

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛЯРНЫХ СМЕКТИЧЕСКИХ ФАЗ ПРИ ФРУСТРАЦИОННОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ

П. В. Долганов^a, В. М. Жилин^a, Е. И. Кац^{b*}

^a Институт физики твердого тела Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

^b Институт теоретической физики имени Л. Д. Ландау Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 5 июля 2012 г.

Модель Ландау фазовых переходов с двухкомпонентным параметром порядка использована для систематического расчета структур и фазовых диаграмм полярных жидкких кристаллов. Соизмеримые и несоизмеримые со слоевым периодом структуры образуются в результате фрустрационного взаимодействия. Рассчитаны фазовые диаграммы с последовательным вводом различных короткодействующих и дальнодействующих межслоевых взаимодействий. Это позволило прояснить природу образования различных структур. Рассчитанные фазовые диаграммы объясняют образование различных фаз, их температурную последовательность (в том числе так называемую «необычную» последовательность фаз), а также природу сил, ответственных за ту или иную структуру и вид фазовой диаграммы.

1. ВВЕДЕНИЕ

Полярные жидккие кристаллы [1] имеют слоевое смектическое упорядочение с длинными осями молекул, наклоненными в плоскости слоя (рис. 1). Ориентация молекул в i -м смектическом слое может быть охарактеризована полярным θ_i и азимутальным φ_i углами. Слоевая поляризация перпендикулярна плоскости наклона молекул. Длительное время считалось, что в жидкких кристаллах существуют только две полярные структуры с однослойным сегнетоэлектрическим (SmC^*) и двухслойным антисегнетоэлектрическим (SmC_A^*) полярным упорядочением (рис. 2a, б). В сегнетоэлектрическом жидкокристалле в соседних слоях молекулы наклонены практически в одну и ту же сторону, $\varphi_{i+1} - \varphi_i \approx 0$ (синклиниальная структура), в антисегнетоэлектрическом жидкокристалле наклон молекул противоположен, $\varphi_{i+1} - \varphi_i \approx \pi$ (антинклиниальная структура). Отличие $\varphi_{i+1} - \varphi_i$ от 0 или π связано с хиральностью молекул полярных жидкких кристаллов, которая приводит к небольшому повороту плоскости наклона молекул от слоя к слою с обра-

зованием длинноволновой спиральной структуры с шагом от нескольких десятков до тысяч молекулярных слоев. На малых расстояниях SmC^* и SmC_A^* можно рассматривать как структуры с периодами $n = 1$ и $n = 2$ молекулярных слоя. В 1998–2002 гг. в серии рентгеновских и оптических экспериментов [2–9] было показано, что полярные жидккие кристаллы образуют и более сложные структуры с большими периодами n , соизмеримыми и несоизмеримыми с периодичностью слоевого упорядочения. Такими структурами являются трехслойная сегнетоэлектрическая (SmC_{d3}^*), четырехслойная антисегнетоэлектрическая (SmC_{d4}^*) фазы¹⁾ и несоразмерная со слоевым упорядочением спиральная структура SmC_α^* с периодом от двух до десятков молекулярных слоев. Обнаружение этих структур поставило перед экспериментаторами и теоретиками целый ряд вопросов:

является ли известный набор структур полным или существуют и другие структуры с полярным упорядочением слоев?

¹⁾ Обозначение смектических фаз согласно работе [19]. Число в нижнем индексе обозначает период структуры. В других публикациях фазы SmC_{d3}^* и SmC_{d4}^* также обозначались как SmC_{FI1}^* и SmC_{FI2}^* .

*E-mail: kats@landau.ac.ru

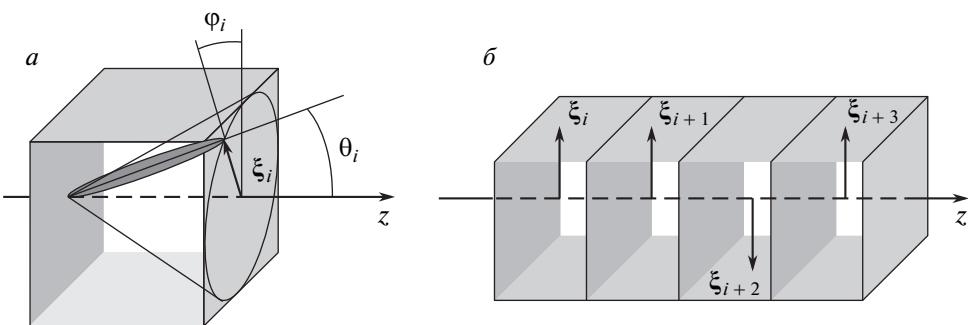


Рис. 1. Ориентация молекул в слоях наклонных смектиков. Вектор ξ_i характеризует величины полярного угла θ_i и азимутальной ориентации молекул (угол φ_i). Изменение модуля и ориентации ξ_i от слоя к слою формирует многообразие полярных структур

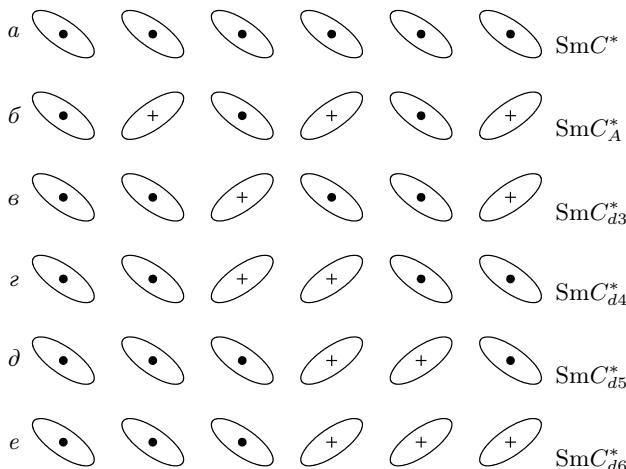


Рис. 2. Схематический вид различных полярных структур: периодичность структуры SmC^* — один слой; структуры SmC_A^* — два слоя; структуры SmC_{d3}^* — три слоя; структуры SmC_{d4}^* — четыре слоя, структуры SmC_{d5}^* — пять слоев, структуры SmC_{d6}^* — шесть слоев. Направление поляризации показано в центральной части молекул

какие взаимодействия приводят к образованию различных структур?

существует ли взаимосвязь азимутального упорядочения молекул с другими степенями свободы, полярной ориентацией молекул, толщиной смектических слоев?

Следует отметить, что как в постановке проведенных экспериментов, так и в их интерпретации решающую роль сыграли теоретические работы японской и словенской групп [10–15] и работа Дмитриенко [16] о специфике рентгеновской дифракции при тензорном структурном факторе. Развитие ме-

тодов описания структуры фаз и способов определения структуры составляют две неотъемлемые части исследований. Одна из главных задач этих исследований — построение теории, в рамках которой можно было бы получить структуру полярных фаз, их последовательность при изменении температуры. Сложность определения структуры многослойных фаз связана, в частности, с необходимостью синтеза молекул, включающих тяжелые атомы, и использованием синхротронных рентгеновских источников излучения. Предложения по использованию более простых экспериментов необходимы для расширения методик исследований.

В использовавшихся ранее разновидностях модели Ландау фазовых переходов считалось, что различные полярные структуры образуются изменением от слоя к слою только азимутального угла φ_i , в то время как полярный угол θ_i и толщина слоев остаются неизменными. Следует отметить, что изменение полярного угла, например с температурой, приводит к изменению и азимутальной ориентации молекул, в том числе к кардинальной перестройке азимутального упорядочения при фазовых переходах. В то же время обратное влияние азимутальной ориентации на полярное упорядочение полностью игнорировалось. Оба угла, φ_i и θ_i , характеризуют ориентацию молекул, причем межмолекулярные взаимодействия зависят от них обоих, поэтому нельзя исключать взаимного влияния азимутальной и полярной ориентаций. Упрощенное описание фаз с постоянной величиной θ_i не согласуется также с симметрией ряда структур, в частности с симметрией SmC_{d3}^* (рис. 2 ν). Слои в элементарной ячейке SmC_{d3}^* имеют разное окружение (антиклиническая ориентация с двумя соседними слоями или син-

клинина с одним и антиклинина с другим). Это различие должно привести к изменению других степеней свободы, в частности к изменению наклона молекул в слоях. Теория Ландау фазовых переходов с двухкомпонентным параметром порядка, в которой учитывается связь азимутальной и полярной ориентаций молекул, адекватно описала структуру полярных смектических фаз [17]. Теория подтвердила возможность образования уже обнаруженных к тому времени соразмерных и несоразмерных полярных структур (SmC^* , SmC_A^* , SmC_{d3}^* , SmC_{d4}^* , SmC_α^*), дала ряд предсказаний [17, 18], впоследствии подтвердившихся экспериментально. Были предложены эксперименты для установления более точной структуры фаз. Результатами расчетов, подтвердившихся экспериментально, являются существование шестислойного (SmC_{d6}^*) антисегнетоэлектрика [19–21], наличие модуляции электронной плотности в элементарной ячейке SmC_{d3}^* , проявляющееся в нерезонансном рентгеновском рассеянии в сателлитных пиках, связанных с истинной трехслойной периодичностью структуры [22, 23].

До недавнего времени теория Ландау фазовых переходов с двухкомпонентным параметром порядка использовалась, как правило, для описания конкретных последовательностей фазовых переходов, наблюдавшихся в жидкокристаллических материалах. Это не позволяло представить общую картину, классифицировать возможные структуры, понять природу образования различных структур и переходов между ними. В настоящей работе решена именно такая задача систематического исследования возможных структур и закономерностей образования полярных смектиков. Проведены расчеты фазовых диаграмм при различных величинах взаимодействий между ближайшими смектическими слоями и дальнодействующими, так называемых «непрямых» [15] межслоевых взаимодействий. Выбор в качестве одной из осей фазовых диаграмм температуры позволяет напрямую сопоставить результаты расчетов с экспериментами.

2. МОДЕЛЬ

В дискретной теории Ландау фазовых переходов векторный параметр порядка ξ_i характеризует структуру полярных фаз (рис. 1, 3). Вектор ξ_i — проекция нематического директора [1] на плоскость смектического слоя. Модуль параметра порядка характеризует угол θ_i наклона молекул в слоях, ориентация ξ_i — направление наклона молекул (угол

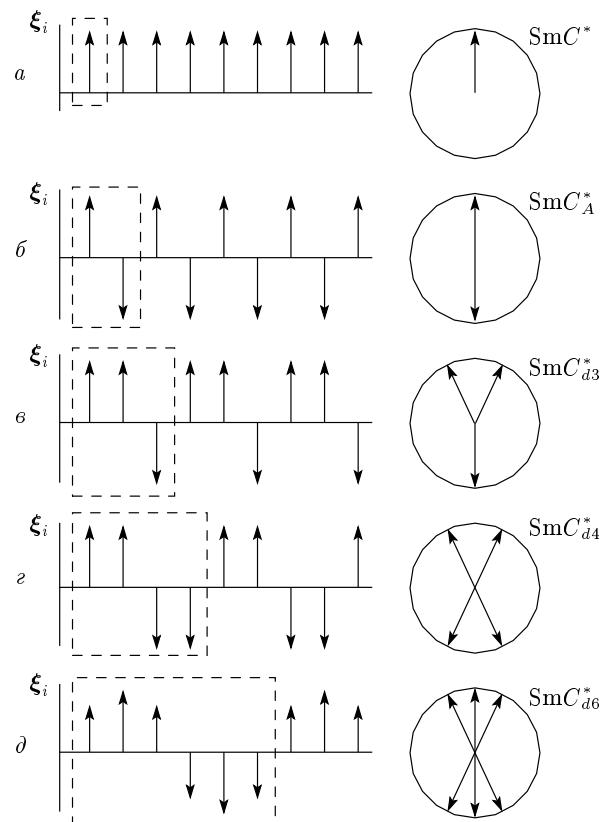


Рис. 3. Ориентация ξ_i в полярных фазах SmC^* и SmC_A^* и в субфазах SmC_{d3}^* , SmC_{d4}^* и SmC_{d6}^* . Штриховые линии показывают элементарную ячейку структуры. Азимутальная ориентация ξ_i в элементарной ячейке различных структур показана в правой части рисунка

φ_i — фаза параметра порядка). Разложение свободной энергии F по параметру порядка ξ_i содержит члены, ответственные за взаимодействие молекул внутри смектических слоев и за межслоевые взаимодействия. Наиболее простая форма свободной энергии, описывающая формирование почти всех известных смектических фаз, имеет вид $F = F_0 + F_1$:

$$F_0 = \sum_i \left[\frac{1}{2} a_0 \xi_i^2 + \frac{1}{4} b_0 \xi_i^4 \right], \quad (1)$$

$$F_1 = \frac{1}{2} a_1 \sum_i \xi_i \cdot \xi_{i+1} + b \sum_i [\xi_i \times \xi_{i+1}]^2 + \frac{1}{8} a_2 \sum_i \xi_i \cdot \xi_{i+2}, \quad (2)$$

где $a_0 = \alpha (T^* - T)$ и b_0 — коэффициенты Ландау. Величина F описывает ориентационное упорядоче-

ние в изолированных смектических слоях. При температуре T^* в изолированном слое происходит переход из фазы SmA, в которой молекулы перпендикулярны смектическим слоям, в фазу с наклонной ориентацией молекул. Величина F_1 описывает взаимодействие между слоями. Первый член, квадратичный по параметру порядка, — взаимодействие между соседними слоями. При $a_1 < 0$ взаимодействие минимально для синклиновой ориентации молекул в соседних слоях, при $a_1 > 0$ — для антиклиновой ориентации. Второй член в выражении (2) — потенциальный барьер между синклиновой и антиклиновой ориентациями молекул. Последний член — фрустрационное взаимодействие между слоями, разделенными одним смектическим слоем. Фрустрация возникает при $a_2 > 0$, когда минимуму энергии соответствует антиклиновая ориентация молекул в слоях i и $i + 2$, несовместимая с упорядочением ни в сегнетоэлектрической, ни в антисегнетоэлектрической фазах (рис. 2, 3). Члены, входящие в разложение свободной энергии в этой форме, во многих случаях являются главными по иерархии радиуса и силы взаимодействия.

Кроме перечисленных межслоевых взаимодействий в теориях, описывающих полярные структуры, рассматриваются также взаимодействия между соседними слоями четвертой степени по модулю параметра порядка,

$$F_2 = b_1 \sum_i \xi_i^2 (\xi_{i-1} \cdot \xi_i + \xi_i \cdot \xi_{i+1}), \quad (3)$$

и дальнодействующее слагаемое, соответствующее взаимодействию молекул, разделенных двумя слоями,

$$F_3 = a_3 \sum_i \xi_i \cdot \xi_{i+3}. \quad (4)$$

Это взаимодействие при $a_3 > 0$ способствует антиклиновой ориентации молекул, расположенных через два слоя, а при $a_3 < 0$ — синклиновой ориентации.

Несмотря на то что вопрос о причинах возникновения различных межслоевых взаимодействий широко обсуждался в литературе [15, 24–30], он остается до конца не выясненным. Взаимодействие a_1 ближайших слоев вызвано несколькими причинами. Во-первых, это стерическое взаимодействие молекул, стабилизирующее синклиновую ориентацию [15]. Этой ориентации, в частности, способствует частичное проникновение молекул одного слоя в другой. Взаимодействие Ван-дер-Ваальса может приводить к антиклиновой ориентации молекул [15]. Кроме того, взаимодействие диполей в гибких цепочках на

концах молекул также может способствовать антиклиновой ориентации [25]. Следует отметить, что электростатическое (дипольное, квадрупольное) взаимодействие бесконечных слоев отлично от нуля только при наличии корреляций в положении молекул в соседних слоях [31]. В этом случае выгодной, как правило, будет антипараллельная ориентация молекул [24].

В формировании различных полярных фаз важную роль играют взаимодействия ближайших слоев четвертого порядка по ξ . Такими взаимодействиями являются так называемое биквадратное межслоевое взаимодействие (3) и взаимодействие $b [\xi_i \times \xi_{i+1}]^2$ (см. (2)), приводящее к появлению энергетического барьера между синклиновой и антиклиновой ориентациями молекул в слоях. Биквадратное взаимодействие, как и другие взаимодействия между ближайшими слоями, может быть стерическим и ван-дер-ваальсовым [15, 28]. Вопрос о причине появления барьера b более сложен. Взаимодействие, связанное с электростатическим квадрупольным моментом молекул, приводит к $b < 0$ [14, 24, 26], т. е. к невыгодности планарных структур и к образованию структур, не наблюдающихся в экспериментах. Однако есть другие факторы, которые могут давать положительный вклад в b . Дополнительное упорядочение молекул может возникать, например, из-за так называемого диффузионного (энтропийного по своей природе) эффекта. При параллельной ориентации молекулы соседних слоев могут легче проникать внутрь другого слоя, что дополнительно будет способствовать их параллельной ориентации [15, 32]. В свою очередь, ван-дер-ваальсово притяжение способствует антипараллельной ориентации молекул [15]. Оба эти эффекта могут приводить к возникновению энергетического барьера, т. е. к $b > 0$.

Хиральность приводит к возможности наличия в энергии так называемого члена Лифшица $f [\xi_i \times \xi_{i+1}]_z$. По абсолютной величине хиральное взаимодействие значительно меньше рассмотренных межслоевых взаимодействий. Хиральное взаимодействие несколько увеличивает область существования фазы SmC_α^* . Однако это взаимодействие не изменяет ни число образующихся фаз, ни их последовательность по температуре, поэтому в проведенных далее расчетах вклад хиральности, как правило, не учитывался.

Следует остановиться на причинах, приводящих к возникновению дальнодействующих межслоевых взаимодействий через один и два молекулярных слоя. Электростатические взаимодействия (диполь-

ные и квадрупольные), в отличие от стерических и ван-дер-ваальсовых, в принципе могут быть существенны на больших расстояниях. Однако корреляции положений молекул, необходимые для наличия в среднем ненулевых электростатических взаимодействий смектических слоев, убывают с расстоянием экспоненциально, поэтому и в случае электростатических взаимодействий можно ограничиться взаимодействием ближайших слоев [28].

Возникновение эффективных взаимодействий на расстояниях, больших одного молекулярного слоя, может быть объяснено в рамках теории, предложеной словенской группой [28]. В теории учитывается зависимость свободной энергии не только от ориентационного параметра порядка, но также и от поляризации среды. Разложение свободной энергии записывается по степеням первичного (структурного) параметра порядка ξ и вторичного параметра порядка — слоевой поляризации η [28]. В разложении важными являются несколько слагаемых, квадратичных и линейных по слоевой поляризации. Квадратичными слагаемыми являются энергия, связанная с внутрислоевым полярным взаимодействием, $(1/2)c_0\eta_i^2$, и взаимодействие дипольных моментов соседних слоев, $(1/2)c_1(\boldsymbol{\eta}_i \cdot \boldsymbol{\eta}_{i+1} + \boldsymbol{\eta}_i \cdot \boldsymbol{\eta}_{i-1})$. Линейное по ξ и η слагаемое приводит к флексоэлектрическому эффекту. Флексоэлектрический эффект отражает связь неоднородной ориентации молекул с поляризацией. Его наличие связано с асимметрией формы молекул [1]. Флексоэлектрический эффект может быть как в хиральных, так и в нехиральных системах. В континуальной модели его величина пропорциональна производной $\partial\xi/\partial z$. В дискретной модели флексоэлектрическое слагаемое может быть записано в виде $(1/2)\mu(\xi_{i+1} - \xi_{i-1}) \cdot \boldsymbol{\eta}_i$, где μ — эффективный флексоэлектрический коэффициент рассматриваемого материала [28]. Для структур с резким изменением направления ξ от слоя к слою вклад флексоэлектрического слагаемого в энергию может быть существенным [15].

Минимизация энергии по отношению к полярному параметру порядка η_i позволяет получить выражение для энергии, зависящей только от структурного параметра порядка. При этом, хотя в исходном выражении присутствуют взаимодействия только ближайших слоев, в результате исключения дипольных степеней свободы в энергии, зависящей только от структурного параметра порядка ξ_i , появляются слагаемые, соответствующие дальнодействующим взаимодействиям [28]. Это так называемые непрямые взаимодействия слоев. Их наличие связано с флексоэлектрическим эффектом. Как прак-

тически, абсолютная величина непрямых взаимодействий сильно уменьшается с увеличением расстояния. Существенными оказываются взаимодействия через один и через два слоя. Величины коэффициентов, соответствующие этим взаимодействиям, были получены в результате минимизации энергии по полярному параметру порядка [15, 28]:

$$a_2 = 2\mu^2/c_0, \quad (5)$$

$$a_3 = -\frac{\mu^2}{16} \frac{c_1/c_0}{c_0}. \quad (6)$$

Поскольку величина c_0 больше c_1 , следует ожидать, что непрямое взаимодействие сильно убывает с расстоянием. Для возможности образования различных фаз важным является вопрос о знаках коэффициентов a_2 и a_3 . Электростатические взаимодействия стабилизируют антипараллельную ориентацию диполей, поэтому коэффициенты c_0 и c_1 положительны. Таким образом, $a_2 > 0$, что приводит к выгодности антипараллельной ориентации молекул через один слой, т. е. к фruстрации. Коэффициент при энергии взаимодействия через два слоя $a_3 < 0$. Как будет показано в дальнейшем, отрицательный знак a_3 приводит к формированию фазовых диаграмм и последовательностей фаз, наблюдаемых в экспериментах. Согласно сказанному, будем в дальнейшем рассматривать случай $a_2 > 0$ и $a_3 < 0$.

Главный результат нашей работы заключается в том, что рассмотренные выше вклады в свободную энергию составляют полный набор, необходимый для качественного (и в хорошем приближении количественного) описания структур в полярных смектиках и фазовых переходов между ними. Вклады высшего порядка по радиусу и силе взаимодействия могут приводить только к несущественным деформациям структуры и малым изменениям линий фазовых переходов. Они не меняют последовательности структур и топологии фазовых диаграмм.

Расчет фазовых диаграмм проводился путем численной минимизации свободной энергии как по фазе, так и по модулю двухкомпонентного параметра порядка ξ_i . Метод численной минимизации был описан ранее [17]. Процедура минимизации повторялась 10^2 – 10^5 раз для каждой точки для различных случайных стартовых структур. Из структур, полученных в результате минимизации, выбиралась структура с наименьшей энергией. Для проверки результатов проводился также расчет из ряда специально выбранных стартовых структур. При расчете струк-

тур соразмерных фаз число слоев в образце, N , выбиралось, как правило, в несколько раз больше периода n структуры ($N > 5n$). Расчет проводился для образцов двух типов: с периодическими граничными условиями и со свободными границами. Использовались свободные граничные условия, при которых коэффициенты Ландау (1) в поверхностных слоях брались такими же, как и в объемном образце. Изменение граничных условий, например, температуры перехода на поверхности образца, не влияло на структуру фаз в объеме. Наличие свободных границ могло приводить к сбою ориентации молекул в одном или двух молекулярных слоях. Структура областей без сбоев совпадала со структурой, полученной в расчете с периодическими граничными условиями. Окончательный расчет положения границ между различными соразмерными фазами проводился для образцов с периодическими граничными условиями с сопоставлением энергии различных фаз. При расчете несоразмерных фаз со свободными граничными условиями нарушение равномерного изменения ориентации молекул на границе образца зависело от типа используемых взаимодействий. При расчете с дальнодействующими взаимодействиями (через два молекулярных слоя) искажение однородной закрутки могло охватывать до трех приповерхностных слоев. Определение периода несоразмерной структуры $\text{Sm}C_{\alpha}^*$ проводилось с использованием центральной части образца, где не оказывалось влияние поверхности. Без нарушения общности, считая энергию F безразмерной, можно положить $b_0 = 1$; коэффициент α имеет размерность $1/\text{K}$, остальные коэффициенты безразмерны.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Начнем расчеты (разд. 3.1) с простейшего вида свободной энергии $F = F_0 + F_1$, включающей внутрислоевые F_0 и межслоевые F_1 взаимодействия. Эти взаимодействия приводят к образованию многообразия соразмерных и несоразмерных структур. Далее (разд. 3.2 и 3.3) добавим взаимодействия F_2 и F_3 , которые изменяют ширины фаз и их температурную последовательность. Будет обсуждена природа образования различных структур. Кроме фундаментальных фаз ($\text{Sm}C^*$, $\text{Sm}C_A^*$, $\text{Sm}C_{d3}^*$, $\text{Sm}C_{d4}^*$, $\text{Sm}C_{d6}^*$, $\text{Sm}C_{\alpha}^*$) расчеты предсказывают образование ряда так называемых микрофаз, существующих в узком интервале температур и параметров модели.

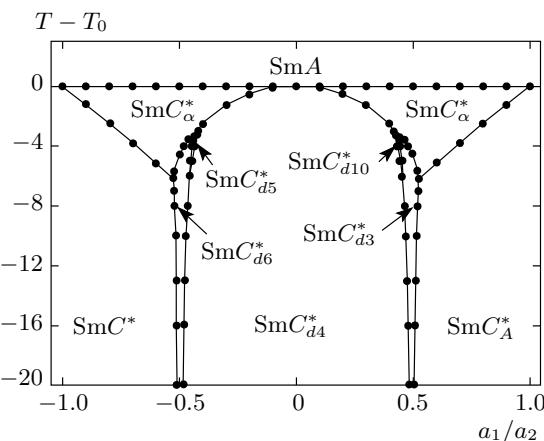


Рис. 4. Фазовая диаграмма со свободной энергией $F_0 + F_1$. Структуры с периодичностью $n > 2$ образуются из-за конкуренции между взаимодействием соседних слоев и взаимодействием через один слой. Области существования фаз симметричны относительно линии $a_1/a_2 = 0$. T_0 — температура перехода между фазой $\text{Sm}A$ и фазами с молекулами, наклоненными в смектических слоях. Модельные параметры: $\alpha = 0.01 \text{ K}^{-1}$, $b_0 = 1$, $a_2 = 0.018$, $b = 0.035$

3.1. Фазовая диаграмма со свободной энергией $F = F_0 + F_1$

На рис. 4 представлена фазовая диаграмма, полученная при учете в свободной энергии членов Ландау (1), взаимодействий $a_1(\xi_i \cdot \xi_{i+1})$ между соседними слоями, энергетического барьера между синклинией и антиклинией ориентациями молекул и фruстрационного взаимодействия (2). С использованием этих взаимодействий могут быть получены все экспериментально наблюдаемые полярные фазы: сегнетоэлектрическая фаза $\text{Sm}C^*$, три антисегнетоэлектрические ($\text{Sm}C_A^*$, $\text{Sm}C_{d4}^*$, $\text{Sm}C_{d6}^*$), две сегнетиэлектрические ($\text{Sm}C_{d3}^*$, $\text{Sm}C_{d5}^*$) и несоразмерная со слоевым упорядочением короткошаговая спиральная структура $\text{Sm}C_{\alpha}^*$.

На рис. 2 схематически показана структура соразмерных фаз. Соразмерные фазы удобно характеризовать их элементами симметрии. В антисегнетоэлектрической фазе $\text{Sm}C_A^*$ (рис. 2б) имеется винтовая ось второго порядка \bar{C}_2 , перпендикулярная молекулярным слоям, ось второго порядка C_2 , параллельная слоевой поляризации и проходящая через центр слоя, а также ось C_2 , параллельная плоскости наклона молекул и проходящая через границу соседних слоев. В трехслойной сегнетиэлектрической структуре $\text{Sm}C_{d3}^*$ (рис. 2в) имеется ось C_2 , параллельная слоевой поляризации и проходящая через

середину слоя с антиклинной ориентацией молекул с двумя соседними слоями, а также параллельная ей ось C_2 , проходящая через границу слоев с синклиновой ориентацией молекул. В четырехслойной структуре SmC_{d4}^* (рис. 2 σ) имеется винтовая ось \bar{C}_2 , перпендикулярная молекулярным слоям, ось C_2 , параллельная плоскости наклона молекул и проходящая через границу слоев с антиклинной ориентацией молекул, а также ось C_2 , параллельная слоевой поляризации и проходящая через границу слоев с параллельной ориентацией молекул. В пятислойной структуре SmC_{d5}^* (рис. 2 δ) имеется ось C_2 , параллельная слоевой поляризации и проходящая через середину трехслойного кластера, а также параллельная ей ось C_2 , проходящая через середину двухслойного кластера. В шестислойной структуре SmC_{d6}^* (рис. 2 ϵ) имеется винтовая ось \bar{C}_2 , перпендикулярная молекулярным слоям, ось C_2 , параллельная плоскости наклона молекул и проходящая через границу слоев с антиклинной ориентацией молекул, а также ось C_2 , параллельная слоевой поляризации и проходящая через середину трехслойного кластера.

В отличие от фундаментальных сегнетоэлектрической SmC^* и антисегнетоэлектрической SmC_A^* фаз, определение структур других фаз потребовало значительного времени и сложных экспериментальных методик. Периодичность многослойных структур (SmC_{d3}^* , SmC_{d4}^* , SmC_{d6}^* , SmC_α^*) была определена в экспериментах по резонансному рентгеновскому рассеянию, характеризующему период ориентационного упорядочения молекул [2, 19]. Наличие сегнетоэлектрической фазы SmC_{d5}^* доказано в экспериментах по наведенному электрическим полем двухлучепреломлению, его полевой и температурной зависимостям [33].

С правой стороны фазовой диаграммы (рис. 4) симметрично относительно SmC_{d5}^* располагается антисегнетоэлектрическая структура SmC_{d10}^* с периодом 10 слоев. Узкий диапазон стабильности и антисегнетоэлектрическое упорядочение, делающее эту структуру невыгодной в электрическом поле, затрудняют ее экспериментальное наблюдение. Следует отметить, что использование феноменологических теорий, в которых модуль параметра порядка считается постоянным (замороженным), существенно сужает количество возможных структур. Согласно таким расчетам с использованием энергии межслоевых взаимодействий (2), невозможно получить экспериментально наблюдаемые структуры SmC_{d3}^* , SmC_{d6}^* , SmC_{d5}^* . Для образования фазы SmC_{d3}^* нужно добавить в энергию взаимодействие через два молекулярных слоя (4). Что касается структур SmC_{d6}^*

и SmC_{d5}^* , их существование оказывается невозможным при постоянстве модуля параметра порядка и при использовании дальнодействующих взаимодействий, величина и знак которых известны для полярных структур [15, 28]. Таким образом, пространственное изменение модуля параметра порядка существенно для образования экспериментально наблюдавшихся полярных структур.

Кроме фундаментальных фаз расчеты указывают на существование ряда соразмерных структур с большей периодичностью, стабильных в узком диапазоне температур и материальных параметров модели. Так, между SmC_{d4}^* и SmC_{d5}^* образуется структура с периодом 14 слоев, между SmC_{d4}^* и SmC_{d10}^* — структура с периодом 7 слоев. Из-за узкого диапазона стабильности фаз (называемых поэтому микрофазами) их экспериментальное обнаружение и исследование могут быть затруднены. Существование микрофаз в области ниже температуры существования структуры SmC_{d6}^* может быть причиной наблюдавшихся в работах [19, 21] множественных резонансных пиков.

Фазовая диаграмма симметрична относительно знака a_1 . Не только линии переходов между различными фазами симметричны относительно центральной линии $a_1 = 0$ (рис. 4), но и сами структуры обладают определенной симметрией. Если для структуры в некоторой точке фазовой диаграммы заменить синклиновую ориентацию молекул в соседних слоях на антиклиновую и наоборот, то получится структура, соответствующая точке, симметричной относительно линии $a_1 = 0$ на диаграмме. Сегнетоэлектрической (SmC^*) и сегнетоэлектрическим (SmC_{d5}^* и др.) структурам с левой стороны фазовой диаграммы соответствуют с правой стороны диаграммы антисегнетоэлектрические структуры с удвоенным периодом (SmC_A^* , SmC_{d10}^* и др.). И наоборот, сегнетоэлектрическим структурам (SmC_{d3}^* и др.) с правой стороны фазовой диаграммы с левой стороны соответствуют антисегнетоэлектрические структуры с удвоенным периодом (SmC_{d6}^* и др.). Структуры SmC_{d3}^* , SmC_{d6}^* , SmC_{d5}^* , SmC_{d10}^* и микрофазы характеризуются изменением модуля параметра порядка от слоя к слою. Для сегнетоэлектрических структур периодичность по фазе и модулю параметра порядка одна и та же, для антисегнетоэлектрических структур периодичность по отношению к модулю параметра порядка в два раза меньше, чем по отношению к фазе.

Изменение модуля параметра порядка от слоя к слою приводит к модуляции электронной плотности (толщины слоя) и к нерезонансному рассеянию. Со-

ответственно, нерезонансное рассеяние дает информацию о периодичности по отношению к модулю параметра порядка. Для структур на фазовой диаграмме, симметричных относительно линии $a_1 = 0$, например $\text{Sm}C_{d3}^*$ и $\text{Sm}C_{d6}^*$, нерезонансное рассеяние будет показывать одну и ту же периодичность. Резонансное рассеяние [34] указывает на периодичность по отношению к азимутальной ориентации молекул (фазе параметра порядка). Таким образом, комбинация различных экспериментальных методик дает возможность получить дополняющую друг друга информацию о структуре фаз.

Рассчитанная фазовая диаграмма (рис. 4) позволяет описать некоторые экспериментально наблюдаемые последовательности структур. Кроме элементарных переходов $\text{SmA}-\text{SmC}^*$ при $a_1/a_2 < -1$ и $\text{SmA}-\text{SmC}_A^*$ при $a_1/a_2 > 1$, области $-1 < a_1/a_2 \lesssim -0.5$ на фазовой диаграмме (рис. 4) соответствует последовательность [19, 35]

$$\text{SmA} - \text{Sm}C_{\alpha}^* - \text{Sm}C^*, \quad (7)$$

а области $1 > a_1/a_2 \geq 0.5$ — последовательность [11]

$$\text{SmA} - \text{Sm}C_{\alpha}^* - \text{Sm}C_A^*. \quad (8)$$

Следует указать также на различие структур фазы SmC_α^* при $a_1/a_2 < 0$ и при $a_1/a_2 > 0$. В первом случае угол $\beta = \varphi_{i+1} - \varphi_i$ между ориентациями ξ в соседних слоях меньше 90° (структуре ближе к синклиновой), во втором случае — больше 90° (структуре ближе к антиклиновой). Вблизи перехода в SmA межслоевое изменение азимутальной ориентации молекул определяется соотношением $\cos \beta = -a_1/a_2$. Переход из SmC_α^* в SmC^* происходит непрерывно: при уменьшении температуры шаг спирали увеличивается из-за возрастающей величины барьера и на линии перехода (рис. 4) становится бесконечным. Другими словами, при переходе волновой вектор спиральной структуры непрерывным образом обращается в нуль. При $a_1/a_2 > 0$ при уменьшении температуры шаг спирали уменьшается и на линии перехода в SmC_A^* становится равным двум слоям. Существование двух типов фазы SmC_α^* с различной зависимостью шага спирали от температуры наблюдалось в оптических экспериментах [36, 37]. Переходы из SmC_α^* в SmC_{d4}^* и другие субфазы (рис. 4) происходят со скачкообразным изменением структуры.

3.2. Фазовая диаграмма со свободной энергией $F = F_0 + F_1 + F_2$

Рассмотренные в предыдущем разделе межсловесные взаимодействия достаточны для описания по-

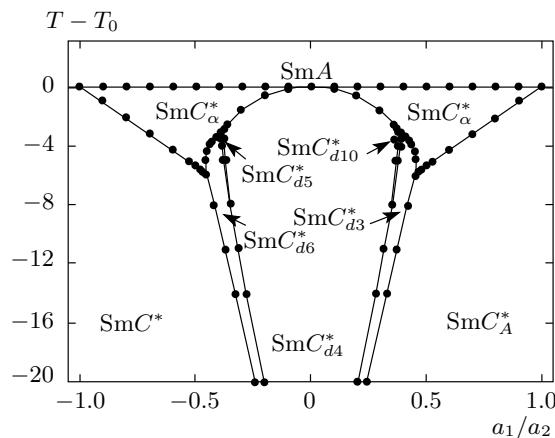


Рис. 5. Фазовая диаграмма со свободной энергией $F_0 + F_1 + F_2$. Взаимодействие F_3 между соседними слоями сдвигает область существования фаз, однако фазовая диаграмма остается симметричной относительно $a_1/a_2 = 0$. Модельные параметры такие же, как на рис. 4 с $b_1 = -0.006$ при $a_1/a_2 < 0$ и $b_1 = 0.006$ при $a_1/a_2 > 0$

лярных фаз, наблюдающихся в экспериментах. Однако этих взаимодействий недостаточно для описания многих наблюдаемых температурных последовательностей фаз.

На рис. 5 показана диаграмма, полученная при расчете с энергией в виде $F = F_0 + F_1 + F_2$. Биквадратное взаимодействие бралось с $b_1 < 0$ в левой части диаграммы и с $b_1 > 0$ в правой части. Фазовая диаграмма остается симметричной относительно линии $a_1 = 0$. Структуры, ранее полученные в расчетах (см. рис. 4), сохраняются. Области стабильности фаз $\text{Sm}C_{d3}^*$ и $\text{Sm}C_{d6}^*$ при уменьшении температуры наклоняются к центру диаграммы, область фазы $\text{Sm}C_{d4}^*$ сужается, а области фаз $\text{Sm}C^*$ и $\text{Sm}C_A^*$ расширяются.

Фазовая диаграмма на рис. 5 кроме уже рассмотренных последовательностей фаз (7), (8) позволяет описать и ряд других последовательностей, наблюдающихся экспериментально. В частности, в правой части диаграммы может быть получен ряд типичных последовательностей с полярными субфазами и низкотемпературной фазой SmC_A^* . В зависимости от отношения a_1/a_2 величин эффективных межслоевых взаимодействий могут реализовываться последовательности [11]

$$\text{Sm}A = \text{Sm}C_{\infty}^* = \text{Sm}C_{d_2}^* = \text{Sm}C_4^* \quad (9)$$

и [9, 38]

$$\text{Sm}A \rightarrow \text{Sm}C_{\alpha}^* \rightarrow \text{Sm}C_{d4}^* \rightarrow \text{Sm}C_{d3}^* \rightarrow \text{Sm}C_A^*. \quad (10)$$

Величина температурного диапазона стабильности различных фаз зависит от отношения величин межслоевых взаимодействий (рис. 5). В частности, последовательности структур с широкими температурными диапазонами существования фаз $\text{Sm}C_{d3}^*$ и $\text{Sm}C_{d4}^*$ [39, 40] могут быть описаны с помощью этой же энергии.

Следует сделать замечание о возможности появления различных фаз в рамках использованной модели. Структура $\text{Sm}C_\alpha^*$ и другие субфазы образуются при $|a_1/a_2| < 1$. Это, однако, не означает, что для образования субфаз межслоевые взаимодействия на больших расстояниях (через один слой) должны быть аномально велики. Как уже говорилось (разд. 2), во взаимодействие между соседними слоями (a_1) вносят вклад несколько эффектов, часть из которых соответствует $a_1 > 0$, часть $a_1 < 0$. Конкуренция взаимодействий, стабилизирующих синклиниальную и антиклиниальную ориентации в соседних слоях, может приводить к сравнительно малой величине эффективной константы взаимодействия a_1 и к $|a_1/a_2| < 1$. Конкретные величины эффективных межслоевых взаимодействий в настоящее время, по-видимому, не могут быть определены из микроскопической теории с достаточной долей достоверности, что подчеркивает важность используемого нами феноменологического подхода, основанного на теории Ландау.

3.3. Фазовая диаграмма со свободной энергией $F = F_0 + F_1 + F_2 + F_3$

Рисунок 6 демонстрирует влияние взаимодействия через два молекулярных слоя (4) на фазовую диаграмму. В соответствии со сказанным выше расчет проведен для $a_3 < 0$. Взаимодействие стабилизирует структуру $\text{Sm}C_{d3}^*$, поэтому область фазы $\text{Sm}C_{d3}^*$ увеличивается. Область фазы $\text{Sm}C_{d10}^*$ также расширяется, но остается значительно меньше области фазы $\text{Sm}C_{d3}^*$.

Однако наиболее существенные изменения, приводящие к образованию новых последовательностей фаз, происходят в левой части диаграммы. Вид фазовой диаграммы в области фаз $\text{Sm}C_{d6}^*$ и $\text{Sm}C_{d5}^*$ критическим образом зависит от величин межслоевых взаимодействий F_2 и F_3 . Случай малой величины дальнодействующего взаимодействия (4) был подробно рассмотрен ранее [20]. В этом случае в зависимости от отношения a_1/a_2 короткошаговая спираль $\text{Sm}C_\alpha^*$ при охлаждении может переходить в фазу либо $\text{Sm}C_{d6}^*$, либо в $\text{Sm}C_{d5}^*$ (рис. 2б из [20]). Такие переходы наблюдались в экспериментах [19, 33]:

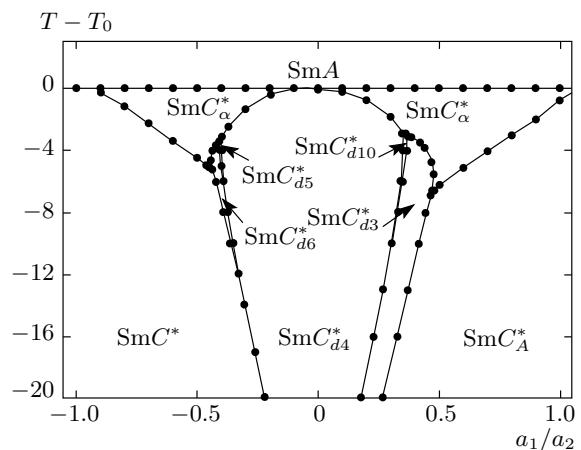


Рис. 6. Фазовая диаграмма со свободной энергией $F_0 + F_1 + F_2 + F_3$. Добавление дальнодействующего межслоевого взаимодействия F_3 с $a_3 < 0$ делает фазовую диаграмму несимметричной. Области структур $\text{Sm}C_{d3}^*$, $\text{Sm}C_{d10}^*$ увеличиваются, области фаз $\text{Sm}C_{d6}^*$, $\text{Sm}C_{d5}^*$ уменьшаются. Модельные параметры такие же, как на рис. 5, $a_3 = -8 \cdot 10^{-5}$

$$\text{SmA}-\text{Sm}C_\alpha^*-\text{Sm}C_{d6}^*-\text{Sm}C_{d4}^*-\text{Sm}C^* [19], \quad (11)$$

$$\text{SmA}-\text{Sm}C_\alpha^*-\text{Sm}C_{d5}^*-\text{Sm}C_{d4}^*-\text{Sm}C^* [33]. \quad (12)$$

Помимо описанного в разд. 2 механизма возникновения эффективных дальнодействующих взаимодействий с образованием $\text{Sm}C_{d6}^*$, следует также отметить еще один механизм, приводящий к возможности образования шестислойной структуры $\text{Sm}C_{d6}^*$. В работах [41, 42] было показано, что термические флуктуации смектических слоев способствуют образованию соразмерных фаз $\text{Sm}C_{d3}^*$, $\text{Sm}C_{d4}^*$, $\text{Sm}C_{d6}^*$. Величины эффективных взаимодействий зависят от отношения изгиблого модуля упругости к модулю сжатия слоев. Следует, однако, заметить, что в этой модели наибольшая периодичность фаз ограничивается шестью слоями. Образование микрофаз с $n > 6$ согласно флуктуационному механизму объяснить не удается.

Фазовая диаграмма (рис. 6) позволяет также описать «необычную», или «обращенную» последовательность фаз [19, 35],

$$\text{SmA}-\text{Sm}C_\alpha^*-\text{Sm}C_{d4}^*-\text{Sm}C^*, \quad (13)$$

когда фаза $\text{Sm}C_{d4}^*$ образуется при температуре, которая больше температуры образования фазы $\text{Sm}C^*$. Такая последовательность не совсем обычна для полярных жидкких кристаллов, поскольку субфазы с соразмерными периодами, как правило, образуются при температуре выше температуры образования

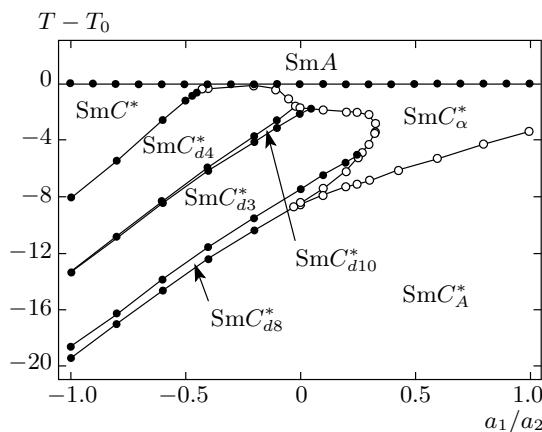


Рис. 7. Фазовая диаграмма с высокотемпературной фазой SmC^* и низкотемпературной фазой SmC_A^* . Свободная энергия взята в том же виде, как на рис. 6, однако с большими значениями параметров $|b_1|$ и $|a_3|$. Модельные параметры: $\alpha = 0.01 \text{ K}^{-1}$, $b_0 = 1$, $a_2 = 0.018$, $b = 0.035$, $b_1 = 0.04$ и $a_3 = -8 \cdot 10^{-4}$

антисегнетоэлектрической фазы SmC_A^* . В использованной нами модели последовательность (13) получается, наряду с другими, без введения каких-либо дополнительных взаимодействий.

При большой величине взаимодействия между соседними слоями (четвертой степени по модулю параметра порядка (3)) фазовая диаграмма со свободной энергией $F = F_0 + F_1 + F_2 + F_3$ приобретает вид, представленный на рис. 7. Последовательность фаз, в которой субфазы SmC_{d4}^* , SmC_{d3}^* расположены между фундаментальными фазами SmC^* , SmC_A^* ,

$$\text{SmA} - \text{SmC}^* - \text{SmC}_{d4}^* - \text{SmC}_{d3}^* - \text{SmC}_A^*, \quad (14)$$

наблюдается в большом числе полярных веществ [43]. Структура основных фаз в (14) и их температурная последовательность совпадают с результатами наших расчетов (левая часть фазовой диаграммы на рис. 7). Однако теория предсказывает наличие антисегнетоэлектрических микрофаз: SmC_{d8}^* между фазами SmC_{d3}^* и SmC_A^* и SmC_{d10}^* между фазами SmC_{d4}^* и SmC_{d3}^* . Структуры десятислойной SmC_{d10}^* и восьмислойной SmC_{d8}^* микрофаз приведены в работе [44]. Структуры микрофаз являются промежуточными между структурами фаз, граничащими с SmC_{d10}^* и SmC_{d8}^* . Элементарные ячейки фаз SmC_{d10}^* и SmC_{d8}^* состоят из двух элементарных ячеек фазы SmC_{d3}^* , разделенных одной элементарной ячейкой SmC_{d4}^* в случае SmC_{d10}^* или элементарной ячейкой SmC_A^* в случае SmC_{d8}^* . Азимутальные ориентации двух ячеек SmC_{d3}^* противоположны, по-

этому результирующие структуры SmC_{d10}^* и SmC_{d8}^* антисегнетоэлектрические.

Тщательные исследования переходов между фазами SmC_{d4}^* , SmC_{d3}^* и SmC_A^* были недавно проведены ирландской группой [45–47]. Были обнаружены особенности индуцированного электрическим полем двулучепреломления между фазами SmC_{d4}^* и SmC_{d3}^* , двухступенчатое изменение двулучепреломления между фазами SmC_{d3}^* и SmC_A^* [45–47]. Особенности двулучепреломления интерпретированы как указание на наличие между структурами SmC_{d4}^* и SmC_{d3}^* антисегнетоэлектрической микрофазы SmC_{d10}^* ($\text{SmC}_A^*(2/5)$ в обозначениях работы [47]). Двухступенчатое двулучепреломление указывает на существование антисегнетоэлектрической микрофазы SmC_{d8}^* ($\text{SmC}_A^*(1/4)$ в обозначениях работы [47]) между фазами SmC_{d3}^* и SmC_A^* .

Таким образом, расчет дает не только согласующиеся с экспериментами структуры и температурные последовательности основных фаз, но и описывает тонкие особенности фазовых диаграмм, такие как существование микрофаз (в частности, SmC_{d8}^* , SmC_{d10}^*), образующихся в узких температурных интервалах между основными фазами.

Рассчитанные нами фазовые диаграммы позволяют описать сложную последовательность фаз

$$\begin{aligned} \text{SmA} - \text{SmC}^* - \text{SmC}_{d4}^* - \text{SmC}_{d10}^* - \text{SmC}_{d3}^* - \\ - \text{SmC}_{d8}^* - \text{SmC}_A^*. \end{aligned} \quad (15)$$

Изменение величин межслоевых взаимодействий может привести к исчезновению микрофаз (например, SmC_{d10}^* , см. рис. 7). При доминировании близкодействующих взаимодействий между соседними слоями с $a_1 < 0$ и $b_1 > 0$, $b > 0$ получаем переход из сегнетоэлектрика SmC^* непосредственно в антисегнетоэлектрическую фазу SmC_A^* :

$$\text{SmA} - \text{SmC}^* - \text{SmC}_A^*. \quad (16)$$

Такой переход наблюдается в большом количестве веществ [11]. При фазовом переходе происходит изменение не только фазы, но и модуля параметра порядка. Введение фruстрационного взаимодействия приводит к возникновению субфаз, расположенных между фазами SmC^* и SmC_A^* . Наиболее сложная последовательность структур (14), (15) образуется при учете дальнодействующего взаимодействия через два молекулярных слоя.

Кроме известных и в ряде случаев уже привычных для исследователей последовательностей фаз расчет предсказывает возможность образования довольно экзотических последовательностей. Примером является образование возвратной фазы SmC_α^*

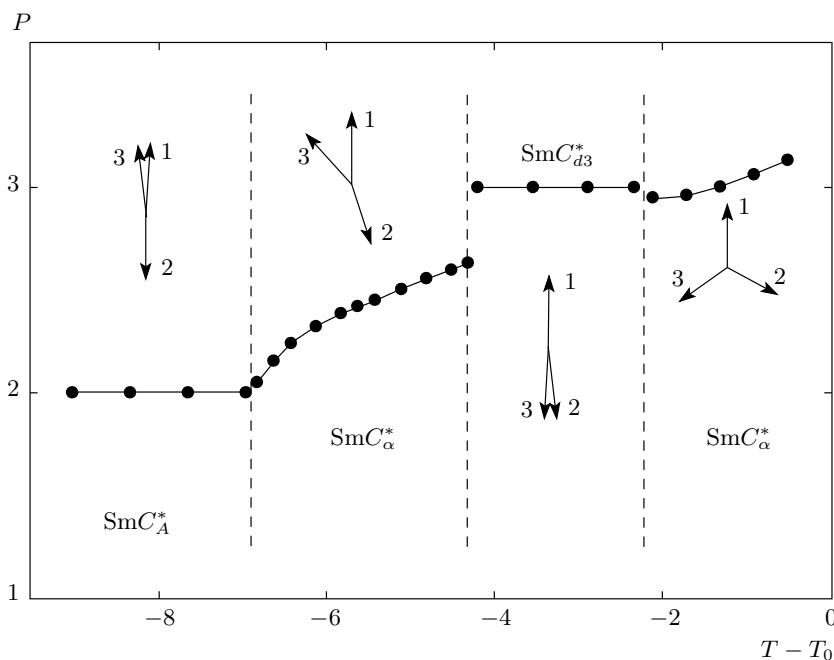


Рис. 8. Последовательность фаз по температуре из рис. 7 при $a_1/a_2 = 0.3$. Точки — результаты расчета зависимости периода структуры P (в единицах числа слоев) от температуры. Возвратная несоразмерная фаза SmC_α^* образуется между соразмерными структурами SmC_{d3}^* и SmC_A^*

(рис. 8) при малых значениях отношения a_1/a_2 (см. рис. 7). Образование возвратных фаз — известное явление в жидких кристаллах, однако для короткоступенчатой несоразмерной структуры SmC_α^* , насколько мы знаем, оно не наблюдалось.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показано, что теория Ландау фазовых переходов с двухкомпонентным параметром порядка адекватно описывает всю совокупность полярных структур и их температурные последовательности, наблюдаемые в экспериментах (7)–(16). Пространственное изменение модуля параметра порядка от слоя к слою имеет принципиальное значение для существования многообразия полярных структур. Рассчитаны фазовые диаграммы полярных жидких кристаллов, проанализировано влияние различных межслоевых взаимодействий на вид и топологию фазовых диаграмм. Получены последовательности структур по температуре, включая недавно обнаруженные фазы с периодами 5 и 6 молекулярных слоев. Теория предсказывает также возвратные последовательности полярных структур с двумя несоразмерными фазами. Кроме выяснения природы и причин образования полярных смектических фаз результаты наших исследований важны для решения фундаментальной задачи о механиз-

ме образования структур с большим периодом в системах с конкурирующими короткодействующими и дальнодействующими взаимодействиями и фрустрацией. Этот вопрос принципиально важен не только для физики жидких кристаллов, но и для других областей физики конденсированного состояния, таких как сверхпроводимость, магнитные и полярные структуры. Для реализации практических приложений полярных жидких кристаллов также необходимо понимание причин образования различных структур и их трансформации при изменении межслоевых взаимодействий.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 11-02-01424, 11-02-01028, 11-02-92610) и гранта Президента Российской Федерации МК-2458.2011.2. Один из авторов (Е. К.) был частично поддержан программой FTP S & SPPIR.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon, Oxford (1994).
2. P. Mach, R. Pindak, A.-M. Levelut et al., Phys. Rev. Lett. **81**, 1015 (1998).

3. P. Mach, R. Pindak, A.-M. Levelut et al., Phys. Rev. E **60**, 6793 (1999).
4. D. Schlauf, Ch. Bahr, and H. T. Nguyen, Phys. Rev. E **60**, 6816 (1999).
5. P. M. Johnson, S. Pankratz, P. Mach et al., Phys. Rev. Lett. **83**, 4073 (1999).
6. P. M. Johnson, D. A. Olson, S. Pankratz et al., Phys. Rev. Lett. **84**, 4870 (2000).
7. R. Pindak, G. Srajer, J. Pollmann et al., Appl. Phys. Lett. **76**, 1863 (2000).
8. D. A. Olson, S. Pankratz, P. M. Johnson et al., Phys. Rev. E **63**, 061711 (2001).
9. L. S. Hirst, S. J. Watson, H. F. Gleeson et al., Phys. Rev. E **65**, 041705 (2002).
10. H. Sun, H. Orihara, and Y. Ishibashi, J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 2706 (1993).
11. A. Fukuda, Y. Takanishi, T. Isozaki et al., J. Mater. Chem. **4**, 997 (1994).
12. M. Čepič and B. Žekš, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **263**, 61 (1995).
13. M. Čepič and B. Žekš, Liq. Cryst. **20**, 29 (1996).
14. M. Škarabot, M. Čepič, B. Žekš et al., Phys. Rev. E **58**, 575 (1998).
15. H. Takezoe, E. Gorecka, and M. Čepič, Rev. Mod. Phys. **82**, 897 (2010).
16. V. E. Dmitrienko, Acta Crystallogr., Sect A: Found. Crystallogr. **39**, 29 (1983).
17. P. V. Dolganov, V. M. Zhilin, V. K. Dolganov, and E. I. Kats, Phys. Rev. E **67**, 041716 (2003).
18. P. V. Dolganov, V. M. Zhilin, V. E. Dmitrienko, and E. I. Kats, Письма в ЖЭТФ **76**, 579 (2002).
19. S. Wang, L. Pan, R. Pindak et al., Phys. Rev. Lett. **104**, 027801 (2010).
20. P. V. Dolganov, V. M. Zhilin, V. K. Dolganov, and E. I. Kats, Phys. Rev. E **82**, 040701 (R) (2010).
21. L. Pan, P. Barois, R. Pindak et al., Phys. Rev. Lett. **108**, 037801 (2012).
22. P. Fernandes, P. Barois, E. Grelet et al., Eur. Phys. J. E **20**, 81 (2006).
23. P. V. Dolganov, V. M. Zhilin, V. K. Dolganov, and E. I. Kats, Письма в ЖЭТФ **87**, 301 (2008).
24. M. Čepič and B. Žekš, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **301**, 221 (1997).
25. M. A. Osipov and A. Fukuda, Phys. Rev. E **62**, 3724 (2000).
26. M. Gorkunov, S. Pikin, and W. Haase, Письма в ЖЭТФ **72**, 81 (2000).
27. D. Pociecha, E. Gorecka, M. Čepič et al., Phys. Rev. Lett. **86**, 3048 (2001).
28. M. Čepič and B. Žekš, Phys. Rev. Lett. **87**, 085501 (2001).
29. D. A. Olson, X. F. Han, A. Cady, and C. C. Huang, Phys. Rev. E **66**, 021702 (2002).
30. M. A. Glaser and N. A. Clark, Phys. Rev. E **66**, 021711 (2002).
31. R. Bruinsma and J. Prost, J. de Phys. II **4**, 1209 (1994).
32. M. P. Neal, A. J. Parker, and C. M. Care, Mol. Phys. **91**, 603 (1997).
33. A. D. L. Chandani, A. Fukuda, S. Kumar, and J. K. Vij, Liq. Cryst. **38**, 663 (2011).
34. P. Barois, H. Gleeson, C. C. Huang, and R. Pindak, Eur. Phys. J. Special Topics **208**, 333 (2012).
35. B. K. McCoy, Z. Q. Liu, S. T. Wang et al., Phys. Rev. E **77**, 061704 (2008).
36. V. P. Panov, B. K. McCoy, Z. Q. Liu et al., Phys. Rev. E **74**, 011701 (2006).
37. Z. Q. Liu, B. K. McCoy, S. T. Wang et al., Phys. Rev. Lett. **99**, 077802 (2007).
38. T. Isozaki, T. Fujikawa, H. Takezoe et al., Phys. Rev. B **48**, 13439 (1993).
39. S. Jaradat, N. W. Roberts, Y. Wang et al., J. Mater. Chem. **16**, 3753 (2006).
40. S. Jaradat, P. D. Brimicombe, C. Southern et al., Phys. Rev. E **77**, 010701(R) (2008).
41. M. B. Hamaneh and P. L. Taylor, Phys. Rev. Lett. **93**, 167801 (2004).
42. M. B. Hamaneh and P. L. Taylor, Phys. Rev. E **75**, 011703 (2007).
43. L. S. Matkin, S. J. Watson, H. F. Gleeson et al., Phys. Rev. E **64**, 021705 (2001).
44. P. V. Dolganov, V. M. Zhilin, V. K. Dolganov, and E. I. Kats, Phys. Rev. E **83**, 061705 (2011).
45. A. D. L. Chandani, N. M. Shtykov, V. P. Panov et al., Phys. Rev. E **72**, 040701 (2005).
46. K. L. Sandhya, A. Fukuda, and J. K. Vij, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **511**, 1506 (2009).
47. K. L. Sandhya, J. K. Vij, A. Fukuda, and A. V. Emelyanenko, Liq. Cryst. **36**, 1101 (2009).