

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПБГУ)

Кафедра статистической физики

Направление «Физика»



**ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ПОВЕРХНОСТЬ И ПЕРЕХОДЫ ФРЕДЕРИКСА В
ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ.**

Магистерская диссертация студента

дневного отделения

_____ **Иванова Алексея Владимировича**

Научный руководитель:

_____ д.ф.-м.н., проф. **Уздин В.М.**

Рецензент:

_____ к.ф.-м.н., **Черняк К.Г.**

Санкт-Петербург

2016

Содержание

1	Введение.	3
2	Энергетическая поверхность холестерического жидкого кристалла.	5
2.1	Модель Озеена-Франка.	5
2.2	Многомерная энергетическая поверхность.	8
2.3	Двумерная энергетическая поверхность.	11
3	Пути с минимальным перепадом энергии.	13
4	Расчет энергетических барьеров и путей с минимальным перепадом энергии в холестерических жидких кристаллах.	16
5	Заключение.	24

1 Введение.

Благодаря широкому практическому применению холестерических жидких кристаллов (ХЖК) в системах передачи и отображения информации [1–3], оптических фильтрах [4–6] и лазерах [7–9], большой интерес вызывает физика процессов переориентации жидкокристаллических ячеек во внешних полях, известных как переходы Фредерикса [10–15]. При определенных условиях переход Фредерикса наблюдается в системах с несколькими (мета)стабильными состояниями, отличающихся друг от друга оптическими свойствами. Такие системы имеют большое значение для приложений, поскольку на их основе можно получить энергоэффективные оптические дисплеи [1, 2]. Например, это касается бистабильных отражательных дисплеев, где только переключение между состояниями требует энергетических затрат, в то время как сама передача визуальной информации происходит без потерь энергии.

Сосуществование планарного (P) состояния, где директор образует идеальную геликоидальную структуру, и конфокального (FC) состояния, где шаг спирали становится нерегулярным и ось спирали наклонена относительно плоскости ячейки, впервые было обнаружено больше чем 40 лет назад [16]. С тех пор было разработано несколько методов для получения ХЖК, в которых сосуществуют несколько стабильных состояний. Среди этих методов можно указать добавление примесей диспергированных полимеров [17], специальное приготовление поверхностей ЖК ячейки [18], а также использование внешнего магнитного и электрического поля. Сосуществование P и FC состояний могут быть достигнуты даже при нулевом внешнем поле [1], что особо важно для создания энергетически эффективных дисплеев и других оптических устройств.

Теоретическое описание переходов Фредерикса между состояниями в ХЖК важно как с точки зрения фундаментальных исследований, так и для разработки оптических ЖК дисплеев, где переходы между разными оптическими состояниями необходимы для записи информации. Тепловые

флуктуации могут привести к переходу между структурами с разными оптическими свойствами и поэтому влияют на стабильность оптических состояний ХЖК. Обычно Р и FС состояния стабильны относительно тепловых флуктуаций [19–21]. Однако, внешнее поле может быть выбрано так, что барьер между состояниями становится сравним с тепловой энергией, и в системе могут наблюдаться активационные переходы. Отметим, что бистабильные состояния уже были использованы для записи визуальной информации в ХЖК устройствах [22].

Исследовать активационные переходы между состояниями можно в рамках теории переходного состояния. Этот метод, основанный на статистическом подходе, предполагает анализ структуры энергетической поверхности системы и определение путей с минимальным перепадом энергии (ПМПЭ) при переходе между локальными минимумами на этой поверхности. Особое значение при этом играет исследование окрестности седловой точки энергетической поверхности, определяющей высоту активационного барьера и энтропию, так называемого, переходного состояния. Теория переходного состояния широко используется при расчетах скорости химических реакций, описании процессов эпитаксиального роста и диффузии атомов на поверхности, изучении времен жизни магнитных состояний [23,24]. Однако, для изучения структурных переходов в ЖК системах анализ энергетической поверхности начали использовать совсем недавно [25]. Поэтому представляет интерес применение развитых методов для описания структурной эволюции жидких кристаллов под действием внешних электрических и магнитных полей при учете температурных флуктуаций, неконтролируемых дефектов структуры и влияния границ ЖК ячейки. Изучению этого вопроса посвящена настоящая работа.

В работе на основе анализа многомерной энергетической поверхности системы, рассчитываемой в рамках модели Озеена-Франка [26], исследуются переходы Фредерикса в ХЖК в плоскопараллельной ячейке. Минимумы на энергетической поверхности соответствуют (мета)стабильным состояниям, а пути с минимальным перепадом энергии (ПМПЭ) между

этим минимумом определяют механизм перехода. Максимум вдоль ПМ-ПЭ определяет седловую точку, которая задает активационный энергетический барьер. Помимо этого, ПМПЭ содержит информацию о структурных деформациях и их энергиях в процессе перехода. Для поиска ПМ-ПЭ, используется геодезический метод подталкивания упругой лентой [27] (the Geodesic Nudged Elastic Band Method). В работе исследовано влияние электрического и магнитного поля и граничных условий на активационный барьер, преодоляемый в процессе перехода. Знание энергетического барьера позволяет рассчитать скорость термоиндуцированных переходов в рамках теории переходного состояния [28], где константа скорости переходов зависит экспоненциально от отношения энергетического барьера к тепловой энергии $k_B T$. В результате управляющие параметры перехода Фредерикса (например, величины внешнего электрического (магнитного) поля, при которой происходит переход Фредерикса) становятся зависящими от температуры.

2 Энергетическая поверхность холестерического жидкого кристалла.

2.1 Модель Озеена-Франка.

Рассматривается холестерический жидкий кристалл, заключенный в плоскопараллельную пластинку толщиной L . Пусть ось спирали направлена вдоль оси z . Предполагается, что система однородна в плоскости xy , перпендикулярной оси спирали. Поэтому директор зависит только от пространственной переменной z , $\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \mathbf{n}(z)$. В этом случае, энергия на единицу площади может быть записана в виде суммы трех вкладов:

$$\mathcal{F}_{\text{tot}} = \mathcal{F}_e + \mathcal{F}_f + \mathcal{F}_{\text{sf}}, \quad (1)$$

где каждый вклад есть функционал от углов $\theta(z)$ и $\phi(z)$, определяющих направление директора $\mathbf{n}(z)$.

Первый вклад связан с энергией деформации ХЖК и может быть записан в виде [31]:

$$\mathcal{F}_e = \frac{1}{2} \int_0^L [\mathcal{A}(\theta)(\theta')^2 + \mathcal{B}(\theta)(\phi')^2 - 2\mathcal{C}(\theta)\phi'] dz. \quad (2)$$

Здесь штрихом обозначается производная по переменной z , а функции $\mathcal{A}(\theta)$, $\mathcal{B}(\theta)$, $\mathcal{C}(\theta)$ определены по формулам:

$$\mathcal{A}(\theta) = K_{11} \sin^2 \theta + K_{33} \cos^2 \theta, \quad (3)$$

$$\mathcal{B}(\theta) = \sin^2 \theta (K_{22} \sin^2 \theta + K_{33} \cos^2 \theta), \quad (4)$$

$$\mathcal{C}(\theta) = q_0 K_{22} \sin^2 \theta, \quad (5)$$

где K_{ii} - модули Франка ($i = 1, 2, 3$) и $2\pi/q_0$ шаг спирали ХЖК.

Второе слагаемое в формуле 1 связано с энергией электрического и магнитного полей [31]:

$$\mathcal{F}_f = \begin{cases} -\frac{1}{2} \int_0^L \chi_a \mu_0 H^2 \cos^2 \theta dz, & \text{for } H\text{-field,} \\ -\frac{1}{2} \varepsilon_0 U^2 \left(\int_0^L \mathcal{E}(\theta) dz \right)^{-1}, & \text{for } E\text{-field.} \end{cases} \quad (6)$$

Здесь H - величина внешнего магнитного поля, χ_a - анизотропия магнитной восприимчивости, определенная, как разница между продольной и поперечной составляющих восприимчивости, U - напряжение приложенное к границам плоскопараллельной ячейки, а μ_0 и ε_0 - магнитная и электрическая постоянные. Функция $\mathcal{E}(\theta)$ определена следующим образом:

$$\mathcal{E}(\theta) = (\varepsilon_{\perp} + \varepsilon_a \cos^2 \theta)^{-1}, \quad (7)$$

где ε_a - анизотропия диэлектрической проницаемости, а ε_{\perp} - поперечная компонента диэлектрической проницаемости.

Третье слагаемое в выражении (1) описывает взаимодействие ХЖК с ориентирующими поверхностями. Для малых отклонений директора от направлений легкой оси в плоскости ячейки, энергия сцепления может быть

записана, как квадратичная форма углов отклонения от легкой оси на границе:

$$\mathcal{F}_{sf} = \frac{1}{2} \sum_s \left[W_\theta^s (\theta - \theta_0^s)^2 + W_\phi^s (\phi - \phi_0^s)^2 \right]. \quad (8)$$

Индекс s принимает два значения, l для нижней границы ячейки и u для верхней. $W_\theta^s > 0$ и $W_\phi^s > 0$ - коэффициенты сцепления, а θ_0^s и ϕ_0^s углы определяющие направление легкой оси на границах. Формула (8) представляет собой аналог потенциала Рапини-Популяр [29], описывающего сцепление с границей, выраженного через углы θ , ϕ [30, 31].

Если $W_\theta^s, W_\phi^s \gg \mathcal{F}_e + \mathcal{F}_f$, то директор закреплен на границах. Этот случай соответствует жестким граничным условиям. В противном случае, директор может отклоняться от направлений легкой оси (мягкие граничные условия).

В рамках используемой модели можно показать, что переход Фредерикса может быть переходом первого или второго рода в зависимости от величины модулей Франка, шага спирали, поверхностных вкладов и толщины ячейки [31]. Ниже мы рассмотрим переходы первого рода в электрическом и магнитном поле. Для этого рассмотрим два набора параметров:

1. Система в электрическом поле с мягкими граничными условиями:

$$\begin{aligned} K_{11} &= 4.2 \text{ pN}, K_{22} = 2.3 \text{ pN}, K_{33} = 5.3 \text{ pN}, \\ W_\theta^l &= 2500 \text{ nJ/m}^2, W_\theta^u = 500 \text{ nJ/m}^2; \\ W_\phi^l &= 250 \text{ nJ/m}^2, W_\phi^u = 100 \text{ nJ/m}^2; \\ L &= 60 \text{ }\mu\text{m}, q_0 = 0.5 \text{ rad}/\mu\text{m}; \epsilon_\perp = 7.2, \epsilon_a = 9.0; \\ \theta_0^l &= \theta_0^u = \frac{\pi}{2}, \phi_0^l = 0, \phi_0^u = \pi. \end{aligned}$$

2. Система в магнитном поле с жесткими граничными условиями:

$$\begin{aligned} K_{11} &= 100 \text{ fN}, K_{22} = 50 \text{ fN}, K_{33} = 200 \text{ fN}; \\ L &= 2 \text{ }\mu\text{m}, q_0 = 1.57 \text{ rad}/\mu\text{m}, \chi_a = 4\pi \cdot 10^{-7}; \\ \theta_0^l &= \theta_0^u = \frac{\pi}{2}, \phi_0^l = 0, \phi_0^u = \pi. \end{aligned}$$

В обоих случаях, в системе при определенных значениях внешних по-

лей могут быть два стабильных состояния. Первое состояние - идеальная винтовая спираль (планарное состояние, P состояние), где директор лежит в плоскости xy (Рис.1a). Второе - деформированная спираль (деформированное состояние, D состояние), где у директора появляется компонента вдоль оси спирали (Рис.1b). Далее будет изучаться переход между D и P состояниями в зависимости от величины электрического, магнитного поля и коэффициентов сцепления на границе.

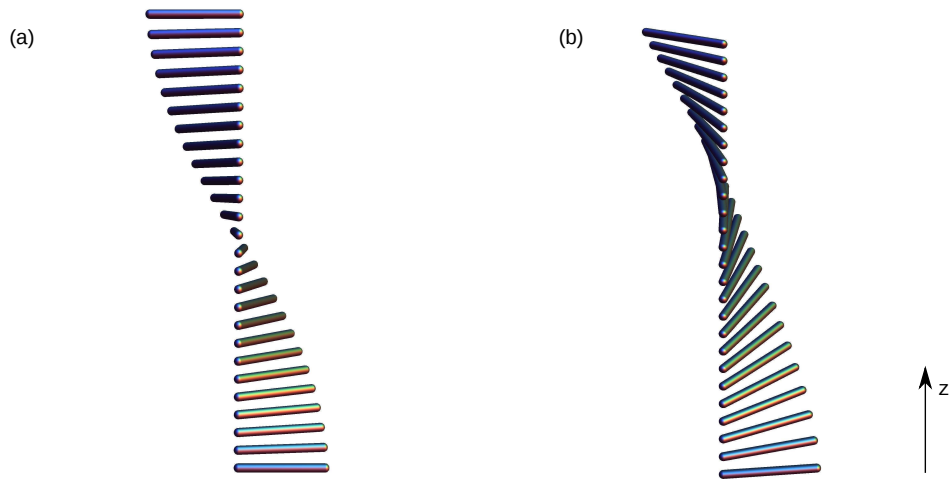


Рис. 1: Устойчивые состояния ХЖК, заключенного в плоскопараллельную ячейку. (a) - планарное (P) состояние, в котором директор перпендикулярен оси спирали ($\theta = \pi/2$, $\phi = q_0 z$). (b) - деформированное (D) состояние, в котором директор имеет ненулевую проекцию на ось спирали ($\theta = \pi/2 + \delta\theta(z)$, $\phi = q_0 z + \delta\phi(z)$). Углы $\delta\theta(z)$, $\delta\phi(z)$ найдены из прямой минимизации полной энергии ХЖК (формула 1). Внешнее электрическое (магнитное) поле направленно вдоль оси z .

2.2 Многомерная энергетическая поверхность.

Энергетическую поверхность ХЖК, как функцию углов θ , ϕ , задающих ориентацию директора, будем строить разбивая ЖК ячейку на N слоев параллельных поверхностям ячейки. Будем считать, что в каждом слое директор постоянен. Тогда конфигурация системы задается набором сфе-

рических координат θ_i и ϕ_i определяющих ориентацию директора в каждом слое ХЖК, $\Psi \equiv (\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2, \dots, \theta_N, \phi_N)$. Полная энергия как функция $2N$ сферических координат, $\mathcal{F}_{\text{tot}} = \mathcal{F}_{\text{tot}}(\Psi)$, может быть получена, например, с помощью формулы Симпсона для выражения (1), где пространственная производная аппроксимируется формулой конечных разностей. Определим левую и правую производную: $\psi'_i \approx (\psi_i - \psi_{i-1})/\Delta z$, $\psi'_i \approx (\psi_{i+1} - \psi_i)/\Delta z$, $\psi \equiv \theta, \phi$ и $\Delta z = L/(N - 1)$. Тогда энергию можно записать в виде: $\mathcal{F}_{\text{tot}} = \mathcal{F}_{\text{tot}}(\Psi) = 1/2(\mathcal{F}_{\text{tot}}(\Psi^l) + \mathcal{F}_{\text{tot}}(\Psi^r))$. Функция $\mathcal{F}_{\text{tot}}(\Psi)$ определяет $2N$ -мерную энергетическую поверхность, на которой минимумы соответствуют устойчивым состояниям. Р и D состояния являются такими конфигурациями системы (Рис. 1).

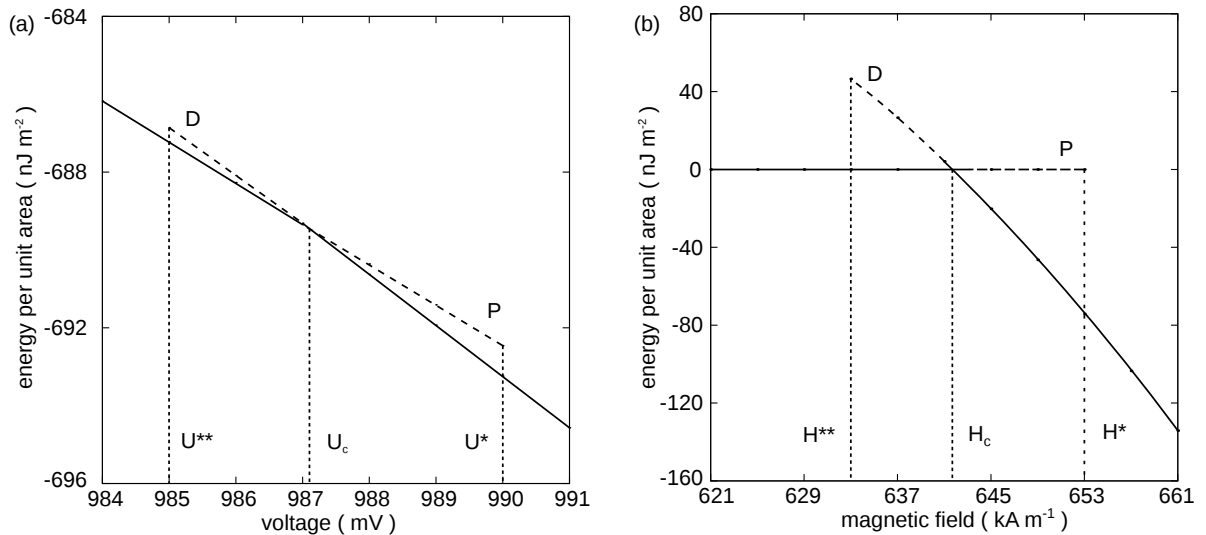


Рис. 2: Энергия ХЖК, как функция напряжения на обкладках ячейки (а) и величины магнитного поля (б). Кривые Р и D соответствуют планарному и деформированному состояниям соответственно. Метастабильные состояния показаны пунктирной линией.

При нулевом напряжении (Рис. 2(а)) в системе существует только одно устойчивое состояние, которое соответствует Р состоянию. D состояние, энергия которого больше энергии Р состояния, появляется при $U = U^{**} = 985 \text{ mV}$. D состояние остается метастабильным при повышении напряжения до тех пор, пока энергии обоих состояний не сравняются при

напряжении $U = U_c = 987 \text{ mV}$. При дальнейшем увеличении напряжения D состояние становится энергетически более выгодным, чем P состояние. При $U = U^* = 990 \text{ mV}$ P состояние становится абсолютно неустойчивым. Поведение ХЖК в магнитном поле похоже на поведение в электрическом. ХЖК бистабилен в интервале полей $H^{**} < H < H^*$, где $H^{**} = 632.7 \text{ kA/m}$, $H_c = 641.4 \text{ kA/m}$, $H^* = 652.6 \text{ kA/m}$ (см. Рис. 2(b)). Изначально приготовленный в P состоянии ХЖК может быть переведен в D состояние при увеличении электрического (магнитного) поля. Если эффект тепловых флуктуаций не принимать во внимание, переход из P состояния в D произойдет при напряжении $U = U^*$ (поле $H = H^*$), при котором барьер, разделяющий оба состояния, уменьшается до нуля. При этом, обратный переход из D состояния в P происходит при значении напряжения (магнитного поля) $U = U^{**}$ отличным от $U = U^*$. Однако, учет тепловых флуктуаций изменяет картину перехода: переход из одного состояния в другое может произойти даже при отличном от нуля энергетическом барьере. Поле, при котором происходит переход, - это такое поле, при котором времена жизни метастабильных состояний τ становятся сравнимыми или меньше времени измерения в эксперименте, τ_{exp} . Время жизни метастабильного состояния может быть рассчитано в рамках теории переходного состояния [28]. При этом для среднего времени жизни состояния может быть получено выражение, соответствующее закону Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta E/k_B T}. \quad (9)$$

Обычно предэкспоненциальный множитель τ_0 слабо зависит от приложенного поля и температуры, и основной величиной, определяющей время жизни, является энергетический барьер ΔE . Он определяется как разность энергий в минимуме и в седловой точке. Уравнение (9), через зависимость барьера от величины поля, неявно задает значение поля перехода при конечной температуре.

Учет влияния тепловых флуктуаций на поле перехода в ХЖК сводится к нахождению седловых точек на энергетической поверхности. Седловая

точка первого порядка - это стационарная точка на многомерной энергетической поверхности, которая является максимумом только по одной степени свободы, но минимумом по всем остальным. Один из подходов для поиска седловой точки основан на поиске пути с минимальным перепадом энергии (ПМПЭ) между устойчивыми состояниями, максимум вдоль которого и является седловой точкой. Этот подход и будет использован ниже. Прежде чем анализировать ПМПЭ и положение седловых точек на многомерной энергетической поверхности жидкого кристалла, в следующем параграфе мы рассмотрим двумерную модель ХЖК с жесткими граничными условиями во внешнем магнитном поле, где устойчивые состояния, седловая точки и ПМПЭ могут быть визуализированы. Это позволяет прояснить механизм переходов в ХЖК.

2.3 Двумерная энергетическая поверхность.

Выше энергетическая поверхность строилась как функция углов θ, ϕ , задающих ориентацию директора в каждом из N слоев параллельных плоскости ячейки. Другой способ построения энергетической поверхности ХЖК заключается в разложении сферических координат $\theta(z), \phi(z)$ по Фурье-гармоникам. В этом случае размерность энергетического пространства определяется числом Фурье-гармоник, а само пространство задается коэффициентами Фурье разложения функций $\theta(z), \phi(z)$. Так как коэффициенты Фурье быстро убывают с ростом номера гармоники, в этом случае для качественного анализа и простой визуализации можно учитывать только первые ненулевые компоненты ряда Фурье:

$$\theta(z) = \frac{\pi}{2} + c_\theta \cos \frac{\pi(z - L/2)}{L} \quad (10)$$

$$\phi(z) = q_0 z + c_\phi \sin \frac{2\pi(z - L/2)}{L}. \quad (11)$$

График линий уровня энергетической поверхности может быть построен с помощью прямой подстановки $\theta(z)$ и $\phi(z)$ из уравнения (10) and (11) в выражение (1) для энергии системы. Структура энергетической поверхности зависит от величины магнитного поля. Когда $H < H^{**}$ (Рис. 3(а)),

то на ней существует только один минимум ($c_\theta = c_\phi = 0$), который соответствует Р состоянию. При увеличении поля ($H^{**} < H < H^*$), в системе появляются два новых эквивалентных устойчивых состояния. При этом Р состояние остается локально устойчивым (Рис. 3(b)). ПМПЭ между устойчивыми состояниями проходит через седловую точку, которая определяет энергетический барьер между состояниями. Хотя двумерная модель ХЖК

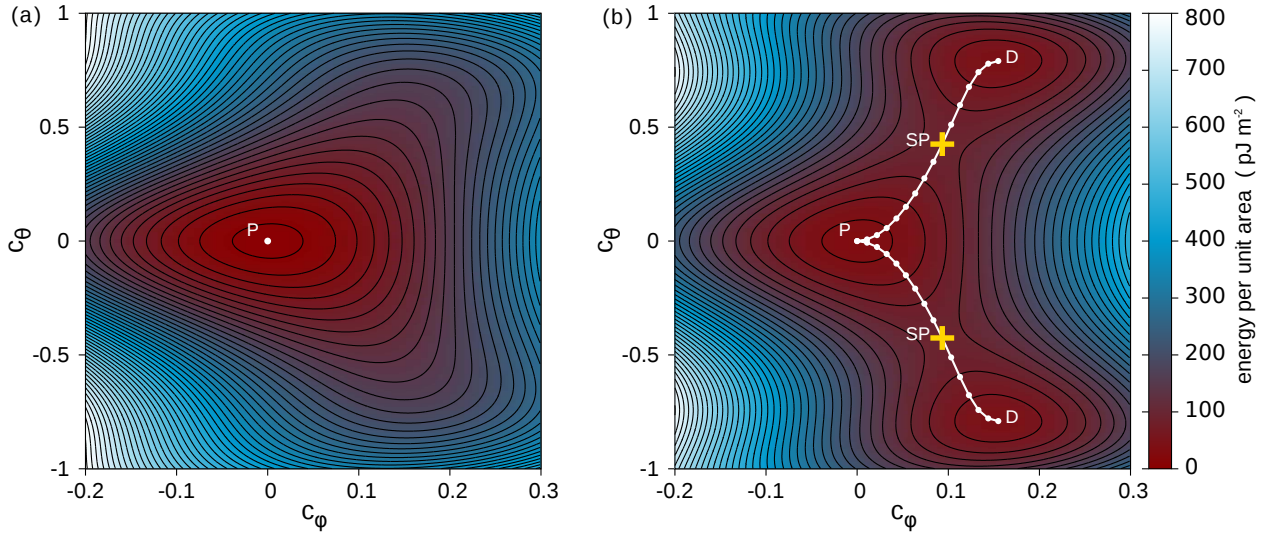


Рис. 3: Энергетическая поверхность ХЖК в магнитном поле как функция первых ненулевых компонент Фурье ряда, c_θ and c_ϕ , сферических координат $\theta(z)$ and $\phi(z)$ определяющих ориентацию директора. (a) $H < H^{**}$. (b) $H^{**} < H < H^*$. ПМПЭ показан кривой белого цвета, а седловые точки отмечены крестиками желтого цвета.

отражает основные характеристики перехода между устойчивыми состояниями, количественный анализ перехода Фредерикса, требует расчета энергетического барьера, устойчивых состояний, седловых точек для всей многомерной модели. Поиск седловой точки на многомерной энергетической поверхности намного сложнее, чем поиск минимумов. Сложность может возникнуть из-за необходимости минимизации энергии по отношению ко всем степеням свободы кроме одной, вдоль которой нужно искать максимум. Изначально эта степень свободы не известна. В следующем разделе, будет кратко описан эффективный способ нахождения седловых точек и

поиска ПМПЭ.

3 Пути с минимальным перепадом энергии.

Путь с минимальным перепадом энергии (ПМПЭ) - это путь соединяющий два устойчивых состояния так, что любое локальное изменение пути приводит к увеличению энергии системы в окрестности данной точки. В случае перехода Фредерикса в ХЖК, ПМПЭ означает, на данном пути энергия системы минимальна при любом вращении директора каждого элемента ХЖК вдоль любой степени свободы перпендикулярной ПМПЭ. Максимум вдоль ПМПЭ соответствует седловой точке первого порядка на энергетической поверхности, и наибольший максимум вдоль этого пути дает величину активационного барьера. ПМПЭ не только дает знание седловой точки, но и информацию о механизме перехода, т.к. такой путь обладает максимальным статистическим весом.

Следует отметить, что на модуль директора в каждом слое, на которые разбита ЖК ячейка, наложено условие $|\mathbf{n}(\mathbf{r})| = 1$. Таким образом конфигурационное пространство ХЖК, разделенного на N слоев, представляет $2N$ -мерное Риманово многообразие \mathcal{R} , соответствующее прямому произведению N двумерных сфер:

$$\mathcal{R} = \prod_{i=1}^N S_i^2, \quad (12)$$

где S_i^2 есть двумерная единичная сфера, связанная с директором i -го слоя. Похожее конфигурационное пространство возникает в задачах с активационным переходом в магнитных системах, где условия связи возникают из-за фиксированной длины магнитного момента. Геодезический метод подталкивания упругой лентой (ГПУЛ) был сформулирован для поиска ПМПЭ в таком многообразии \mathcal{R} и применен к переходам в магнитных системах [27]. Как и в классическом методе подталкивания упругой лентой (ПУЛ) [32], который широко используется для изучения термоиндуцированных атомных переходов, метод ГПУЛ сводится к заданию некоторого начального

пути и алгоритма, осуществляющего смещение этого пути к ближайшему ПМПЭ. Путь аппроксимируется конечным набором состояний (образов системы), где первый и последний образы представляют начальное и конечное состояния, соответствующие устойчивым (мета)стабильным состояниям. Для того, чтобы распределение образов было равномерным вдоль пути, соседние образы соединяют "пружинками". Для каждого образа определяется касательная к пути и силы, подталкивающие образы к ближайшему ПМПЭ, определяются как перпендикулярные составляющие к касательной антиградиента энергии плюс проекции упругих сил вдоль касательной. Затем образы вдоль пути подстраиваются так, чтобы силы были равны нулю. Важный аспект метода ГПУЛ, который необходимо принимать во внимание в процессе минимизации для соблюдения условий связи на длину директора и для правильного отличия перпендикулярных компонент антиградиента энергии и упругих сил, заключается в том, что силы и касательные к пути были определены в локально касательном пространстве к многообразию \mathcal{R} . [27].

Отметим, что применение классического метода ПУЛ [32] к ЖК системам также можно использовать для поиска ПМПЭ. Например, в статье [25] были рассчитаны пути с наименьшим перепадом свободной энергией мультстабильного ЖК устройства. Здесь, однако, были рассмотрены только компланарные системы, в которых вращение директора происходит в плоскости. В общем случае, метод ПУЛ может обладать медленной сходимостью, когда применяется к системам со связями [27], в частности ЖК системы с некомпланарной ориентацией директора.

Более подробное описание метода ГПУЛ применительно к ХЖК в планарной ячейке представлен ниже.

Пусть задан набор из образов, $[\Psi^1, \Psi^2, \dots, \Psi^Q]$, где конечный и начальный образы соответствуют локальным минимумам P и D состояний в ХЖК, в то время как $Q-2$ промежуточных образов, $\Psi^\nu = (\theta_1^\nu, \phi_1^\nu, \dots, \theta_N^\nu, \phi_N^\nu)$, $\nu = 2, \dots, Q-1$, определяют дискретное представление пути. Позиции промежуточных образов изменяются так, чтобы данный путь сошелся к

ближайшему ПМПУ. Это достигается систематически смещением образов под действием ГПУЛ сил, действующих на них, до тех пор, пока силы не обратятся в ноль. ГПУЛ силы \mathbf{F}_{GNEB}^ν , двигающие образы к ближайшему ПМПЭ, определяются следующей формулой:

$$\mathbf{F}_{GNEB}^\nu = (-\nabla E(\Psi^\nu)|_\perp + \mathbf{F}_s^\nu|_\parallel)\mathcal{T}. \quad (13)$$

Здесь значок \mathcal{T} обозначает проекцию вектора на локальное пространство многообразия \mathcal{R} . Перпендикулярная компонента градиента энергии получается вычитанием параллельной составляющей из полного градиента.

$$\nabla E(\Psi^\nu)|_\perp = \nabla E(\Psi^\nu) - (\nabla E(\Psi^\nu) \cdot \hat{\boldsymbol{\tau}}_\mathcal{T}^\nu) \hat{\boldsymbol{\tau}}_\mathcal{T}^\nu, \quad (14)$$

где единичная касательная к пути, $\hat{\boldsymbol{\tau}}_\mathcal{T}^\nu$, лежит в касательном пространстве, которое обозначен значком \mathcal{T} . Параллельная компонента упругих сил рассчитывается как

$$\mathbf{F}_s^\nu|_\parallel = \kappa [L(\Psi^{\nu+1}, \Psi^\nu) - L(\Psi^\nu, \Psi^{\nu-1})] \hat{\boldsymbol{\tau}}_\mathcal{T}^\nu. \quad (15)$$

Здесь, $L(\Psi^{\nu+1}, \Psi^\nu)$ и $L(\Psi^\nu, \Psi^{\nu-1})$ обозначены геодезические расстояния между образами $\nu + 1$, ν и ν , $\nu - 1$, соответственно, и κ константа упругости. Так как упругие силы не интерферируют с перпендикулярными составляющими градиента энергии, значение константы упругости не играет большой роли и на самом деле может изменяться на несколько порядков без влияния на результаты вычислений [27].

Для того чтобы найти состояние в котором силы ГПУЛ силы равны нулю \mathbf{F}_{GNEB}^ν , могут быть использованы разные методы минимизации. В дальнейшем будет использован алгоритм оптимизации проекции скорости, основанный на фиктивных уравнениях движения массивной частицы на многообразии \mathcal{R} , где оптимизируется проекция скорости вдоль силы [27]. Когда оптимизация выполнена, образы системы будут принадлежать ПМПЭ, где градиенты энергии $\nabla E(\Psi^\nu)|_\mathcal{T}$ имеют отличные от нуля проекции только вдоль пути. Активационный барьер и конфигурация системы, ко-

торой соответствует седловая точка, могут быть найдены, как максимум энергии вдоль ПМПЭ.

4 Расчет энергетических барьеров и путей с минимальным перепадом энергии в холестерических жидких кристаллах.

В этом разделе представлены результаты расчета ХЖК в электрическом поле с мягкими граничными условиями. Параметры модели были использованы такие же, как и в разделе 2.1. Для разных значений напряжения на обкладках ЖК ячейки, были определены устойчивые состояния, после чего были рассчитаны ПМПЭ. Хотя система и однородна в плоскости XU , вращение директора некомпланарно во всей ячейке ЖК. На рисунке 4 изображено изменение директора вдоль ПМПЭ при переходах между P и D состояниями в ХЖК. Величина напряжения была выбрана так, что энергии обоих устойчивых состояний совпадают ($U = U_c = 986.84 \text{ mV}$). Максимум вдоль ПМПЭ определяет энергетический барьер, которые необходимо преодолеть системе для перехода из одного состояния в другое. Образ системы, соответствующий максимуму ПМПЭ, может быть найден "подталкиванием" образа с наибольшей энергией на ПМПЭ в направлении максимума. Такой комбинированный метод (одновременный поиск образа системы соответствующий седловой точке и поиск ПМПЭ) носит название геодезический метод подталкивания упругой лентой с забирающимся образом (Climbing Image GNEB [27]).

Образы системы на концах ПМПЭ соответствуют стабильным конфигурациям в ХЖК (P и D состояния), а промежуточные образы на ПМПЭ дают информацию о изменении системы в процессе перехода между состояниями. На рисунке 5 изображены промежуточные конфигурации ХЖК при $U = U_c$. Каждая конфигурация представлена как профиль углов $\theta(z)$ и $\phi(z)$ (Fig. 5(a, b)). Прямая линия 5 на рисунке 5(a) ($\theta = \pi/2$) соот-

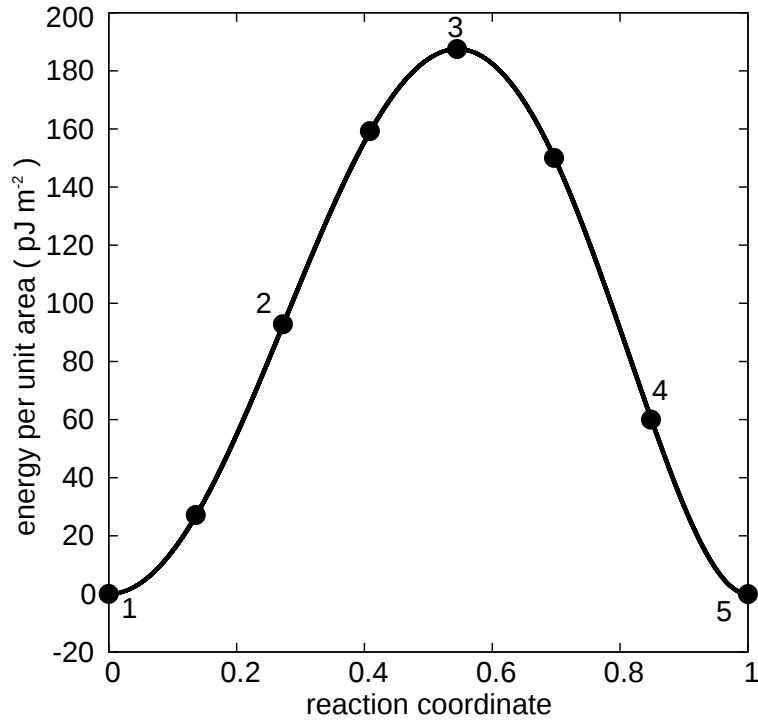


Рис. 4: Энергия на единицу площади вдоль ПМПЭ при напряжении $U = U_c = 986.84$ на обкладках ЖК ячейки. Темные кружочки соответствуют образам системы, которые использовались в процессе поиска ПМПЭ. Координата реакции определена как смещение системы вдоль пути и нормирована на его длину.

ответствует Р состоянию, а кривая с наибольшим отклонением от прямой 5 представляет D состояние (кривая 1). Кривая 3 соответствует конфигурации системы в седловой точке. Наибольшее отклонение профиля угла $\theta(z)$, которому соответствует минимум функции $\theta(z)$ по оси z , от Р состояния не изменяет свое положение по оси спирали (ось z) и приходится примерно на середину ЖК ячейки при переходе из одного состояния в другое. Для жестких граничных условий этот минимум проходит точно через середину ячейки, но при мягких граничных условиях будет смещаться к границе с меньшим коэффициентом сцепления. Для каждой конфигурации системы вдоль ПМПЭ, азимутальный угол $\phi(z)$ показывает малое отклонение от прямой $\phi(z) = q_0 z$, по сравнению с отклонением профиля $\theta(z)$ от прямой $\theta(z) = \pi/2$. Рисунок 5(b) показывает величину этого отклонения

$\Delta\phi(z)$, как функцию z для нескольких образов системы вдоль ПМПЭ между Р и D состояниями. Функция $\Delta\phi(z)$ антисимметрична по отношению к центру ЖК ячейки для жестких граничных условий. Однако, в случае мягких граничных условий эта симметрия слабо нарушается. Киральность системы определяется параметром q_0 модели Озеена-Франка. Если $q_0 > 0$, то вращение директора происходит по часовой стрелке при движении от нижней границе к верхней. Если $q_0 < 0$, киральность системы изменяется на противоположную, а вращение директора происходит против часовой стрелки. Вставка к рисунку 5(b) демонстрирует изменение профиля $\Delta\phi(z)$ для противоположной киральности, т.е. при изменении $q_0 \rightarrow -q_0$.

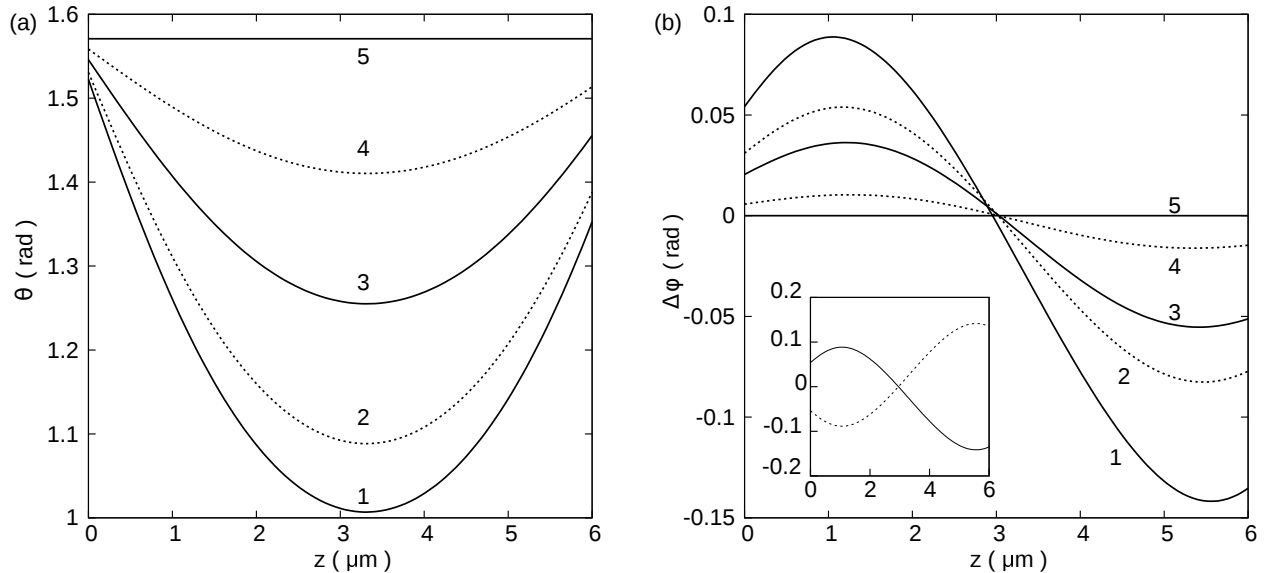


Рис. 5: Профиль полярного угла (a) и отклонение профиля азимутального угла от профиля соответствующего Р состоянию, $\phi(z) = q_0 z$, (b) для конфигураций системы вдоль ПМПЭ. Нумерация кривых соответствует нумерации образов на рисунке 4. Вставка к рисунку (b) демонстрирует $\Delta\phi(z)$ при изменении киральности системы на противоположное.

Изменение величины внешнего электрического (магнитного) поля приводит к изменению формы энергетической поверхности и, как следствие, к изменению ПМПЭ между устойчивыми состояниями и соответствующих энергетических барьеров. Рисунок 6(a) показывает изменение ПМПЭ для 5 разных значений напряжений. При $U = U^{**}$ (кривая 1) энергия вдоль

пути выходит на плато на одном из концов ПМПЭ, что означает появление метастабильного D состояния. Минимум энергии, соответствующий D состоянию, становится более глубоким при увеличении напряжения, при этом энергетический барьер для перехода из P состояния в D состояние уменьшается (кривая 2). Поэтому при некотором напряжении $U = U_c$ энергии обоих состояний становятся одинаковыми и энергетические барьеры, при переходах из P состояния в D состояния и обратно, равны (Рис. 4 кривая 3). При дальнейшем увеличении напряжения, конфигурация системы P состояния становится метастабильной по отношению к конфигурации D состояния. При некотором напряжении U^* , P состояние становится абсолютно неустойчивым. Так как P состояние является стабильным при значениях напряжения $U_c < U < U^*$, то в этом диапазоне напряжения существует конечный барьер, отделяющий его от D состояния. Если система изначально была приготовлена в P состоянии и эффект температурных флуктуаций не учитывается, то этот барьер не дает системе перейти в другое состояние, даже если напряжение на обкладках ЖК ячейки близко к значению U^* . Переход произойдет только тогда, когда барьер станет равным нулю, т.е. при напряжении $U = U^*$. Однако, тепловые флуктуации могут перевести систему в другое состояния даже при конечном барьере, если времена наблюдения в эксперименте будут порядка времен жизни состояний, что приводит к перенормировке наблюдаемого поля перехода.

Энергетический барьер для перехода из P состояния в D состояние монотонно убывает до нуля с ростом напряжения, в то время как энергетический барьер для обратного перехода увеличивается по мере увеличения напряжения на обкладках ЖК ячейки. Энергетические барьеры для обоих переходов становятся равными при $U = U_c$ (Рис. 6(b)).

Изменение величины коэффициентов сцепления на границе также изменяет форму энергетической поверхности. Зависимость ПМПЭ от величины коэффициента сцепления на верхней границе ячейки по углу ϕ , W_ϕ^u , при фиксированных остальных коэффициентах сцепления показана на рисунке 7(a). Энергия D состояния возрастает монотонно относительно P состоя-

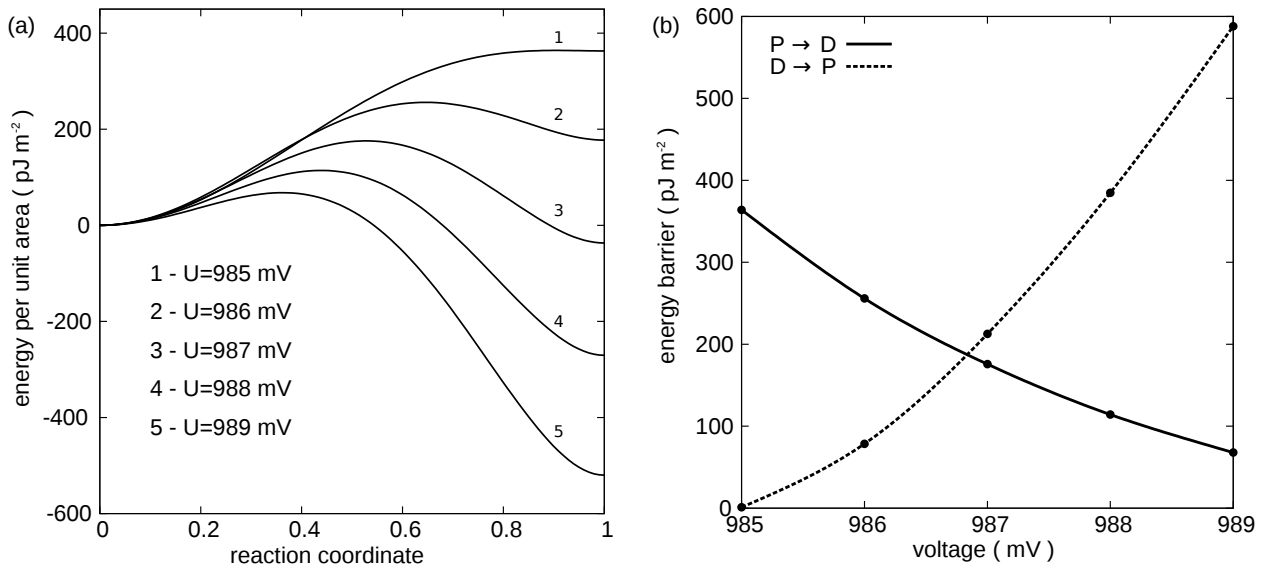


Рис. 6: (а) ПМПЭ для переход между Р и D состояниями при разных значениях напряжения. Координата реакции определена как смещение системы вдоль пути и нормирована на его длину. (б) Энергетический барьер при переходе из Р состояния в D состояние (сплошная прямая) и для обратного перехода (пунктирная прямая) как функции приложенного поля.

ния при увеличении жесткости на верхней границе. Таким образом, изменение коэффициентов сцепления влияет на переход Фредерикса аналогично внешнему электрическому или магнитному полю: есть пороговое значение W_ϕ^u при котором энергии обоих состояний становятся равными. При дальнейшем увеличении W_ϕ^u , D состояние сначала становится метастабильным (кривая 2), а потом абсолютно неустойчивым (кривая 3). Энергетические барьеры, разделяющие оба состояния, также зависят от величины коэффициентов сцепления, при этом увеличения жесткости на верхней границе эквивалентно увеличению величины напряжения на обкладках (Рис. 7(b)).

Таким образом, напряжение на обкладках ЖК ячейки, величина внешнего магнитного поля и жесткость сцепления ХЖК с границами ячейки могут быть использованы для управления величиной энергетического барьера, разделяющего основное и метастабильное состояния.

Остановимся на вопросе о том, как параметры, определяющие переход Фредерикса, изменяются с изменением температуры. Обычно температур-

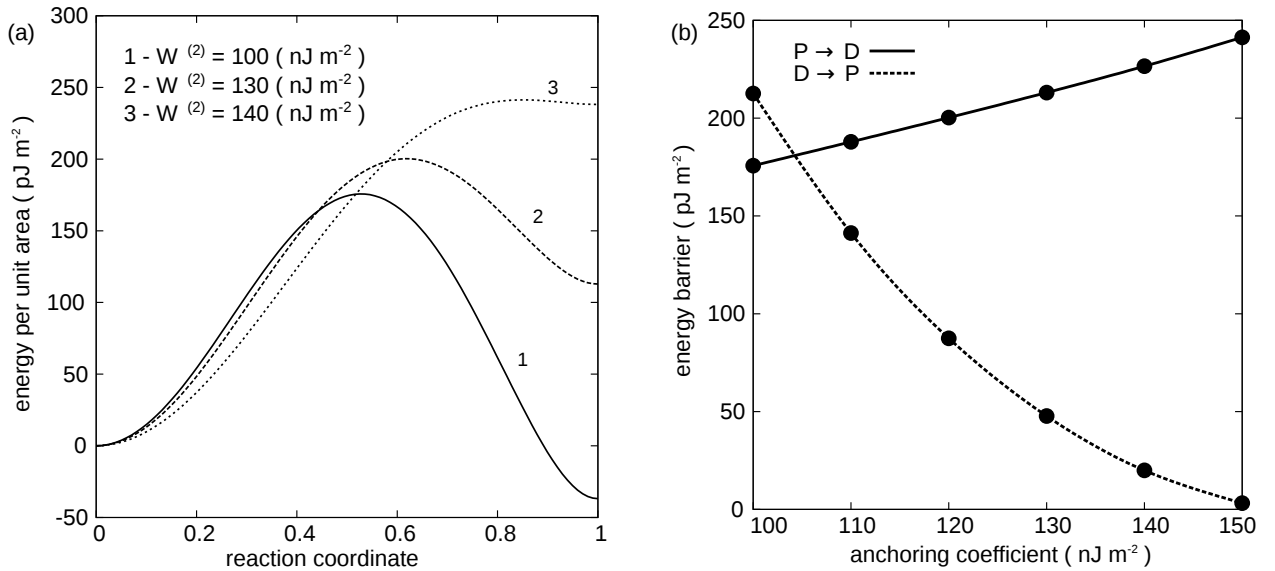


Рис. 7: (а) ПМПЭ для переходов между Р и D состояниями для разных значений коэффициента сцепления W_ϕ^u на верхней границе ЖК ячейки. Координата реакции определена как смещение системы вдоль пути и нормирована на его длину. (б) Зависимость энергетического барьера для переходов из Р состояния в D (сплошная линия) и для обратного перехода (пунктирная линия) от величины коэффициента сцепления W_ϕ^u . Напряжения на обкладках ЖК ячейки $U = 987\text{mV}$.

ную зависимость перехода Фредерикса объясняют температурной зависимостью модулей Франка и других параметров характеризующие ЖК. В самом деле, изменение модулей Франка приводит к изменению энергетической поверхности и поэтому может изменить пороговое значение поля, при котором происходит переход Фредерикса. Учет термоиндуцированных переходов между стабильными состояниями в ЖК может также объяснить изменение характеристик перехода Фредерикса от температуры.

В частности температурная зависимость порогового значения напряжения U^* может быть объяснена следующим образом. Изменение напряжения приводит к изменению энергетического барьера и, как следствие, времени жизни в устойчивом состоянии. Если напряжение достигло такого значения, при котором время жизни в устойчивом состоянии сравнимо с временем измерения в эксперименте, то система перейдет из одного состояния

в другое. Ясно, что если увеличить температуру системы, то величина барьера для перехода из одного состояния в другое на том же временном масштабе будет больше, чем при более низкой температуре, что и приведет к изменению наблюдаемого поля перехода. Согласно уравнению (9), зависимость времени жизни в основном определяется экспоненциальной зависимостью от энергетического барьера, который в свою очередь может быть изменен в широких пределах величиной приложенного напряжения, $\Delta E = \Delta E(U)$ (Рис. 6(a)). Хотя для определения величины энергетического барьера требуется знание площади нуклеации для перехода Фредерикса, влияние тепловых флуктуаций может быть оценено по величине энергетического барьера на единицу площади. Предполагая, что предэкспоненциальный множитель не зависит от напряжения и температуры, изменение порогового значения напряжения может быть получено из следующего уравнения, которое является следствием закона Аррениуса (9):

$$\frac{\Delta E(U_1)}{\Delta E(U_2)} = \frac{T_1}{T_2}, \quad (16)$$

Это неявное уравнение, показывающее как величина порогового поля изменяется с температурой. Вблизи точки, где энергетический барьер становится равным нулю, можно использовать квадратичную аппроксимацию величины барьера от напряжения:

$$\Delta E = A(U - U^*)^2 \quad (17)$$

Здесь U^* пороговое значение поля при котором состояние системы становится абсолютно неустойчивым. Тогда уравнение (17) можно записать в виде:

$$U_1 - U^* = (U_2 - U^*) \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \quad (18)$$

Теперь если предположить, что термоиндуцированный переход произошел при $U_1 = U^* + 1.5 \text{ mV}$, а температура была увеличена с 30^0 C до $67, 5^0 \text{ C}$, то уравнение (18) предсказывает уменьшение переходного напряжения

U_2 на 0.5 mV.

Ясно, что данные рассуждения справедливы и для определения порогового значения магнитно поля, а также коэффициента сцепления на границе. Отклонение этих величин от величин, при которых барьер падает до нуля, также будет зависеть от температуры.

5 Заключение.

Подведем итоги работы. В работе была построена многомерная энергетическая поверхность холестерического жидкого кристалла, заключенного плоскопараллельную ячейку, как функция сферических координат, которые определяют направление директора вдоль ячейки. При определенных значениях электрического и магнитного полей и коэффициентов сцепления на границе, в системе сосуществуют два устойчивых состояния - идеальная и искаженная спиральные структуры (P и D состояния соответственно), которым отвечают минимумы на энергетической поверхности. Был исследован переориентационный переход, известный как переход Фредеркса, между этими состояниями в зависимости от величин внешнего электрического и магнитного полей и жесткости сцепления жидкого кристалла на границе с ячейкой. Были построены пути с минимальным перепадом энергии между минимумами на энергетической поверхности. Максимум вдоль пути с минимальным переходом энергии между P и D состояниями определяет величину энергетического барьера, который необходимо преодолеть системе для перехода из одного состояния в другое. Форма энергетической поверхности, и как следствие пути с минимальным переходом энергии, зависит от приложенного поля и сцепления на границе. Поэтому, энергетический барьер может достигнуть величины, при котором тепловые флуктуации могут индуцировать активационный переход из одного состояния в другое. Это приводит к дополнительной зависимости параметров, характеризующих переход Фредеркса, от температуры. В частности, значения полей, при которых происходит переход Фредеркса и коэффициентов сцепления на границе. Основные результаты работы опубликованы в статье [38].

Благодарности.

Выражаю благодарность своему научному руководителю проф. В. М. Уздину за нашу работу и мое обучение, П. Ф. Бессарабу за многочисленные обсуждения данной задачи, проф. Х. Йонссону и сотрудникам кафедры статистической физики. Особую благодарность хочу выразить своим родителям З. Р. Ивановой и В. Н. Иванову и сестре В. В. Ивановой, которые всегда помогали мне во время моего обучения в университете.

Список литературы

- [1] D.-K. Yang, J.-W. Doane, Z. Yaniv, J. Glasser, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1905 (1994).
- [2] M.-H. Lu, *J. Appl. Phys.* **81**, 1063 (1997).
- [3] S.-T. Wu, D.-K. Yang, *Reflective Liquid Crystal Displays*, Wiley, Chichester, 1st edn., 2001.
- [4] C.-Y. Huang, K.-Y. Fu, K.-Y. Lo, M.-S. Tsai, *Opt. Express* **11**, 560 (2003).
- [5] M. Mitov, E. Nouvet, N. Dessaud, *Eur. Phys. J. E Soft Matter* **15**, 413 (2004).
- [6] M. Mitov, *Adv. Mater.* **24**, 6260 (2012).
- [7] V.I. Kopp, B. Fan, H.K.M. Vithana, A.Z. Genack, *Opt. Lett.* **23**, 1707 (1998).
- [8] H. Coles, S. Morris, *Nature Photonics* **4**, 676 (2010).
- [9] K. Dolgaleva, S.K.H. Wei, S.G. Lukishova, S.H. Chen, K. Schwertz, R.W. Boyd, *J. Opt. Soc. Am. B* **25**, 1496 (2008).
- [10] C.V. Brown, N.J. Mottram, *Phys. Rev. E* **68**, 031702 (2003).
- [11] A.A.T. Smith, C.V. Brown, N.J. Mottram, *Phys. Rev. E* **75**, 041704 (2007).
- [12] M. Skarabot, M. Ravnik, D. Babic, N. Osterman, I. Poberaj, S. Zumer, I. Musevic, A. Nych, U. Ognysta, V. Nazarenko *Phys. Rev. E* **73**, 021705 (2006).
- [13] P. Kopcansky, N. Tomasovicova, M. Koneracka, V. Zavisova, M. Timko, A. Dzarova, A. Sprincova, N. Eber, K. Fodor-Csorba, T. Toth-Katona, A. Vajda, J. Jadzyn, *Phys. Rev. E* **78**, 011702 (2008).
- [14] S.M. Shelestiuk, V.Yu. Reshetnyak, T.J. Sluckin, *Phys. Rev. E* **83**, 041705 (2011).
- [15] E.A. Babayan, I.A. Budagovsky, S.A. Shvetsov, M.P. Smayev, A.S. Zolot'ko, N.I. Boiko, M.I. Barnik, *Phys. Rev. E* **82**, 061705 (2010).
- [16] W. Greubel, U. Wolf, H. Kinger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **24**, 103 (1973).
- [17] W.D.St. John, W.J. Fritz, Z.-J. Lu, D.-K. Yang, *Phys. Rev. E* **51**, 1191 (1995).
- [18] D.-K. Yang, J.L. West, L.-C. Chien, J.W. Doane, *J. Appl. Phys.* **76**, 1331 (1994).
- [19] G.P. Crawford, S. Žumer (Eds.), *Liquid Crystals In Complex Geometries: Formed by Polymer And Porous Networks*, Taylor & Francis, London, 1st edn., 1996.
- [20] H. Lu, W. Xu, Zh. Song, Sh. Zhang, L. Qiu, X. Wang, G. Zhang, J. Hu, G. Lv, *Opt. Lett.* **39**, 6795 (2014).
- [21] C.-T. Wang, H.-C. Jau, T.-H. Lin, *Opt. Mater.* **34**, 248 (2011).

- [22] A.Y.-G. Fuh, J.-H. Li, K.-T. Cheng, Appl. Phys. B **101**, 225 (2010).
- [23] L. Xu, G. Henkelman, C.T. Campbell, H. Jónsson, Phys. Rev. Lett. **95**, 146103 (2005).
- [24] P.F. Bessarab, V.M. Uzdin, H. Jónsson, Phys. Rev. Lett. **110**, 020604 (2013).
- [25] H. Kusumaatmaja and A. Majumdar, Soft Matter, **11**, 4809 (2015)
- [26] P.-G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [27] P.F. Bessarab, V.M. Uzdin and H. Jónsson, Computer Physics Communications **196** 335-347 (2015)
- [28] W.T. Coffey, D.A. Garanin, D.J. McCarthy, Adv. Chem. Phys. **117**, 483 (2001).
- [29] A. Rapini, M. Popoular, J. Phys. (Paris) Colloq. **30**, (Suppl. C4) 54 (1969).
- [30] L. V. Mirantsev, Phys. Rev. E **74**, 011702 (2006)
- [31] A.Yu. Val'kov, E.V. Aksenova, and V.P. Romanov, Phys. Rev. E **87**, 022508 (2013).
- [32] H. Jónsson, G. Mills, K. W. Jacobsen, Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths of Transitions, in *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, ed. B. J. Berne, G. Ciccotti and D. F. Coker (World Scientific, 1998), p. 385.
- [33] P. J. Ackerman, R. P. Trivedi, B. Senyuk, Jao van de Lagemaat, I. I. Smalyukh, Phys. Rev. E **90**, 012505 (2014)
- [34] A. O. Leonov, I. E. Dragunov, U. K. Röbler, and A. N. Bogdanov, Phys. Rev. E **90**, 042502 (2014)
- [35] P. J. Ackerman, Jao van de Lagemaat, I. I. Smalyukh, Nature Comm. **6**, 6012, (2015)
- [36] I.I. Smalyukh, Y. Lansac, N.A. Clark, R.P. Trivedi, Nature Materials **9**, 139 (2010).
- [37] T. N. Orlova, R. I. Iegorov, A. D. Kiselev, Phys. Rev. E **89**, 012503 (2014).
- [38] A. V. Ivanov, P. F. Bessarab, E. V. Aksenova, V. P. Romanov, and V. M. Uzdin, Phys. Rev. E **93**, 042708 (2016)