в технике.

© Струков Б.А., 1999

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВО В МЕЗОФАЗАХ

Б. А. СТРУКОВ

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

ВВЕДЕНИЕ

В статьях [1, 2] мы рассказали о сегнетоэлектрических явлениях в диэлектрических кристаллах – возникновении спонтанной электрической поляризации при отсутствии внешнего электрического поля, которая связана с самопроизвольным однородным смещением или упорядочением заряженных частиц в кристаллической решетке.

Возникает вопрос: могут ли существовать жидкие сегнетоэлектрики? Является ли регулярное расположение структурных элементов в пространстве, характерное для кристаллов, необходимым условием возникновения спонтанной поляризации?

Представим себе изотропную жидкость, состоящую из беспорядочно ориентированных молекул, каждая из которых имеет электрический дипольный момент. Если поместить такую жидкость в электрическое поле, полярные молекулы будут испытывать действие вращательного момента, стремящегося ориентировать их дипольные моменты вдоль направления поля. В электрическом поле симметрия нашей системы изменится: если при отсутствии поля изотропная жидкость обладает (в среднем) симметрией сферы – бесконечно большое число осей бесконечного порядка и плоскостей симметрии (соответствующая группа симметрии обозначена как $\infty\infty m$), то при наложении поля (напряжения) возникает индуцированная им электрическая поляризация и, очевидно, останутся лишь одна ось бесконечного порядка и бесконечное число проходящих через нее плоскостей симметрии. Соответствующая кристаллографическая группа (ее обозначение ∞m) имеет особенное полярное направление (ось ∞), поэтому нельзя исключить и такую возможность: допустить, что жидкость состоит из полярных (то есть обладающих дипольным моментом) молекул. Тогда при отсутствии внешнего электрического поля полярные молекулы жидкости, между которыми существует диполь-дипольное взаимодействие, при некоторой температуре могут преодолеть хаотическое тепловое движение и выстроиться таким же образом, как при воздействии внешнего электрического поля. Такого рода упорядочение диполей можно было бы рассматривать как сегнетоэлектрический фазовый переход, сопровождающийся возникновением в жидкости спонтанной электрической поляризации с понижением симметрии $\infty\infty m \rightarrow \infty m$. Однако такая возможность, как выяснилось, не находит экспериментального подтверждения. При по-

нижении температуры изотропные жидкости, состоящие из полярных молекул, кристаллизуются раньше, чем выполняются условия для реализации подобного фазового перехода. Ориентирующего электростатического взаимодействия дипольных молекул оказывается недостаточно для возникновения спонтанной электрической поляризации.

Однако жидкие сегнетоэлектрики все-таки существуют. В 1974 году Р. Мейер показал, что сегнетоэлектричество может существовать в так называемых мезофазах — состояниях вещества, промежуточных между изотропным жидким и кристаллическим. Интересно, что автор пришел к своему открытию исходя из чисто симметрийных соображений, на которых мы остановимся ниже.

СИММЕТРИЯ МЕЗОФАЗ

Мезофазы (или жидкие кристаллы) — это вещества, обладающие способностью течь, образовывать капли, не оказывать сопротивления сдвиговому напряжению. Вместе с тем они проявляют ярко выраженную анизотропию (зависимость от направления) оптических, электрических и магнитных свойств.

Мезофазы были обнаружены среди органических соединений, главной характерной особенностью которых является сильно вытянутая форма молекул, в состав которых входят два или три бензольных кольца, расположенные вдоль одной линии. Такие вещества при плавлении из обычного кристаллического состояния не переходят сразу в изотропную жидкость, появляются одна или несколько мезофаз, в которых сохраняется относительная упорядоченность в расположении молекул, обуславливающая анизотропию их физических свойств. При этом существенной оказывается симметрия самих молекул, точнее, наличие или отсутствие у них плоскостей симметрии. Молекулы, не содержащие плоскостей симметрии, принято называть хиральными. Они могут быть правыми и левыми, подобно ладоням рук, которые одинаковы, но не совпадают при совмещении, так как не имеют плоскостей симметрии. Преимущественное направление длинных осей молекул в мезофазном состоянии принято задавать единичным вектором \mathbf{n} — вектором директора.

Некоторые типы ориентационного упорядочения в мезофазах и их симметрия представлены в табл. 1, первая строка которой (Ia—Ib) иллюстрирует расположение молекул и макросимметрию изотропной жидкости, состоящей из нехиральных и хиральных молекул. Симметрия системы в этом случае будет $\infty\infty m$ и $\infty\infty$ соответственно. В последнем случае плоскостей симметрии нет, так как отражение в плоскости превратило бы правые молекулы в левые и наоборот.

Вторая строка (IIa—IIb) соответствует мезофазам, которые характеризуются преимущественной ориентацией длинных осей молекул вдоль одного направ-

Таблица 1

	Тип упорядочения	Симметрия	
		нехиральные молекулы	хиральные молекулы
	a	б	в
I			
II			
III			
IV			

ления, определяемого вектором \mathbf{n} . Это нематические жидкие кристаллы. Капле нематика, состоящего из нехиральных молекул, можно приписать симметрию цилиндра ∞/m — имеются одна ось бесконечного порядка, направленная вдоль вектора \mathbf{n} , множество проходящих через нее плоскостей симметрии, а также одна плоскость симметрии, перпендикулярная \mathbf{n} . Кроме того, имеется центр симметрии и бесконечно большое число осей второго порядка, перпендикулярных \mathbf{n} . В хиральной нематической мезофазе теряются все плоскости симметрии и система имеет симметрию “закрученного” цилиндра $\infty 2$: одна ось бесконечного порядка и множество перпендикулярных ей осей второго порядка.

Видно, что в нематических мезофазах центры тяжести молекул расположены в пространстве совершенно беспорядочно и упорядочение носит исключительно ориентационный характер. Имеется множество примеров фазовых переходов изотропная жидкость → нематическая мезофаза с изменением симметрии $\infty\infty/m \rightarrow \infty/m$ (нехиральные молекулы) либо $\infty\infty \rightarrow \infty 2$ (хиральные молекулы). Параметром упорядочения, описывающим количественно степень порядка при таких фазовых переходах, является величина

$$Q = \frac{1}{2} \langle (3\cos^2\theta - 1) \rangle.$$

Здесь θ — угол между направлением длинной оси отдельной молекулы и вектором \mathbf{n} , угловые скобки оз-

начают, что берется среднее статистическое значение величины. Очевидно, что при полностью хаотичной ориентации молекул $Q = 0$ ($\cos^2\theta = 1/3$), а полный порядок соответствует $Q = 1$ ($\cos^2\theta = 1$).

В третьей строке таблицы показаны ориентация молекул и симметрия мезофаз в так называемых смектических жидких кристаллах. Как видно, эти мезофазы являются по существу одномерными кристаллами и двумерными жидкостями: молекулы располагаются в слоях при сохранении нематического ориентационного порядка. Толщина каждого смектического слоя близка к полной длине молекулы. Возникающая одномерная трансляционная симметрия не меняет макроскопической симметрии системы.

Возможны различные типы смектических фаз, в частности, они могут различаться ориентацией вектора \mathbf{n} относительно плоскости смектических слоев. В смектической А-фазе (СмА) молекулы ориентированы преимущественно перпендикулярно слоям (строка III). Другой тип смектического упорядочения показан в строке IV таблицы и обозначается буквой С (СмС). Он характеризуется наклонной ориентацией вектора \mathbf{n} по отношению к перпендикуляру к слоям. Зададимся вопросом: какой симметрией обладает смектическая С-мезофаза? Из таблицы видно, что нехиральный смектик С имеет ось второго порядка, лежащую в плоскости смектического слоя, плоскость симметрии, перпендикулярную этой оси, и центр симметрии. Условное обозначение этой группы $2/m$, и она не является полярной. Однако в варианте IV_b, соответствующем хиральным смектикам С (будем в дальнейшем обозначать их как СмС*), мезофаза имеет лишь единственную ось симметрии второго порядка, лежащую в плоскости смектического слоя, следовательно, эта ось является особенной полярной: вдоль оси 2 может появиться спонтанная электрическая поляризация.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ МЕЗОФАЗА

Действительно, эксперименты, проведенные с жидкими кристаллами, принадлежащими к СmC*-мезофазам, показали наличие спонтанной поляризации вдоль оси 2, причем дипольный момент, отнесенный к одной молекуле мезофазы, оказался равным всего 10^{-2} – 10^{-3} от полного дипольного момента молекулы жидкого кристалла. При этом спонтанная поляризация появляется в результате фазового перехода второго рода между мезофазами, имеющими типы упорядочения, представленные в таблице как III_b и IV_b, то есть с возникновением угла наклона молекул θ по отношению к нормали к смектическим слоям и изменением симметрии системы $\infty 2 \longrightarrow 2$. Направление вектора спонтанной поляризации может быть определено соотношением $\mathbf{P} = P_0[\mathbf{z} \cdot \mathbf{n}] / \|[\mathbf{z} \cdot \mathbf{n}]\|$. Здесь \mathbf{z} – единичный вектор, направленный перпендикулярно смектическим

плоскостям, P_0 – величина вектора спонтанной поляризации; квадратные скобки обозначают векторное произведение, прямые – модуль вектора.

В настоящее время известны сотни органических веществ, имеющих фазовые переходы $\text{CmA}^* \rightarrow \text{CmC}^*$. Модельным является соединение с аббревиатурой DOBAMBC, молекула которого и последовательность фазовых переходов представлены на рис. 1. Характерна сильно вытянутая форма молекулы, обусловленная двумя бензольными кольцами и так называемой алкильной группой C_nH_{2n} ($n = 5-10$). Несимметричная часть молекулы R^* определяет ее хиральность, существенную для возникновения спонтанной поляризации. Дипольный момент распределен по длине молекулы и связан с группами $-\text{C=O}$, $-\text{C=N}$, CH_3-C . Как уже отмечалось, хотя этот момент имеет величину порядка одного дебая ($1 \text{ D} = 10^{-18} \text{ эл. стат. ед.}$ и близок к моменту пары разноименных зарядов, величина которых равна заряду электрона и которые расположены на расстоянии 1 \AA), в суммарную спонтанную поляризацию каждая молекула дает вклад порядка $0,01 \text{ D}$. Это означает, что молекулы врашаются вокруг своих длинных осей и в CmC^* -мезофазе наряду с синхронным наклоном молекул происходит лишь частичное перераспределение вероятности различных направлений дипольных моментов таким образом, что вектор дипольного момента “задерживается” в азимуте, соответствующем оси симметрии 2, лежащей в плоскости смектического слоя.

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЙ ГЕЛИКОИД

Замечательной особенностью дипольного упорядочения в СmC* является то, что при фазовом переходе СmA* → СmC* возникающая спонтанная поляризация неоднородна по объему образца. Дипольный момент каждого смектического слоя оказывается повернутым на некоторый угол относительно соседних слоев, в результате чего возникает макроскопическая пространственная спиральная модуляция поляризации — поляризационный геликоид с определенным и зависящим от температуры шагом p_0 , имеющим величину 5–10 мкм в направлении

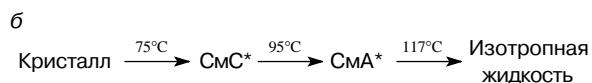
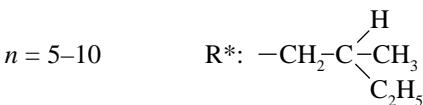
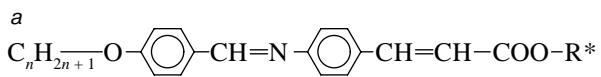


Рис. 1. а – молекула DOBAMBC; б – последовательность фазовых переходов в DOBAMBC

нии, перпендикулярном плоскости смектических слоев (рис. 2, а). В результате средняя по объему поляризация образца оказывается равной нулю. Таким образом, СмС*-мезофаза может быть названа сегнетоэлектрической только условно. Важно то, что поляризационный геликоид может быть “раскручен”, если поместить жидкий кристалл в электрическое поле (рис. 2, б). При этом зависимость поляризации от электрического поля имеет вид, типичный для обычных сегнетоэлектриков (рис. 3).

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД СмА* → СмС*

Теоретическое описание явлений, происходящих при фазовых переходах СмА* → СмС*, основывается на общей теории Л.Д. Ландау фазовых переходов второго рода. При этом принимается во внимание тот факт, что изменение симметрии мезофазы при таких фазовых переходах $\infty 2 \rightarrow 2$ можно описать с помощью двух эквивалентных двухкомпонентных параметров порядка: компонент вект

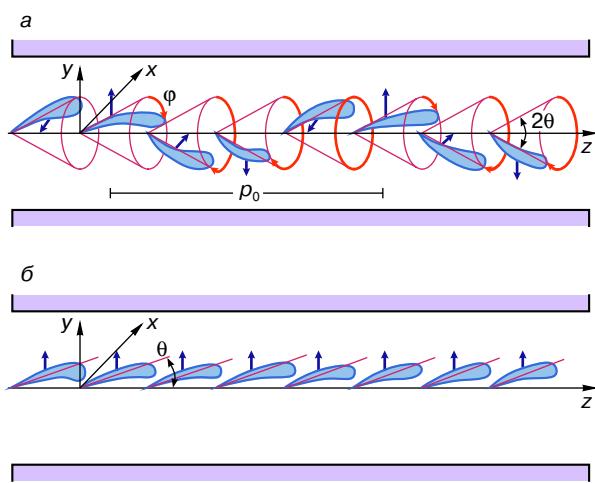


Рис. 2. Расположение молекул и их дипольных моментов в СмС*-мезофазе. Смектические слои параллельны плоскости xy . Внутри слоев молекулы повернуты на угол θ по отношению к нормали к смектическим слоям; ϕ – азимутальный угол в плоскости xy , p_0 – шаг геликоида. а – геликоидальная структура при отсутствии внешних воздействий, б – однородная ориентация вектора директора и дипольных моментов молекул во внешнем электрическом поле

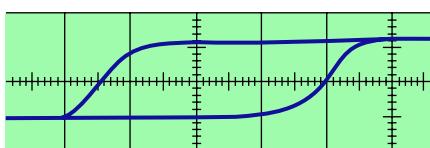


Рис. 3. Зависимость поляризации от электрического поля в СмС*-мезофазе

ра поляризации в плоскости смектических слоев либо квадратичных комбинаций компонент вектора директора, которые определяют угол наклона молекул в смектических слоях. Соответствующая теория была предложена в 1976 году В.Л. Инденбомом и С.А. Пикиным [5]. Не имея возможности останавливаться на математических аспектах теории, отметим только, что она дает возможность получить температурные зависимости спонтанной поляризации и угла наклона молекул, возникновение поляризационного геликоида и величину шага спирали, а также два интересных физических эффекта: электроклинный (индуктирование наклона молекул приложением электрического поля, направление которого параллельно плоскости смектических слоев) и флексоэлектрический (появление электрической поляризации при неоднородном распределении в пространстве вектора директора). На рис. 4 представлены температурные зависимости спонтанной поляризации, угла наклона молекул и шага геликоида в жидкокристалле DOBAMBC, полученные в эксперименте. Теория дает достаточно хорошее описание кривых, представленных на рис. 4, а, тогда как шаг геликоида (рис. 4, б) оказывается температурно независимой величиной. Здесь теория нуждается в уточнении.

Отметим, что угол наклона молекул в смектической С-мезофазе определяет ориентацию оптической индикаторы при однородном распределении поляризации (то есть во внешнем электрическом поле, достаточном для раскрутки геликоида). При переключении спонтанной поляризации угол наклона изменяется от θ до $-\theta$, а оптическая индикаторы поворачивается на угол 2θ .

АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МЕЗОФАЗЫ

Сравнительно недавно (1989 год) были обнаружены хиральные смектические мезофазы, у которых наклоны молекул в соседних слоях происходят

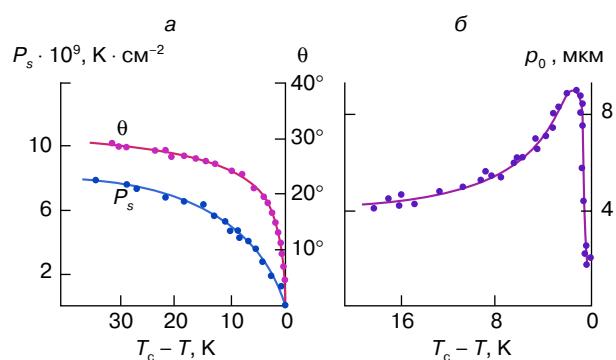


Рис. 4. Температурная зависимость спонтанной поляризации P_s , угла наклона θ (а) и шага спирали p_0 вблизи фазового перехода СмА* → СмС* в DOBAMBC (б)

в противоположных направлениях. По этой причине и спонтанная поляризация соседних слоев оказывается антипараллельной (рис. 5). Такие мезофазы могут быть отнесены к антисегнетоэлектрическим. Антисегнетоэлектрическое состояние внешним полем может быть превращено в сегнетоэлектрическое. В настоящее время известно несколько типов антисегнетоэлектрических мезофаз, характеризуемых различной трансляционной периодичностью. Более того, в антисегнетоэлектрических фазах при понижении температуры происходят удивительные явления. Сразу после фазового перехода в антисегнетоэлектрическую фазу ($\text{СmA}^* \rightarrow \text{СmC}_{\text{AC}}^*$) в мезофазе устанавливается строгое чередование слоев с противоположно направленной поляризацией и углами наклона разного знака. При понижении температуры по пока непонятным причинам появляются соседние слои, в которых угол наклона имеет один знак, причем устанавливается регулярное чередование таких пар в объеме жидкого кристалла (рис. 6). При дальнейшем понижении температуры количество соседних слоев с одинаково направленной поляризацией увеличивается, вещества по сути становятся "сегнетоэлектриком" — возникает макроскопическая спонтанная поляризация, обусловленная раскомпенсацией дипольных моментов слоев.

В настоящее время наступила пора направленного синтеза мезофаз с заданной трансляционной периодичностью, величиной дипольного момента, критическими полями раскрутки геликоида. К сожалению, эта работа еще не поддержана в полной мере количественной микроскопической теорией сегнето- и антисегнетоэлектрических явлений в мезофазах, позволяющей связать свойства этих веществ с их строением. Основная сложность связана с трудностями количественного описания взаимодействий между молекулами сложной формы, состоящих из десятков атомов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Интерес к явлениям, о которых шла речь выше, в значительной степени связан с перспективами

Сегнетоэлектрическая мезофаза	Анти-сегнетоэлектрическая мезофаза

Рис. 5. Сравнение структур однородной сегнетоэлектрической СmC^* и однородной антисегнетоэлектрической мезофаз. Направление поляризации "к нам" показано точкой в кружке, "от нас" — крестиком

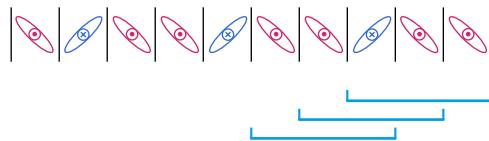


Рис. 6. Структура смектической "сегнетоэлектрической" мезофазы, имеющая величину трансляции, равную трем межплоскостным расстояниям

практического использования свойств сегнетоэлектрических мезофаз, главным образом оптических. Действительно, в хиральных смектических мезофазах имеется уникальная возможность управления свойствами вещества внешним электрическим полем. Переключение спонтанной поляризации приводит к повороту оптической индикатриссы жидкого кристалла, и этот поворот составляет десятки градусов (рис. 4). Поддержание в мезофазе состояния с однородной поляризацией (и, следовательно, подавление геликоида) возможно, оно было осуществлено с помощью поверхностной стабилизации в тонких жидкокристаллических пленках в ячейках, толщина которых не превышает одной четверти от шага геликоида (Н.А. Кларк, 1980 год). В новых технологиях, связанных с созданием оптических компьютеров нового поколения, несомненно, будут использованы миниатюрные быстродействующие оптические элементы на основе жидкокристаллических сегнетоэлектриков.

ЛИТЕРАТУРА

- Струков Б.А. Сегнетоэлектричество в кристаллах и жидких кристаллах: Природа явления, фазовые переходы, нетрадиционные состояния вещества // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 4. С. 81–89.
- Струков Б.А. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических кристаллах с дефектами // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 12. С. 95–101.
- Пикин С.А. Структурные превращения в жидких кристаллах. М.: Наука, 1981.
- Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1995.
- Пикин С.А., Инденбом В.Л. // Успехи физ. наук. 1978. Т. 125, № 2. С. 251.

* * *

Борис Анатольевич Струков, профессор, доктор физико-математических наук, зав. кафедрой общей физики для естественных факультетов физического факультета МГУ. Область научных интересов – физика сегнетоэлектриков, структурные фазовые переходы, влияние дефектов на физические свойства кристаллов. Автор более 200 статей, книг, научно-популярных изданий по физике сегнетоэлектрических явлений.