

ДИНАМИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ЗАРЯДОВ В НЕМАТИКЕ С ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

С. А. Пикин*

Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника»
119333, Москва, Россия

Поступила в редакцию 3 сентября 2020 г.,
после переработки 3 сентября 2020 г.
Принята к публикации 4 сентября 2020 г.

Я хочу выразить свое уважение И. Е. Дзялошинскому — соавтору книги «Метод квантовой теории поля в статистической физике», Englewood Cliffs: Prentice Hall (1963), написанной А. А. Абрикосовым, Л. П. Горьковым и И. Е. Дзялошинским, которая стала настольной книгой для молодых теоретиков. И. Е. Дзялошинский является соавтором научного открытия «Магнитоэлектрический эффект» — классического результата современной физики. Сегодня стали общепринятыми термины «вектор Дзялошинского» и «взаимодействие Дзялошинского–Мория». И. Е. Дзялошинский всегда поддерживает новые идеи и поиск новых материалов, например, жидких кристаллов. Последние обладают уникальными свойствами, например, они имеют необычные фазовые диаграммы и структуры границ сегнетоэлектрических доменов, которые связаны с дефектами и примесями в жидкокристаллических решетках. В данной работе показано, что помимо обычной электрогидродинамической (ЭГД) неустойчивости с бесконечными вдоль оси y доменами на плоскости xu (возникающими при соблюдении необходимых условий) и бесконечными x -полосами (возникающими из-за флексоэлектрической (ФЭ) неустойчивости), существуют также локализованные ЭГД-возбуждения. Эти явления приводят к своеобразной фазовой диаграмме в переменном электрическом поле.

Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 90-летию И. Е. Дзялошинского

DOI: 10.31857/S0044451021040167

1. ВВЕДЕНИЕ

Работа [1] посвящена экспериментам с нематиком в переменном поле и содержит интересные наблюдения, которые пока не имеют теоретического объяснения. Прежде всего, нематик имел отрицательную анизотропию проводимости и потому был устойчив по отношению к электрогидродинамической (ЭГД) неустойчивости [1]. Кроме того, наблюдаемые явления совсем не похожи на явления, возникающие из-за флексоэлектрического эффекта. В этом нематике наблюдалось движение так называемых «пуль» — ориентационно деформированных частей нематика. Основной механизм образования таких «пуль» до сих пор не очень ясен и требует даль-

нейших экспериментальных и теоретических исследований. При поле E , параллельном оси z , пули вытянуты вдоль оси y , перпендикулярно оси x . При этом их размер вдоль этой оси L_x мал (порядка толщины нематического слоя). Размер L_y увеличивался с увеличением напряженности поля $\langle E^2 \rangle$, а длина L_x была постоянной. Движение «пуль» начиналось в одном и том же направлении на больших участках ячейки, но на других участках с той же вероятностью возникало движение в противоположном направлении. Скорость движения линейно зависела от $\langle E^2 \rangle$. Существование таких «пуль» возможно в некоторой области параметров системы (фазовой диаграммы). Эти эффекты могут быть связаны с определенными электролитическими свойствами [2, 3] очень чистого нематического жидкого кристалла (НЖК), т. е. НЖК, свободного от заряженных примесей. Это явление присуще обычным жидким электролитам, когда играют роль инжекции

* E-mail: pikin@ns.crys.ras.ru

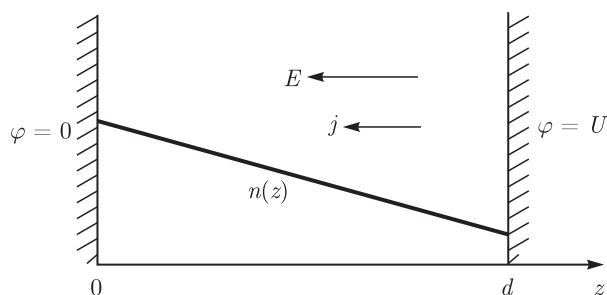


Рис. 1. Неравномерное распределение подвижных носителей заряда при слабом электрическом токе [3]

онные свойства электродов. Качественно эти факты можно объяснить с учетом инжектированных ионов и объемных зарядов в нематике под действием осциллирующего поля. Известно, что интенсивность потока инжектируемых ионов зависит от напряженности поля, создаваемого вблизи поверхности электрода внешними источниками и объемным зарядом внутри диэлектрика [4, 5]. В общем случае роль ионов разных знаков в протекании тока определяется электрохимическими процессами на двух электродах, но часто результирующий ток создается одним сортом ионов, при этом ионы противоположного знака остаются в покое [3]. В данной работе предполагается, что инжектируемые ионы создают слабый постоянный ток в осциллирующем поле. Известно [3], что при небольшом количестве инжектированных носителей электрический ток j пропорционален приложенному напряжению U , а количество инжектированных электронов около катода уменьшается с увеличением тока электронов и ограничено объемным зарядом (см. рис. 1). Связанные с зарядами возмущения иногда возникают в тех местах электродов, где внешней энергии достаточно для создания инжекции. Площадь пули $L_x L_y$ может увеличиваться за счет увеличения L_y , но L_x практически не меняется и остается приблизительно порядка толщины ячейки d .

Вся эта картина наблюдалась в переменном электрическом поле (при действии высокочастотного электромагнитного поля) и при наличии электродов. Цель данной работы — продемонстрировать возможность формирования динамической системы полос, состоящей из движущихся заряженных дефектов нематической структуры на фоне невозмущенного нематика. Это явление является пороговым по напряженности переменного электрического поля в зависимости от частоты, оно зависит от потока инжектированных электронов. Следует подчеркнуть, что такой эффект существует независи-

мо от широко известных электрогидродинамической (ЭГД) и флексоэлектрической (ФЭ) неустойчивостей [6, 7].

2. РАЗМЕР ДЕФЕКТОВ

Интенсивность потока инжектированных электронов зависит от поля E , создаваемого на поверхности электрода внешним источником. Для возникновения некоторого количества инжектированных электронов необходимо конечное время τ (необходим отрыв электронов от электродов, связывание электронов с молекулами нематика, «одевание» искажений ориентационной структуры на захваченные электроны и т. д.). Следовательно, размер L_y можно оценить как

$$L_y \sim v_y \tau, \quad (1)$$

где средняя скорость заряженных искажений v_y в вязкой жидкости зависит от интенсивности $\langle E^2 \rangle$, определяющей плотность инжектированных электронов. Значение τ из уравнения (1) существенно влияет на размер L_y , который при малом времени τ может быть небольшим и сравнимым с L_x . В работе [1] показано, что в некоторых случаях значения L_y могут быть велики. В наблюдаемых искажениях $L_y/L_x \sim 10 \div 20$.

3. ДВИЖЕНИЕ ДЕФЕКТОВ

Предположим, что концентрация инжектированных электронов n пропорциональна средней плотности энергии поля $\langle E^2 \rangle$, а именно, $n = b \langle E^2 \rangle$, где b — константа, а значение n связано со средней макроскопической скоростью движения (движение некоторых доменных стенок, ЭГД-роллов и т. д.) $\langle v \rangle$ соотношением

$$\langle v \rangle = \eta n, \quad (2)$$

где η — электрокинетический коэффициент. Таким образом, имеет место зависимость

$$\langle v \rangle = \eta b \langle E^2 \rangle. \quad (3)$$

Соотношения (2), (3) являются основными постулатами данного подхода, связывая инжектирование зарядов в электролитическую ячейку с макроскопическим движением жидкости в ней при наличии переменного поля.

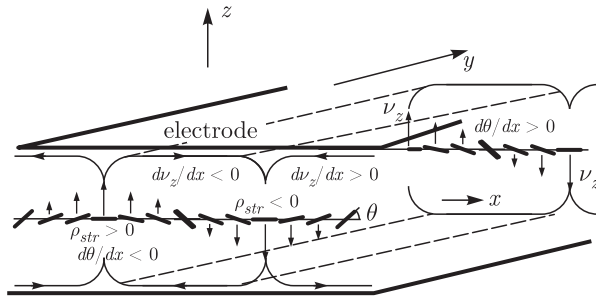


Рис. 2. Трехмерное изображение искажений в НЖК

В соответствии с [2,3] можно оценить электрокинетический коэффициент. Можно использовать случай, когда массовый поток ионизированных молекул с плотностью ρ (по оси z — через растворитель) равен $\rho v_z = -j m/e$; макроскопическое движение жидкой смеси со скоростью v_z — это импульс единицы объема жидкости ρv_z [3]. Если \mathbf{n} ориентирован перпендикулярно ионному потоку, то происходит падение напряжения на расстоянии порядка толщины слоя d ($\varphi(0) = 0, \varphi(d) = U$), таким образом, получаем следующее уравнение [2]:

$$\rho D^\perp \left(\frac{dn}{dz} \right) = j_z [\beta^\perp + (m/e) (1 - n)], \quad (4)$$

где D_{ki} — тензор диффузии и β_{ki} — симметричные кинетические коэффициенты [2, 8] (индекс $^\perp$ означает собственное значение тензора). Здесь для простоты предполагается, что химический потенциал раствора определяется как производная термодинамического потенциала раствора (на единицу массы) по его концентрации n (например, по концентрации отрицательных ионов); n — отношению массы электролита к полной массе жидкости в данном элементе объема. Ячейка ЭГД имеет большую длину по оси y . Сечение ячейки в плоскости xy схематично показано на рис. 2 с характерными распределениями скорости жидкости и ориентации директора.

Приведенный ниже рисунок (рис. 3) может быть характерным для «пуль», если имеется универсальная причина появления посторонних зарядов. На самом деле эти структурные образования создаются и создают соответствующие оптические изображения в результате взаимодействия инжектированного электронного облака с нематическими молекулами. Например, можно сказать об определенных связанных состояниях инжектированного электрона с ароматическими электроактивными молекулами, когда отрицательные ионы образуются при захвате электронов этими молекулами по некоторым резонанс-

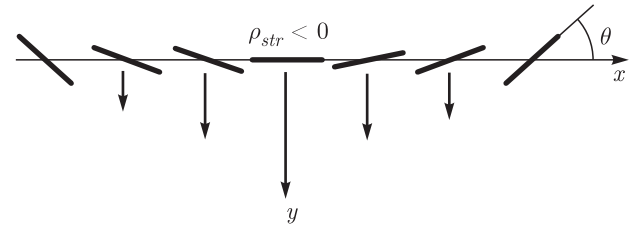


Рис. 3. Характерные распределения скорости жидкости и ориентации директора на двумерном сечении искажения (при наличии посторонних зарядов)

ным механизмам [9]. В других работах [10, 11] отмечается важная роль локализации и перераспределения ионов в «пулях». Формирование ограниченного анионного состояния связано с однократным резонансом с захватом электрона на определенную орбиталь. Этот механизм сопровождается максимумом ионного тока [9]. На рис. 3 показано образование ЭГД при относительно большой длине ориентации исходной однородной структуры (возмущения L_y вдоль оси y); колонны (пунктирные линии) этих возмущений (распределения потоков и сил в колоннах показаны как в эффекте ЭГД [6]). В такой колонне директор становится почти параллельным потоку (состояние с максимумом ионного тока). В колоннах с перпендикулярной ориентацией потоков (исходное однородное состояние нематика) наблюдается минимум ионного тока при отрицательной анизотропии электропроводности. Таким образом, электроны не связываются с молекулами планарного неискаженного нематика при отрицательной анизотропии электропроводности (базовый фон), а прилипают к искаженным структурам — «пулям» НЖК (покрывая их электронными «оболочками»).

Находящиеся в таком слое захваченных инжектированных электронов нематические молекулы напоминают уединенные волны. Все они в оптическом представлении выглядят как два параллельных блока конечной длины ($\sim L_y$) и ширины ($\sim d$). Эти блоки, очевидно, связаны с левой и правой сторонами колонн (см. рис. 3) с максимумами токов. При прямом столкновении таких «пуль» эти блоки «стягивают» захваченный инжектированный электрон, и «пули» исчезают.

При боковом столкновении «пуль» исчезает только часть захваченных электронов, такие «пули» могут восстанавливаться и как бы проходить друг через друга. Они также могут отражаться от твердых препятствий или даже быть полностью уничтожены ими. Часть инжектированных электронов переносит электрические заряды в жидкости

под действием поля E , а другие инжектированные электроны прилипают к молекулам НЖК, запасая «пули». «Пули», заряженные одинаково, испытывают кулоновское отталкивание. Полностью заряженные подвижные искажения, «одетые» электронами, напоминают уединенные волны (солитоны): они могут распространяться одна за другой вдоль оси y со скоростью $\langle v \rangle$, что связано с взаимным отталкиванием. В этом случае направление движения y эквивалентно направлению назад.

4. ПОРОГОВЫЙ ХАРАКТЕР НЕУСТОЙЧИВОСТИ

Рассматриваемое явление является пороговым по напряженности переменного электрического поля в зависимости от частоты, оно существенно зависит от потока инжектированных электронов. Если пороговое значение $I_{th} = \langle E^2 \rangle_{th}$ пропорционально частоте переменного поля ω на некотором интервале значений ω (часть фазовой диаграммы), то нетрудно видеть, что среднее значение $\langle v \rangle$ как функция ω является прямой линией на том же интервале значений ω . Аналогичным образом можно сделать вывод, что концентрация инжектированных электронов пропорциональна пороговой напряженности поля, заряд полностью заряженного дефекта нематической структуры равен $nae \sim \langle E^2 \rangle_{th}$; поле действует на такой дефект с силой, пропорциональной этому заряду. Здесь a — коэффициент, показывающий степень прилипания электронов к молекулам НЖК.

На поверхности электрода (в плоскости xy) импульс сохраняется: движущиеся заряженные дефекты начинают заполнять поле наблюдения, но с симметрией движения вправо и влево по полосам, то есть суммарные импульсы «пуль» уравниваются друг друга. Соответственно, $\langle v_{bullets} \rangle = a\eta n$, где na — концентрация движущихся полностью заряженных «пуль». Таким образом, пороговое значение $I_{th} = \langle E^2 \rangle_{th}$ определяет количество заряженных «пуль», а их скорости (см. (3)) находятся из соотношения

$$n = bI_{th}, \quad \langle v \rangle = abI_{th}\eta. \quad (5)$$

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В тонком слое нематика при действии переменного поля при отсутствии заряженных примесей описанные выше процессы имеют место, если

инжекция электронов происходит под действием постоянного или переменного поля. Электрическое поле $E = E_z = E_0 \cos(\omega t)$ направлено перпендикулярно поверхности нематического слоя, т.е. эффект ЭГД изотропен в плоскости конденсатора. Поэтому здесь существенны двумерные возмущения потоков с инжектированными зарядами. Ячейки с искажениями теперь могут занимать всю плоскость xy , создавая полосчатую структуру с равными условиями движения посторонних зарядов вдоль оси y . В таких ячейках действуют электрические поля, приводящие в движение заряженные «пули» как искажения ориентационной структуры. «Пули» с инжектированными электронами под действием упомянутых полей могут двигаться в любом направлении, но ось y имеет предпочтение. Рисунок 5 из работы [1] (см. также соответствующие видео, приведенные в [1]) можно понять следующим образом: заряженные «пули» уходят на катод и исчезают из поля зрения. Одновременно «пули» в соседней группе полос с альтернативным (по оси y) движением уносятся потоком в обратном направлении. Эта работа совершенно феноменологическая. Чтобы найти микроскопические значения параметров a, b, η и τ , необходимо построить микроскопические уравнения, описывающие обсуждаемый процесс. Вообще говоря, эти феноменологические параметры должны соответствовать членам соответствующих уравнений движения заряженных дефектов ЭГД в нематиках.

Благодарности. Автор выражает благодарность Е. С. Пикиной за полезные и плодотворные обсуждения, а также Е. И. Кацу и В. Е. Дмитриенко за проявленный интерес к работе.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования (государственная программа ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук).

ЛИТЕРАТУРА

1. B.-X. Li, V. Borshch, R.-L. Xiao, S. Paladugu, T. Turiv, S. V. Shiyankovskii, and O. D. Lavrentovich, *Nat. Commun.* **9**, 2912 (2018).
2. V. G. Levich, *Fiziko-Chimicheskaya Gidrodinamika*, Fizmatgiz, Moscow (1959).
3. L. D. Landau and E. M. Lifshits, *Electrodinamika Sploshnyh Sred*, Fizmatgiz, Moscow (1959).

4. B. L. Smorodin and A. V. Taraut, *Fluid Dynamics* **45**, 1 (2010).
5. V. A. Il'in, A. N. Mordvinov, and D. A. Petrov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **147**, 181 (2015).
6. S. A. Pikin *Structural Transformations in Liquid Crystals*, Gordon & Breach Science Publishers, New York (1991).
7. P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford (1993).
8. S. A. Pikin, *Surface. X-Ray, Synchrotron and Neutron Investigations* **19**, 72 (2019).
9. S. A. Pshenichnyuk, A. V. Kuhto, I. N. Kuhto, and N. L. Asfandiarov, *Russian Journal of Physical Chemistry* **29**, 82 (2010).
10. S. Aya and F. Araoka, *Nature Communications* **11**, 3248 (2020).
11. Y. Shen and I. Dierking, *Soft Matter* **22**, (2020). see Isao electronic supplementary information (ESI). DOI:10.1039/d0sm00676a.