



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

Διπλωματική Εργασία Ειδίκευσης Στην Επιστήμη Των Υλικών

Κυρτο-ηλεκτρικό φαινόμενο περιοδικών
νηματικών κρυστάλλων

Κούμε Ένι

Επιβλέπων καθηγητής: Λελίδης Ιωάννης

Αθήνα, Ιούνιος 2018



NATIONAL AND KAPODISTRIAN UNIVERSITY OF ATHENS
SCHOOL OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS

Postgraduate Diploma Thesis In Materials Science

Flexoelectricity of twist-bend nematics

Kume Eni

Supervisor: Lelidis Ioannis

Athens, June 2018

στους γονείς μου

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή Ιωάννη Λελίδη για την πολύτιμη καθοδήγηση, τις καίριες παρεμβάσεις του, το συνεχές ενδιαφέρον του καθώς και για τις πολύωρες συζητήσεις κατά την διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτωρ Χριστίνα Κύρου για τις χρήσιμες συμβουλές της καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας.

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια ιδιαίτερο ερευνητικό βάρος έχει δοθεί στη μελέτη της περιοδικής twist-bend νηματικής φάσης, έπειτα από την πρόσφατη πειραματική της ανακάλυψη. Στη παρούσα εργασία, μελετήσαμε την κυρτο-ηλεκτρική συμπεριφορά της νέας φάσης λαμβάνοντας υπόψη την πλήρη συμμετρία της. Αρχικά, μελετήσαμε την επίδραση των συμβατικών κυρτο-ηλεκτρικών όρων στη νηματική και χοληστερική φάση και υπολογίσαμε τους επιπλέον κυρτο-ηλεκτρικούς όρους στην twist-bend νηματική φάση. Στη συνέχεια, μελετήσαμε τη συμπεριφορά της πολικής γωνίας θ των μορίων, της γωνίας στροφής α της έλικας και της περιόδου p υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου με διηλεκτρική ή/και κυρτο-ηλεκτρική σύζευξη. Επίσης, στο πλαίσιο της δυναμικής συμπεριφοράς του συστήματος υπολογίσαμε τον χαρακτηριστικό χρόνο αποκατάστασης. Τέλος, συγκρίναμε τις προβλέψεις του μοντέλου με τα πειραματικά δεδομένα.

Λέξεις—κλειδιά: περιοδικοί νηματικοί κρύσταλλοι, χοληστερική φάση, twist-bend νηματική φάση, ηλεκτρικό πεδίο, διηλεκτρική σύζευξη, κυρτο-ηλεκτρισμός, κυρτο-ηλεκτρικοί συντελεστές, χαρακτηριστικός χρόνος

Abstract

In this Master's degree thesis, we studied the flexoelectric effect in twist-bend nematic liquid crystals. Firstly, we studied the effect of the classic flexoelectric terms in nematic and cholesteric phases. Then, by taking into account the elements of symmetry of the TB phase, we demonstrated the existence of extra flexoelectric terms. Moreover, we investigated the variation of polar angle θ , the period p of the helix pitch and the tilt angle α under an external electric field. Next, the characteristic relaxation time have been invastigated. Also, we studied the classic flexoelectric model for the twist-bend nematics and we compared the results of both models. Finally, we compared the prediction of our model with experimental data and we found a resonable agreement. In particular, the origin of the flexoelectric polarization increase has been elucidated.

Key words: cholesteric phase, twist-bend nematic phase, electric field, dielectric coupling, flexoelectricity, flexoelectric coefficients, characteristic time

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή	1
1.1	Βασικά χαρακτηριστικά υγρών κρυστάλλων	1
1.2	Υγροκρυσταλλικές φάσεις	1
1.2.1	Νηματική φάση (N)	2
1.2.2	Χοληστερική φάση (N*)	3
1.3	Twist-bend νηματική φάση (N_{TB})	5
1.4	Κυρτο-ηλεκτρικό φαινόμενο στους υγρούς κρυστάλλους	8
2	N σε ηλεκτρικό πεδίο	11
2.1	Εξίσωση ελαχιστοποίησης της ενέργειας του συστήματος	11
2.2	Πυκνότητα ενέργειας υπό ηλεκτρικό πεδίο	11
2.3	Εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου	12
2.4	Γραμμική προσέγγιση	13
2.5	Εύρεση κρίσιμης τιμής του ηλεκτρικού πεδίου	13
2.6	Εξάρτηση ηλεκτρικού πεδίου από την μέγιστη γωνία	14
2.7	Ακριβής λύση του προβλήματος	16
2.8	Κυρτο-ηλεκτρικό φαινόμενο	17
2.9	Χαρακτηριστικός χρόνος	18
3	N* σε ηλεκτρικό πεδίο	21
3.1	Ελεύθερη ενέργεια στα πλαίσια της θεωρίας του συνεχούς μέσου	21
3.2	Κρίσιμη τιμή ηλεκτρικού πεδίου	21
3.2.1	Βήμα της έλικας	23
3.3	Κυρτό-ηλεκτρική συμπεριφορά	23
3.3.1	Προσέγγιση μίας ελαστικής σταθεράς	25
3.3.2	Προσέγγιση δύο ελαστικών σταθερών	26
3.3.3	Γενική περίπτωση	27
3.4	Μελέτη χοληστερικού Υ.Κ. για $\phi = \phi(\mathbf{y}, \mathbf{z})$	28
3.5	Μελέτη για μεταβλητή γωνία $\alpha = \alpha(z)$	29
3.5.1	Προσέγγιση μίας ελαστικής σταθεράς	31
3.6	Χαρακτηριστικός χρόνος	32
4	N_{TB} σε ηλεκτρικό πεδίο	35
4.1	Πυκνότητα ελεύθερης ενέργειας	35
4.2	Ηλεκτρικό πεδίο κάθετο στον άξονα της έλικας	37
4.3	Κρίσιμη τιμή ηλεκτρικού πεδίου	37
4.4	Κυρτο-ηλεκτρικό φαινόμενο	40
4.5	Μελέτη για γραμμική προσέγγιση της αζιμουθιακής γωνίας	42

4.6	Συνολική συνεισφορά ηλεκτρικού πεδίου	47
4.7	Προσέγγιση μικρής γωνίας στροφής του οπτικού άξονα	50
4.7.1	Προσέγγιση μικρής πολικής γωνίας	52
4.7.2	Χαρακτηριστικός χρόνος	53
4.8	Μελέτη με βάση το κλασικό κυρτο-ηλεκτρικό μοντέλο	53
4.9	Σύγκριση των δύο μοντέλων	56
4.10	Μετατροπή φάσης	58
5	Συμπεράσματα-Προοπτικές	59
Παράρτημα:		
A'	Μελέτη χοληστερικού Υ.Κ. ($\phi = \phi(z)$)	61
B'	Εξισώσεις ισορροπίας έπειτα από στροφή του κατευθυντή στην N_{TB}-φάση	63

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

1.1 Βασικά χαρακτηριστικά υγρών κρυστάλλων

Οι τρεις καταστάσεις της ύλης είναι στερεή, υγρή και αέρια κατάσταση. Λιγότερη γνωστή είναι μια τέταρτη κατάσταση, το πλάσμα. Ο διαχωρισμός των καταστάσεων γίνεται με βάση, την κατάσταση των μόριων (τάξη θέσης) και τον προσανατολισμό τους (τάξη προσανατολισμού). Τα κρυσταλλικά στερεά, εμφανίζουν αυστηρές δομές ως προς τη θέση και τον προσανατολισμό, σε αντίθεση με τα υγρά, που εμφανίζουν τέτοιου είδους δομές μονάχα σε μικρή κλίμακα και όχι στο σύνολο του συστήματος τους. Σε ορισμένες περιπτώσεις, υπάρχουν υλικά τα οποία χάνουν την τάξη προσανατολισμού και θέσης σταδιακά καθώς μεταβαίνουν από την στερεή στην υγρή κατάσταση.

Τέτοια ιδιότητα επιτρέπει την ύπαρξη ενδιάμεσης κατάστασης που ονομάζεται μεσόφαση. Όταν δε, χαθεί η τάξη θέσης σε μια τουλάχιστον διάσταση και διατηρηθεί η τάξη προσανατολισμού, τότε έχουμε την ύπαρξη της υγροκρυσταλλικής μεσόφασης. Αυτή, η ενδιάμεση κατάσταση έχει την ιδιότητα να ρέει σαν υγρό, ενώ εμφανίζει χαρακτηριστικά, που χαρακτηρίζουν κρυσταλλικά στερεά, όπως για παράδειγμα ορισμένες οπτικές ιδιότητες.

Η υγροκρυσταλλική κατάσταση είναι μια κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, όπου τα μόρια χαρακτηρίζονται από υψηλή ανισοτροπία, καθώς παρουσιάζουν διαφορετικές φυσικές ιδιότητες σε διαφορετικές κατευθύνσεις. Για τον λόγο αυτό, τα μόρια των υγρών κρυστάλλων (Υ.Κ.) συνήθως μοντελοποιούνται ως άκαμπτες ράβδοι.

Σε γενικές γραμμές, οι υγροί κρύσταλλοι χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες *i*) τους θερμοτροπικούς, *ii*) τους λυοτροπικούς και *iii*) τους αμφιτροπικούς. Για τους θερμοτροπικούς, η κύρια θερμοδυναμική μεταβλητή, η οποία καθορίζει την φασική τους συμπεριφορά, είναι η θερμοκρασία, ενώ για τους λυοτροπικούς είναι η συγκέντρωση. Οι αμφιτροπικοί Υ.Κ. παρουσιάζουν μια ενδιάμεση κατάσταση μεταξύ των προηγούμενων περιπτώσεων.

1.2 Υγροκρυσταλλικές φάσεις

Το 1922, ο Friedel μελετώντας διάφορες υγροκρυσταλλικές φάσεις πρότεινε μια κατηγοριοποίηση, η οποία χρησιμοποιείται ως και σήμερα. Οι κυριότερες φάσεις είναι οι εξής:

- i*) Νηματική (N)
- ii*) Σμηκτική (Sm), π.χ. SmA, SmB, SmC
- iii*) Κιονική (D)

- iv) Χειρόμορφη, π.χ. η χειρόμορφη νηματική ή χοληστερική (N^*)
- v) Φάσεις ατελειών, π.χ. μπλέ φάσεις BP

Τέλος να αναφέρουμε ότι, για την υγρή κατάσταση συνήθως χρησιμοποιείται ο όρος ισοτροπική φάση καθώς, όλες οι φυσικές ιδιότητες του υγρού είναι ομοιόμορφες (ισότροπες) προς όλες τις κατευθύνσεις.

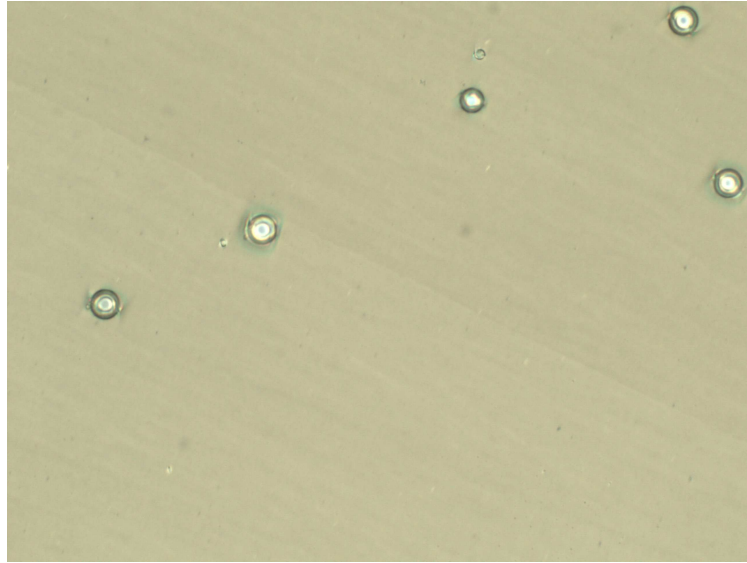
1.2.1 Νηματική φάση (N)

Η νηματική φάση παρουσιάζει την μικρότερη τάξη από όλες τις μεσοφάσεις. Παρατηρείται σε αυτή, ευθυγράμμιση των μορίων ως προς τον κύριο άξονα με αποτέλεσμα την εμφάνιση τάξης προσανατολισμού. Ωστόσο απουσιάζει η τάξη θέσης. Αυτή η κοινή διεύθυνση ορίζεται με τη χρήση του μοναδιαίου διανύσματος $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, που ονομάζεται κατευθυντή.

Στον τέλειο νηματικό κρύσταλλο, τα μόρια δεν αποκλίνουν από τον άξονα (Σχήμα 1.1). Έτσι, οι συνιστώσες του κατευθυντή είναι

$$n_x = n_y = 0 \quad , \quad n_z^2 = 1 \quad (1.1)$$

όπου άξονας- z είναι ο άξονας, στον οποίο ευθυγραμμίζονται τα μόρια.



Σχήμα 1.1: Νηματική φάση του κρυστάλλου *CB9CB*.

Για μη πολικά μόρια, οι τιμές $\mathbf{n} = \pm 1$ είναι ισοδύναμες χάρη στη συμμετρία περιστροφής γύρω από τον άξονα της νηματικής φάσης. Ωστόσο, σε πραγματικές συνθήκες τα μόρια δεν προσανατολίζονται όλα παράλληλα ως προς τον κατευθυντή, καθώς παρουσιάζονται αποκλίσεις λόγω θερμικών διακυμάνσεων. Όταν η θερμοκρασία αυξηθεί σημαντικά, τότε οι αποκλίσεις γίνονται αρκετά μεγάλες ώστε η τάξη προσανατολισμού να χανθεί, με αποτέλεσμα ο Υ.Κ. να μετατρέπεται σε ισοτροπικό υγρό. Η παράμετρος τάξης S αποτελεί τον παράγοντα ποσοτικοποίησης της τάξης προσανατολισμού.

Να σημειωθεί ότι, υπάρχουν δύο κατηγοριοποιήσεις για τη νηματική φάση ανάλογα με το σχήμα των μορίων, α) την καλαμιτική νηματική φάση, όπου τα μόρια είναι ραβδοειδή και β) τη δισκοειδή νηματική φάση, όπου τα μόρια έχουν τη μορφή δίσκων. [1, 2]

Οι χωρικές ελαστικές παραμορφώσεις του κατευθυντή της νηματικής φάσης αλλάζουν την ελεύθερη ενέργεια της μεσόφασης. Για την ανάπτυξη της ελαστικής θεωρίας της φάσης, δύο διαφορετικές προσεγγίσεις επιλέχθηκαν.

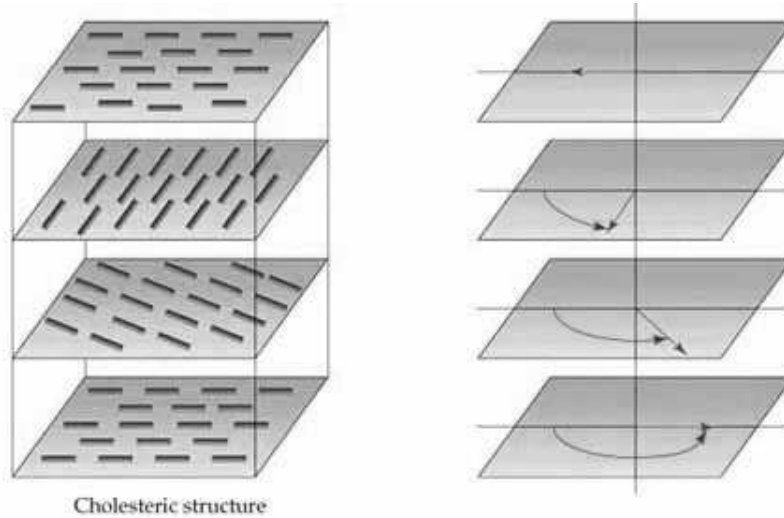
Η φαινομενολογική θεωρία, λαμβάνει υπόψη τις συμμετρίες που παρουσιάζει η φάση. Η ελεύθερη ενέργεια γράφεται ως άθροισμα όρων διαφόρων συνδιασμών, των παραγώγων του κατευθυντή. Έτσι, η ελεύθερη ενέργεια είναι αμετάβλητη στους μετασχηματισμούς συμμετρίας (symmetry operations) της φάσης. Για κάθε επιπλέον όρο στο ανάπτυγμα, ένας επιπλέον συντελεστής ελαστικής σταθεράς προστίθεται.

Η μοριακή θεωρία, είναι παρόμοια με την ελαστική θεωρία για τα στερεά [3] αλλά, λαμβάνει επιπλέον υπόψη τοπικές αλληλεπιδράσεις μοριακών ζευγών προκειμένου να περιγράψει την ελαστικότητα. Η θεωρήση, πραγματοποιήθηκε από τον Oseen [4] και ήταν η πρώτη ελαστική θεωρία για ανισοτροπικά υγρά. Υπέθεσε ότι, μικρής εμβέλειας διαμοριακές δυνάμεις είναι υπεύθυνες για τις ελαστικές ιδιότητες.

Στην συνέχεια, ο Frank [5] ανέπτυξε περαιτέρω την θεωρία του Oseen. Αγνόησε επιφανειακούς όρους της ελαστικής ενέργειας και έλαβε υπόψη μόνο πρώτες παραγώγους του κατευθυντή προκειμένου, να περιγράψει την ελεύθερη ενέργεια ανά μονάδα όγκου. Χρησιμοποιώντας την μη πολικότητα του συστήματος, απέδειξε ότι, η πυκνότητα ανά μονάδα όγκου για την νηματική φάση είναι

$$f_{elast} = \frac{1}{2}[K_{11}(\nabla \mathbf{n})^2 + K_{22}(\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}) + q_0)^2 + K_{33}(\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n}))^2] \quad (1.2)$$

,όπου K_{11} , K_{22} , K_{33} ελαστικές σταθερές διάτασης, στρέψης και κάμψης αντίστοιχα και $q_0 = 0$ για την N -φάση.



Σχήμα 1.2: Δομή χοληστερικής έλικας.

1.2.2 Χοληστερική φάση (N^*)

Η χειρόμορφη νηματική φάση, όπως και η νηματική περιγράφεται με τη χρήση ραβδόμορφων μορίων και παρουσιάζουν ίδιο τοπικό μοριακό προσανατολισμό. Όμως, οι ιδιότητες των μορίων διαφέρουν. Η χοληστερική φάση περιγράφεται από οργανικά χειρόμορφα μόρια που έχουν την ιδιότητα να στρέφουν το επίπεδο πόλωσης του φωτός. Αλλιώς, τα χειρόμορφα μόρια παρουσιάζουν έλλειψη κατοπτρικής συμμετρίας. Η χειρομορφία

οφείλεται στην ύπαρξη ασύμμετρου ατόμου άνθρακα, το οποίο ονομάζεται χειρόμορφο κέντρο, στο χειρόμορφο μόριο. Η χειρομορφία δίνει τη δομή της έλικας που χαρακτηρίζει τη χοληστερική φάση. Γενικά, η χειρομορφία μπορεί να προκληθεί επιπλέον και μέσω χειρόμορφων αξόνων ή επιπέδων. Ωστόσο στην περίπτωση της χοληστερικής φάσης, η χειρομορφία αποδίδεται μόνο στα χειρόμορφα μόρια [6].

Η περιγραφή της δομής της έλικας είναι η εξής:

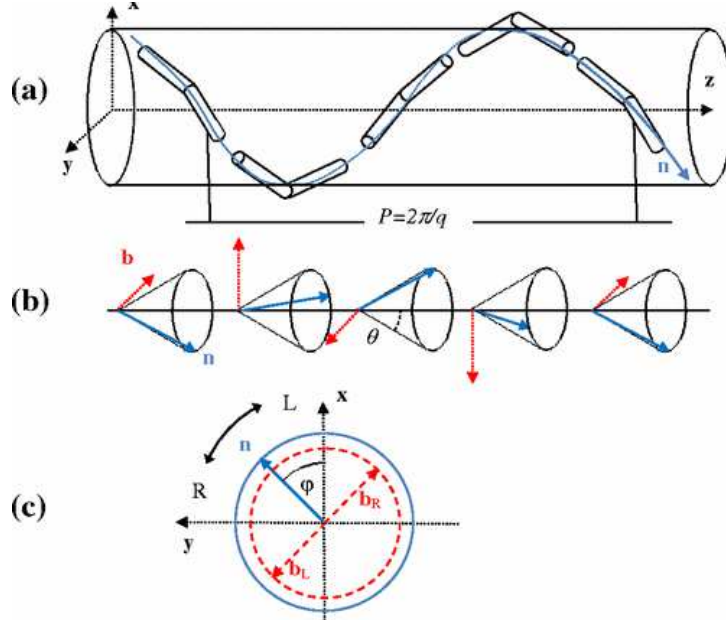
Θεωρούνται επίπεδα κάθετα στον χοληστερικό άξονα. Σε κάθε επίπεδο, τα χειρόμορφα μόρια είναι παράλληλα μεταξύ τους, μη λαμβάνοντας υπόψη τις θερμικές διακυμάνσεις. Προχωρώντας από το ένα επίπεδο στο άλλο κατά μήκος του άξονα, ο κατευθυντής περιστρέφεται και έπειτα από απόσταση p_0 , η οποία είναι η περίοδος της έλικας, ο κατευθυντής έχει περιστραφεί κατά 2π (Σχήμα 1.2). Η περίοδος της έλικας στη N^* -φάση είναι της τάξης των $500nm$, δίχως την ύπαρξη εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Η στρέψη είναι αυθόρμητη και οφείλεται στην χειρομορφία. Η περίοδος είναι σταθερή όσο οι συνθήκες δεν μεταβάλλονται, αλλά γενικά εξαρτάται από την θερμοκρασία. Ο οπτικός άξονας της φάσης συμπίπτει με τον άξονα της έλικας, με αποτέλεσμα η φάση να παρουσιάζει αρνητική διπλοθλαστικότητα.

Πολλά παραδείγματα ενώσεων που σχηματίζουν χοληστερική φάση είναι παράγωγα της χοληστερόλης. Παρόλα αυτά, υπάρχουν περιπτώσεις όπου κάτι τέτοιο δεν ισχύει. Για αυτές τις εξαιρέσεις προτιμούμε τον όρο χειρόμορφοι Υ.Κ. [2].

1.3 Twist-bend νηματική φάση (N_{TB})

Η twist-bend νηματική φάση είναι μια υγροκρυσταλλική φάση, η οποία παρατηρήθηκε πειραματικά μόλις τα τελευταία χρόνια και παρουσιάζει κωνική οργάνωση. Αν και η πειραματική της ανακάλυψη είναι πρόσφατη [8, 9, 10, 11], είχε προβλεφθεί από τον Meyer [12] και αργότερα με άλλο μοντέλο ο Dozon [13]. Ο Dozon υποθέτοντας ότι η ελαστική σταθερά K_{33} , μπορεί να είναι και αρνητική, χρησιμοποίησε ένα μοντέλο Landau για να περιγράψει την φάση. Καθώς πειραματικά δεν επιβεβαιωνόταν η αρνητική φύση της ελαστικής σταθεράς K_{33} , προτάθηκαν άλλα μοντέλα δεύτερης τάξης [14, 15, 16], αλλά και μοριακές θεωρίες για την μετάβαση στην N_{TB} -φάση [17]. Σε αυτή την εργασία, θα μελετήσουμε την N_{TB} -φάση βασιζόμενοι, στο μοντέλο των G Barbero *et al.*, όπου λήφθηκε υπόψη και το επιπλέον στοιχείο συμμετρίας t (άξονας της έλικας) [18].

Σε αντίθεση με τη νηματική και χοληστερική, η N_{TB} -φάση δεν αποτελείται από ραβδόμορφα ή δισκοειδή μόρια αλλά από μόρια σε σχήμα μπανάνας. Λόγω του σχήματός τους είναι πολικά μόρια και παρουσιάζουν μικρή τιμή στην ελαστική σταθερά K_{33} . Τα μόρια δεν είναι χειρόμορφα, αλλά οργανώνονται με τέτοιο τρόπο ώστε ο κατευθυντής να περιστρέφεται κατά μήκος του άξονα και να σχηματιστεί κωνική δομή. Έτσι, εμφανίζεται έλικα όπως στη N^* -φάση, αλλά η πολική γωνία θ , μεταξύ του ενός μορίου και του άξονα z , δεν είναι πλέον $\pi/2$, αλλά κυμαίνεται με βάση την ανισότητα $0 \leq \theta \leq \pi/2$. Η αξιμουθιακή γωνία ϕ , όπως και στη N^* -φάση περιγράφεται από τη σχέση $\phi = qz$, όπου $q = 2\pi/p$ (Σχήμα 1.3). Πειραματικά, έχει παρατηρηθεί ότι η περίοδος p της N_{TB} -φάσης είναι της τάξης των $\sim 10nm$ [10], η οποία είναι μικρότερη από εκείνη της N^* -φάσης.



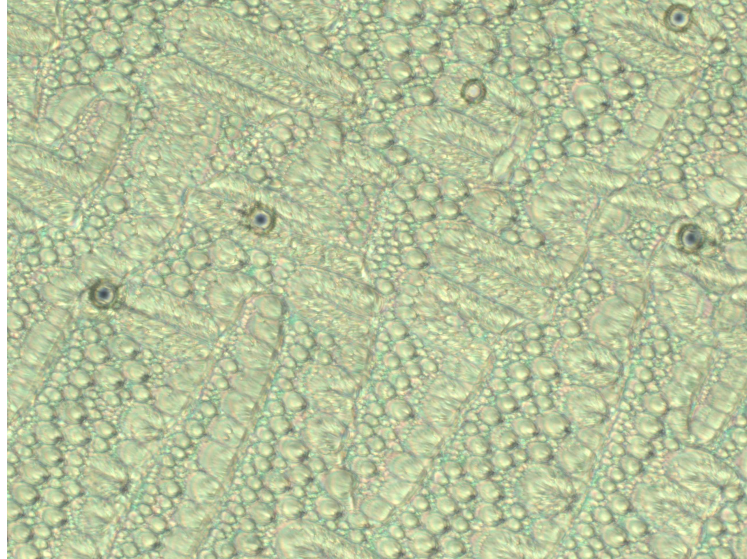
Σχήμα 1.3: a) Κωνική οργάνωση της twist-bend νηματικής φάσης, b) Κατευθυντής $\mathbf{n}$ (μπλε) και αυθόρμητη κάμψη $\mathbf{b}$ (κόκκινο), c) Προβολές των $\mathbf{n}$ και $\mathbf{b}$ στο επίπεδο xy [19].

Το μοντέλο των G Barbero *et al.* είναι μια τετραγωνική ελαστική θεωρία, βασισμένη στην ύπαρξη ενός επιπλέον στοιχείου συμμετρίας, του άξονα της έλικας t . Ο επιπλέον κατευθυντής παίζει τον ρόλο ενός εσωτερικού τοπικού πεδίου και συζεύγνυται

με τον κατευθυντή $\mathbf{n}$. Ουσιαστικά, ο κατευθυντής $\mathbf{t}$ πρόκειται για εσωτερικό πεδίο που πηγάζει από το σχήμα των μορίων, και προκαλεί τοπική στρέψη, η οποία οδηγεί στην κωνική οργάνωση. Η ένταση της στρέψης μετριέται από την παράμετρο η , η οποία αντιπροσωπεύει την εγγενή σύζευξη μεταξύ των $\mathbf{t}$ και $\mathbf{n}$. Το μοντέλο προβλέπει την N_{TB} -φάση ως θεμελιώδη κατάσταση, βασιζόμενοι μόνο στα στοιχεία συμμετρίας της φάσης, καθώς και την μετατροπή φάσεως από την N_{TB} -φάση στην νηματική φάση. Επιπλέον, προβλέπει την N^* και N -φάση, σύμφωνα με την θεωρία του Frank, εάν δεν λάβουμε υπόψη το στοιχείο συμμετρίας $\mathbf{t}$.

Τα μόρια της φάσης είναι πολικά αλλά, στο σύνολό του το σύστημα είναι μη πολικό. Επομένως, έχουμε την δυνατότητα να εργαστούμε χρησιμοποιώντας τον συμβατικό νηματικό κατευθυντή, ο οποίος στην γενική του μορφή γράφεται ως

$$\mathbf{n} = [\cos \phi(z)\mathbf{u}_x + \sin \phi(z)\mathbf{u}_y] \sin \theta + \cos \theta \mathbf{u}_z \quad (1.3)$$



Σχήμα 1.4: Twist-bend νηματική φάση του κρυστάλλου $CB9CB$.

Έτσι, ο Υ.Κ. χαρακτηρίζεται από τον νηματικό κατευθυντή $\mathbf{n}$ και τον κατευθυντή της στρέψης $\mathbf{t}$, ο οποίος περιγράφει την συνολική χειρόμορφη διάταξη των μορίων. Η πυκνότητα ελαστικής ενέργειας f , εξαρτάται από τον νηματικό κατευθυντή $\mathbf{n}$ και σύμφωνα με τους γενικούς κανόνες γράφεται

$$f(\mathbf{n}) = f_0(\mathbf{n}) + L_{ij}n_{i,j} + \frac{1}{2}K_{ijkl}n_{i,j}n_{k,l}, \dots \quad (1.4)$$

,όπου οι τελείες είναι όροι υψηλότερης τάξης του $n_{i,j} = \partial n_i / \partial n_j$ [18]. Η ποσότητα $f_0(\mathbf{n})$ είναι ανεξάρτητη του $n_{i,j}$ και μπορεί να γραφεί ως

$$f_0(\mathbf{n}) = f_1 - \frac{1}{2}\eta(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})^2 + \dots \quad (1.5)$$

όπου f_1 είναι το ομοιόμορφο μέρος της ενέργειας της N -φάσης και ο άξονας της έλικας $\mathbf{t}$ συμπεριφέρεται ως πεδίο.

Ο τανυστής δεύτερης τάξης, με βάση τα στοιχεία συμμετρίας $\mathbf{n}$ και $\mathbf{t}$, γράφεται ως προς τον τανυστή δ_{ij} και τον αντισυμμετρικό τανυστή τρίτης τάξης ϵ_{ijk} έπειτα από υπολογισμούς ως

$$L_{ij} = A_1 n_i n_j + A_2 n_i t_j + A_3 t_i n_j + A_4 t_i t_j + A_5 \delta_{ij} + A_6 n_k \epsilon_{kij} + A_7 \delta_{ij} n_k t_k \quad (1.6)$$

Όπως αναφέρθηκε, το σύστημα είναι μη πολικό στο συνολό του. Οπότε, όπως και στην N -φάση ισχύει

$$f(\mathbf{n}) = f(-\mathbf{n}) \quad (1.7)$$

Επομένως, ο τανυστής L_{ij} είναι περιττός ως προς τον κατευθυντή, με αποτέλεσμα $A_1 = A_4 = A_5 = 0$. Επιπροσθέτως, εφόσον ο κατευθυντής είναι μοναδιαίο διάνυσμα, δηλαδή $n_i n_i = 1$, σημαίνει ότι $n_i n_{i,j} = 0$. Έτσι, ο όρος A_2 θα μηδενιστεί λόγω του γινομένου $L_{ij} n_{i,j}$. Άρα, η πυκνότητα ελαστικής ενέργειας γραμμική στην παραμόρφωση είναι

$$L_{ij} n_{i,j} = -\kappa_1 t_i n_j n_{i,j} + \kappa_2 n_k \epsilon_{kij} n_{i,j} + \kappa_3 \delta_{ij} n_k t_k \quad (1.8)$$

,όπου οι συντελεστές ονομάστηκαν $\kappa_1 = -A_3$, $\kappa_2 = A_6$ και $\kappa_3 = A_7$. Έπειτα από υπολογισμούς έχουμε

$$t_i n_j n_{i,j} = -\mathbf{t} \cdot [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]$$

και

$$n_k \epsilon_{kij} n_{i,j} = \mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}) \quad (1.9)$$

Τελικά ο γραμμικός όρος της παραμόρφωσης της πυκνότητας ελαστικής ενέργειας είναι

$$L_{ij} n_{i,j} = \kappa_1 \mathbf{t} \cdot [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})] + \kappa_2 \mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}) + \kappa_3 (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})(\nabla \cdot \mathbf{n}) \quad (1.10)$$

Ο όρος $\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})$ είναι ίδιος με τον αντίστοιχο όρο της N^* -φάσης και αποτελεί τον χαρακτηριστικό όρο που περιγράφει την ανθόρμητη στρέψη του συστήματος. Εάν, θεωρήσουμε ότι $\mathbf{t} = \mathbf{u}_z$, και ο κατευθυντής δίνεται από την εξίσωση 1.3 τότε αποδεικνύεται ότι

$$\mathbf{t} \cdot [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})] = 0 \quad , \quad \nabla \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (1.11)$$

και

$$\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}) = -q \sin^2 \theta \quad (1.12)$$

είναι σταθερές ποσότητες. Ο τανυστής K_{ijkl} της ελαστικής ενέργειας γράφεται ως εξής

$$K_{ijkl} = k_5 n_j n_l \delta_{ik} + k_6 \delta_{ij} \delta_{kl} + k_7 \delta_{ik} \delta_{jl} + k_8 \delta_{il} \delta_{jk} + \mu_1 n_i n_j t_i t_k + \nu_1 t_i t_j t_k t_l \\ + \frac{1}{2} \nu_2 (t_i t_j \delta_{kl} + t_k t_l \delta_{ij}) + \nu_3 t_i t_k \delta_{jl} + \frac{1}{2} \nu_4 (t_i t_l \delta_{jk} + t_j t_k \delta_{il}) + \nu_5 t_j t_l \delta_{ik} + \nu_6 t_i \epsilon_{jkl} \quad (1.13)$$

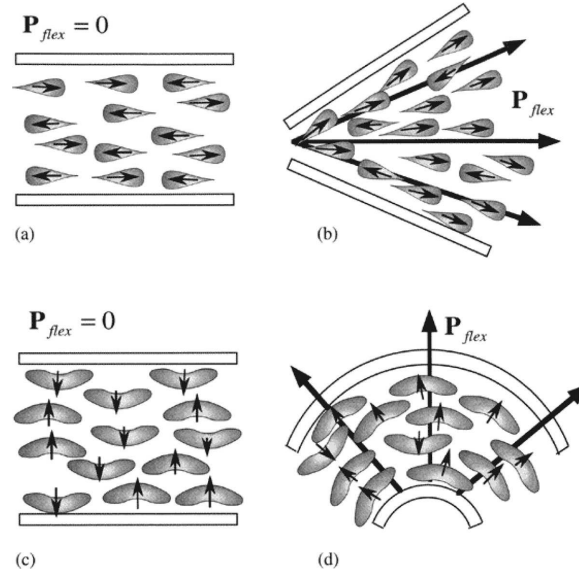
Έτσι πραγματοποιώντας τους κατάλληλους υπολογισμούς, η πυκνότητα ενέργειας της φάσης γράφεται

$$f_{elast} = f_0 - \frac{1}{2} \eta (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})^2 + \kappa_1 \mathbf{t} \cdot [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})] + \kappa_2 \mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}) + \kappa_3 (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})(\nabla \cdot \mathbf{n}) \\ + \frac{1}{2} K_{11} (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} [\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 + \frac{1}{2} K_{33} (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \\ - (K_{22} + K_{24}) \nabla \cdot (\mathbf{n} \nabla \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}) + \mu_1 [\mathbf{t} \cdot (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})]^2 \\ + \nu_1 [\mathbf{t} \cdot \nabla (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})]^2 + \nu_2 [\mathbf{t} \cdot \nabla (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})(\nabla \cdot \mathbf{n})] + \nu_3 [\nabla (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})]^2 + \nu_4 [(\mathbf{t} \cdot \nabla) \mathbf{n}]^2 \\ + \nu_5 [\nabla (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\mathbf{t} \cdot \nabla) \mathbf{n}] + \nu_6 \nabla (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\nabla \times \mathbf{n}) \quad (1.14)$$

1.4 Κυρτο-ηλεκτρικό φαινόμενο στους υγρούς κρυστάλλους

Η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου σε έναν υγρό κρύσταλλο επηρεάζει την δομή του. Η δράση του πεδίου λόγω της διηλεκτρικής ανισοτροπίας είναι η βασική αλληλεπίδραση που έχει μελετηθεί. Ωστόσο, διάφορα φαινόμενα δεν μπορούν να περιγραφούν με βάση αυτήν την αλληλεπίδραση. Για να περιγραφούν ορισμένα φαινόμενα, διατυπώθηκε η υπόθεση ότι οι υγροί κρύσταλλοι είναι σιδηρο-ηλεκτρικά υλικά. Ωστόσο, οι αποδεκτές ιδιότητες συμμετρίας των νηματικών και χοληστερικών φάσεων δεν συμβαδίζουν με τον σιδηρο-ηλεκτρισμό [5].

Ο Frank ανέδειξε την εγγενή σχέση μεταξύ της διάταξης και της ηλεκτρικής πόλωσης στους υγρούς κρυστάλλους. Βασιζόμενος σε υποθέσεις για τη συμμετρία, είπε ότι και η διάταξη και η πόλωση είναι εκδηλώσεις πολικής συμμετρίας. Επομένως, εάν ένας υγρός κρύσταλλος εμφανίζει εγγενή πόλωση, τότε στη θεμελιώδη κατάστασή του θα τείνει να εμφανίζει ομοιόμορφη διάταξη και θα είναι σιδηρο-ηλεκτρικό [5]. Να σημειωθεί ότι, καμία τρισδιάστατη δομή δεν εμφανίζει εντελώς ομοιόμορφη διάταξη.



Σχήμα 1.5: Παραμόρφωση λόγω κυρτο-ηλεκτρικής σύζευξης για μόρια με σχήμα αχλαδιού (a,b) και για μόρια με σχήμα μπανάνας (c,d) [20].

Ο Meyer, βασιζόμενος στις ιδέες του Frank, θεώρησε έναν μη πολικό υγρό κρύσταλλο, που δεν εμφανίζει ούτε αυθόρμητη διάταξη, ούτε είναι σιδηρο-ηλεκτρικό. Αλλά, η διάταξη και η πόλωση εισάγονται στο σύστημα εξωγενώς, λόγω μηχανικής τάσης (mechanical stress) και ηλεκτρικού πεδίου αντιστοίχως. Αλλάζοντας τη συμμετρία του συστήματος από μη πολικό σε πολικό, η παρουσία διάταξης θα επιφέρει πόλωση και αντίστροφα. Το φαινόμενο θα παρατηρείται εντονότερα σε συστήματα όπου τα μόρια εμφανίζουν μεγάλη πόλωση λόγω του σχήματος τους (Σχήμα 1.5). Απουσία εξωτερικών πηγών, ένα τέτοιο σύστημα δημιουργεί ένα συνηθισμένο υγρό κρύσταλλο, όπου τα μόρια είναι τυχαία προσανατολισμένα ώστε, στο σύνολο του ο κρύσταλλος να μην είναι πολικός. Ωστόσο, το ηλεκτρικό πεδίο θα προκαλέσει διάταξη στον κρύσταλλο, καθώς θα προσανατολίσει τα δίπολα των μορίων.

Το παραπάνω φαινόμενο, ονομάστηκε κυρτο-ηλεκτρισμός (flexoelectricity) από τον

de Gennes. Η μοριακή προέλευση του φαινομένου, βασίζεται στην ιδέα ότι, η χωρική πόλωση του μορίου και η ηλεκτρική πόλωση είναι στενά συνδεδεμένα και η συζευξή τους οδηγεί στο κυρτο-ηλεκτρικό φαινόμενο. Έτσι, ένα μόριο σε σχήμα κώνου πρέπει να έχει ηλεκτρικό δίπολο προσανατολισμένο είτε παράλληλα είτε αντιπαράλληλα στον άξονα του κώνου, ενώ ένα μόριο σε σχήμα μπανάνας πρέπει να έχει δίπολο προσανατολισμένο προς το κέντρο ή έξω από το κέντρο της καμπυλότητας της μπανάνας. Μια διαταραχή στην διάταξη, θα προσανατολίσει τα κωνικά μόρια με τρόπο ώστε να δημιουργηθεί πόλωση (net polarization). Παρομοίως, μια κάμψη στη καμπυλότητα θα προσανατολίσει τα μόρια μπανάνας, ώστε να παραχθεί ηλεκτρική πόλωση. Η συμμετρία απαιτεί την ύπαρξη της σύζευξης μεταξύ της χωρικής και της ηλεκτρικής πόλωσης, καθώς και την ύπαρξη της σύζευξης του σχήματος του μορίου με το παραμορφωμένο πεδίο του κατευθυντή. Όμως, οι συζεύξεις είναι είτε μεγάλες είτε μικρές σε έναν κρύσταλλο. Έτσι, ο Meyer θεώρησε ότι μόρια μη εγγενώς πολικά δεν εμφανίζουν κυρτο-ηλεκτρισμό.

Τα περισσότερα μόρια που σχηματίζουν υγρό κρύσταλλο είναι πολικά. Ωστόσο, υπάρχουν και μόρια υψηλής συμμετρίας σχηματίζουν υγρούς κρυστάλλους. Σύμφωνα με τον Meyer, σε αυτά δεν πρέπει να παρατηρείται το κυρτο-ηλεκτρικό φαινόμενο. Ωστόσο, οι Prost και Marcerou περιέγραψαν ότι μόρια υψηλής συμμετρίας αν και δεν παρουσιάζουν διπολικό όρο, έχουν τετραπολικό στοιχείο, που περιγράφει την δομή του μορίου [21]. Ο τετραπολικός όρος είναι φυσικό προαπαιτούμενο για κάθε μόριο υγρού κρυστάλλου και αλληλεπιδρά με το πεδίο καμπυλότητας, παράγοντας χωρική βαθμίδα της τετραπολικής πυκνότητας, η οποία είναι μια διπολική πυκνότητα. Επομένως, ακόμη και σε μόρια υψηλής συμμετρίας παρατηρείται κυρτο-ηλεκτρισμός [22].

Ο Meyer, βασιζόμενος στην ελαστική θεωρία του Frank και στις ιδιότητες συμμετρίας της νηματικής φάσης, απέδειξε ότι η κυρτο-ηλεκτρική πόλωση της N -φάσης δίνεται από την σχέση

$$P_f = e_1 \mathbf{n}(\nabla \cdot \mathbf{n}) - e_3 (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}) \quad (1.15)$$

,όπου $e_1 > 0$ είναι ο κυρτο-ηλεκτρικός συντελεστής διάταξης και $e_3 < 0$ είναι ο κυρτο-ηλεκτρικός συντελεστής κάμψης [23, 24]. Αν και η N^* -φάση παρουσιάζει έλλειψη κατοπτρικής συμμετρίας, ο κυρτο-ηλεκτρικός τανυστής είναι ίδιος με την N -φάση με αποτέλεσμα, η N^* -φάση να έχει την ίδια κυρτο-ηλεκτρική πόλωση.

Κεφάλαιο 2

N σε ηλεκτρικό πεδίο

2.1 Εξίσωση ελαχιστοποίησης της ενέργειας του συστήματος

Η πυκνότητα ελαστικής ενέργειας της νηματικής φάσης δίνεται από την σχέση

$$f_{elast} = \frac{1}{2}[K_{11}(\nabla \mathbf{n})^2 + K_{22}(\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}) + q_0)^2 + K_{33}(\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n}))^2] \quad (2.1)$$

Στην περίπτωση της νηματικής φάσης ο κρύσταλλος δεν υπάρχει εγγενής στρέψη άρα, ο όρος της στρέψης στην πυκνότητα ελαστικής ενέργειας είναι μηδενικός. Ο κατευθυντής που περιγράφει την νηματική φάση είναι

$$\mathbf{n} = \cos \phi \mathbf{u}_x + \sin \phi \mathbf{u}_z \quad (2.2)$$

Αντικαθιστώντας την παραπάνω σχέση του κατευθυντή στην εξίσωση 2.1, η πυκνότητα ενέργειας γίνεται

$$f = \frac{1}{2}[K_{11} \sin^2 \phi + K_{33} \cos^2 \phi] \quad (2.3)$$

Η ελαχιστοποίηση της ενέργειας δίνει τον τέλειο νηματικό κρύσταλλο, όπου όλα τα μόρια είναι τέλεια προσανατολισμένα με τον κύριο άξονα (Σχήμα 2.1).

2.2 Πυκνότητα ενέργειας υπό ηλεκτρικό πεδίο

Η εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου μεταβάλλει το πεδίο του κατευθυντή, με αποτέλεσμα την ύπαρξη επιπλέον όρων στην πυκνότητα ενέργειας (πέρα από την ελαστική)

$$f = f_{el.} + f_{diel.} + f_{fl.} \quad (2.4)$$

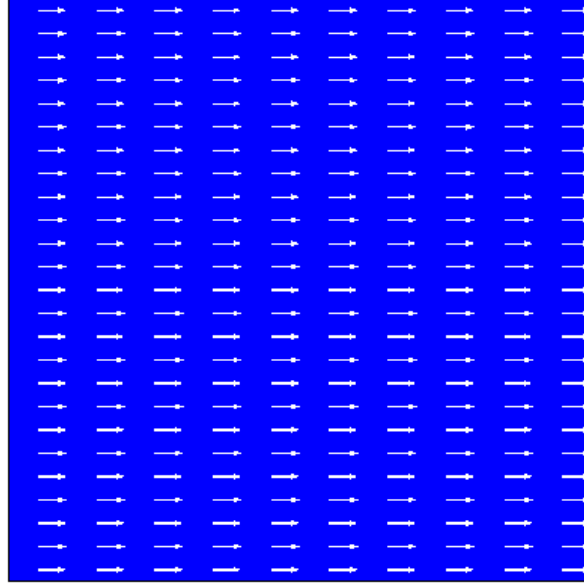
όπου:

i) $f_{diel.}$ είναι ο όρος, που προκύπτει από την σύζευξη μεταξύ της διηλεκτρικής ανισotropίας $\Delta\epsilon$ και του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου $\mathbf{E}$

$$f_{diel.} = -\frac{1}{2}\epsilon_0\Delta\epsilon(\mathbf{E} \cdot \mathbf{n})^2 \quad (2.5)$$

ii) $f_{fl.}$ είναι ο όρος, ο οποίος προκύπτει από την σύζευξη μεταξύ της κυρτο-ηλεκτρικής πόλωσης $\mathbf{P}_{flex}$ και του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου $\mathbf{E}$. Η απλούστερη μορφή της

COMSOL 5.1.0.234



Σχήμα 2.1: Μορφολογία νηματικού συστήματος δίχως ηλεκτρικό πεδίο.

πυκνότητας κυρτο-ηλεκτρικής πόλωσης για τη νηματική φάση είναι

$$f_{fl.} = -e_1 \mathbf{E} \cdot \mathbf{n} (\nabla \cdot \mathbf{n}) + e_3 \mathbf{E} (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}) \quad (2.6)$$

με e_1, e_3 ορίζουμε τους κυρτο-ηλεκτρικούς συντελεστές διάτασης και κάμψης αντίστοιχα [2].

2.3 Εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου

Εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου στο σύστημα, προσθέτει στη πυκνότητα ενέργειας επιπλέον όρο λόγω του διηλεκτρικού φαινομένου

$$f_{el} = -\frac{1}{2} \epsilon_0 \Delta \epsilon (\mathbf{E} \cdot \mathbf{n})^2$$

όπου θεωρήσαμε $K_{11} = K_{33} = K$ για λόγους απλότητας (προσέγγιση της μιας ελαστικής σταθεράς).

Εφαρμόζοντας ηλεκτρικό πεδίο κάθετο στις διεπιφάνειες παίρνουμε $\mathbf{E} \cdot \mathbf{n} = E \sin \phi$, όπου ϕ η γωνία μεταξύ του κατευθυντή και του ηλ. πεδίου. Έτσι, φτάνουμε σε μια πιο απλή μορφή της πυκνότητας ελεύθερης ενέργειας

$$f = \frac{1}{2} K \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right)^2 - \frac{1}{2} \epsilon_0 \Delta \epsilon E^2 \sin^2 \phi$$

Επομένως η ελεύθερη ενέργεια ανά μονάδα μήκους

$$F = \frac{1}{2} \int_0^\infty f(\phi, \frac{\partial \phi}{\partial z}, z) dz \quad (2.7)$$

γίνεται:

$$F = \frac{1}{2} \int_0^\infty [K (\frac{\partial \phi}{\partial z})^2 - \epsilon_0 \Delta \epsilon E^2 \sin^2 \phi] dz \quad (2.8)$$

Η ελαχιστοποίηση της πυκνότητας ενέργειας δίνει

$$\xi^2 \frac{d^2 \phi}{dz^2} + \sin \phi \cos \phi = 0 \quad (2.9)$$

όπου $\xi^2 = \frac{K}{\epsilon_0 \Delta \epsilon} \frac{1}{E^2}$ το μήκος ηλεκτρικής συνοχής [25].

2.4 Γραμμική προσέγγιση

Θεωρώντας ότι η γωνία ϕ είναι μικρή, όπου για $\phi \approx 0$ έχουμε $\sin \phi \cong \theta$ και $\cos \phi \cong 1$, η εξίσωση 2.9 γίνεται

$$\xi^2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + \phi = 0 \quad (2.10)$$

Από τις συνοριακές συνθήκες προκύπτει, $\xi = d/(n\pi)$. Ωστόσο, θέλουμε την μικρότερη τιμή του κρίσιμου πεδίου E_c . Εφόσον το ξ είναι αντιστρόφως ανάλογο του πεδίου θέλουμε την μεγαλύτερη τιμή του ξ (δηλαδή για $n = 1$). Οπότε

$$\phi(z) = \phi_m \sin\left(\frac{\pi z}{d}\right) \quad (2.11)$$

όπου ϕ_m η μέγιστη τιμή που πέρνει η γωνία.

Επομένως, μπορούμε να περιγράψουμε αναλυτικά την νηματική φάση, εάν είναι γνωστή σχέση, που να μας υπολογίζει την μέγιστη γωνία. Σαφώς, η εξίσωση δεν περιγράφει πλήρως το σύστημα καθώς αποτελεί προσέγγιση πρώτης τάξης.

2.5 Εύρεση κρίσιμης τιμής του ηλεκτρικού πεδίου

Η εξίσωση 2.9 μπορεί να γραφτεί ως εξής

$$\xi \left(\frac{d\phi}{dz} \right) = k^{-1} \sqrt{(1 - k^2 \sin^2 \phi)} \quad (2.12)$$

όπου $k^{-1} = \sin \phi_{max}$. Εφαρμόζοντας τη συνοριακή συνθήκη $\phi(0) = 0$ και ολοκληρώνοντας, η εξίσωση γράφεται ως

$$F(k, \theta) = \int_0^\theta \frac{d\phi}{\sqrt{(1 - k^2 \sin^2 \phi)}} = (k\xi)^{-1} z \quad (2.13)$$

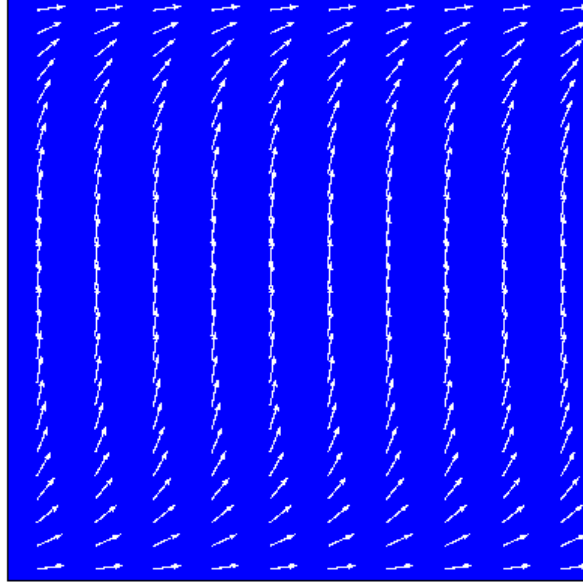
, όπου $F(k, \phi)$ είναι ένα ελλiptικό ελλειπτικό ολοκλήρωμα πρώτης τάξης. Για $\theta = \phi_{max}$, έχουμε την μέγιστη στρέβλωση από το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, με αποτέλεσμα να παίρνουμε

$$F(k, \phi_{max}) = \frac{d}{2} (k\xi)^{-1} \quad (2.14)$$

Η εξίσωση έχει λύση μη μηδενική, μόνο για $d > \pi\xi$. Έτσι η κρίσιμη τιμή του πεδίου υπολογίζεται για τιμές κοντά στο όριο $d \approx \pi\xi_c$, και δίνει

$$E_c = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{K}{\epsilon_0 \Delta \epsilon}} \quad (2.15)$$

COMSOL 5.1.0.234


 Σχήμα 2.2: Μορφολογία νηματικού συστήματος για $E > E_c$, κάθετο στις διεπιφάνειες.

Εφαρμόζοντας την κρίσιμη τιμή του πεδίου (εξ. 2.15), το σύστημα αποκρίνεται σύμφωνα με το σχήμα 2.2. Για τιμές μεγαλύτερες από την κρίσιμη τιμή του ηλ.πεδίου, το κέντρο του συστήματος δηλαδή, για $z \approx \frac{d}{2}$, έχει αποκτήσει μέγιστη κάμψη από την αρχική κατάσταση ($\phi = \phi_{max}$). Όσο απομακρυνόμαστε από το κέντρο η γωνία μειώνεται (εξ. 2.11) μέχρι να μηδενιστεί στις επιφάνειες, όπως ορίσαμε στις συνοριακές συνθήκες. Έτσι, τα μόρια στην περιοχή των διεπιφανιών παρέμειναν αμετάβλητα, εξαιτίας του ορισμού των συνοριακές συνθήκες ($\phi(0) = \phi(d) = 0$). Με άλλα λόγια, θεωρήθηκε ότι, η πυκνότητα επιφανειακής ενέργειας είναι άπειρη. Επομένως σε αυτό το μοντέλο, το ηλεκτρικό πεδίο δεν έχει την δυνατότητα να στρέψει τα μόρια των διεπιφανιών, παρά μόνο όταν αποκτήσει άπειρη τιμή.

2.6 Εξάρτηση ηλεκτρικού πεδίου από την μέγιστη γωνία

Για να υπολογίσουμε το πλάτος στο κατώφλι της αστάθειας, χρησιμοποιούμε την 2.14 ως εξής

$$\frac{d}{2\xi} = \int_0^{\phi_{max}} \frac{d\phi}{\sqrt{(\sin^2 \phi_{max} - \sin^2 \phi)}} \quad (2.16)$$

Παίρνοντας για το ανάπτυγμα του ημιτόνου, έως και την τρίτη τάξη, δηλαδή $\sin \phi \approx \phi + \phi^3/3!$ και για τις δυο γωνίες ϕ και ϕ_m , η παραπάνω εξίσωση γράφεται ως

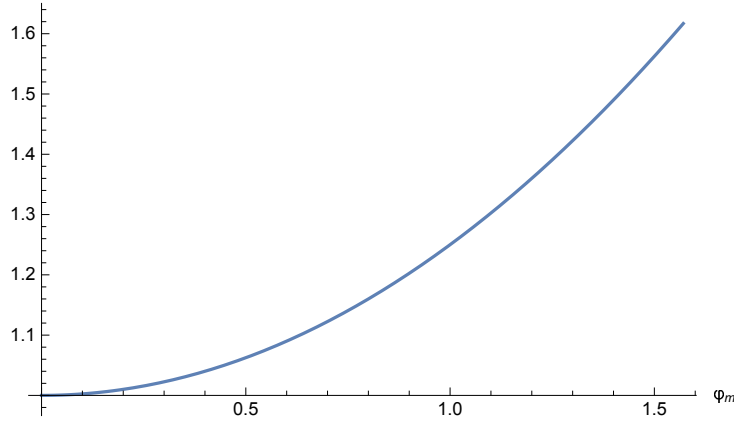
$$\frac{d}{2\xi} = \int_0^{\phi_{max}} \frac{1}{\sqrt{\phi_m^2 - \phi^2}} \frac{1}{\sqrt{[1 - (\phi_m^2 + \phi^2)/3]}} d\phi \quad (2.17)$$

Αφού οι γωνίες ϕ και ϕ_m είναι θεωρούνται μικρές, ισχύει η προσέγγιση $(\phi^2 + \phi_m^2) \ll 1$ και κάνοντας χρήση του αναπτύγματος $(1 + x)^{-n} \approx 1 - nx$, για μικρές τιμές του x , το

αποτέλεσμα είναι

$$\frac{d}{2\xi} = \int_0^{\phi_{max}} \frac{1 + \frac{1}{6}(\phi_m^2 + \phi^2)}{\sqrt{\phi_m^2 - \phi^2}} d\phi \quad (2.18)$$

Εφόσον κοντά στην κρίσιμη τιμή του πεδίου, το πάχος του δείγματος είναι $d \approx \pi\xi_c$, η εξίσωση 2.18 γίνεται



Σχήμα 2.3: Εξάρτηση σχετικής διαφοράς $\Delta E/E_c$ από την μέγιστη γωνία

$$\frac{\Delta E}{E_c} = \frac{\phi_m^2}{4} \quad (2.19)$$

όπου, $\Delta E = E - E_c$ η διαφορά μεταξύ του εφαρμοσμένου ηλεκτρικού πεδίου και της κρίσιμης τιμής. Επομένως, η μέγιστη τιμή της γωνίας είναι

$$\phi_m = 2\sqrt{\frac{\Delta E}{E_c}} \quad (2.20)$$

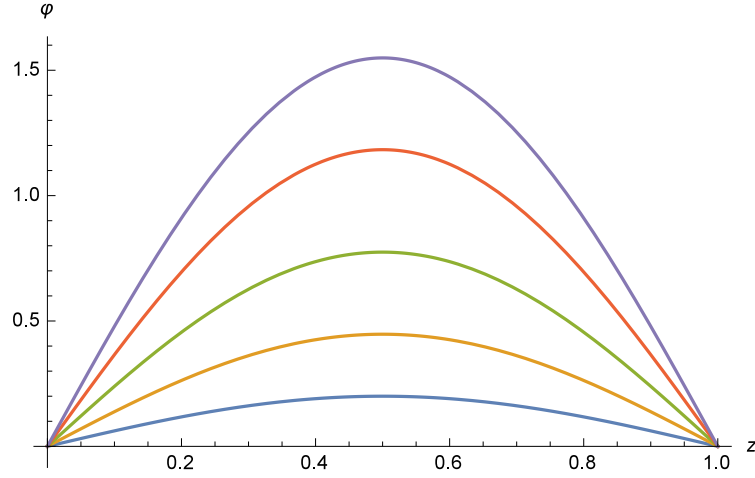
Παρατηρούμε από το σχήμα 2.3 ότι, πριν από την κρίσιμη τιμή του ηλεκτρικού πεδίου κανένα μόνιο του συστήματος δεν έχει φτάσει στην μέγιστη κάμψη που δίνεται μέσω της μέγιστης γωνίας. Όταν το πεδίο γίνει ίση με τη κρίσιμη τιμή, μόνο ένα μέρος των μορίων (που βρίσκεται στο κέντρο, δηλαδή για $x \approx \frac{d}{2}$) παίρνει την μέγιστη τιμή της γωνίας. Θεωρητικά όλο το σύστημα τείνει σε αυτή την κατάσταση όταν όσο το ηλεκτρικό πεδίο τείνει σε άπειρη τιμή.

Αντικαθιστώντας την τιμή για την μέγιστη γωνία (σχέση 2.20) στην εξίσωση 2.11 λαμβάνουμε την περιγραφή της πολικής γωνίας στη προσέγγιση $O(\phi^4)$,

$$\phi(z) = 2\sqrt{\frac{\Delta E}{E_c}} \sin\left(\frac{\pi z}{d}\right) \quad (2.21)$$

Για απόσταση μεταξύ των διεπιφανειών $d = 1\text{mm}$, η εξίσωση 2.21 δίνει την σχέση της πολικής γωνίας ως προς τη θέση, για διάφορες τιμές του ηλεκτρικού πεδίου (σχήμα 2.4)

Το ηλεκτρικό πεδίο που εφαρμόστηκε σε κάθε περίπτωση είναι: *i*) $E = 1.01E_c$ (για την καμπύλη με την μικρότερη μέγιστη γωνία)(γαλάζια γραμμή), *ii*) $E = 1.05E_c$ (πορτοκαλί γραμμή), *iii*) $E = 1.15E_c$ (πράσινη γραμμή), *iv*) $E = 1.35E_c$ (κόκκινη γραμμή) και *v*) $E = 1.6E_c$ (για την καμπύλη με την μεγαλύτερη μέγιστη γωνία)(μπλε γραμμή).



Σχήμα 2.4: Γωνία των μορίων ως προς την θέση τους για διάφορες τιμές του ηλεκτρικού πεδίου σύμφωνα με την σχέση 2.21.

Παρατηρούμε ότι, η γωνία μεταβάλλεται ομαλά από την μηδενική τιμή στις διεπιφάνειες, προς την μέγιστη τιμή στο κέντρο του συστήματος. Η μέγιστη γωνία είναι διαφορετική ανάλογα με την τιμή του πεδίου. Τα μόρια κοντά στις διεπιφάνειες έχουν παραμείνει ουσιαστικά ακίνητα καθώς ικανοποιούν τις συνοριακές συνθήκες που έχουμε υποθέσει. Ωστόσο, το αποτέλεσμα είναι απόρροια προσέγγισης. Λόγω της προσέγγισης, σε κάθε περίπτωση μόνο το μέσο του συστήματος αποκτά την μέγιστη τιμή της γωνίας και όχι ένα σύνολο σημείων κοντά στο κέντρο, το οποίο σύνολο επεκτείνεται προς τα άκρα όσο αυξάνεται η τιμή του πεδίου. Αυτό συμβαίνει επειδή, η σχέση που περιγράφει την πολική γωνία είναι ημιτονοειδούς φύσης. Στη μελέτη εφαρμόστηκε ηλεκτρικό πεδίο έως την τιμή $1.6E_c$ καθώς η εξίσωση 2.20, για μεγαλύτερες τιμές του πεδίου δίνει γωνία $\phi > \frac{\pi}{2}$, λόγω της προσεγγιστικής φύσης της. Παρόλα αυτά το σχήμα 2.4 παρέχει μια ποιοτική ανάλυση του προβλήματος.

2.7 Ακριβής λύση του προβλήματος

Στην προηγούμενη ενότητα έγινε ανάλυση της εξάρτησης $\phi = f(z)$ με βάση την εξίσωση 2.11. Όμως, η εξίσωση είναι προϊόν προσέγγισης και για αυτό δεν εκφράζει με απόλυτη ακρίβεια το αποτέλεσμα. Η ακριβής λύση του συστήματος δίνεται από την εξίσωση

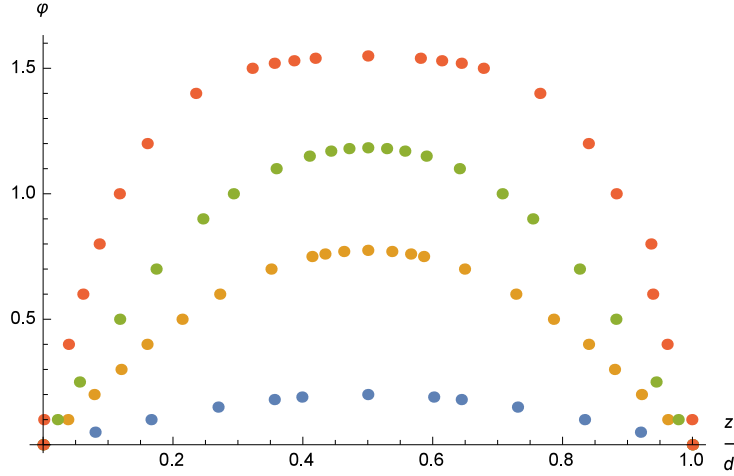
$$F(k, \theta) = \int_0^\phi \frac{d\phi}{\sqrt{(1 - k^2 \sin^2 \phi)}} = (k\xi)^{-1}z \quad (2.22)$$

Ωστόσο, η εξίσωση 2.22 δίνει μια πεπλεγμένη σχέση μεταξύ της γωνίας και της απόστασης. Αλλά, διαιρώντας την 2.22 με την εξίσωση

$$F(k, \phi_{max}) = \frac{d}{2}(k\xi)^{-1}$$

παίρνουμε

$$\frac{z}{d} = \frac{1}{2} \frac{F(\phi, k)}{F(\phi_{max}, k)} \quad (2.23)$$


 Σχήμα 2.5: $\phi = f(z/d)$

όπου ϕ_{max} δίνεται από την εξίσωση 2.20 . Έτσι για διάφορες τιμές του πεδίου, δίνοντας τιμή στην γωνία μπορούμε να βρούμε την απόσταση (σχήμα 2.5).

Οι τιμές του ηλεκτρικού πεδίου που χρησιμοποιήσαμε είναι *i*) $E = 1.01E_c$ (για την καμπύλη με την μικρότερη μέγιστη γωνία)(γαλάζια γραμμή), *ii*) $E = 1.05E_c$ (πορτοκαλί γραμμή), *iii*) $E = 1.15E_c$ (πράσινη γραμμή), *iv*) $E = 1.35E_c$ (κόκκινη γραμμή) και *v*) $E = 1.6E_c$ (για την καμπύλη με την μεγαλύτερη μέγιστη γωνία)(μπλε γραμμή).

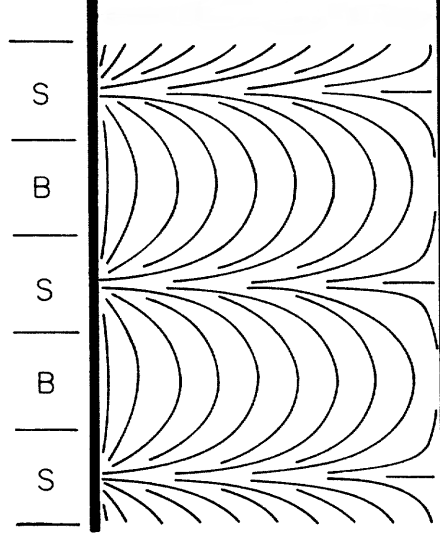
Παρατηρούμε ότι, οι καμπύλες του σχήματος 2.5 έχουν παρόμοια μορφή με στις αντίστοιχες καμπύλες του σχήματος 2.4. Ωστόσο υπάρχουν κάποιες σημαντικές διαφορές. Πλέον κάθε καμπύλη, δεν παρουσιάζει τέλεια ημιτονοειδή συμπεριφορά μέχρι να φτάσει στην μέγιστη τιμή της γωνίας στο κέντρο του συστήματος, δηλαδή για $z = \frac{d}{2}$. Αντιθέτως, αυξάνονται με μεγαλύτερο ρυθμό φτάνοντας στην μέγιστη γωνία σε σημείο πριν από το κέντρο. Έτσι, δημιουργείται μια περιοχή κοντά στο κέντρο όπου, παρατηρείται μέγιστη τιμή της πολικής γωνίας. Μάλιστα, η περιοχή αυξάνεται όσο το ηλεκτρικό πεδίο γίνεται ισχυρότερο. Επομένως, για αρκετά ισχυρό πεδίο, η μέγιστη τιμή της γωνίας δεν εμφανίζει μόνο το κέντρο του συστήματος, όπως προέβλεπε η προσέγγιση, αλλά μια περιοχή συμμετρική ως προς αυτό. Τέλος, να σημειωθεί ότι, η κάθε καμπύλη αυξάνεται απότομα σε σχέση με την αντίστοιχη καμπύλη της προσέγγισης για να διατηρηθεί η συνέχεια του συστήματος καθώς τα μόρια κοντά στις διεπιφάνειες παραμένουν αμετάβλητα εξαιτίας των συνοριακών συνθηκών.

2.8 Κυρτο-ηλεκτρικό φαινόμενο

Έστω, έναν νηματικό υγρό κρύσταλλο ανάμεσα σε διεπιφάνειες, του οποίου τα μόρια είναι προσανατολισμένα παράλληλα σε αυτές απουσία ηλεκτρικού πεδίου. Εάν θεωρήσουμε ότι ο κρύσταλλος έχει μηδενική διηλεκτρική ανισοτροπία ($\Delta\epsilon = 0$), τότε η εφαρμογή πεδίου δεν θα οδηγήσει σε διηλεκτρική παραμόρφωση του κρυστάλλου. Όμως, σύμφωνα με την σχέση 1.15, η πυκνότητα ενέργειας του συστήματος με την εφαρμογή πεδίου είναι

$$f = \frac{1}{2}K_{11}(\nabla\mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}[\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 - e_1\mathbf{E} \cdot \mathbf{n}(\nabla \cdot \mathbf{n}) + e_3\mathbf{E}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}) \quad (2.24)$$

Έτσι το κυρτο-ηλεκτρικό φαινόμενο, θα επιφέρει παραμόρφωση στη δομή του συστήματος. Συγκεκριμένα, δημιουργεί εναλασσόμενες περιοχές διάτασης και κάμψης (Σχήμα 2.6).



Σχήμα 2.6: Νηματική δομή λόγω του κυρτο-ηλεκτρικού φαινομένου, για τοπικό άξονα συμμετρίας προσανατολισμένο παράλληλο στις διεπιφάνειες. Με S , συμβολίζεται η διάταση και με B , η κάμψη του συστήματος [26].

2.9 Χαρακτηριστικός χρόνος

Στις προηγούμενες ενότητες μελετήθηκε η στατική συμπεριφορά του συστήματος. Η δυναμική συμπεριφορά της καθορίζεται από την εξίσωση ισορροπίας των ροπών, που στην γραμμική προσέγγιση δίνεται ως εξής

$$K \frac{d^2 \phi}{dz^2} + \Delta \epsilon E^2 \phi = \gamma \frac{d\phi}{dt}$$

όπου γ το ιξώδες. Από την λύση της παραπάνω εξίσωσης, ο χαρακτηριστικός χρόνος απόκρισης των μορίων είναι

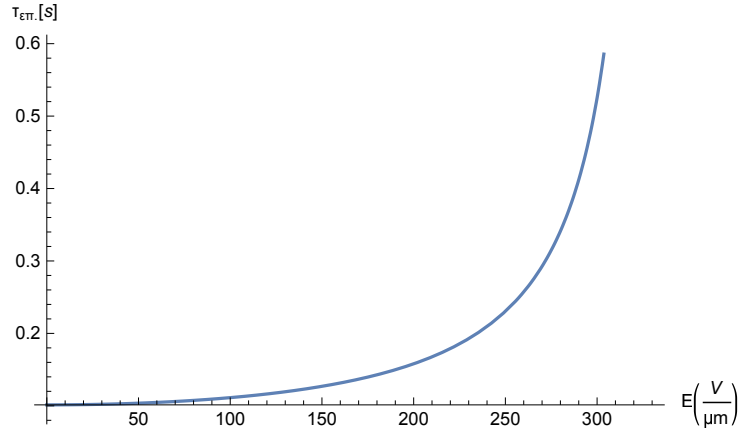
$$\tau \propto \frac{\gamma}{K(\pi/d)^2 - \epsilon_0 \Delta \epsilon E^2} \quad (2.25)$$

Πραγματοποιώντας αντίστοιχη ανάλυση για το σύστημα, έπειτα από την κατάργηση του ηλεκτρικού πεδίου συμπεραίνουμε ότι ο χρόνος επαναφοράς του συστήματος στην αρχική του κατάσταση είναι

$$\tau_{\epsilon\pi.} \propto \frac{\gamma}{K(\pi/d)^2} \quad (2.26)$$

Για ένα σύστημα, με απόσταση μεταξύ των διεπιφανειών $d = 1 \mu m$, ιξώδες $\gamma \approx 1 Pa/s$, $K \approx 10^{-12} J/m$, $\Delta \epsilon \approx 10$, $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} F/m$ βρίσκουμε ότι, ο χρόνος επαναφοράς του συστήματος στην αρχική του κατάσταση είναι $\tau_{\epsilon\pi.} \approx 0.1 s$.

Προσθέτοντας ηλεκτρικό πεδίο στο σύστημα (σχήμα 2.7), παρατηρούμε ότι ο χρόνος αποκατάστασης αρχικά αυξάνεται με μικρό ρυθμό, αλλά πλησιάζοντας την κρίσιμη τιμή



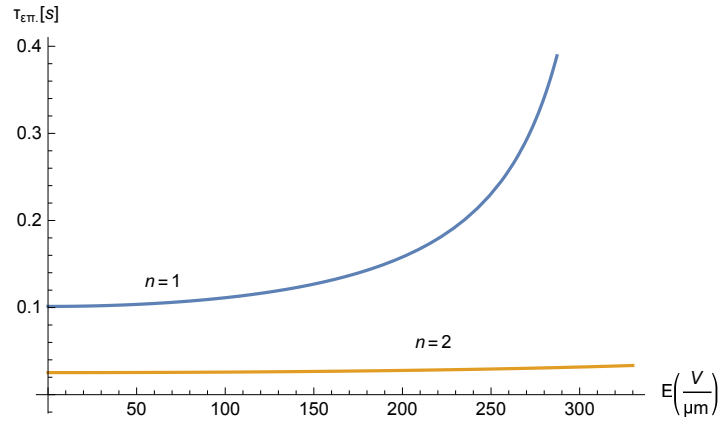
Σχήμα 2.7: Εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης από το ηλεκτρικό πεδίο

του πεδίου (στην περίπτωση αυτή, $E_c \approx 0.333 \times 10^6 \text{ N/C}$) αυξάνεται απότομα. Μάλιστα για τιμή, η οποία τείνει το κρίσιμο πεδίο, ο χρόνος απειρίζεται επειδή βρισκόμαστε στην προσέγγιση της πρώτης μετάβασης.

Στην περίπτωση της προσέγγισης της δεύτερης μετάβασης ($n = 2$), δηλαδή για

$$\tau \propto \frac{\gamma}{K(2\pi/d)^2 - \epsilon_0 \Delta \epsilon E^2} \quad (2.27)$$

ο χρόνος αποκατάστασης είναι μικρότερος και αυξάνεται ελάχιστα ακόμη και για τιμές κοντά στην κρίσιμη (Σχήμα 2.8).



Σχήμα 2.8: Εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης από το ηλεκτρικό πεδίο για τις δύο πρώτες μεταβάσεις.

Κεφάλαιο 3

N^* σε ηλεκτρικό πεδίο

3.1 Ελεύθερη ενέργεια στα πλαίσια της θεωρίας του συνεχούς μέσου

Στα πλαίσια της θεωρίας του συνεχούς μέσου (continuum theory), η πυκνότητα ελεύθερης ενέργειας ανά μονάδα όγκου, προκύπτει από απειροελάχιστες παραμορφώσεις του συνεχούς μέσου και χαρακτηρίζεται από μεταβολές του κατευθυντή $\mathbf{n}$. Η μελέτη επικεντρώνεται στην συμπεριφορά του όγκου, οπότε όροι της ελεύθερης ενέργειας που σχετίζονται με τη συνεισφορά, λόγω διεπιφανειών αγνοούνται. Επομένως, η βασική μορφή της πυκνότητας ελαστικής ενέργειας δίνεται από τη σχέση

$$f_{el.} = \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}[\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}) + q_0]^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \quad (3.1)$$

όπου K_{11} , K_{22} , K_{33} είναι οι ελαστικές σταθερές, οι οποίες περιγράφουν την διάταση, στρέψη και κάμψη αντίστοιχα. Ο όρος $q_0 K_{22} \mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})$ εκφράζει την ιδιότητα των χειρόμορφων μορίων για αυθόρμητη στρέψη [1]. Εκφράζοντας τον κατευθυντή χοληστερικής φάσης ως $\mathbf{n} = (\cos \phi, \sin \phi, 0)$, η πυκνότητα ενέργειας στην εξίσωση 3.1, για $K_{11} = K_{33}$ μετασχηματίζεται ως εξής

$$F_{elast} = \frac{1}{2} \int_0^\infty K_{22} \left[\left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right) - q_0 \right]^2 dz \quad (3.2)$$

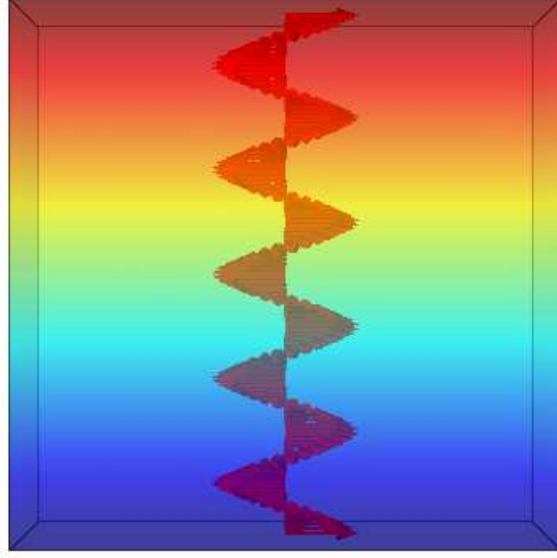
όπου ϕ , η γωνία στρέψης που σχηματίζουν τα μόρια ως προς τον άξονα x , στο επίπεδο xy . Η ελαχιστοποίηση της εξίσωσης 3.2 ως προς την γωνία ϕ , αναδεικνύει τη γραμμική σχέση $\phi(z) = q_0 z + \phi_0$ της γωνίας στρέψης. Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.1, αυτό οδηγεί σε ελικοειδή δομή με περίοδο $p_0 = 2\pi/q_0$. Αν το κυματάνυσμα $q_0 = 0$, τότε η πυκνότητα ενέργειας (εξ.3.1) είναι ίση με την πυκνότητα ενέργειας της μη-χειρόμορφης νηματικής φάσης.

3.2 Κρίσιμη τιμή ηλεκτρικού πεδίου

Η εφαρμογή μεγάλης τιμής εξωτερικού πεδίου κάθετου στον άξονα της έλικας $\mathbf{t}$, οδηγεί στην υπέρσχυση του διηλεκτρικού όρου. Έτσι, ο κυρτο-ηλεκτρικός όρος θεωρείται μηδενικός και η πυκνότητα ενέργειας είναι

$$F = \frac{1}{2} \int_0^\infty [K_{22} \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} - q_0 \right)^2 - \epsilon_0 \Delta \epsilon E^2 \sin^2 \phi] dz \quad (3.3)$$

COMSOL 5.1.0.234



Σχήμα 3.1: Δομή χοληστερικού υγρού κρυστάλλου δίχως την ύπαρξη συνοριακών συνθηκών.

Από την ελαχιστοποίηση της εξίσωσης 3.3 για μήκος ηλεκτρικής συνοχής

$$\xi^2 = \frac{K_{22}}{\epsilon_0 \Delta \epsilon E^2} \quad (3.4)$$

και $k^{-1} = \sin(\phi_{max})$ προκύπτει

$$q_0 \xi = \frac{2}{\pi} k^{-1} E(k) \quad (3.5)$$

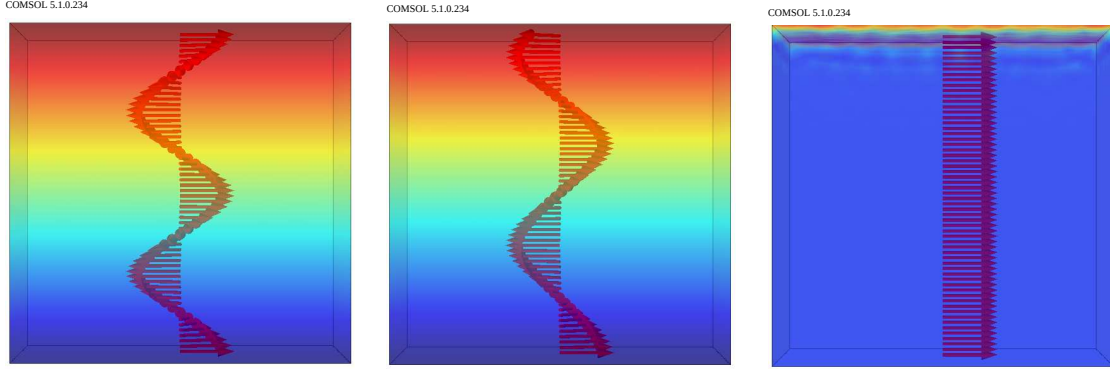
με

$$E(k) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{(1 - k^2 \sin^2 \phi)} d\phi \quad (3.6)$$

όπου, $E(k)$ το πλήρες ελλειπτικό ολοκλήρωμα δεύτερου είδους.

Για τιμές κοντά στην κρίσιμη τιμή, δηλαδή $E \approx E_c$ η μεταβλητή k παίρνει την μέγιστη τιμή της: $k \rightarrow 1$, για $\phi = \frac{\pi}{2}$. Σε αυτή την οριακή τιμή το ελλειπτικό ολοκλήρωμα τείνει στη μονάδα ($E(k) \rightarrow 1$), με αποτέλεσμα η κρίσιμη τιμή του ηλεκτρικού πεδίου όπου ξετυλίγεται η έλικα, να δίνεται από τη σχέση [2, 25]

$$E_c = \frac{\pi^2}{p_0} \left(\frac{K_{22}}{\epsilon_0 \Delta \epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.7)$$



Σχήμα 3.2: Έλικοι χοληστερικής φάσης α) δίχως ηλεκτρικό πεδίο, β) για ηλεκτρικό πεδίο $E < E_c$, γ) για ηλεκτρικό πεδίο $E > E_c$.

3.2.1 Βήμα της έλικας

Ελαχιστοποιώντας την πυκνότητα ενέργειας της εξίσωσης 3.3 το βήμα της έλικας Z , όπου $Z = \pi/q$, γίνεται, λόγω της συμμετρίας της δομής της έλικας

$$Z(E) = 2\xi k \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\phi}{\sqrt{(1 - k^2 \sin^2 \phi)}}$$

δηλαδή,

$$Z(E) = 2\xi k K(k)$$

με $K(k)$: πλήρες ελλειπτικό ολοκλήρωμα πρώτου είδους.

Για $Z(E = 0) = Z_0 = \pi/q_0$, όπου Z_0 το βήμα της έλικας δίχως την ύπαρξη εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, προκύπτει ο λόγος μεταξύ των δυο βημάτων [1, 2]

$$\frac{Z(E)}{Z_0} = \frac{p(E)}{p_0} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^2 E(k)K(k) \quad (3.8)$$

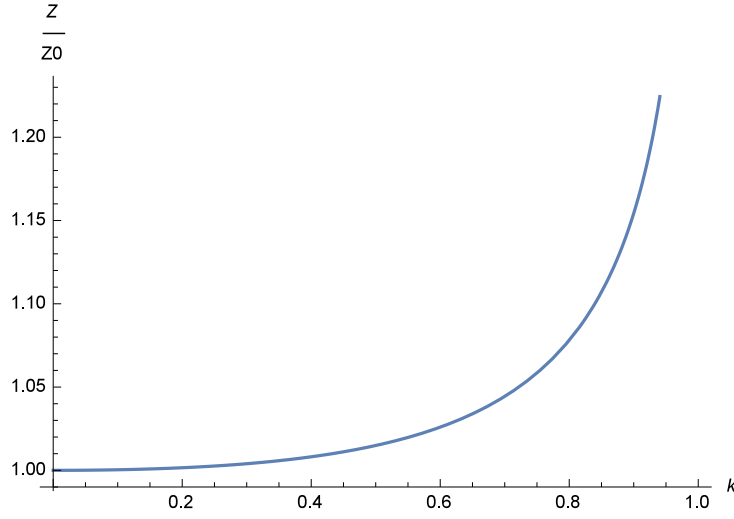
Για μικρές τιμές της μεταβλητής k δεν υπάρχει αύξηση του βήματος της έλικας καθώς η μέγιστη γωνία είναι μικρή, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.8. Ωστόσο, για τιμές, οι οποίες τείνουν στην μέγιστη τιμή ($k \rightarrow 1$), όπου η μέγιστη γωνία παίρνει την τιμή $\frac{\pi}{2}$, ο λόγος του βήματος αυξάνεται παρουσιάζοντας ασυμπτωτική συμπεριφορά.

3.3 Κυρτό-ηλεκτρική συμπεριφορά

Απουσία διηλεκτρικής ανισοτροπίας ($\Delta\epsilon = 0$), η πυκνότητα ελεύθερης ενέργειας της φάσης είναι

$$f = \frac{1}{2}K_{11}(\nabla\mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}[\mathbf{n}(\nabla \times \mathbf{n}) + q_0]^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 - [e_1 \mathbf{E} \cdot \mathbf{n}(\nabla \cdot \mathbf{n}) - e_3 \mathbf{E}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})] \quad (3.9)$$

Η ελικοειδής δομή της N^* -φάσης περιγράφεται από την πολική μορφή του κατευθυντή $\mathbf{n} = (\cos \phi, \sin \phi, 0)$. Αν ο οπτικός άξονας του κρυστάλλου δεν βρίσκεται επάνω στον


 Σχήμα 3.3: $\frac{Z}{Z_0} = f(k)$

άξονα z , όπου αναπτύσσεται η έλικα του κρυστάλλου, αλλά σχηματίζει γωνία α με αυτόν (Σχήμα 3.4), τότε με βάση τον πίνακα στρωφής

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha & -\sin \alpha \\ 0 & \sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} \quad (3.10)$$

ο κατευθυντής γίνεται

$$\mathbf{n} = \cos \phi(z) \mathbf{u}_x + \sin \phi(z) [\cos \alpha \cdot \mathbf{u}_y + \sin \alpha \cdot \mathbf{u}_z] \quad (3.11)$$

διατηρώντας τον περιορισμό $\mathbf{n} \cdot \mathbf{n} = 1$.

Θεωρώντας ότι, η γωνία του οπτικού άξονα διατηρείται σταθερή, η πυκνότητα ελεύθερης ενέργειας (εξ. 3.9) γίνεται

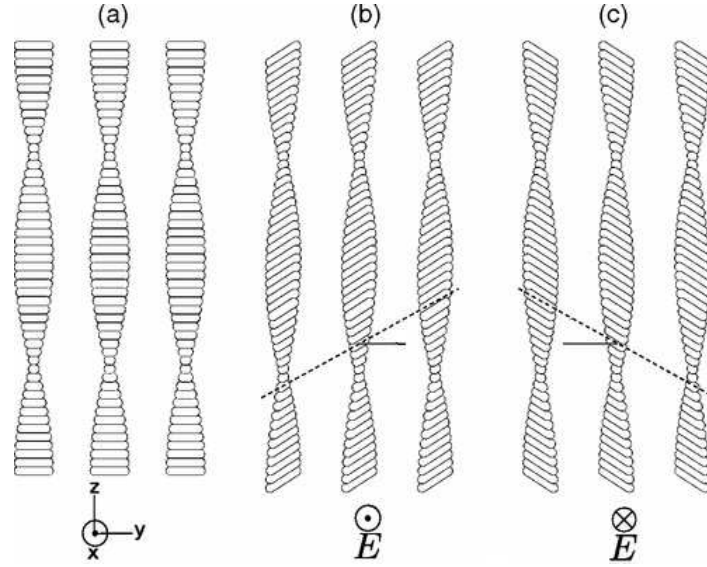
$$\begin{aligned} f = & \frac{1}{2} K_{11} \sin^2 \alpha \cos^2 \phi \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2} K_{22} \left[\cos \alpha \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right) - q_0 \right]^2 + \frac{1}{2} K_{33} \sin^2 \alpha \sin^2 \phi \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right)^2 \\ & + (e_3 \sin^2 \phi - e_1 \cos^2 \phi) E \sin \alpha \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (3.12)$$

Υποθέτοντας ότι εφαρμόζονται μικρές τιμές του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, κατά την διεύθυνση x ($E = E \cdot \mathbf{u}_x$), η περίοδος της φάσης δεν μεταβάλλεται και η γωνία στρέψης είναι $\phi = q_0 z$. Επομένως, η μέση τιμή της ελεύθερης ενέργειας ανά περίοδο

$$\langle f \rangle = \frac{1}{p_0} \int_0^{p_0} f dz \quad (3.13)$$

γίνεται

$$\langle f \rangle = \frac{1}{4} q_0^2 (K_{11} + K_{33}) \sin^2 \alpha + \frac{1}{2} q_0^2 K_{22} (\cos \alpha - 1)^2 + \frac{1}{2} q_0 E (e_3 - e_1) \sin \alpha \quad (3.14)$$



Σχήμα 3.4: a) Έλικα της χοληστερικής φάσης κατά μήκος του άξονα z , b) Στροφή του οπτικού άξονα έπειτα από εφάρμογη πεδίου κατά μήκος του άξονα x , c) Στροφή του οπτικού άξονα για αντίθετη τιμή του πεδίου.

3.3.1 Προσέγγιση μίας ελαστικής σταθεράς

Στη προσέγγιση μίας ελαστικής σταθεράς, όπου $K_{11} = K_{33} = K_{22} = K$, η εξίσωση 3.14 γίνεται

$$\langle f \rangle = q_0^2 K (1 - \cos \alpha) - \frac{1}{2} (e_1 - e_3) E \sin \alpha \quad (3.15)$$

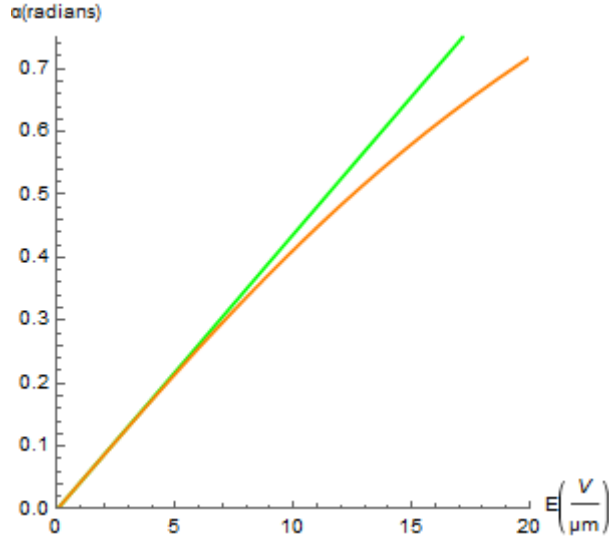
Επομένως, η εξάρτηση της στροφής του οπτικού άξονα ως προς το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, σύμφωνα με την σχέση

$$\tan \alpha = \frac{e_1 - e_3}{2q_0 K} E \quad (3.16)$$

,ενώ στην προσέγγιση μικρών γωνιών γίνεται

$$\alpha = \frac{e_1 - e_3}{2q_0 K} E \quad (3.17)$$

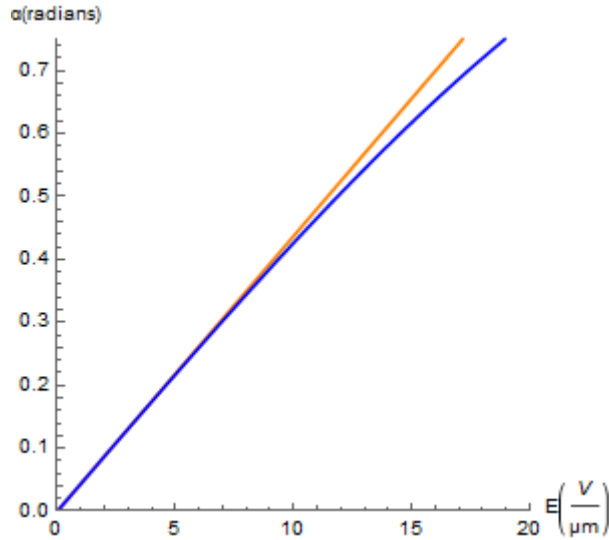
Ο κοινός κρύσταλλος $E7$, έχει $K_{11} = 11.1pN$, $K_{22} = 6.5pN$, $K_{33} = 17.1pN$ [27] και $(e_1 - e_3) = 12.2pC/m$ [28], ενώ μια τυπική τιμή για την περίοδο είναι $p_0 = 500nm$. Χρησιμοποιώντας τις πειραματικές τιμές στις εξισώσεις 3.16 και 3.17, τότε φαίνεται η απόκλιση της γραμμικής προσέγγισης (Σχήμα 3.5). Για γωνίες $\sim 22^\circ$, η γραμμική προσέγγιση παύει να είναι ικανοποιητική.



Σχήμα 3.5: Εξάρτηση της γωνίας του οπτικού άξονα ως προς το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, με βάση τις εξισώσεις 3.16 και 3.17 (πορτοκαλί και πράσινη γραμμή αντίστοιχα).

3.3.2 Προσέγγιση δύο ελαστικών σταθερών

Εφαρμόζοντας τις υποθέσεις της προηγούμενης ενότητας και χρησιμοποιώντας την προσέγγιση των δύο ελαστικών σταθερών, όπου $K_{11} = K_{33} = K \neq K_{22}$, η μέση τιμή της ελεύθερης ενέργειας γίνεται



Σχήμα 3.6: Εξάρτηση της γωνίας του οπτικού άξονα ως προς το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, με βάση τις εξισώσεις 3.19 και 3.20 (μπλε και πορτοκαλί γραμμή αντίστοιχα).

$$\langle f \rangle = \frac{1}{2} q_0^2 K \sin^2 \alpha + \frac{1}{2} q_0^2 K_{22} (\cos \alpha - 1)^2 + \frac{1}{2} q_0 E (e_3 - e_1) \sin \alpha \quad (3.18)$$

Ελαχιστοποιώντας την εξίσωση 3.18 ως προς τη γωνία α , η εξάρτηση της από το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο [29] είναι

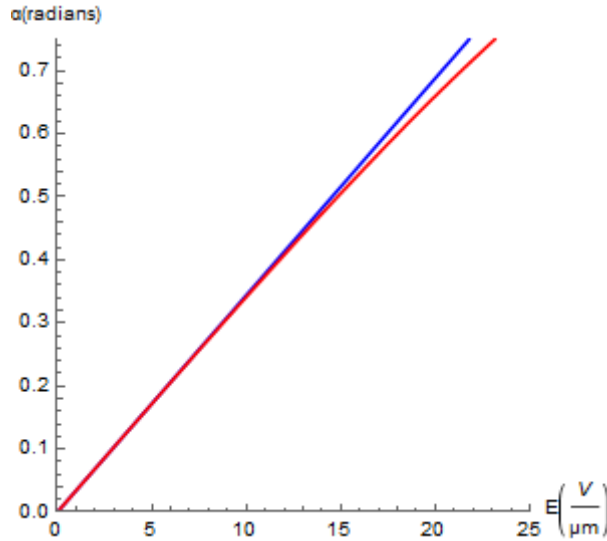
$$\tan \alpha = \frac{e_1 - e_3}{2q_0 K_{22}} E - \frac{(K - K_{22})}{K_{22}} \sin \alpha \quad (3.19)$$

, ενώ στην προσέγγιση μικρών γωνιών η εξίσωση 3.19 γίνεται

$$\alpha = \frac{e_1 - e_3}{2q_0 K} E \quad (3.20)$$

Σύμφωνα με το σχήμα 3.6, η προσέγγιση μικρών γωνιών είναι ικανοποιητική μέχρι για γωνία $\alpha \approx 28.5^\circ$. Παρατηρείται ότι η σχέση 3.20, είναι ίδια με την ανάλογη σχέση 3.17 στην προσέγγιση δύο ελαστικών σταθερών. Οπότε σε μικρές γωνίες, οι δυο προσεγγίσεις δίνουν τα ίδια αποτελέσματα, όσον αφορά στην γωνία του οπτικού άξονα.

3.3.3 Γενική περίπτωση



Σχήμα 3.7: Εξάρτηση της γωνίας του οπτικού άξονα ως προς το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, με βάση τις εξισώσεις 3.21 και 3.22 (κόκκινη και μπλέ γραμμή αντίστοιχα).

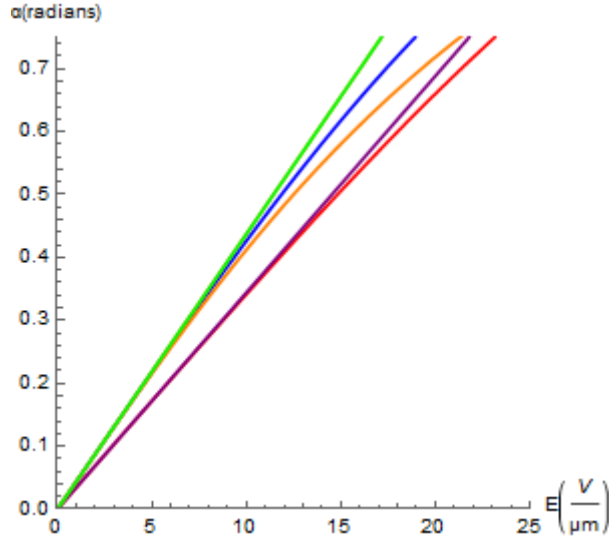
Κατά προσέγγιση, οι κρύσταλλοι εμφανίζουν ίδιας τάξης ελαστικές σταθερές. Όμως, δεν είναι ίσα μεταξύ τους. Δίχως προσέγγιση ως προς τις ελαστικές σταθερές, η ελαχιστοποίηση της εξίσωσης 3.14 ως προς την γωνία α , δίνει

$$\tan \alpha = \frac{e_1 - e_3}{2q_0 K_{22}} E - \frac{(K_{11} + K_{33} - 2K_{22})}{2K_{22}} \sin \alpha \quad (3.21)$$

Στην προσέγγιση μικρών γωνιών ($O(\alpha^2)$), όπου $\tan \alpha \approx \alpha$, η εξίσωση 3.21 γίνεται

$$\alpha = \frac{e_1 - e_3}{q_0(K_{11} + K_{33})} E \quad (3.22)$$

δηλαδή δεν παρατηρείται πλέον σχέση μεταξύ της γωνίας α και της ελαστικής σταθεράς K_{22} .



Σχήμα 3.8: Εξάρτηση της γωνίας του οπτικού άξονα ως προς το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, με βάση τις εξισώσεις 3.16 και 3.17, 3.19, 3.21, 3.22 (πράσινη, πορτοκαλί, μπλε, κόκκινη και μώβ γραμμή αντίστοιχα).

Η σύνοψη της μελέτης της γωνίας α για διαφορετικές τιμές των ελαστικών σταθερών παρουσιάζεται στο σχήμα 3.8. Παρατηρείται ότι, για την ίδια γωνία του οπτικού άξονα, απαιτείται για τις προσεγγίσεις μίας και δύο ελαστικών σταθερών μικρότερη τιμή του ηλεκτρικού πεδίου για την στροφή του συστήματος συγκριτικά με τη μελέτη, όπου οι ελαστικές σταθερές είναι άνισες. Επιπλέον, το διάγραμμα αναδεικνύει ότι η λιγότερο αξιόπιστη γραμμική προσέγγιση για μεγάλες τιμές της γωνίας του οπτικού άξονα, ανήκει στη προσέγγιση μίας ελαστικής σταθεράς, ενώ όσο οι εξισώσεις γίνονται πιο γενικές δίχως προσεγγίσεις, τόσο μειώνεται η απόκλιση της γραμμικής προσέγγισης από την μη προσεγγιστική εξίσωση.

3.4 Μελέτη χοληστερικού Υ.Κ. για $\phi = \phi(y, z)$

Οι J. S. Patel και Robert B. Meyer [26] δε θεώρησαν στροφή του κατευθυντή και χρησιμοποίησαν τον βασικό ορισμό του κατευθυντή $\mathbf{n} = (\cos \phi, \sin \phi, 0)$, με μία βασική διαφορά. Πλέον η γωνία στρέψης ϕ δίνεται συναρτήσει των αξόνων y και z , δηλαδή $\phi = \phi(y, z)$ και οι κυρτο-ηλεκτρικοί συντελεστές είναι ίσοι, δηλαδή $e_1 = -e_3 = \bar{e}$. Η πυκνότητα ελεύθερης ενέργειας (εξ.3.9) στο πλαίσιο της προσέγγισης των δύο ελαστικών σταθερών γίνεται

$$f = \frac{1}{2}K\left(\frac{\partial\phi}{\partial z}\right)^2 + \frac{1}{2}K_{22}\left[\left(\frac{\partial\phi}{\partial z}\right) + q_0\right]^2 - \bar{e}E_x\left(\frac{\partial\phi}{\partial y}\right) \quad (3.23)$$

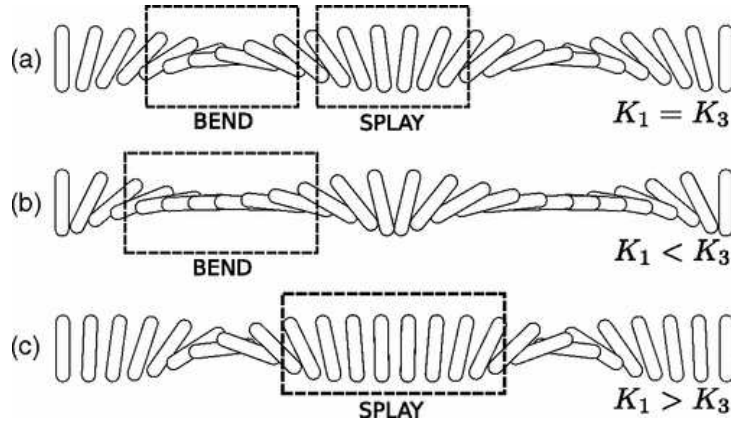
Η παραπάνω ενέργεια ελαχιστοποιείται για τιμές των παραγώγων $\partial\phi/\partial z = q_0$ και $\partial\phi/\partial y = \bar{e}E/K$. Περιγράφοντας τον άξονα της έλικας με το κυματάνυσμα $\mathbf{k}$, όπου $\phi = \phi_0 + \mathbf{k}\mathbf{r}$, συνεπάγεται $k \cos \alpha = q_0$ και $k \sin \alpha = \bar{e}E/K$. Επομένως η γωνία στροφής του οπτικού άξονα δίνεται από την σχέση

$$\tan \alpha = \frac{\bar{e}E}{q_0 K} \quad (3.24)$$

Η παραπάνω εξίσωση (3.24) ταυτίζεται με την αντίστοιχη εξίσωση (3.16) στην προσέγγιση της μίας ελαστικής σταθεράς, εάν οι κυρτο-ηλεκτρικοί συντελεστές έχουν την ίδια τιμή. Επομένως, με τη χρήση των παραπάνω θεωρήσεων στο πλαίσιο της προσέγγισης των δύο ελαστικών σταθερών, το αποτέλεσμα σχετίζεται με μια από αυτές. Η βασική θεώρηση στην οποία βασίζεται η σχέση 3.24 είναι ότι, η περίοδος της έλικας επιτρέπεται να μεταβάλλεται ελεύθερα προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η ελεύθερη ενέργεια ανά περίοδο. Σε αντίθεση, η σχέση 3.21 βασίζεται σε τρεις υποθέσεις. Πρώτον, η περίοδος της έλικας είναι ίση με εκείνη που επιβάλλεται από την εγγενή χειρομορφία των μορίων του κρυστάλλου. Δεύτερον, η έλικα δεν παραμορφώνεται και τέλος η γωνία του οπτικού άξονα είναι σταθερή.

3.5 Μελέτη για μεταβλητή γωνία $\alpha = \alpha(z)$

Στις προηγούμενες ενότητες, η γωνία α θεωρήθηκε σταθερή κατά μήκος της έλικας. Η παραπάνω υπόθεση δεν είναι απαραίτητο να ισχύει καθώς, η ροπή επαναπροσανατολισμού της έλικας δύναται να μην είναι χωρικά ομοιόμορφη.



Σχήμα 3.9: Το μέγεθος της διάτασης και της κάμψης της έλικας για a) $K_{11} = K_{33}$, b) $K_{11} < K_{33}$, c) $K_{11} > K_{33}$ [7].

Η πυκνότητα ενέργειας της N^* -φάσης περιγράφεται από την σχέση 1.2, όπου πλέον $q_0 \neq 0$. Αναλόγως, από τις τιμές των ελαστικών σταθερών K_{11} και K_{33} , κυριαρχούν στη φάση είτε η διάταση, είτε η κάμψη. Όταν οι σταθερές είναι ίσες, τότε κατά μήκος του άξονα της έλικας παρατηρούνται περιοχές κάμψης και διάτασης (Σχήμα 3.9(a)). Εάν $K_{33} > K_{11}$, η βέλτιστη κάμψη είναι μικρότερη από την βέλτιστη διάταση και αποκλίσκει από την βέλτιστη κάμψη να κοστίζουν ενεργειακά στη φάση, σε σχέση με τις αποκλίσεις από την βέλτιστη διάταση. Έτσι, το μέγεθος της κάμψης είναι μειωμένο αλλά, η χωρική περιοχή, όπου η κάμψη είναι η κυρίαρχη παραμόρφωση έχει μεγαλύτερη έκταση (Σχήμα 3.9(b)). Στο σχήμα 3.9(c), φαίνεται η αντιστοιχία για $K_{11} > K_{33}$. Η βέλτιστη διάταση είναι κυρίαρχη σε μεγαλύτερη χωρική περιοχή αλλά, το μέγεθος της είναι μειωμένο.

Θεωρώντας ότι το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο είναι ομοιογενές, κυρτο-ηλεκτρικοί όροι που σχετίζονται με τη βαθμίδα του ηλεκτρικού πεδίου μηδενίζονται. Έτσι επιβιώνουν μόνο όροι, που συνδέονται με την βαθμίδα του κατευθυντή. Η πυκνότητα ενέργειας (εξ. 3.9) ανά περίοδο παίρνει κατά συνέπεια την εξής μορφή [7]

$$F = \frac{1}{2p} \int_0^p \left\{ K_{11} [\mathbf{n}(\nabla \cdot \mathbf{n}) - \frac{e_1 - e_3}{2K_{11}} \mathbf{E}]^2 + K_{22} [\mathbf{n}(\nabla \times \mathbf{n}) + q_0]^2 \right.$$

$$+K_{33}[(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}) - \frac{e_1 - e_3}{2K_{33}} \mathbf{E}]^2 dz \quad (3.25)$$

όπου p , μια σταθερή περίοδος κατά κύριο λόγο διαφορετική από την περίοδο p_0 , η οποία προέρχεται από την αυθόρμητη στρέψη (εγγενής χειρομορφία).

Χρησιμοποιώντας την έκφραση για τον κατευθυντή από την εξίσωση 3.11 και ορίζοντας ως $\tilde{z} = z/p$, η ελεύθερη ενέργεια της εξίσωσης 3.25 γράφεται ως

$$F = \int_0^1 \left\{ \frac{1}{2} \left[\gamma_1 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial z} \right)^2 + \gamma_2 \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right)^2 + 2\gamma_3 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial z} \right) \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \right] + \gamma_5 \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right) + \gamma_6 \right\} d\tilde{z} + \gamma_4 \Big|_{\tilde{z}=0}^{\tilde{z}=1} \quad (3.26)$$

όπου:

$$\gamma_1 = \frac{1}{p^2} \sin^2 \phi [K_{11} \cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha (K_{22} \cos^2 \phi + K_{33} \sin^2 \phi)],$$

$$\gamma_2 = \frac{1}{p^2} K_{22} \cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha (K_{11} \cos^2 \phi + K_{33} \sin^2 \phi),$$

$$\gamma_3 = \frac{1}{p^2} (K_{11} - K_{22}) \sin \alpha \cos \alpha \sin \phi \cos \phi,$$

$$\gamma_4 = \frac{q_0}{p} (K_{11} + K_{33}) \sin \phi \cos \phi \left(\frac{2K_{22}}{K_{11} + K_{33}} \sin \alpha - \varepsilon \cos \alpha \right),$$

$$\gamma_5 = -\frac{q_0}{p} (K_{11} + K_{33}) \sin^2 \phi \left(\frac{2K_{22}}{K_{11} + K_{33}} \cos \alpha + \varepsilon \sin \alpha \right),$$

$$\gamma_6 = \frac{1}{2} \left[q_0 K_{22} + \frac{(e_1 - e_3)^2 E^2}{2} \left(\frac{1}{K_{11}} + \frac{1}{K_{33}} \right) \right],$$

$$\varepsilon = \frac{(e_1 - e_3)E}{q_0(K_{11} + K_{33})}$$

Οι εξισώσεις ισορροπίας, οι οποίες ελαχιστοποιούν την ελεύθερη ενέργεια (3.26) είναι

$$\begin{aligned} \gamma_1 \frac{\partial^2 \alpha}{\partial z^2} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \gamma_1}{\partial \alpha} \right) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial z} \right)^2 + \left[\frac{\partial \gamma_3}{\partial \phi} - \frac{1}{2} \frac{\partial \gamma_2}{\partial \alpha} \right] \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right)^2 - \left(\frac{\partial \gamma_5}{\partial \alpha} \right) \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \\ + \left(\frac{\partial \gamma_1}{\partial \phi} \right) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial z} \right) \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right) + \gamma_3 \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0 \end{aligned} \quad (3.27)$$

και

$$\begin{aligned} \gamma_2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \gamma_2}{\partial \phi} \right) \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right)^2 + \left[\frac{\partial \gamma_3}{\partial \alpha} - \frac{1}{2} \frac{\partial \gamma_1}{\partial \phi} \right] \left(\frac{\partial \alpha}{\partial z} \right)^2 \left(\frac{\partial \gamma_5}{\partial \alpha} \right) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial z} \right) \\ + \left(\frac{\partial \gamma_2}{\partial \phi} \right) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial z} \right) \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right) + \gamma_3 \frac{\partial^2 \alpha}{\partial z^2} = 0 \end{aligned} \quad (3.28)$$

Οι συνοριακές συνθήκες για την γωνία στρέψης είναι τετριμμένες καθώς απαιτείται μια περιστροφή του κατευθυντή από $\tilde{z} = 0$ έως $\tilde{z} = 1$. Όσον αφορά στη γωνία α απαιτούνται συνοριακές συνθήκες για την παράγωγό της, καθώς για γωνίες στρέψης όπου $\sin \phi = 0$, η γωνία α δεν προσδιορίζεται. Επομένως, οι συνοριακές συνθήκες για τις γωνίες ϕ και α είναι

$$\phi(\tilde{z} = 0) = 0 \quad , \quad \phi(\tilde{z} = 1) = 2\pi \quad (3.29)$$

και

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tilde{z}} \Big|_{\tilde{z}=0} = 0 \quad , \quad \frac{\partial \alpha}{\partial \tilde{z}} \Big|_{\tilde{z}=1} = 0 \quad (3.30)$$

3.5.1 Προσέγγιση μίας ελαστικής σταθεράς

Στην περίπτωση της προσέγγισης μίας ελαστικής σταθεράς, οι συντελεστές είναι

$$\gamma_1 = \frac{K}{p^2} \sin^2 \phi \quad , \quad \gamma_2 = \frac{K}{p^2},$$

$$\gamma_3 = 0 \quad , \quad \gamma_4 = 2 \frac{q_0}{p} K \sin \phi \cos \phi (\sin \alpha - \varepsilon \cos \alpha),$$

$$\gamma_5 = -2 \frac{q_0 K}{p} \sin^2 \phi (\cos \alpha + \varepsilon \sin \alpha), \quad \gamma_6 = \frac{1}{2} \left[q_0 K_{22} + \frac{(e_1 - e_3)^2 E^2}{2} \left(\frac{1}{K_{11}} + \frac{1}{K_{33}} \right) \right]$$

οπότε οι εξισώσεις ισορροπίας 3.27 και 3.28 είναι

$$\sin^2 \phi \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial z^2} \right) + 2 \sin \phi \cos \phi \left(\frac{\partial \alpha}{\partial z} \right) \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right) - 2 q_0 p \sin^2 \phi (\sin \alpha - \varepsilon \cos \alpha) \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right) = 0 \quad (3.31)$$

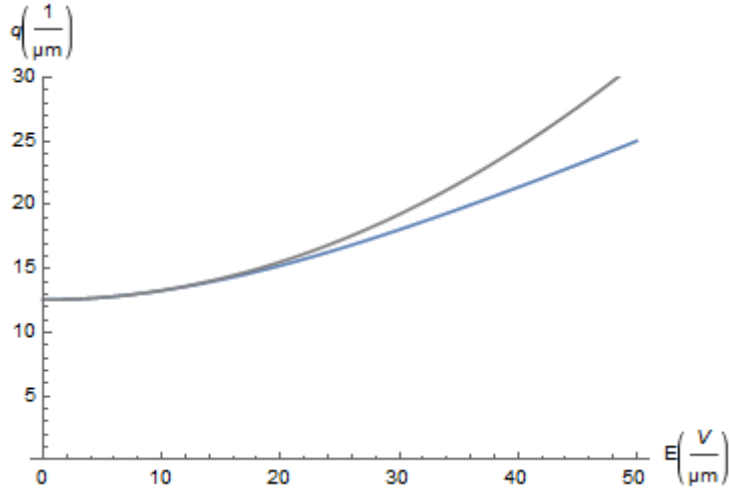
και

$$\left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \right) - \sin \phi \cos \phi \left(\frac{\partial \alpha}{\partial z} \right)^2 + 2 q_0 p \sin^2 \phi (\sin \alpha - \varepsilon \cos \alpha) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial z} \right) = 0 \quad (3.32)$$

Η λύση του συστήματος των εξισώσεων 3.31-3.32 με οριακές συνθήκες 3.29- 3.30 δίνει τις γωνίες ϕ και α

$$\phi(\tilde{z}) = 2\pi\tilde{z} \quad , \quad \alpha(\tilde{z}) = \arctan(\varepsilon) \quad (3.33)$$

Στην περίπτωση, που το κυματόνισμα q_0 παραμένει σταθερό, το μέγεθος ε είναι μια σταθερή ποσότητα. Οπότε στην προσέγγιση της μίας ελαστικής σταθεράς η γωνία α , δεν εξαρτάται από την θέση. Επομένως επιβεβαιώνεται η υπόθεση $\alpha = \alpha(E)$.



Σχήμα 3.10: Εξάρτηση κυματανύσματος συναρτήσεως του ηλεκτρικού πεδίου για $K_{33} = 17,1 pN$, με βάση τις εξισώσεις 3.35 (μπλε γραμμή) και 3.36 (γκρι γραμμή).

Αντικαθιστώντας τις λύσεις από την εξίσωση 3.33 και πραγματοποιώντας την ολοκλήρωση, η ελεύθερη ενέργεια (εξ. 3.26) γίνεται

$$F = 2\pi^2 K \left[\frac{1}{p^2} - \frac{2}{p_0 p} (1 + \varepsilon^2)^{1/2} \right] \quad (3.34)$$

Η τιμή της περιόδου p , η οποία ελαχιστοποιεί την παραπάνω πυκνότητα ενέργειας είναι

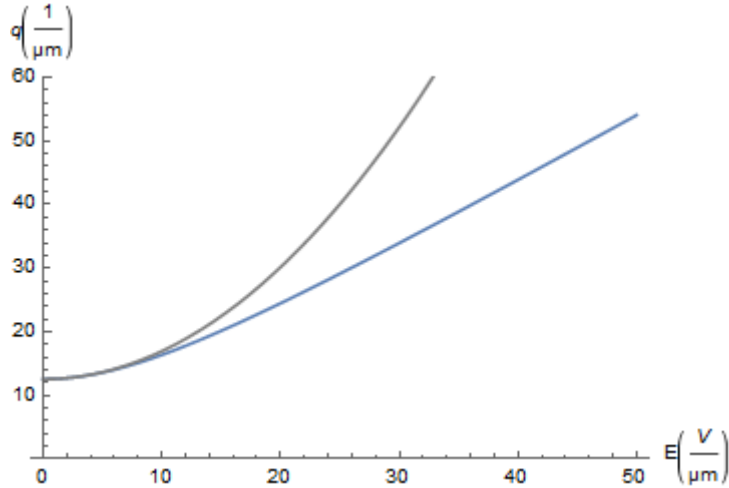
$$p = \frac{p_0}{\sqrt{1 + \varepsilon^2}} \quad (3.35)$$

Επομένως εάν επιτρέψουμε την δυνατότητα μεταβολής της περιόδου, η κυρτο-ηλεκτρική αλληλεπίδραση οδηγεί στη μείωση της.

$$p = p_0(1 - \frac{1}{2}\varepsilon^2) \quad (3.36)$$

Η μείωση της περιόδου γίνεται εμφανής στην γραμμική προσέγγιση. (εξ. 3.36).

Η εξάρτηση του κυματανύσματος ως προς το ηλεκτρικό πεδίο φαίνεται στα σχήματα 3.10 και 3.11. Το κυματάνυσμα είναι αντιστρόφως ανάλογο της περιόδου ($q = 2\pi/p$) επομένως, η εφαρμογή πεδίου θα επιφέρει αύξηση του q . Στο σχήμα 3.10, όπου η ελαστική σταθερά K_{33} είναι μεγάλη, φαίνεται ότι η διαφορά της γραμμικής προσέγγισης 3.36 από την 3.35 είναι εμφανής για αρκετά μεγάλα πεδία. Για μικρή τιμή της K_{33} , η γραμμική προσέγγιση αποκλίνει με έντονο ρυθμό για μικρότερα πεδία (Σχήμα 3.11).



Σχήμα 3.11: Εξάρτηση κυματανύσματος συναρτήσει του ηλεκτρικού πεδίου για $K_{33} = 0,5pN$, με βάση τις εξισώσεις 3.35 (μπλε γραμμή) και 3.36 (γκρι γραμμή).

3.6 Χαρακτηριστικός χρόνος

Οι προηγούμενες ενότητες, αφορούσαν μελέτη στατικών προβλημάτων, δίχως χρονική εξάρτηση. Η δυναμική του συστήματος μίας N^* -φάσης, της οποίας ο άξονας της έλικας είναι κάθετος του εφαρμοσμένου πεδίου, δίνεται από την εξής σχέση

$$K_{22} \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \right) + \epsilon_0 \Delta \epsilon \phi = \gamma_1 \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} \right) \quad (3.37)$$

όπου, γ_1 το ιξώδες που σχετίζεται με την παραμόρφωση της έλικας. Η εξίσωση 3.37 αποτελεί γραμμική προσέγγιση και ισχύει για μικρές τιμές ϕ . Από την εξίσωση 3.37 προκύπτουν οι χαρακτηριστικοί χρόνοι απόκρισης και επαναφοράς [30]

$$\tau_{\alpha\pi.} = \frac{\gamma_1}{\epsilon_0 \Delta \epsilon E^2 - q^2 K_{22}}, \quad (3.38)$$

$$\tau_{\epsilon\pi.} = \frac{\gamma_1}{q^2 K_{22}} \quad (3.39)$$

όπου, το κυματάνυσμα q εξαρτάται από το πεδίο E και παίρνει την τιμή q_0 απουσία πεδίου. Οι χαρακτηριστικοί χρόνοι γίνονται ελάχιστοι σε υλικά που έχουν μικρό ιξώδες, μικρό βήμα και μεγάλη διηλεκτρική ανισοτροπία.

Εάν δεν πραγματοποιηθεί γραμμική προσέγγιση τότε η δυναμική του συστήματος είναι

$$K_{22} \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \right) + \epsilon_0 \Delta \epsilon \sin \phi \cos \phi = \gamma_1 \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} \right) \quad (3.40)$$

Το πρόβλημα πλέον είναι δυσκολότερο να λυθεί, αλλά για μικρές τιμές του πεδίου δίνει για το χαρακτηριστικό χρόνο απόκρισης δύο λύσεις [31]

$$\tau_{\alpha\pi.} = \frac{\gamma_1}{q^2 K_{22} \pm \epsilon_0 \Delta \epsilon E^2 / 2}, \quad (3.41)$$

Η λύση με θετικό πρόσημο αντιστοιχεί σε $q \geq q_0$, ενώ η λύση με αρνητικό πρόσημο για $q \leq q_0$. Ο χαρακτηριστικός χρόνος επαναφοράς $\tau_{\epsilon\pi.}$ έχει την ίδια τιμή με εκείνη της γραμμικής προσέγγισης.

Προκειμένου να βρεθεί ο χαρακτηριστικός χρόνος λαμβάνοντας υπόψη μόνο τον κυρτο-ηλεκτρική ροπή, αρκεί να λάβουμε υπόψη ότι το κυματάνυσμα δεν μεταβάλλεται παρουσία πεδίου και ισούται με q_0 . Η προσέγγιση είναι σύμφωνη με πειραματικές παρατηρήσεις. Με βάση την παραπάνω θεώρηση, η ελεύθερη ενέργεια μπορεί να γραφεί ως συνάρτηση της α και η δυναμική του προβλήματος δίνεται [32] από την εξής σχέση

$$\gamma_1 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial t} \right) = -q_0^2 K \alpha + q_0 \bar{e} E \quad (3.42)$$

όπου, $e_1 = -e_3 = \bar{e}$. Λύση της εξίσωσης 3.42 είναι $\alpha(t) = \alpha(0) \exp(-t/\tau)$, όπου $\alpha(0) = \bar{e} E / q_0 K$, ενώ ο χαρακτηριστικός χρόνος είναι

$$\tau = \frac{\gamma_1}{q^2 K}, \quad (3.43)$$

Παρατηρείται ότι, ο χαρακτηριστικός χρόνος είναι ανεξάρτητος του ηλεκτρικού πεδίου στη πρώτη προσέγγιση. Συνεισφορές που σχετίζονται με την μεταβολή της έλικας και με υψηλότερους, της γραμμικής προσέγγισης, όρους είναι της τάξης $\alpha^2(0) \ll 1$. Επομένως, η τετραγωνική διόρθωση ως προς το πεδίο του χαρακτηριστικού χρόνου τ , εξαιτίας των παραπάνω συνεισφορών, αναμένεται να είναι μικρή [33].

Κεφάλαιο 4

N_{TB} σε ηλεκτρικό πεδίο

4.1 Πυκνότητα ελεύθερης ενέργειας

Στην εισαγωγή έγινε αναφορά για τη πυκνότητα ελεύθερης ενέργειας ανά μονάδα όγκου της twist-bend νηματικής φάσης στο πλαίσιο της θεωρίας του συνεχούς μέσου. Συγκεκριμένα διατυπώθηκε πως από τις συμμετρίες του συστήματος παρήχθη η παρακάτω σχέση

$$\begin{aligned}
 f_{el.} = & f_0 - \frac{1}{2}\eta(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})^2 + \kappa_1 \mathbf{t} \cdot [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})] + \kappa_2 \mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}) + \kappa_3 (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})(\nabla \cdot \mathbf{n}) \\
 & + \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}[\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \\
 & - (K_{22} + K_{24})\nabla \cdot (\mathbf{n}\nabla \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}) + \mu_1[\mathbf{t} \cdot (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})]^2 \\
 & + \nu_1[\mathbf{t} \cdot \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})]^2 + \nu_2[\mathbf{t} \cdot \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})(\nabla \cdot \mathbf{n})] + \nu_3[\nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})]^2 + \nu_4[(\mathbf{t} \cdot \nabla)\mathbf{n}]^2 \\
 & + \nu_5[\nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\mathbf{t} \cdot \nabla)\mathbf{n}] + \nu_6 \nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\nabla \times \mathbf{n})
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

Στη περίπτωση της χοληστερικής φάσης, ο γραμμικός όρος $\kappa_2 \mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})$ εκφράζει μόνο την ανθόρμητη στρέψη, λόγω της χειρομορφίας των μορίων. Όμως, στη N_{TB} -φάση τα μόρια δεν είναι χειρόμορφα. Έτσι, ο όρος εκφράζει την ικανότητα των μη-χειρόμορφων ανισότροπων μορίων να οργανώνονται χειρόμορφα σε μοριακό επίπεδο. Στην περίπτωση όπου, ο άξονα της έλικας $\mathbf{t}$ είναι παράλληλος στον άξονα z δηλαδή, $\mathbf{t} = \mathbf{u}_z$, τότε ο κατευθυντής γράφεται ως εξής,

$$\mathbf{n} = [\cos \phi(z)\mathbf{u}_x + \sin \phi(z)\mathbf{u}_y] \sin \theta + \cos \theta \mathbf{u}_z \tag{4.2}$$

δηλαδή, είναι ομοιόμορφος στο επίπεδο $\mathbf{xy}$. Η αζιμουθιακή γωνία ϕ , ορίζεται με παρόμοιο τρόπο με εκείνη της χοληστερικής φάσης, ενώ η πολική γωνία θ εκφράζει την γωνία που σχηματίζουν τα μόρια ως προς τον άξονα z . Εάν, η γωνία θ πάρει την μέγιστη τιμή της, $\pi/2$, τότε ο κατευθυντής είναι κάθετος του άξονα της έλικας $\mathbf{t}$ και γίνεται ίσος με τον κατευθυντή, που εκφράζει την χοληστερική φάση.

Αντικαθιστώντας την έκφραση του κατευθυντή (εξ. 4.2), στην εξίσωση 4.1, η πυκνότητα ενέργειας γίνεται

$$f_{el.}(q, x) = f_1 - \frac{1}{2}\eta(1-x) - \kappa_2 qx + \frac{1}{2}K_{22}q^2x^2 + \frac{1}{2}K_{33}q^2x(1-x) + \nu_4q^2x, \tag{4.3}$$

όπου $x = \sin^2 \theta$, είναι η παράμετρος τάξης της μετάβασης. Για $x = 1$, η εξίσωση 4.3 γίνεται

$$f_{el.} = f_1 - q\kappa_2 + \frac{1}{2}q^2(K_{22} + 2\nu_4) \quad (4.4)$$

και εκφράζει την πυκνότητα ενέργειας χοληστερικής φάσης όπου $K_{22} + 2\nu_4$, η ενεργή ελαστική σταθερά στρέψης. Ελαχιστοποιώντας την εξίσωση 4.3 ως προς την παράμετρο τάξης της μετάβασης x και το κυματόνισμα q , για $0 \leq \theta < \pi/2$, δίνει την τιμή της Π.Τ. και του κυματανύσματος στην θεμελιώδη κατάσταση

$$x_0^* = -\frac{K_{33} + 2\nu_4 \mp \kappa_2 \sqrt{(K_{33} + 2\nu_4)/\eta}}{K_{22} - K_{33}} \quad (4.5)$$

και

$$q_0^* = \pm \sqrt{\frac{\eta}{K_{33} + 2\nu_4}} \quad (4.6)$$

Να σημειωθεί ότι, αντικαθιστώντας την εξίσωση 4.6 στην εξίσωση 4.5, το αποτέλεσμα είναι το ίδιο ανεξαρτήτως του προσήμου του κυματανύσματος q^* [18]. Αυτό σημαίνει ότι, η δεξιόστροφη και η αριστερόστροφη στρέψη είναι ισοπίθανες να συμβούν. Ο παραπάνω εκφυλισμός επιβεβαιώνεται και από πειραματικές παρατηρήσεις [10, 34].

Προκειμένου, οι κρίσιμες τιμές x_0^* και q_0^* , να αντιστοιχούν σε ελάχιστο της ελεύθερης ενέργειας της νηματικής φάσης, πρέπει να ικανοποιούνται οι ανισότητες

$$\left(\frac{\partial^2 f_{elastic}}{\partial x^2} \right)_{x_0^*, q_0^*} \geq 0 \quad (4.7)$$

και

$$H(x_0^*, q_0^*) = \left\{ \frac{\partial^2 f_{elastic}}{\partial x^2} \frac{\partial^2 f_{elastic}}{\partial q^2} - \frac{\partial^2 f_{elastic}}{\partial x \partial q} \frac{\partial^2 f_{elastic}}{\partial q \partial x} \right\} > 0 \quad (4.8)$$

όπου $H(x, q)$, η εσσιανή ορίζουσα. Έπειτα από υπολογισμούς βρίσκουμε,

$$\left(\frac{\partial^2 f_{elastic}}{\partial x^2} \right)_{x_0^*, q_0^*} = \eta \frac{K_{22} - K_{33}}{K_{33} + 2\nu_4} \geq 0 \quad (4.9)$$

και

$$H(x_0^*, q_0^*) = \kappa_2 \sqrt{\eta(K_{33} + 2\nu_4)} - \eta(K_{33} + 2\nu_4) > 0 \quad (4.10)$$

Η εξίσωση 4.10 δίνει για την ελαστική σταθερά $\kappa_2 > \sqrt{\eta(K_{33} + 2\nu_4)} = \kappa_c$. Επομένως, για τιμές της σταθεράς κ_2 μικρότερες από την κρίσιμη τιμή κ_c , η twist-bend φάση δεν μπορεί να σταθεροποιηθεί. Η κρίσιμη τιμή κ_c είναι το κατώφλι κάτω από το οποίο, οι μοριακές αλληλεπιδράσεις δεν είναι αρκετά ισχυρές προκειμένου να δημιουργήσουν μεγάλες, σε μοριακό επίπεδο, κωνικές δομές. Για $\kappa_2 = \kappa_c$, η εξίσωση 4.5 δίνει $x_0^* = 0$, δηλαδή η γωνία θ μεταξύ των μορίων και του άξονα z , όπου αναπτύσσεται ο άξονας της έλικας, είναι μηδενική. Αυτό συνεπάγεται, την N -φάση καθώς τα μόρια είναι παράλληλα πλέον στον κύριο άξονα. Εφόσον, η ελαστική σταθερά κάμψης K_{33} παίρνει μικρές τιμές ή και αρνητικές λόγω της γεωμετρίας των μορίων, η διαφορά $K_{22} - K_{33}$ είναι πάντα θετική. Επομένως από τις εξισώσεις 4.9 και 4.10 πηγάζουν δύο δυνατές περιπτώσεις, οι οποίες δίνουν σταθερές βασικές καταστάσεις:

i) για $\eta < 0$ πρέπει $K_{33} + 2\nu_4 < 0$

ii) για $\eta > 0$ συνεπάγεται $K_{33} + 2\nu_4 > 0$.

Ουσιαστικά, η παράμετρος ν_4 λειτουργεί ως επανακανονικοποίηση της ελαστικής σταθεράς κάμψης K_{33} .

4.2 Ηλεκτρικό πεδίο κάθετο στον άξονα της έλικας

Εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου στον κρύσταλλο έχει ως αποτέλεσμα, την συνεισφορά του διηλεκτρικού και κυρτο-ηλεκτρικού όρου στην παραμόρφωση του. Για αρκετά ισχυρά πεδία, ο τετραγωνικός, ως προς το πεδίο, διηλεκτρικός όρος επικρατεί του γραμμικού, ως προς το πεδίο, κυρτο-ηλεκτρικού όρου. Για σταθερό κυματάνυσμα q , η συνέπεια του διηλεκτρικού όρου είναι μια μικρή παραμόρφωση στον κατευθυντή μέσα σε κάθε περίοδο (Σχήμα 1.3((a)).

Από την σχέση του κατευθυντή (εξ. 4.2), ο διηλεκτρικός όρος για εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο κατά τον άξονα x είναι

$$f_{diel.} = -\frac{1}{2}\epsilon_0\Delta\epsilon x E^2 \cos^2 \phi \quad (4.11)$$

Επομένως, η μέση τιμή γίνεται

$$\langle f_{diel.} \rangle = -\frac{1}{4}\epsilon_0\Delta\epsilon x E^2 \quad (4.12)$$

Εάν, αγνοήσουμε τον κυρτο-ηλεκτρικό όρο, και προσθέτοντας τον παραπάνω όρο στη πυκνότητα ελαστικής ενέργειας (εξ. 4.3), η συνολική ενέργεια του συστήματος γράφεται

$$f = f_{el.} + f_{diel.} = f_1 - \frac{1}{2}\eta(1-x) - \kappa_2 q x + \frac{1}{2}K_{22}q^2 x^2 + \frac{1}{2}K_{33}q^2 x(1-x) + \nu_4 q^2 x - \frac{1}{4}\epsilon_0\Delta\epsilon x E^2 \quad (4.13)$$

Οι νέες τιμές των μεγεθών q και x που ελαχιστοποιούν την νέα πυκνότητα ενέργειας είναι

$$x_{diel.}^* = -\frac{K_{33} + 2\nu_4 \mp \kappa_2/q_{diel.}^*}{K_{22} - K_{33}} \quad (4.14)$$

και

$$q_{diel.}^* = \pm \sqrt{\frac{\eta - \epsilon_0\Delta\epsilon E^2/2}{K_{33} + 2\nu_4}} \quad (4.15)$$

Άρα για $\Delta\epsilon > 0$, αύξηση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου οδηγεί σε μείωση του κυματάνυσματος, δηλαδή σε αύξηση της περιόδου και ξεδίπλωση της έλικας.

4.3 Κρίσιμη τιμή ηλεκτρικού πεδίου

Προκειμένου να υπολογιστεί η κρίσιμη τιμή του πεδίου, γράφουμε την πυκνότητα ελαστικής ενέργειας της N_{TB} -φάσης ως εξής

$$\begin{aligned} f = f_{el.} + f_{diel.} = f_2 - \frac{1}{2}\eta(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})^2 + \frac{1}{2}K_{22}[\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}) + q_0]^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \\ + \nu_4[(\mathbf{t} \cdot \nabla)\mathbf{n}]^2 - \frac{1}{2}\epsilon_0\Delta\epsilon(\mathbf{E} \cdot \mathbf{n})^2 \end{aligned} \quad (4.16)$$

όπου $f_2 = f_0 - K_{22}q_0^2/2$ και $q_0 = \kappa_2/K_{22}$. Το μέγεθος q_0 περιγράφει την αυθόρμητη στρέψη του συστήματος, όπως ορίστηκε για την χοληστερική νηματική φάση. Όμως, είναι διαφορετικό από το q^* που δίνει θεμελιώδη κατάσταση για την N_{TB} -φάση. Οι υπόλοιποι όροι της εξίσωσης 4.1 δεν συνεισφέρουν καθώς $\mathbf{n} \cdot \mathbf{t} = \cos \theta$. Λαμβάνοντας

υπόψη, τον γενικό ορισμό του κατευθυντή (εξ. 4.2), έπειτα από την αντικατάσταση, η εξίσωση 4.16 γίνεται

$$f = f_2 - \frac{1}{2}\eta(1-x) + \frac{1}{2}K_{22}(x\frac{\partial\phi}{\partial z} - q_0)^2 - \frac{1}{2}K_{33}(x^2 - xb_0)\left(\frac{\partial\phi}{\partial z}\right)^2 - \frac{1}{2}\epsilon_0\Delta\epsilon E^2 \sin^2\phi \quad (4.17)$$

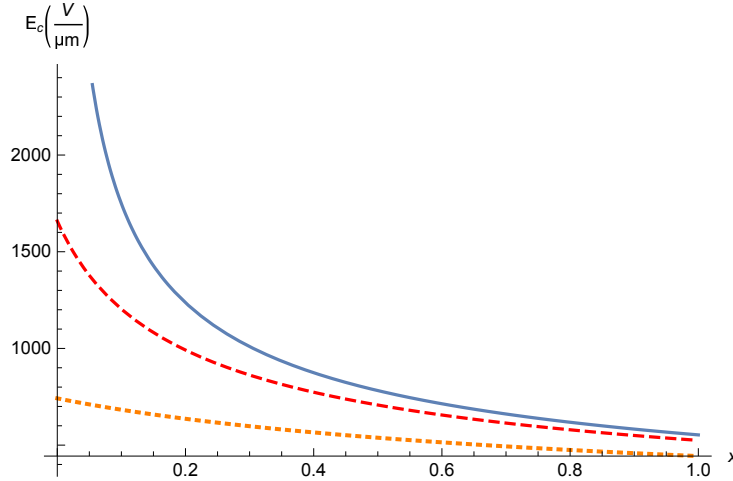
όπου $b_0 = 1 + 2\nu_4/K_{33}$. Εφόσον το σύστημα παρουσιάζει μονοδιάστατη συμμετρία, η ολική ενέργεια του είναι

$$F = \int_V f d^3r \quad (4.18)$$

και γράφεται

$$\frac{F(p)}{S} = \int_0^p dz \left[\frac{\gamma}{2} - q_0 K_{22} x \left(\frac{\partial\phi}{\partial z} \right) + \frac{1}{2} \alpha \left(\frac{\partial\phi}{\partial z} \right)^2 - \frac{1}{2} \epsilon_0 \Delta\epsilon E^2 \sin^2\phi \right] \quad (4.19)$$

όπου, S η επιφάνεια του συστήματος στο επίπεδο xy , $\gamma = 2f_2 - \eta(1-x) + q_0^2 K_{22}$ και $\alpha = -K_{33}(x^2 - xb_0) + K_{22}x^2$ μια ενεργή ελαστική σταθερά.



Σχήμα 4.1: Εξάρτηση του κρίσιμου πεδίου από την πολική γωνία για *i*) $b_0 = 0$ (μπλε συνεχής γραμμή), *ii*) $b_0 = 1$ (κόκκινη διακεκομμένη γραμμή) *iii*) $b_0 = 5$ (πορτοκαλί διακεκομμένη γραμμή).

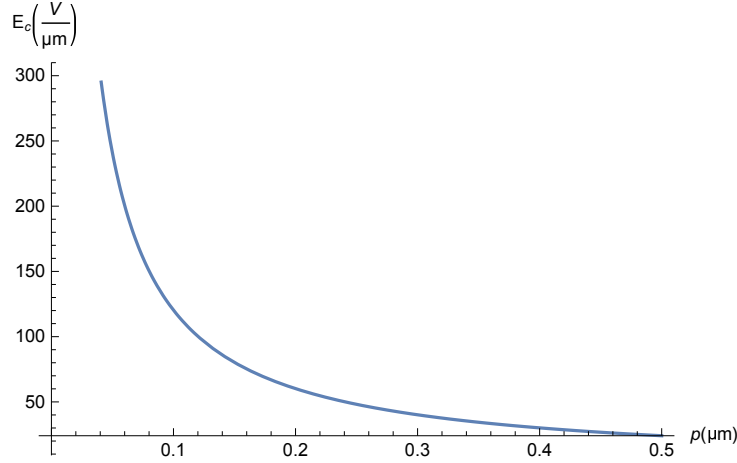
Ελαχιστοποιώντας την ενέργεια, για μήκος ηλεκτρικής συσχέτισης της N_{TB} $\xi_{TB} = \sqrt{\alpha/(\epsilon_0\Delta\epsilon)}/E$, έπειτα από μια σειρά υπολογισμών [35], η κρίσιμη τιμή του ηλεκτρικού πεδίου είναι

$$E_c^{TB} = \frac{\pi^2 K_{22}}{p_0} \sqrt{\frac{x}{\alpha \epsilon_0 \Delta\epsilon}} \quad (4.20)$$

Παρατηρείται ότι, η κρίσιμη τιμή του πεδίου της N_{TB} -φάσης εξαρτάται από τις ίδιες παραμέτρους της κρίσιμης τιμής της χοληστερικής φάσης και από τις παραμέτρους θ και ν_4 . Για $x = 0$, η κρίσιμη τιμή του πεδίου δεν ορίζεται καθώς δεν υπάρχει σχηματισμός έλικας (N -φάση). Η κρίσιμη τιμή του πεδίου μειώνεται μονότονα όσο αυξάνεται η γωνία θ . Για μέγιστη τιμή της πολικής γωνίας, $x = 1$, η κρίσιμη τιμή του πεδίου γίνεται

$$E_c^{TB} = \frac{\pi^2}{p_0} \sqrt{\frac{K_{22}^2}{\epsilon_0 \Delta\epsilon (K_{22} + 2\nu_4)}} \quad (4.21)$$

δηλαδή, παίρνει μορφή αντίστοιχη με την κρίσιμη τιμή της N^* -φάσης (εξ. 3.7). Η διαφορά των δύο εξισώσεων έγκειται στην ελαστική σταθερά ν_4 . Γενικά, η κρίσιμη τιμή του πεδίου μειώνεται όσο αυξάνεται η ποσότητα b_0 . Στο σχήμα 4.1 παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται το x τόσο μειώνεται η κρίσιμη τιμή. Επιπλέον, όσο αυξάνεται η παράμετρος b_0 τόσο μειώνεται η E_c . Όμως, σε όλες τις περιπτώσεις η τιμή της E_c δεν είναι εφικτές σε πειραματικό επίπεδο καθώς, ο κρύσταλλος θα υποστεί διηλεκτρική κατάρρευση σε πεδίο $\sim 100V/\mu m$. Για να είναι εφικτή η ξεδίπλωση της έλικας, πρέπει ο κρύσταλλος να έχει περίοδο της τάξης των $100nm$, όπως φαίνεται από το σχήμα 4.2.



Σχήμα 4.2: Εξάρτηση του κρίσιμου πεδίου από την περίοδο της έλικας.

Το κυματάνυσμα της N_{TB} -φάσης δίνεται από την ίδια σχέση του κυματανύσματος της N^* -φάσης, δηλαδή

$$Z^{TB}(E) = 2\xi k K(k) \quad (4.22)$$

Αποδεικνύεται ότι [35], ο λόγος του βήματος της έλικας υπό πεδίο ως προς το βήμα της έλικας δίχως πεδίο της N_{TB} -φάσης είναι

$$\frac{Z(E)^{TB}}{Z_0^{TB}} = \frac{p(E)^{TB}}{p_0^{TB}} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^2 E(k) K(k) \quad (4.23)$$

Ο παραπάνω λόγος είναι ίσος με τον αντίστοιχο λόγο της N^* -φάσης (εξ. 3.8). Επομένως, η έλικα της N_{TB} -φάσης ξεδιπλώνεται με την αύξηση του πεδίου, και όταν φτάσει στην κρίσιμη τιμή πραγματοποιείται μετάβαση προς τη N -φάση. Να σημειωθεί ότι, τα παραπάνω αποτελούν μια πρώτη προσέγγιση καθώς, πρέπει να λάβει κανείς υπόψη το κυρτο-ηλεκτρικό φαινόμενο για ολοκληρωμένα αποτελέσματα.

4.4 Κυρτο-ηλεκτρικό φαινόμενο

Όπως συζητήθηκε στο πρώτο κεφάλαιο, η κυρτο-ηλεκτρική πόλωση της N -φάσης δίνεται από τη σχέση

$$\mathbf{P}_f = e_1 \mathbf{n}(\nabla \mathbf{n}) - e_3 \mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n}) \quad (4.24)$$

Οι παραπάνω όροι είναι ίδιοι στην περίπτωση της N_{TB} -φάσης εφόσον παρουσιάζει τα στοιχεία συμμετρίας της νηματικής φάσης, αλλά λόγω του πολικού διανύσματος $\mathbf{t}$, που δρα ως επιπλέον κατευθυντής, αναμένεται να μην είναι μόνο αυτοί. Στη συνέχεια, θα εξετάσουμε εάν για την N_{TB} -φάση υπάρχουν νέες συνεισφορές στην πόλωση.

Η ύπαρξη της twist-bend νηματικής φάσης ως κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, απορρέει από την υπόθεση ότι τα στοιχεία συμμετρίας της φάσης είναι ο κατευθυντής $\mathbf{n}$ και ο άξονας της έλικας $\mathbf{t}$, εκτός από τα δ_{ij} και ϵ_{ijk} . Υποθέτοντας ότι, η N_{TB} -φάση δεν είναι σιδηρο-ηλεκτρική (ferroelectric), ο κυρτο-ηλεκτρικός τανυστής πρέπει να είναι άρτιος ως προς τον κατευθυντή. Τα νέα στοιχεία του κυρτο-ηλεκτρικού τανυστή, τα οποία σχετίζονται με τον άξονα της έλικας είναι

$$\lambda_{ijk}(\mathbf{t}) = \beta_1 t_i t_j n_k + \beta_2 t_i t_k n_j + \beta_3 t_j t_k n_i \quad (4.25)$$

όπου β_1 , β_2 και β_3 νέοι κυρτο-ηλεκτρικοί συντελεστές. Λαμβάνοντας υπόψη ότι $\mathbf{n} \cdot \mathbf{n} = 1$ και $n_i n_{i,j} = 0$, αποδεικνύεται ότι ο όρος του συντελεστή β_2 δεν συμβάλλει στην πόλωση. Η κυρτο-ηλεκτρική πόλωση [36], η οποία σχετίζεται με το στοιχείο συμμετρίας $\mathbf{t}$, γράφεται με βάση την εξίσωση 4.25, ως εξής

$$\mathbf{P}_t = -\beta_1 \mathbf{t} \{ \mathbf{t} [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})] \} + \beta_3 \mathbf{n} [\mathbf{t} \nabla (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})] \quad (4.26)$$

Η εξίσωση 4.26 δείχνει ότι η κυρτο-ηλεκτρική πόλωση, η οποία σχετίζεται με τον άξονα της έλικας, περιορίζεται στο επίπεδο που σχηματίζουν ο κατευθυντής και ο άξονας.

Επομένως, για την twist-bend νηματική φάση, η κυρτο-ηλεκτρική πόλωση περιέχει τέσσερις όρους. Αντικαθιστώντας την βασική έκφραση του κατευθυντή (εξ. 4.2), η συνολική κυρτο-ηλεκτρική πόλωση γίνεται

$$\mathbf{P} = \frac{qe_3}{2} \sin(2\theta) [-\sin \phi(z) \mathbf{u}_x + \cos \phi(z) \mathbf{u}_y] \quad (4.27)$$

δηλαδή κανένας όρος της πόλωσης που σχετίζεται με τον άξονα της έλικας δεν επιβιώνει. Επιπλέον, εύκολα διαπιστώνει κανείς ότι η κυρτο-ηλεκτρική πόλωση είναι κάθετη στον κατευθυντή. Για $\theta = 0$ και $\theta = \pi/2$, η πόλωση μηδενίζεται, όπως αναμενόταν καθώς, για τις συγκεκριμένες τιμές της γωνίας θ αντιστοιχούν στην νηματική και χοληστερική φάση αντίστοιχα.

Με βάση τις εξισώσεις 4.24 και 4.26, η πυκνότητα ενέργειας λόγω της συνολικής κυρτο-ηλεκτρικής πόλωσης της N_{TB} -φάσης είναι

$$f_{fl} = -e_1 \mathbf{E} \cdot \mathbf{n}(\nabla \mathbf{n}) + e_3 \mathbf{E} \cdot \mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n}) + \beta_1 \mathbf{E} \cdot \mathbf{t} \{ \mathbf{t} [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})] \} - \beta_3 \mathbf{E} \cdot \mathbf{n} [\mathbf{t} \nabla (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})] \quad (4.28)$$

επομένως, εάν ο κρύσταλλος εμφανίζει μηδενική διηλεκτρική ανισοτροπία ($\Delta\epsilon = 0$), η ολική πυκνότητα ενέργειας του συστήματος γράφεται ως

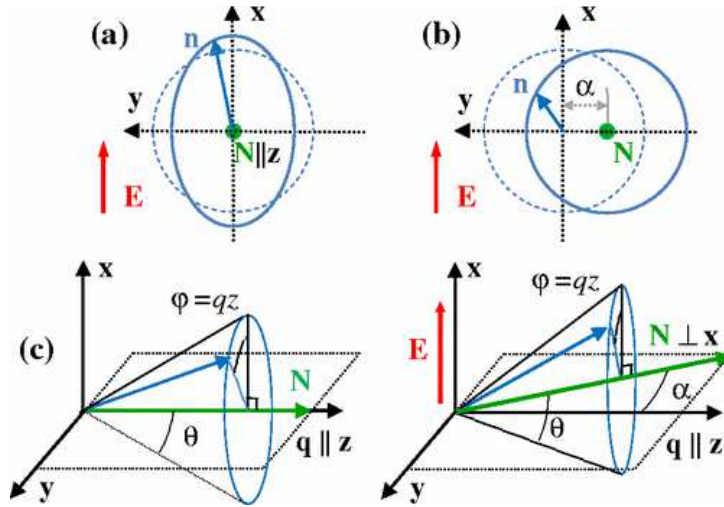
$$f = f_{el.} + f_{fl.} \quad (4.29)$$

δηλαδή,

$$\begin{aligned}
 f = & f_0 - \frac{1}{2}\eta(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})^2 + \kappa_1 \mathbf{t} \cdot [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})] + \kappa_2 \mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}) + \kappa_3 (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})(\nabla \cdot \mathbf{n}) \\
 & + \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}[\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \\
 & - (K_{22} + K_{24})\nabla \cdot (\mathbf{n} \nabla \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}) + \mu_1 [\mathbf{t} \cdot (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})]^2 \\
 & + \nu_1 [\mathbf{t} \cdot \nabla (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})]^2 + \nu_2 [\mathbf{t} \cdot \nabla (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})(\nabla \cdot \mathbf{n})] + \nu_3 [\nabla (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})]^2 + \nu_4 [(\mathbf{t} \cdot \nabla) \mathbf{n}]^2 \\
 & + \nu_5 [\nabla (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\mathbf{t} \cdot \nabla) \mathbf{n}] + \nu_6 \nabla (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\nabla \times \mathbf{n}) \\
 & - e_1 \mathbf{E} \cdot \mathbf{n}(\nabla \cdot \mathbf{n}) + e_3 \mathbf{E}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}) + \beta_1 \mathbf{t} \{ \mathbf{t} [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})] \} - \beta_3 \mathbf{n} [\mathbf{t} \cdot \nabla (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})] \quad (4.30)
 \end{aligned}$$

Εάν, το ηλεκτρικό πεδίο ασκείται κάθετα του άξονα της έλικας, κατά μήκος του άξονα x , προκειμένου να ευνοήσει την κυρτο-ηλεκτρική σύζευξη, ο οπτικός άξονας της έλικας στρίβει κατά μια γωνία α (Σχήμα 4.3(b), (c)). Έτσι ο κατευθυντής υπόκειται στροφή, όπως αυτή δίνεται από την σχέση 3.10 και γράφεται ως εξής

$$\mathbf{n} = \begin{pmatrix} \cos \phi \sin \theta \\ \cos \alpha \sin \phi \sin \theta - \sin \alpha \cos \theta \\ \sin \alpha \sin \phi \sin \theta + \cos \alpha \cos \theta \end{pmatrix} \quad (4.31)$$



Σχήμα 4.3: N_{TB} -φάση υπό ηλεκτρικό πεδίο: a) Παραμόρφωση του κατευθυντή λόγω διηλεκτρικού όρου ($\Delta\epsilon > 0$), b) Στροφή του οπτικού άξονα N υπό γωνία α λόγω της κυρτο-ηλεκτρικής σύζευξης, c) Τριδιάστατη γεωμετρία της στροφής του οπτικού άξονα [19].

Αντικαθιστώντας την παραπάνω έκφραση του κατευθυντή (εξ.4.31) στην εξίσωση 4.30, η πυκνότητα ενέργειας γίνεται

$$\begin{aligned}
 f = & f_0 - \frac{1}{2}\eta(\sin \alpha \sin \phi \sin \theta + \cos \alpha \cos \theta)^2 \\
 & + (\kappa_1 + \kappa_3)[\sin^2 \alpha \cos \phi \sin \phi \sin^2 \theta + \sin \alpha \cos \alpha \cos \phi \sin \theta \cos \theta] \left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right) \\
 & + \kappa_2[-\cos \alpha \sin^2 \theta + \sin \alpha \sin \phi \cos \theta \sin \theta] \left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right) + \frac{1}{2}\tilde{K}_{11} \sin^2 \alpha \cos^2 \phi \sin^2 \theta \left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right)^2 \\
 & + \frac{1}{2}K_{22}[\cos \alpha \sin^2 \theta - \sin \alpha \sin \phi \sin \theta \cos \theta] \left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right)^2 \\
 & + \frac{1}{2}K_{33}[\cos^2 \alpha \sin^2 \theta \cos^2 \theta + \sin^2 \alpha \sin^2 \phi \sin^4 \theta + 2 \sin \alpha \cos \alpha \sin \phi \sin^3 \theta \cos \theta] \left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right)^2 \\
 & + \mu_1[\sin^4 \alpha \cos^2 \phi \sin^2 \phi \sin^4 \theta + 2 \sin^3 \alpha \cos \alpha \cos^2 \phi \sin \phi \sin^3 \theta \cos \theta \\
 & + \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha \cos^2 \phi \sin^2 \theta \cos^2 \theta] \left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right) + \nu_4 \sin^2 \theta \left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right)^2 \\
 & + [e_3 \sin^2 \phi - (e_1 + \beta_3) \cos^2 \phi] E \sin \alpha \sin^2 \theta \left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right) + e_3 E \cos \alpha \sin \phi \sin \theta \cos \theta \left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right)
 \end{aligned} \tag{4.32}$$

όπου, $\tilde{K}_{11} = K_{11} + 2(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_5)$ η επανακανονικοποιημένη σταθερά διάταξης. Επομένως, από τους επιπλέον όρους λόγω κυρτο-ηλεκτρισμού μόνο ένας είναι μη μηδενικός και συνισφέρει στην πυκνότητα ενέργειας του συστήματος. Στο παράρτημα Β' παρουσιάζονται οι εξισώσεις ισορροπίας της παραπάνω σχέσης (εξ. 4.32) ελαχιστοποιώντας ως προς α , θ και ϕ .

4.5 Μελέτη για γραμμική προσέγγιση της αζιμουθιακής γωνίας

Στην προηγούμενη ενότητα, η αζιμουθιακή γωνία θεωρήθηκε μεταβλητή, αλλά είχε εξάρτηση μόνο ως προς τον άξονα z . Σε αυτή την ενότητα, η γωνία στρέψης δεν είναι απλά μια γωνία, η οποία εξαρτάται από τον z , δηλαδή $\phi = \phi(z)$, αλλά παρουσιάζει πλέον γραμμική εξάρτηση ως προς τον άξονα, δηλαδή $\phi = qz$. Στην περίπτωση αυτή, το κυματόνυσμα $q = 2\pi/p$ θεωρείται ότι μεταβάλλεται και δεν είναι ίσο με το αυθόρμητο κυματόνυσμα q_0^* . Η γραμμική θεώρηση είναι ως ένα βαθμό αποδεκτή καθώς, η περίοδος της N_{TB} -φάσης είναι της τάξης των nm . Οπότε, η εφαρμογή σχετικά μικρής έντασης ηλεκτρικού πεδίου δεν αναμένεται να την επηρεάσει σημαντικά. Επιπροσθέτως, οι γωνίες α και θ θεωρήθηκαν ανεξάρτητες της θέσης.

Προκειμένου να υπολογίσουμε την αζιμουθιακή γωνία $\phi(z)$, που ελαχιστοποιεί την ενέργεια και λαμβάνοντας υπόψη την μονοδιάστατη περιοδικότητα του συστήματος, οφείλουμε να υπολογίσουμε την συνολική ενέργεια ανά περίοδο. Η συνολική πυκνότητα ενέργειας του μοντέλου ως προς μια περίοδο [37] γράφεται

$$\langle f_{TB} \rangle = \frac{1}{p} \int_0^p f dz \tag{4.33}$$

όπου f , η πυκνότητα ενέργειας όπως δίνεται από την εξίσωση 4.32. Αντικαθιστώντας όπου $\partial \phi / \partial z = q$ και πραγματοποιώντας την ολοκλήρωση, η πυκνότητα ενέργειας ανά περίοδο είναι

$$\begin{aligned}
 \langle f_{TB} \rangle = & f_0 + \frac{1}{4}q^2(\tilde{K}_{11} + K_{22} \cos^2 \theta) \sin^2 \alpha \sin^2 \theta - \frac{1}{2}\eta[\frac{1}{2} \sin^2 \alpha \sin^2 \theta + \cos^2 \alpha \cos^2 \theta] \\
 & - q\kappa_2 \cos \alpha \sin^2 \theta + \frac{1}{2}q^2 K_{22} \cos^2 \alpha \sin^4 \theta + \frac{1}{2}q^2 K_{33}[\frac{1}{2} \sin^2 \alpha \sin^4 \theta + \cos^2 \alpha \sin^2 \theta \cos^2 \theta] \\
 & + q^2 \nu_4 \sin^2 \theta + q^2 \frac{1}{2}\mu_1[\frac{1}{4} \sin^4 \alpha \sin^4 \theta + \cos^2 \alpha \sin^2 \alpha \sin^2 \theta \cos^2 \theta] \\
 & - \frac{1}{2}q[(e_1 + \beta_3) - e_3]E \sin \alpha \sin^2 \theta
 \end{aligned} \tag{4.34}$$

Ελαχιστοποιώντας την παραπάνω ενέργεια (εξ. 4.34) ως προς α , για $\sin^2 \theta \neq 0$ και $\cos \alpha \neq 0$, το αποτέλεσμα είναι

$$\begin{aligned}
 q\kappa_2 \tan \alpha = & \frac{(e_1 + \beta_3) - e_3}{2}qE - \left\{ \eta(\cot^2 \theta - \frac{1}{2}) + \frac{1}{2}q^2(\tilde{K}_{11} + K_{22} \cos^2 \theta + K_{33} \sin^2 \theta) \right. \\
 & \left. - q^2(K_{22} \sin^2 \theta + K_{33} \cos^2 \theta) + q^2\mu_1[(\cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha) \cos^2 \theta + \frac{1}{2} \sin \alpha \tan \alpha \sin^2 \theta] \right\} \sin \alpha
 \end{aligned} \tag{4.35}$$

Η παραπάνω σχέση για $\theta = \pi/2$ γίνεται

$$\tan \alpha = \frac{(e_1 + \beta_3) - e_3}{2q_0 K_{22}}E - \left\{ \frac{q}{q_0} \frac{(\tilde{K}_{11} + K_{33} - 2K_{22})}{2K_{22}} + \frac{q}{2q_0}(\mu_1 \sin \alpha \tan \alpha - \frac{\eta}{q^2}) \right\} \sin \alpha \tag{4.36}$$

η οποία, παρουσιάζει ίδια μορφή με την αντίστοιχη σχέση 3.21 για την χοληστερική φάση, για $q = q_0$ καθώς, ο όρος $\mu_1 \sin \alpha \tan \alpha - \eta/q_0^2 \sim 10^{-12}$ είναι κατά πολύ μικρότερος από την μονάδα.

Η ελαχιστοποίηση της εξίσωσης 4.34 ως προς q και $x = \sin^2 \theta$, δίνει τις παρακάτω εκφράσεις

$$\begin{aligned}
 x^* = & - \frac{(\tilde{K}_{11} + K_{22}) \sin^2 \alpha / 2 + K_{33} \cos^2 \alpha + 2\nu_4 + \mu_1 \cos^2 \alpha \sin^2 \alpha}{M} \\
 & \frac{\mp [\kappa_2 \cos \alpha + [(e_1 + \beta_3) - e_3]E \sin \alpha / 2] / q^*}{M}
 \end{aligned} \tag{4.37}$$

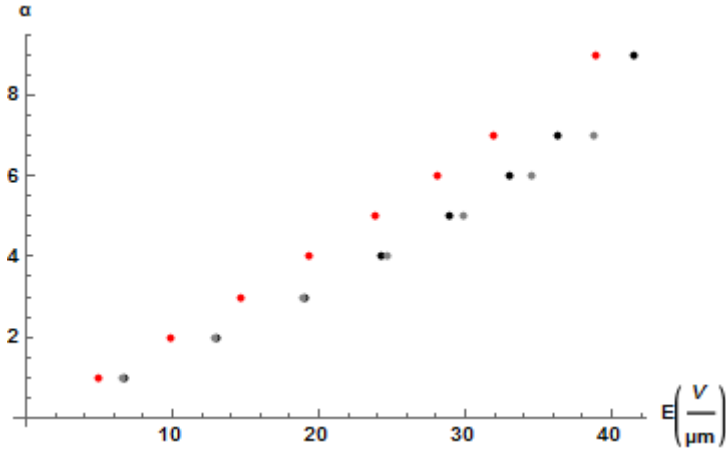
και

$$q^* = \pm \sqrt{\frac{\eta(\cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha / 2)}{(\tilde{K}_{11} + K_{22}) \sin^2 \alpha / 2 + K_{33} \cos^2 \alpha + 2\nu_4 + \mu_1 \cos^2 \alpha \sin^2 \alpha}} \tag{4.38}$$

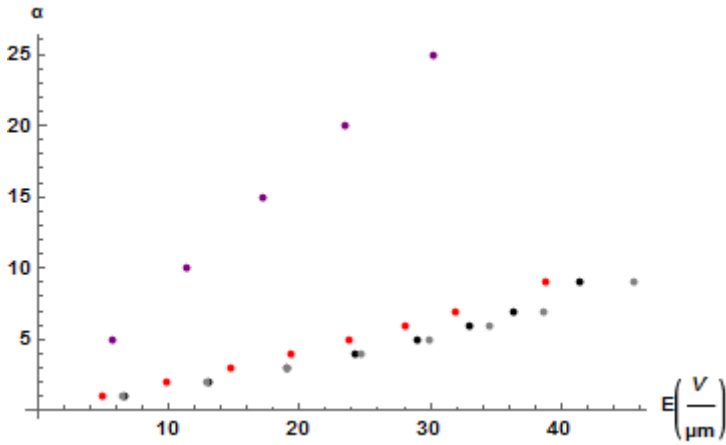
όπου, $M = (K_{22} - K_{33})(\cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha / 2) + \mu_1 \sin^2 \alpha (\sin^2 \alpha / 4 - \cos^2 \alpha)$. Αντικαθιστώντας την εξίσωση 4.38 στην 4.37, παίρνει κανείς ξανά το ίδιο x^* ανεξαρτήτως του προσήμου του q^* , όπως στη θεμελιώδη κατάσταση. Εάν, η στροφή του οπτικού άξονα είναι μηδενική τότε, οι παραπάνω εκφράσεις συμπίπτουν με τις αντίστοιχες (4.5 και 4.6) της βασικής κατάστασης. Παρόμοια στροφή του οπτικού άξονα παρατηρείται στην χειρόμορφη νηματική και στην χειρόμορφη σμηκτική φάση. Μάλιστα, η αναλογία με την χοληστερική φάση είναι πιο εμφανής καθώς, το φαινόμενο έχει φλεξο-ηλεκτρική προέλευση και πραγματοποιείται παραμόρφωση της έλικας. Παρόλο αυτά, στην N_{TB} -φάση, το φαινόμενο παρατηρείται σε μη-χειρόμορφα μόρια.

Πειραματικές μετρήσεις έχουν υπολογίσει μεγέθη για την N_{TB} -φάση όπως, η περίοδος, οι κλασικές ελαστικές σταθερές του Frank, το άθροισμα των κυρτο-ηλεκτρικών

συντελεστών και η διηλεκτρική ανισοτροπία [10, 38, 39, 40]. Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές είναι $p = 10nm$, $K_{11} = 8pN$, $K_{22} = 5pN$, $K_{33} = 0,5pN$, $(e_1 + \beta_3) - e_3 \geq 35pC/m$ και $\Delta\epsilon = 2$. Με τη βοήθεια της ανισότητας $\kappa_2 > \sqrt{\eta(K_{33} + 2\nu_4)}$, της σχέσης 4.6 και των πειραματικών τιμών πραγματοποιήθηκε αναλυτική μελέτη των γωνιών α , θ και του κυματανύσματος q για διαφορετικές τιμές της παραμέτρου ν_4 [41] καθώς και για διαφορετικές εντάσεις του πεδίου.



Σχήμα 4.4: Εξάρτηση της γωνίας στροφής του οπτικού άξονα ως προς το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, για $\nu_4 = -K_{33}/4$ (μαύρα σημεία), $\nu_4 = 0$ (γκρι σημεία) και $\nu_4 = (K_{22} - K_{33})/4$ (κόκκινα σημεία).



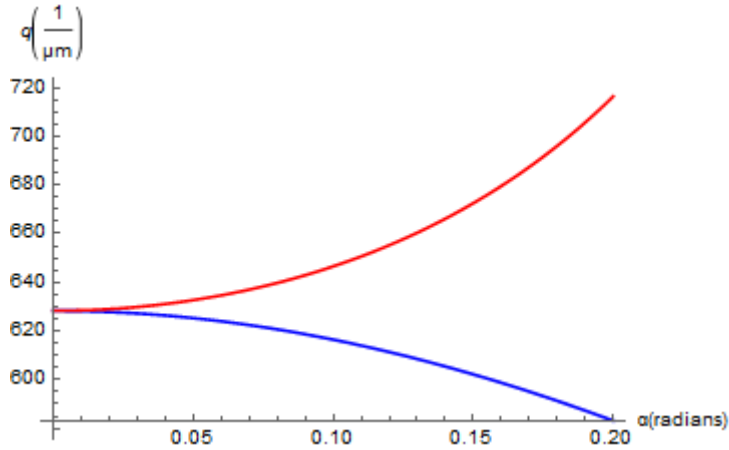
Σχήμα 4.5: Εξάρτηση της γωνίας στροφής του οπτικού άξονα ως προς το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, για $\nu_4 = -2K_{33}$ (μώβ σημεία), $\nu_4 = -K_{33}/4$ (μαύρα σημεία), $\nu_4 = 0$ (γκρι σημεία) και $\nu_4 = (K_{22} - K_{33})/4$ (κόκκινα σημεία).

Στα σχήματα 4.4 και 4.5, παρουσιάζεται η εξάρτηση της γωνίας α , ως προς το ηλεκτρικό πεδίο, για διαφορετικές τιμές της παραμέτρου ν_4 , έπειτα από την λύση του συστήματος των εξισώσεων 4.35, 4.37 και 4.38. Άμεση παρατήρηση είναι, η σχεδόν γραμμική εξάρτηση της γωνίας στροφής με το ηλεκτρικό πεδίο, όπως και στην περίπτωση της N^* -φάσης. Φαίνεται ότι, για μικρές γωνίες στροφής του οπτικού άξονα, η N_{TB} -φάση συμπεριφέρεται όπως διαισθητικά αναμέναμε λαμβάνοντας υπόψη και την

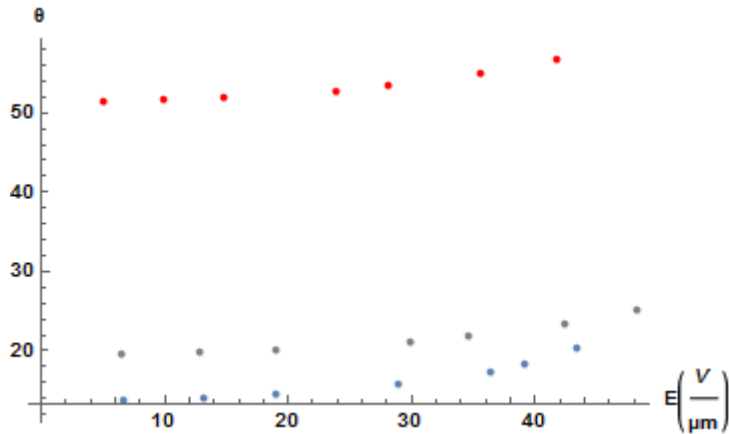
συμπεριφορά της χοληστερικής φάσης. Δεύτερη παρατήρηση, είναι η διαφορά στην κλίση. Για τιμές της ν_4 , οι οποίες επαληθεύουν στην ανισότητα [41]

$$-\frac{K_{33}}{2} < \nu_4 < \frac{(K_{22} - K_{33})}{2} \quad (4.39)$$

και παρουσιάζουν σχεδόν ίδιες τιμές στην κλίση. Ωστόσο, δεν παρουσιάζουν κοινή αρχή. Όσο αυξάνεται η τιμή της ν_4 , στα πλαίσια της ανισότητας, μετατοπίζεται επάνω και αριστερά στο διάγραμμα η αρχή. Για τιμές της ν_4 κάτω από την ανισότητα, η κλίση είναι μεγαλύτερη, με αποτέλεσμα για μικρότερες τιμές του πεδίου να εμφανίζεται μεγαλύτερη στροφή του οπτικού άξονα (σχήματα 4.4, 4.5).



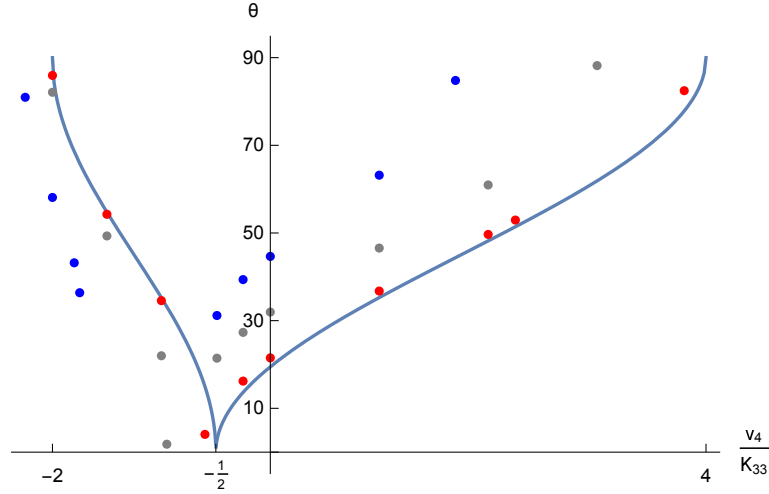
Σχήμα 4.6: Εξάρτηση του κυματανύσματος ως προς τη γωνία στροφής, σύμφωνα με της εξίσωση 4.38, για $\nu_4 = -K_{33}$ (κόκκινη γραμμή) και $\nu_4 = K_{33}$ (μπλε γραμμή).



Σχήμα 4.7: Εξάρτηση της πολικής γωνίας ως προς το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, λαμβάνοντας υπόψη μόνο το κυρτο-ηλεκτρικό όρο, για $\nu_4 = -K_{33}/4$ (μπλε σημεία), $\nu_4 = 0$ (γκρι σημεία) και $\nu_4 = (K_{22} - K_{33})/4$ (κόκκινα σημεία).

Η διαφορά στην κλίση για τις τιμές της ν_4 κάτω ή μέσα στην ανισότητα οφείλεται στην διαφορετική συμπεριφορά του κυματανύσματος. Παρατηρείται στο σχήμα 4.6 ότι, το κυματάνυσμα συμπεριφέρεται διαφορετικά αναλόγως με το πρόσημο του αθροίσματος $K_{33} + 2\nu_4$. Για αρνητικό πρόσημο του αθροίσματος, το κυματάνυσμα αυξάνεται απότομα

και έπειτα από μια τιμή ($\alpha \approx 22^\circ$) απειρίζεται. Άπειρο κυματόνυσμα σημαίνει μηδενική περίοδος, το οποίο πρακτικά δεν συμβαίνει. Όταν η περίοδος γίνεται ιδιαίτερα μικρή, η προσέγγιση που μελετάμε δεν ισχύει καθώς η υπόθεση της γραμμικής εξάρτησης της ϕ από τον άξονα z καταρρέει. Για $K_{33} + 2\nu_4 > 0$, το κυματόνυσμα παρουσιάζει αντίθετη συμπεριφορά. Σε αυτή την περίπτωση, το q συμπεριφέρεται με αντίθετο τρόπο σε σχέση με τη συμπεριφορά του στη N^* -φάση. Όσο αυξάνεται η γωνία στροφής, φαίνεται να ξεδιπλώνεται η έλικα και θεωρητικά φτάνει έως την νηματική φάση.

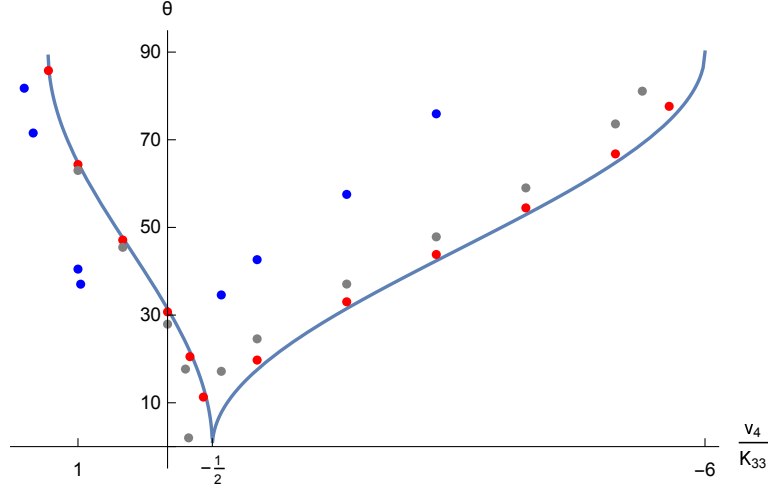


Σχήμα 4.8: Εξάρτηση της πολικής γωνίας ως προς την ελαστική σταθερά ν_4 (για $K_{33} > 0$), δίχως στροφή του οπτικού άξονα (συνεχής γραμμή), για $\alpha = 5^\circ$ (κόκκινα σημεία), $\alpha = 15^\circ$ (γκρι σημεία) και $\alpha = 25^\circ$ (μπλε σημεία).

Η πολική γωνία με την αύξηση του πεδίου αυξάνεται καθώς, τα μόρια του συστήματος προσανατολίζονται σύμφωνα με το πεδίο όσο αυτό αυξάνεται (σχήμα 4.7). Ωστόσο, καθώς το πεδίο είναι ασθενές, η συνεισφορά αναμένεται μικρή. Κύρια αιτία της μεταβολής της θ είναι η στροφή του οπτικού άξονα. Καθώς ο οπτικός άξονας απομακρίνεται από τον άξονα z , εξ ορισμού θα αυξηθεί και η οπτική γωνία. Από το σχήμα 4.7 φαίνεται και ο καθοριστικός ρόλος της ν_4 στην τιμή της πολικής γωνίας θ . Ανάλογα με την τιμή της παραμέτρου, η θ παίρνει τιμές, που παρουσιάζουν έντονη διαφορά μεταξύ τους. Η εξάρτηση από την ελαστική σταθερά ν_4 είναι ξεκάθαρη παρατηρώντας τα σχήματα 4.8 και 4.9 (συνεχής γραμμές). Η μεταξύ τους σύνδεση είναι παρόμοια για τα διαφορετικά πρόσημα της ελαστικής σταθεράς K_{33} , της οποίας η παράμετρος ν_4 δρά ως επανακανονικοποίηση. Εμφανίζεται και στις δύο περιπτώσεις προσήμου ελάχιστο, το οποίο τείνει στη τιμή $x = 0$ (νηματική φάση) για τιμές της ν_4 κόντα στο $-|K_{33}|/2$. Αριστερά και δεξιά του ελαχίστου υπάρχουν δυο κλάδοι, οι οποίοι φτάνουν έως την μέγιστη τιμή $\theta = \pi/2$, όπου έχουμε χοληστερική φάση. Η ανισότητα 4.39 ανήκει στο δεξί κλάδο της γραφικής παράστασης, ενώ οι τιμές κάτω από την ανισότητα βρίσκονται στον αριστερό κλάδο.

Η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του εύρους των τιμών της ν_4 , οι οποίες δίνουν αποδεκτές λύσεις για την πολική γωνία. Αυτό το εύρος τιμών μειώνεται με αύξηση της γωνίας στροφής και συνεπώς του ηλεκτρικού πεδίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι, με την εφαρμογή πεδίου εμφανίζεται από το ελάχιστο της θ για τιμή $|K_{33}|/2$ της ν_4 και δεξιά αυτουνοού μια απαγορευμένη περιοχή όπου, το σύστημα των εξισώσεων δεν δίνουν πραγματικές λύσεις. Η περιοχή μάλιστα αυξάνεται προς

τα αριστερά με την αύξηση του πεδίου, με αποτέλεσμα το ελάχιστο να μετακινείται αριστερά όσο αυξάνεται το ηλεκτρικό πεδίο. Η απαγορευμένη περιοχή σημαίνει μη ύπαρξη N_{TB} -φάσης αλλά νηματικής φάσης, την οποία δεν περιγράφουν οι εξισώσεις που μελετάμε.



Σχήμα 4.9: Εξάρτηση της πολικής γωνίας ως προς την ελαστική σταθερά ν_4 (για $K_{33} < 0$), δίχως στροφή του οπτικού άξονα (συνεχής γραμμή), για $\alpha = 5^\circ$ (κόκκινα σημεία), $\alpha = 10^\circ$ (γκρι σημεία) και $\alpha = 25^\circ$ (μπλε σημεία).

4.6 Συνολική συνεισφορά ηλεκτρικού πεδίου

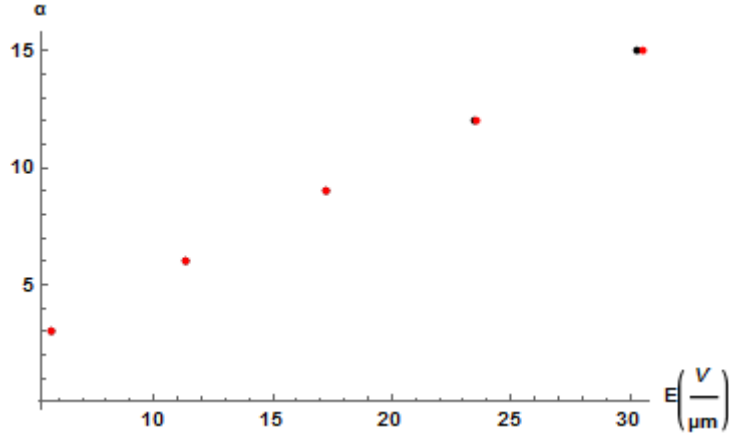
Στις προηγούμενες ενότητες πραγματοποιήθηκε μελέτη για το διηλεκτρικό και κυρτο-ηλεκτρικό φαινόμενο χωριστά, υπό τις κατάλληλες προϋποθέσεις. Για την πλήρη κατανόηση της συμπεριφοράς του κρυστάλλου στη N_{TB} -φάση υπό ηλεκτρικό πεδίο, πρέπει να μελετηθεί η ταυτόχρονη δράση των δύο φαινομένων στο κρύσταλλο. Λαμβάνοντας υπόψη, την συνεισφορά του κυρτο-ηλεκτρικού όρου και του διηλεκτρικού όρου στην πυκνότητα ενέργειας, η ελαχιστοποίηση της δίνει, τις εξής σχέσεις για το κυματόνυσμα q_t^* και για την παράμετρο τάξης x_t^* όπου εμφανίζεται ευσταθής κατάσταση της N_{TB} -φάσης υπό ηλεκτρικό πεδίο

$$x_t^* = - \frac{(\tilde{K}_{11} + K_{22}) \sin^2 \alpha / 2 + K_{33} \cos^2 \alpha + 2\nu_4 + \mu_1 \cos^2 \alpha \sin^2 \alpha}{M} \frac{\mp [\kappa_2 \cos \alpha + [(e_1 + \beta_3) - e_3] E \sin \alpha / 2] / q_t^*}{M} \quad (4.40)$$

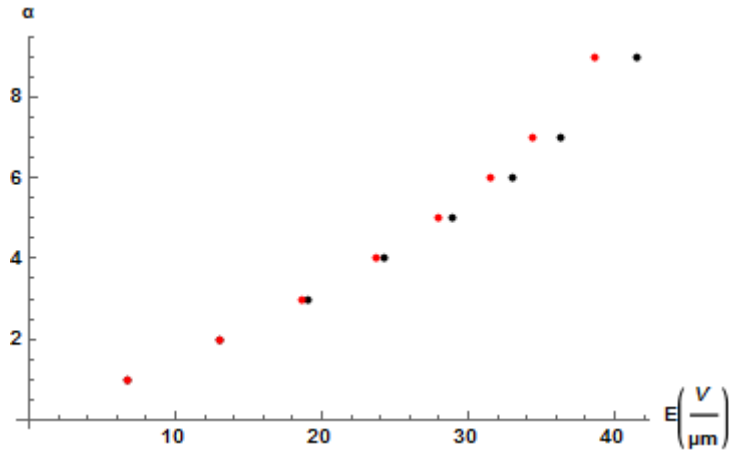
$$q_t^* = \pm \sqrt{\frac{\eta(\cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha / 2) - \epsilon_0 \Delta \epsilon E^2 / 2}{(\tilde{K}_{11} + K_{22}) \sin^2 \alpha / 2 + K_{33} \cos^2 \alpha + 2\nu_4 + \mu_1 \cos^2 \alpha \sin^2 \alpha}} \quad (4.41)$$

Πλέον, το κυματόνυσμα εξαρτάται άμεσα με το ηλεκτρικό πεδίο, ενώ προηγουμένως εξαρτιόταν έμμεσα μέσω της γωνίας στροφής $\alpha = \alpha(E)$. Εφαρμογή πεδίου κάθετα στην έλικα προσανατολίζει τα μόρια προς την φορά του πεδίου (για $\Delta \epsilon > 0$), με αποτέλεσμα η έλικα να ξεδιπλώνεται. Έτσι, το κυματόνυσμα μειώνεται, ενώ η περίοδος αυξάνεται. Για τιμές της ν_4 , οι οποίες ανήκουν στον αριστερό κλάδο ($K_{33} + 2\nu_4 < 0$), ο διηλεκτρικός όρος ανταγωνίζεται τον κυρτο-ηλεκτρικό όρο, δηλαδή απαιτείται πλέον μεγαλύτερο

ηλεκτρικό πεδίο για της ίδια γωνία στροφής (σχήμα 4.10). Εφόσον, οι τιμές της α είναι μικρές, τότε και το πεδίο είναι ασθενές. Οπότε, η αντίθεση των όρων δεν είναι ιδιαίτερα εμφανής. Για τιμές που ανήκουν στον δεξιό κλάδο, οι όροι φαίνονται να συνεργάζονται (σχήμα 4.11).

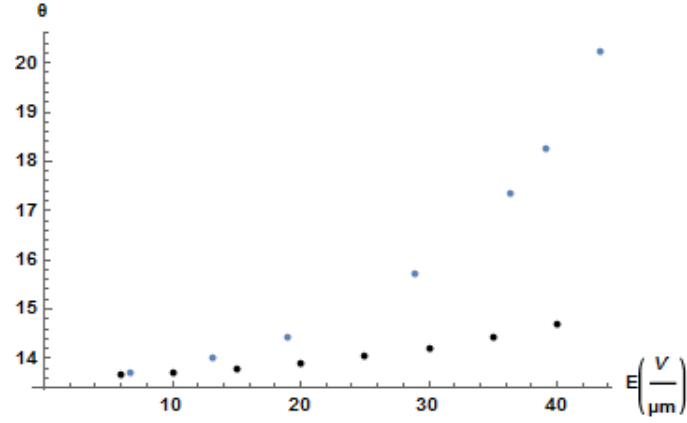


Σχήμα 4.10: Εξάρτηση της γωνίας στροφής του οπτικού άξονα ως προς το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, για $\nu_4 = -2K_{33}$, *i*) λαμβάνοντας υπόψη μόνο τον κυρτο-ηλεκτρικό όρο (μαύρα σημεία), *ii*) λαμβάνοντας υπόψη και τον διηλεκτρικό όρο (κόκκινα σημεία).

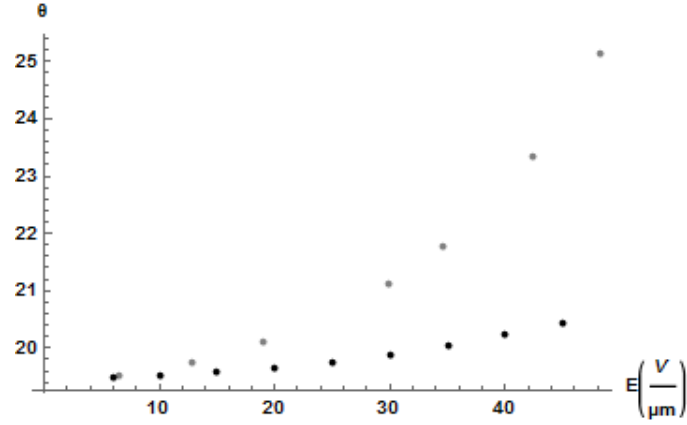


Σχήμα 4.11: Εξάρτηση της γωνίας στροφής του οπτικού άξονα ως προς το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, για $\nu_4 = -K_{33}/4$, *i*) λαμβάνοντας υπόψη μόνο τον κυρτο-ηλεκτρικό όρο (μαύρα σημεία), *ii*) λαμβάνοντας υπόψη και τον διηλεκτρικό όρο (κόκκινα σημεία).

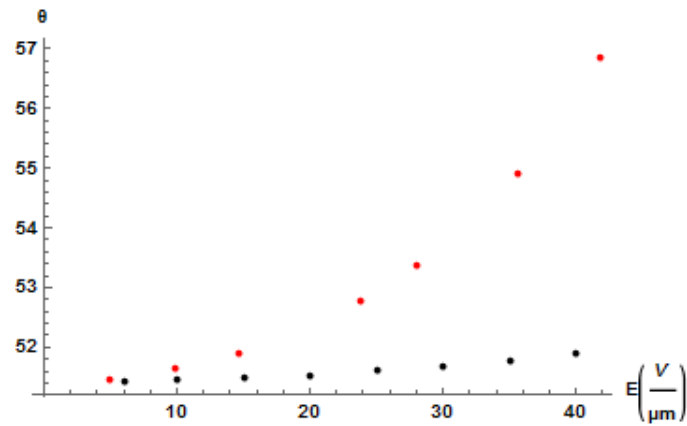
Πέρα από τη γωνία στροφής α , και η πολική γωνία μεταβάλλεται με την εφαρμογή του πεδίου, καθώς αυτό προσπαθεί να επιβάλλει στα μόρια του συστήματος συγκεκριμένη κατεύθυνση. Παρατηρείται ότι, η πολική γωνία αυξάνεται ανεξαρτήτως της τιμής της ν_4 και στις δυο περιπτώσεις όπου, λαμβάνουμε υπόψη μόνο ένα από τους ηλεκτρικούς όρους (σχήματα 4.12, 4.13, 4.14). Μελετώντας, την μεταβολή της θ εξαιτίας του διηλεκτρικού όρου, παρατηρείται μικρή αύξηση της, κυρίως λόγω της μικρής διηλεκτρικής ανισοτροπίας που εμφανίζουν οι συγκεκριμένοι κρύσταλλοι ($\Delta\epsilon = 2$). Σε αντίθεση, ο κυρτο-ηλεκτρικός όρος αυξάνει την γωνία θ περισσότερο, και μάλιστα η μεταβολή $\Delta\theta$ φαίνεται να είναι ίδια ανεξαρτήτως της τιμής της ν_4 .



Σχήμα 4.12: Εξάρτηση της πολικής γωνίας ως προς το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, λαμβάνοντας υπόψη μόνο *i*) το κυρτο-ηλεκτρικό όρο (μπλέ σημεία) *ii*) το διηλεκτρικό όρο (μαύρα σημεία), για $\nu_4 = -K_{33}/4$.



Σχήμα 4.13: Εξάρτηση της πολικής γωνίας ως προς το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, λαμβάνοντας υπόψη μόνο *i*) το κυρτο-ηλεκτρικό όρο (γκρι σημεία) *ii*) το διηλεκτρικό όρο (μαύρα σημεία), για $\nu_4 = 0$.



Σχήμα 4.14: Εξάρτηση της πολικής γωνίας ως προς το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, λαμβάνοντας υπόψη μόνο *i*) το κυρτο-ηλεκτρικό όρο (κόκκινα σημεία) *ii*) το διηλεκτρικό όρο (μαύρα σημεία), για $\nu_4 = (K_{22} - K_{33})/4$.

4.7 Προσέγγιση μικρής γωνίας στροφής του οπτικού άξονα

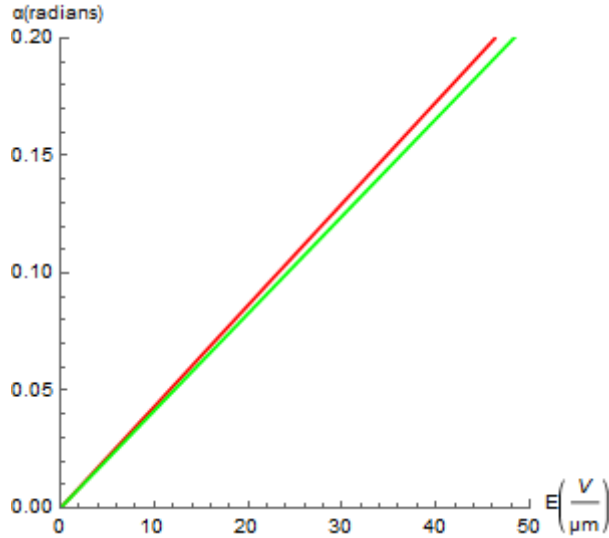
Στην προηγούμενη ενότητα, η μελέτη πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας την γραμμική προσέγγιση για την ϕ . Αν θεωρήσουμε μικρή γωνία στροφής του οπτικού άξονα, δηλαδή $\sin^2 \alpha \approx \tan^2 \alpha \approx \alpha^2$ και $\cos \alpha \approx 1 - \alpha^2$, η πυκνότητα ενέργειας ανά περίοδο (εξ. 4.32) γίνεται

$$\begin{aligned} \langle f_{TB} \rangle = & f_0 + \frac{1}{4}q^2(\tilde{K}_{11} + K_{22} \cos^2 \theta)\alpha^2 \sin^2 \theta - \frac{1}{2}\eta[\frac{1}{2}\alpha^2 \sin^2 \theta + \cos^2 \theta] \\ & - q\kappa_2(1 - \frac{1}{2}\alpha^2) \sin^2 \theta + \frac{1}{2}q^2 K_{22} \sin^4 \theta + \frac{1}{2}q^2 K_{33}[\frac{1}{2}\alpha^2 \sin^4 \theta + \sin^2 \theta \cos^2 \theta] \\ & + q^2 \nu_4 \sin^2 \theta + \frac{1}{2}q^2 \mu_1[\frac{1}{4}\alpha^4 \sin^4 \theta + \alpha^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta] \\ & - \frac{1}{2}q[(e_1 + \beta_3) - e_3]E\alpha \sin^2 \theta + O(\alpha^3) \end{aligned} \quad (4.42)$$

Ελαχιστοποιώντας την παραπάνω ενέργεια ως προς α , η γωνία στροφής του οπτικού άξονα δίνεται από την σχέση

$$\tan \alpha \approx \alpha = \frac{q[(e_1 + \beta_3) - e_3]E}{q^2[\tilde{K}_{11} + K_{22} \cos^2 \theta + K_{33} \sin^2 \theta + 2\mu_1 \cos^2 \theta] + 2q\kappa_2 - \eta} \quad (4.43)$$

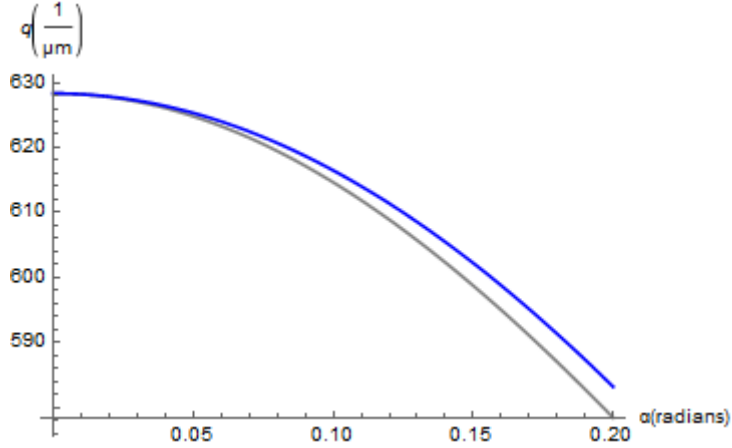
Αν θεωρηθεί ότι, το κυματόνισμα δεν μεταβάλλεται και παραμένει ίσο με το κυματόνισμα στη θεμελιώδη κατάσταση της φάσης, δηλαδή $q = \pm \sqrt{\eta/(K_{33} + 2\nu_4)}$, η προηγούμενη εξίσωση γράφεται



Σχήμα 4.15: Εξάρτηση της γωνίας του οπτικού άξονα ως προς το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, με βάση την εξίσωση 4.44, για τιμές $\nu_4 = -K_{33}/4$ (κόκκινη γραμμή) και $\nu_4 = 0$ (πράσινη γραμμή).

$$\tan \alpha \approx \alpha = \frac{[(e_1 + \beta_3) - e_3]E}{q[\tilde{K}_{11} + (K_{22} - K_{33}) \cos^2 \theta - 2\nu_4 + 2\mu_1 \cos^2 \theta] + 2\kappa_2} \quad (4.44)$$

Στο σχήμα 4.15, παρατηρείται η εξάρτηση της α από το πεδίο. Και σε αυτή την προσέγγιση, αλλαγή στη τιμή της ελαστικής ενέργειας ν_4 , δεν αλλάζει ουσιαστικά την εξάρτηση της γωνίας, αλλά η αύξηση της ν_4 οδηγεί σε μικρή αύξηση της κλίσης. Επιπλέον, διαπιστώνεται για στροφή του οπτικού άξονα στην twist-bend νηματική φάση απαιτείται μεγαλύτερη τιμή ηλεκτρικού πεδίου από τη χοληστερική (σχήμα 3.8).



Σχήμα 4.16: Εξάρτηση του κυματανύσματος ως προς τη γωνία του οπτικού άξονα, με βάση την προσέγγιση για μικρές γωνίες (εξ. 4.46) (γκρι γραμμή) και με βάση την γενική περίπτωση (μπλε γραμμή), για $\nu_4 = K_{33}$.

Στη προσέγγιση μικρής γωνίας α , η εξίσωση 4.38 απλοποιείται ως εξής

$$q^* = \pm \sqrt{\frac{\eta(1 - \frac{1}{2}\alpha^2)}{\frac{1}{2}(\tilde{K}_{11} + K_{22} + \mu_1)\alpha^2 + K_{33} + 2\nu_4}} \quad (4.45)$$

ή αλλιώς

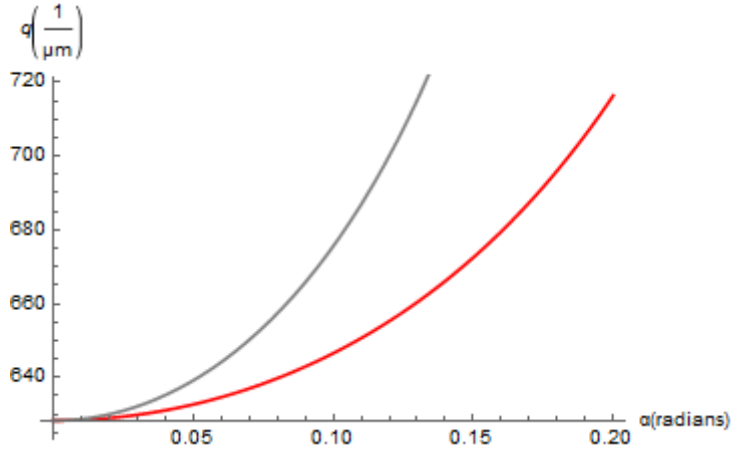
$$q^* = \frac{q_0^*}{\sqrt{1 + \delta\alpha^2}} \quad (4.46)$$

όπου, $\delta = (\tilde{K}_{11} + K_{22} + \mu_1)/[2(K_{33} + 2\nu_4)]$. Η γραμμική προσέγγιση της παραπάνω σχέσης δίνει

$$q^* = q_0^*(1 - \frac{1}{2}\delta\alpha^2) \quad (4.47)$$

δηλαδή, το κυματάνυσμα μειώνεται ή αυξάνεται αναλόγως από το πρόσημο του δ . Εάν $K_{33} + 2\nu_4 > 0$, τότε $\delta > 0$ με αποτέλεσμα το κυματάνυσμα να μειώνεται (σχήμα 4.16), δηλαδή η περίοδος αυξάνεται. Όμως, για $K_{33} + 2\nu_4 < 0$, το κυματάνυσμα αυξάνεται και η περίοδος μειώνεται (σχήμα 4.17). Στην αντίστοιχη περίπτωση της χοληστερικής φάσης (εξ. 3.35), η αύξηση του ηλεκτρικού πεδίου έχει ως συνέπεια αύξηση της γωνίας του οπτικού άξονα και οδηγούσε σε μείωση της περιόδου.

Για $K_{33} + 2\nu_4 > 0$, η γραμμική προσέγγιση είναι ικανοποιητική για γωνίες στροφής α έως 28° . Για μεγαλύτερες γωνίες, η συμπεριφορά της είναι τελείως διαφορετική καθώς η γραμμική περίπτωση δεν μηδενίζεται. Για $K_{33} + 2\nu_4 < 0$, η γραμμική προσέγγιση εμφανίζει απότομη αύξηση του κυματανύσματος σε μικρότερη γωνία.



Σχήμα 4.17: Εξάρτηση του κυματανύσματος ως προς τη γωνία του οπτικού άξονα, με βάση την προσέγγιση για μικρές γωνίες (εξ. 4.46) (γκρι γραμμή) και με βάση την γενική περίπτωση (κόκκινη γραμμή), για $\nu_4 = -K_{33}$.

4.7.1 Προσέγγιση μικρής πολικής γωνίας

Αν στις προηγούμενες υποθέσεις προστεθεί επιπλέον η υπόθεση ότι η πολική γωνία είναι μικρή τότε, η προσέγγιση $\sin^2 \theta \ll 1$ ισχύει και επομένως γίνεται να αγνοηθούν όροι μεγαλύτερης τάξης. Έτσι, η πυκνότητα ενέργειας ανά περίοδο μπορεί να γραφτεί ως

$$\begin{aligned} \langle f_{TB} \rangle = & f_0 + \frac{1}{4}q^2(\tilde{K}_{11} + K_{22})\alpha^2 \sin^2 \theta - \frac{1}{2}\eta[\frac{1}{2}\alpha^2 \sin^2 \theta + 1] \\ & - q\kappa_2(1 - \frac{1}{2}\alpha^2)\sin^2 \theta + \frac{1}{2}q^2K_{33}\sin^2 \theta + q^2\nu_4\sin^2 \theta + \frac{1}{2}\mu_1q^2\alpha^2\sin^2 \theta \\ & - \frac{1}{2}q[(e_1 + \beta_3) - e_3]E\alpha\sin^2 \theta + O(\alpha^3) \end{aligned} \quad (4.48)$$

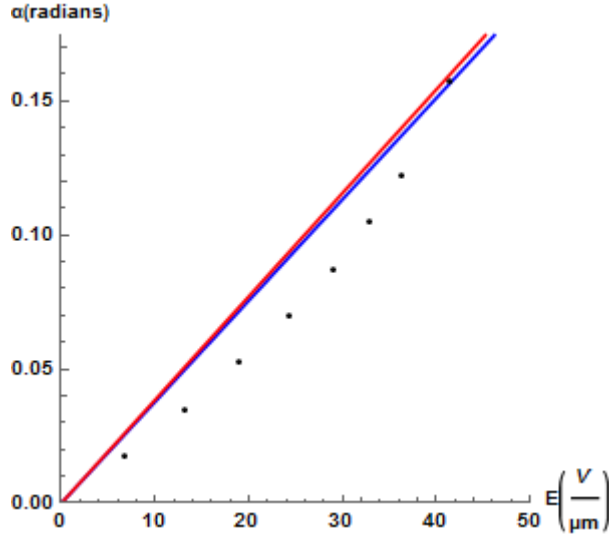
Η ελαχιστοποίηση ως προς την γωνία α δίνει

$$\tan \alpha \approx \alpha = \frac{q[(e_1 + \beta_3) - e_3]E}{q^2[\tilde{K}_{11} + K_{22} + 2\mu_1] + 2q\kappa_2 - \eta} \quad (4.49)$$

, ενώ για κυματάνυσμα $q = q_0^*$, η προηγούμενη σχέση γράφεται ως εξής

$$\tan \alpha \approx \alpha = \frac{[(e_1 + \beta_3) - e_3]E}{q\tilde{K} + 2\kappa_2} \quad (4.50)$$

όπου, $\tilde{K} = \tilde{K}_{11} + K_{22} - K_{33} - 2\nu_4 + 2\mu_1$. Στο σχήμα 4.18, αναδεικνύονται τα αποτελέσματα για τις διάφορες προσεγγίσεις που μελετήθηκαν. Παρατηρείται η γραμμική σχέση μεταξύ της γωνίας στροφής α και του πεδίου σε όλες τις περιπτώσεις. Ωστόσο, οι προσεγγίσεις για μικρή γωνία α και θ , δίνουν εκτιμήσεις στις οποίες απαιτείται μικρότερο ηλεκτρικό πεδίο, για συγκεκριμένη γωνία α . Αντιθέτως, η γενική περίπτωση (δίχως τις προσεγγίσεις) δίνει μικρότερη κλίση.



Σχήμα 4.18: Εξάρτηση της γωνίας του οπτικού άξονα ως προς το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, με βάση τις εξισώσεις 4.44 (κόκκινη γραμμή), 4.50 (μπλε γραμμή) και 4.35 (μαύρα σημεία), για τιμή $\nu_4 = -K_{33}/4$.

4.7.2 Χαρακτηριστικός χρόνος

Κατά αναλογία με τη N^* -φάση, αναμένεται ο χρόνος αποκατάστασης να είναι μικρός. Θεωρούμε ότι, σβήσουμε το πεδίο τη χρονική στιγμή $t = 0$ και η γωνία $\alpha(t = 0)$ δίνεται από τη σχέση 4.50. Αν, η ελαστική ροπή που ασκείται στον οπτικό άξονα είναι

$$\Gamma_{οπ.} = -[q^2 \frac{\tilde{K}_{11} + K_{22} + \mu_1}{2} + q\kappa_2 - \eta] \sin^2 \theta \alpha(t) \quad (4.51)$$

και η ροπή λόγω ιζώδους, για την ομοιόμορφη περιστροφή του κατευθυντή στην ισορροπία είναι

$$\Gamma_v = -\gamma_1 \frac{d\alpha(t)}{dt} \quad (4.52)$$

τότε η λύση για την εξίσωση ισορροπίας $\Gamma_{οπ.} + \Gamma_v = 0$ είναι $\alpha(t) = \alpha(0) \exp(-t/\tau_{επ.})$, όπου

$$\tau_{επ.} = \frac{\gamma_1}{[q^2(\tilde{K}_{11} + K_{22} + \mu_1)/2 + q\kappa_2 - \eta] \sin^2 \theta} \quad (4.53)$$

Σε αντίθεση με τη νηματική φάση, ο χαρακτηριστικός χρόνος είναι ανεξάρτητος του πάχους της κυψελίδας.

4.8 Μελέτη με βάση το κλασικό κυρτο-ηλεκτρικό μοντέλο

Οι Meyer, Luckhurst και Dozon μελέτησαν το αντίστοιχο φαινόμενο, χρησιμοποιώντας το μοντέλο του Dozon [13]. Σε αυτό γίνεται χρήση της γνωστής πυκνότητας ενέργειας

$$f_1 = \frac{1}{2} K_{11} (\nabla \mathbf{n} - s_0)^2 + \frac{1}{2} K_{22} [\mathbf{n} (\nabla \times \mathbf{n}) - q_0]^2 + \frac{1}{2} K_{33} (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n} - b_0)^2 \quad (4.54)$$

Ο όρος της αυθόρμητης στρέψης q_0 υπάρχει μόνο στη χειρόμορφη φάση, ενώ η αυθόρμητη διάταση s_0 και κάμψη b_0 , υπάρχουν μονάχα σε φάσεις με διανυσματική παράμετρο τάξης, επομένως μηδενίζονται στην νηματική φάση [2]. Ο Dozon θεώρησε ότι τα μόρια με σχήμα μπανάνας μπορούν να έχουν λόγω του σχήματός τους πολύ μικρή τιμή της ελαστικής σταθεράς κάμψης K_{33} ή ακόμη και να εμφανίζει αρνητική τιμή. Η θεώρηση είναι αποδεκτή καθώς, δεν υπάρχει λόγος λόγω συμμετρίας, που να απαγορεύει αρνητική τιμή σε μια από τις ελαστικές σταθερές. Επομένως, η συμμετρία της νηματικής φάσης σπάει τοπικά με αποτέλεσμα η φάση να γίνεται πολική.

Όσο αυξάνεται η κάμψη, τόσο μειώνεται η ελαστική σταθερά K_{33} με αποτέλεσμα να πάρει αρνητικές τιμές. Έτσι η πυκνότητα ενέργειας δεν είναι φραγμένη. Για αυτό το λόγο εισήχθησαν νέοι θετικοί όροι ανώτερης τάξης. Για κατευθυντή ομοιόμορφο στο επίπεδο $\mathbf{xy}$, οι νέοι όροι τέταρτης τάξης είναι

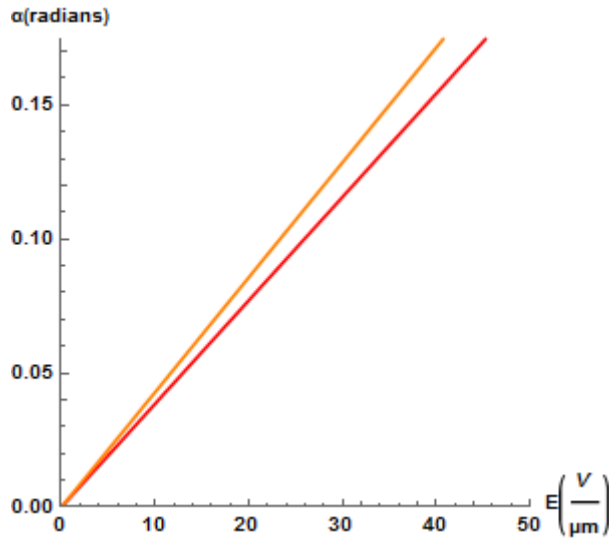
$$f_4 = \frac{1}{4} \left\{ C_1 \left[\frac{d^2(n_i n_k)}{dz^2} \right]^2 + 2C_2 \left[\frac{d^2(n_3 n_k)}{dz^2} \right]^2 + C_3 \left[\frac{d^2(n_3^2)}{dz^2} \right]^2 \right\} \quad (4.55)$$

Έτσι η συνολική πυκνότητα ενέργειας του μοντέλου είναι

$$f_{dist} = \frac{1}{2} K_{11} (\nabla \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} \mathbf{n} (\nabla \times \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_{33} (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 + f_4 \quad (4.56)$$

Για σταθερή γωνία θ και γραμμική εξάρτηση της ϕ ως προς τον άξονα z , η γενική έκφραση του κατευθυντή (εξ. 4.2) μετατρέπει την πυκνότητα ενέργειας στην εξής μορφή

$$f_{dist} = \frac{1}{2} [K_{22} q^2 \sin^4 \theta + K_{33} q^2 \sin^2 \theta + C q^4 \sin^2 \theta] \quad (4.57)$$



Σχήμα 4.19: Εξάρτηση της γωνίας του οπτικού άξονα ως προς το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, με βάση τις εξισώσεις 4.44 (κόκκινη γραμμή), για τιμή $\nu_4 = -K_{33}/4$ και 4.60 (πορτοκαλί γραμμή).

όπου C , είναι μια ελαστική σταθερά τέταρτης τάξης [13]. Η παραπάνω πυκνότητα παρουσιάζει ελάχιστα για $x_s = -K_{33}/(3K_{22})$ και $q_s = \pm \sqrt{K_{33}/(3C)}$. Το πρόσημο του x_s λόγω συμμετρίας δεν έχει σημασία. Σε αντίθεση, το πρόσημο του κυματανύσματος q_s έχει καθώς καθορίζει αν η έλικα θα είναι δεξιόστροφη ή αριστερόστροφη. Λαμβάνοντας

υπόψη τον όρο της πυκνότητας λόγω κυρτο-ηλεκτρικής σύζευξης, τότε η πυκνότητα ενέργειας ανά περίοδο γίνεται

$$\langle f \rangle = \frac{2\pi}{q_s} \int_0^{p_s} (f_{dist} + f_{fl.}) dz, \quad (4.58)$$

όπου $f_{fl.}$ δίνεται από την σχέση 2.6, δηλαδή

$$\langle f \rangle = f^0 + \frac{1}{2}(K_{11} + K_{22})q^2 \sin^2 \theta_s \alpha^2 - (e_1 - e_3)qE \sin^2 \theta_s \alpha \quad (4.59)$$

όπου $f^0 = \frac{1}{2}[K_{22}q_s^2 \sin^4 \theta_s + K_{33}q_s^2 \sin^2 \theta_s + Cq_s^4 \sin^2 \theta_s]$ είναι η ελεύθερη ενέργεια για μηδενική στροφή του οπτικού άξονα. Λαμβάνοντας υπόψη έως όρους $O(\alpha^3)$ και αγνοώντας όρους μεγαλύτερους από $\sin^2 \theta$ ($\sin^2 \theta \ll 1$), η ελαχιστοποίηση ως προς την γωνία α δίνει

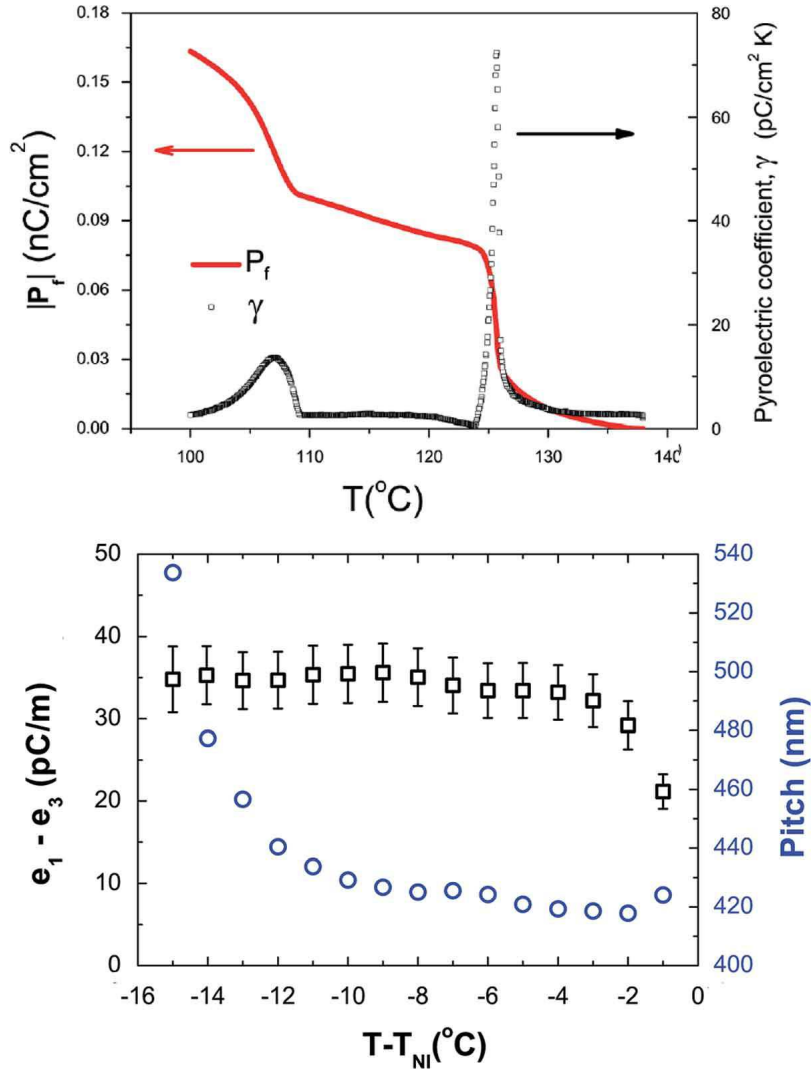
$$\tan \alpha \approx \alpha = \frac{(e_1 - e_3)E}{q(K_{11} + K_{22})} \quad (4.60)$$

Ο χαρακτηριστικός χρόνος του μοντέλου δίνει χρόνο αποκατάστασης

$$\tau = \frac{2\gamma_1}{q^2(K_{11} + K_{22}) \sin^2 \theta} \quad (4.61)$$

Ο χρόνος αποκατάστασης είναι πολύ μικρός και ανάλογος με τον χρόνο χοληστερικής φάσης μικρής περιόδου [42]. Συγκρινοντάς τον με τον χαρακτηριστικό χρόνο 4.53 βλέπουμε ότι παρουσιάζουν ίδια μορφή. Μάλιστα, καθώς οι όροι $q\kappa_2$ και η είναι κατά πολύ μικρότεροι από τον $q^2(\tilde{K}_{11} + K_{22} + \mu_1)/2$, οι χαρακτηριστικοί χρόνοι θα έχουν σχεδόν ίδια τιμή.

4.9 Σύγκριση των δύο μοντέλων



Σχήμα 4.20: α) Ο πυρο-ηλεκτρικός συντελεστής γ και η κυρτο-ηλεκτρική πόλωση P_f της ένωσης $CBC11CB$. β) Η διαφορά των κυρτο-ηλεκτρικών συντελεστών [43].

Η εξίσωση 4.60 προέκυψε χρησιμοποιώντας τις ίδιες προϋποθέσεις με την εξίσωση 4.50. Αν και έχουν την ίδια μορφή, παρουσιάζουν μια σημαντική διαφορά στους κυρτο-ηλεκτρικούς όρους. Η εξίσωση 4.50, περιέχει επιπλέον τον όρο β_3 , ο οποίος επανακανονικοποιεί τον κυρτο-ηλεκτρικό συντελεστή διάτασης e_1 . Η διαφορά στα αποτελέσματα έγκειται στις βασικές θεωρήσεις των μοντέλων. Ο Dozon χρησιμοποίησε τη βασική νηματική φάση για τα μόρια με σχήμα μπανάνας και υποθέτωντας ότι η ελαστική ενέργεια κάμψης K_{33} μπορεί να είναι αρνητική, έλαβε κάποιους όρους χωρίς αιτιολόγηση. Το μοντέλο το οποίο, μελετάται στη παρούσα εργασία, βασίζεται και αυτό σε ελαστική θεωρία τέταρτης τάξης, λαμβάνοντας υπόψη ένα επιπλέον στοιχείο συμμετρίας, το οποίο αντιπροσωπεύεται από τον άξονα της έλικας t [14]. Η συνεισφορά του επιπλέον στοιχείου συμμετρίας δίνει τον κυρτο-ηλεκτρικό όρο β_3 . Η ύπαρξη του όρου υποδηλώνει ότι το άθροισμα των κυρτο-ηλεκτρικών συντελεστών στην twist-bend νηματική φάση είναι μεγαλύτερη από την τιμή του αθροίσματος στην βασική νηματική φάση.

Αυτό υποστηρίζεται και πειραματικά καθώς, έχει μετρηθεί ότι η κυρτο-ηλεκτρική πόλωση είναι διπλάσια στην twist-bend φάση από την τιμή της στη νηματική (σχήμα 4.20) [39, 43].

Έχει διαπιστωθεί [39, 44, 45, 46] ότι για υλικά, τα οποία εμφανίζουν N_{TB} -φάση, οι τιμές των κυρτο-ηλεκτρικών συντελεστών στη N -φάση είναι υψηλότερες έως και διπλάσιες από τις τιμές των συμβατικών υγρών κρυστάλλων. Από τις πειραματικές μετρήσεις, η κυρτο-ηλεκτρική πόλωση αυξάνεται απότομα καθώς, ο κρύσταλλος μεταβαίνει στη N_{TB} -φάση και αποκτά σχεδόν διπλάσια τιμή από την αντίστοιχη νηματική (σχήμα 4.20). Σύμφωνα με τον Blinov [47], οι κυρτο-ηλεκτρικοί συντελεστές συνδέονται γραμμικά με τη κυρτο-ηλεκτρική πόλωση για νηματικούς υγρούς κρυστάλλους. Παρόμοια γραμμική συμπεριφορά αναμένεται να παρατηρείται και για την N_{TB} -νηματική φάση. Επομένως, καθώς παρατηρείται αύξηση της κυρτο-ηλεκτρικής πόλωσης, αναμένεται αύξηση των κυρτο-ηλεκτρικών συντελεστών στη N_{TB} -φάση. Η αύξηση δικαιολογείται από το μοντέλο, μέσω του θετικού όρου β_3 .

4.10 Μετατροπή φάσης

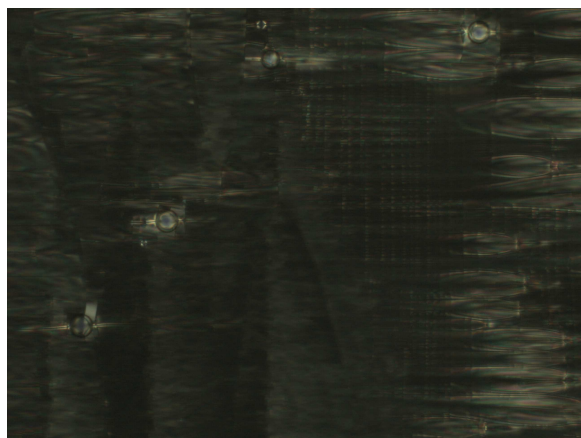
Στο εργαστήριο υγρών κρυστάλλων του τμήματος, μελετήθηκε το θερμοκρασιακό εύρος της μετατροπής φάσης ισότροπης–νηματικής φάσης και νηματικής–twist-bend νηματικής φάσης, ενός επιπέδου δείγματος του κρυστάλλου $CB9CB$. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε το θερμοκρασιακό εύρος των μετατροπών φάσεων κατά την ψύξη και θέρμανση του υγροκρυσταλλικού κρυστάλλου.

Για την μετατροπή από την ισότροπη στη νηματική, το θερμοκρασιακό εύρος ήταν $\sim 0,3^\circ C$, ενώ κατά την θέρμανση το εύρος ήταν $\sim 0,2^\circ C$ για ψύξη και θέρμανση με βήμα $0,5^\circ C/min$. Μάλιστα, οι απόλυτες θερμοκρασίες της μετατροπής εμφάνιζαν μια διαφορά μεταξύ τους. Το αποτέλεσμα είναι αναμενόμενο καθώς, η ισότροπη-νηματική μετατροπή φάσης είναι πρώτου είδους.



Σχήμα 4.21: Μετατροπή φάσης από την N στη N_{TB} -φάση του κρυστάλλου $CB9CB$. Αριστερά: N -φάση, Κέντρο: Συνύπαρξη φάσεων, Δεξιά: N_{TB} -φάση.

Για την μετατροπή φάσης $N-N_{TB}$ παρατηρήθηκε ίδιο θερμοκρασιακό εύρος $0,6^\circ C/min$ για ψήξη και θέρμανση με βήμα $0,5^\circ C/min$. Στο σχήμα 4.21, παρουσιάζεται η μετάβαση από την N στην N_{TB} -φάση. Το σχήμα 4.22 αποτελεί στιγμιότυπο της συνύπαρξης των φάσεων. Το δείγμα τοποθετήθηκε κατάλληλα ώστε ο πολωτής του μικροσκοπίου και το υλικό στη νηματική φάση να είναι κάθετα ώστε να μην παίρνουμε φως. Όμως, τα μόρια της νέας N_{TB} -φάσης, που αρχίζει να σχηματίζεται, έχουν διαφορετικό πλέον προσανατολισμό από την νηματική με αποτέλεσμα την εμφάνιση των φωτεινών σημείων.



Σχήμα 4.22: Μετατροπή φάσης από τη N στη N_{TB} -φάση. Οι φωτεινοί σχηματισμοί αποτελούν την N_{TB} -φάση που σχηματίζεται μέσα στην νηματική.

Κεφάλαιο 5

Συμπεράσματα-Προοπτικές

Ο Dozon, λαμβάνοντας υπόψη το σχήμα του μορίου θεώρησε ότι η ελαστική σταθερά κάμψης K_{33} είναι αρνητική ώστε να περιγράψει την φάση παίρνοντας όρους υψηλότερης τάξης στην ενέργεια. Επομένως, δεν χρησιμοποίησε όλα τα στοιχεία συμμετρίας. Έτσι, όταν πειραματικές μετρήσεις έδειχναν ότι η ελαστική σταθερά K_{33} είναι θετική αλλά πολύ μικρή, το μοντέλο του αδυνατούσε να το εξηγήσει.

Χρησιμοποιώντας το στοιχείο συμμετρίας του άξονα της έλικας, είμαστε σε θέση να περιγράψουμε πλήρως την φάση. Στην πυκνότητα ενέργειας προκύπτουν νέοι όροι, με πειραματικώς άγνωστες ελαστικές σταθερές. Παρατηρούμε ότι η ελαστική σταθερά ν_4 , που επανακανονικοποιεί την K_{33} , παίζει ιδιαίτερο ρόλο στην συμπεριφορά της φάσης κατά την κυρτο-ηλεκτρική σύζευξη καθώς υπάρχουν δύο κλάδοι τιμών της με διαφορετική επίδραση. Η πολική γωνία θ μεταβάλλεται ως προς το ν_4 , από $0 < \theta \leq 90^\circ$. Πιο συγκεκριμένα, η γωνία θ τείνει στη νηματική φάση ($\theta = 0$) για την τιμή $\nu_4 = -K_{33}/2$ και αυξάνει μονότονα για τιμές μικρότερες και μεγαλύτερες της $\nu_4 = -K_{33}/2$ ως τις 90° (χοληστερική φάση). Κατά την κυρτο-ηλεκτρική σύζευξη, το κυματόνισμα μεταβάλλεται και αυτό σύμφωνα με την τιμή της ν_4 . Για $\nu_4 < -K_{33}/2$, το κυματόνισμα συμπεριφέρεται όπως το κυματόνισμα στην N^* -φάση, δηλαδή αυξάνεται. Σε αντίθεση, για $\nu_4 > -K_{33}/2$ το κυματόνισμα μειώνεται και επομένως τείνουμε στην νηματική φάση. Η διαφορετική συμπεριφορά αποδίδεται στην φύση της φάσης. Το σύστημα των μορίων έχει κωνική οργάνωση όπως στην N^* -φάση, αλλά πλέον η περίοδος είναι πολύ μικρότερη εδώ ($\sim 10nm$). Επομένως, η φάση είναι ήδη παραμορφωμένη και μια επιπλέον παραμόρφωση (π.χ. κυρτο-ηλεκτρική σύζευξη) δεν σημαίνει ότι το σύστημα θα ανταποκριθεί όπως κανείς θα ανέμενε διαισθητικά. Μια νέα παράμετρος, που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την φυσική κατανόηση της οργάνωσης των μορίων είναι η ελαστική σταθερά κ_2 . Αν και εκφράζει, όπως και στην N^* -φάση, την αυθόρμητη στρέψη του συστήματος, δεν έχει την ίδια φυσική προέλευση. Στην N^* -φάση, η αυθόρμητη στρέψη οφείλεται στην χειρομορφία των μορίων, λόγω του ασύμμετρου άνθρακα, ενώ στην N_{TB} -φάση, η στρέψη οφείλεται στην ιδιότητα των μορίων να οργανώνονται με χειρόμορφο τρόπο σε μοριακό επίπεδο αν και εκείνα δεν είναι χειρόμορφα μόρια.

Πειραματικά έχει μετρηθεί η κυρτο-ηλεκτρική πόλωση για κρυστάλλους, που παρουσιάζουν την N_{TB} -φάση. Έχει παρατηρηθεί αύξηση της πόλωσης κατά την μετάβαση από την N στην N_{TB} -φάση. Καθώς, η πόλωση είναι γραμμική ως προς το άθροισμα των κυρτο-ηλεκτρικών συντελεστών, αναμένεται ανάλογη αύξηση τους. Την αλλαγή στην κλίση της στην μετάβαση, την αποδίδουμε στο νέο κυρτο-ηλεκτρικό όρο, που σχετίζεται με την ελικοειδή διαμόρφωση των μορίων. Την αύξηση της πόλωσης την αποδίδουμε στην ύπαρξη του στοιχείου συμμετρίας, που αποδίδεται από την έλικα της

N_{TB} -φάσης. Η νέα κυρτο-ηλεκτρική πόλωση λόγω της ύπαρξης της $\mathbf{t}$, οδηγεί στην ύπαρξη του θετικού κυρτο-ηλεκτρικού συντελεστή κάμψης β_3 . Ο νέος όρος δηλαδή, επιβεβαιώνει θεωρητικά την πειραματικά προβλεπόμενη αύξηση.

Η μελέτη, που πραγματοποιήσαμε, περιγράφει την φάση για μικρή γωνία στροφής α . Για μεγαλύτερες γωνίες, η παραμόρφωση είναι μεγάλη και η προσέγγιση $\phi = qz$, που χρησιμοποιήσαμε στους υπολογισμούς μας, δεν ισχύει. Ένα επιπλέον βήμα για την μελέτη της φάσης, το οποίο οφείλουμε να μελετήσουμε στη συνέχεια είναι η μελέτη της φάσης δίχως την παραπάνω προσέγγιση. Επιπλέον, μπορούμε να εργαστούμε στην περιγραφή άλλων πολύπλοκων περιοδικών κρυστάλλων.

Παράρτημα Α΄

Μελέτη χοληστερικού Υ.Κ. ($\phi = \phi(z)$)

Ορίζοντας ως κατευθυντή $\mathbf{n} = (\cos \phi, \sin \phi, 0)$, με $\phi = \phi(z)$ και $\alpha = \text{const.}$ επιβάλλουμε στροφή του κατευθυντή σύμφωνα με τον πίνακα $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha & -\sin \alpha \\ 0 & \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}$.

Άρα ο κατευθυντής γίνεται $\mathbf{n} = (\cos \phi, \cos \alpha \sin \phi, \sin \alpha \sin \phi)$.

Επομένως, η πυκνότητα ελεύθερης ενέργειας

$$f = \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}[\mathbf{n}(\nabla \times \mathbf{n}) - q_0]^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 - [e_1 \mathbf{E} \cdot \mathbf{n}(\nabla \cdot \mathbf{n}) - e_3 \mathbf{E}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})] \quad (\text{A'.1})$$

κάνοντας τις πράξεις

$$\nabla \cdot \mathbf{n} = \sin \alpha \cos \phi \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \quad (\text{A'.2})$$

$$\mathbf{n}(\nabla \times \mathbf{n}) - q_0 = -\cos \alpha \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right) - q_0 \quad (\text{A'.3})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n} &= \mathbf{u}_x (\sin^2 \phi \sin \alpha \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right)) - \mathbf{u}_y (\sin \phi \cos \phi \sin \alpha \cos \alpha \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right)) \\ &+ \mathbf{u}_z (-\sin \phi \cos \phi \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right) + \sin \phi \cos \phi \cos^2 \alpha \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right)) \end{aligned} \quad (\text{A'.4})$$

γίνεται για ηλεκτρικό πεδίο $E = E \cdot \mathbf{u}_x \perp z$

$$\begin{aligned} f &= \frac{1}{2}K_{11} \sin^2 \alpha \cos^2 \phi \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2}K_{22} [\cos \alpha \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right) + q_0]^2 + \frac{1}{2}K_{33} \sin^2 \alpha \sin^2 \phi \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right)^2 \\ &+ (e_3 \sin^2 \phi - e_1 \cos^2 \phi) E_x \sin \alpha \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (\text{A'.5})$$

Η μέση τιμή της ελεύθερης ενέργειας ανά περίοδο για $\phi = q_0$ είναι

$$\langle f \rangle = \frac{1}{p_0} \int_0^{p_0} f dz \quad (\text{A'.6})$$

δηλαδή,

$$\langle f \rangle = \int_0^1 f d\tilde{z} \quad (\text{A'.7})$$

με $\tilde{z} = z/p_0$. Επομένως

$$\begin{aligned} \langle f \rangle = \int_0^1 \left[\frac{1}{2} q_0^2 \sin^2 \alpha (K_{11} \cos^2 \phi + K_{33} \sin^2 \phi) + \frac{1}{2} q_0^2 K_{22} [\cos \alpha + 1]^2 \right. \\ \left. + q_0 (e_3 \sin^2 \phi - e_1 \cos^2 \phi) E_x \sin \alpha \right] d\tilde{z} \end{aligned} \quad (\text{A'}.8)$$

Ο υπολογισμός των ολοκληρωμάτων δίνει

$$\langle f \rangle = \frac{1}{4} q_0^2 (K_{11} + K_{33}) \sin^2 \alpha + \frac{1}{2} q_0^2 K_{22} (\cos \alpha + 1)^2 + \frac{1}{2} q_0 E (e_3 - e_1) \sin \alpha \quad (\text{A'}.9)$$

Η εξίσωση ισορροπίας $\partial \langle f \rangle / \partial \alpha = 0$, η οποία ελαχιστοποιεί την παραπάνω ελεύθερη ενέργεια είναι

$$(K_{11} + K_{33}) \sin \alpha \cos \alpha - 2K_{22} \sin \alpha (\cos \alpha + 1) - \frac{(e_1 - e_3)E}{q_0} \cos \alpha = 0 \quad (\text{A'}.10)$$

δηλαδή

$$\tan \alpha = \frac{e_1 - e_3}{2q_0 K_{22}} E - \frac{(K_{11} + K_{33} - 2K_{22})}{2K_{22}} \sin \alpha \quad (\text{A'}.11)$$

Παράρτημα Β'

Εξισώσεις ισορροπίας έπειτα από στροφή του κατευθυντή στην N_{TB} -φάση

Ορίζουμε $\mathbf{n} = (\cos \phi \sin \theta, \sin \phi \sin \theta, \cos \theta)$,με $\phi = \phi(z)$ και $\alpha = \text{const.}$. Στρίβουμε τον κατευθυντή σύμφωνα με τον πίνακα στροφής $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha & -\sin \alpha \\ 0 & \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}$. Επομένως ο κατευθυντής γίνεται $\mathbf{n} = \begin{pmatrix} \cos \phi \sin \theta \\ \cos \alpha \sin \phi \sin \theta - \sin \alpha \cos \theta \\ \sin \alpha \sin \phi \sin \theta + \cos \alpha \cos \theta \end{pmatrix}$. Η πυκνότητα ενέργειας του μοντέλου [18] είναι

$$\begin{aligned} f_{elast} = & f_0 - \frac{1}{2}\eta(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})^2 + \kappa_1 \mathbf{t} \cdot [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})] + \kappa_2 \mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}) + \kappa_3 (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})(\nabla \cdot \mathbf{n}) + \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \\ & \frac{1}{2}K_{22}[\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 - (K_{22} + K_{24})\nabla \cdot (\mathbf{n} \nabla \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}) + \\ & \mu_1 [\mathbf{t} \cdot (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})]^2 + \nu_1 [\mathbf{t} \cdot \nabla (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})]^2 + \nu_2 [\mathbf{t} \cdot \nabla (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})(\nabla \cdot \mathbf{n})] + \nu_3 [\nabla (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t})]^2 + \nu_4 [(\mathbf{t} \cdot \nabla) \mathbf{n}]^2 + \\ & \nu_5 [\nabla (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\mathbf{t} \cdot \nabla) \mathbf{n}] + \nu_6 \nabla (\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) \cdot (\nabla \times \mathbf{n}) \end{aligned} \quad (\text{B'.1})$$

Αντικαθιστώντας την νέα μορφή του κατευθυντή στην παραπάνω πυκνότητα ενέργειας και θεωρώντας ότι $\mathbf{t} = \mathbf{u}_z$ έχουμε

$$\nabla \cdot \mathbf{n} = \sin \alpha \cos \phi \sin \theta \left(\frac{d\phi}{dz} \right) \quad (\text{B'.2})$$

$$\nabla \times \mathbf{n} = -\mathbf{u}_x \cdot \cos \alpha \cos \phi \sin \theta \left(\frac{d\phi}{dz} \right) - \mathbf{u}_y \cdot \sin \phi \sin \theta \left(\frac{d\phi}{dz} \right) \quad (\text{B'.3})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n} = & \mathbf{u}_x \cdot (\sin \alpha \sin^2 \phi \sin^2 \theta \left(\frac{d\phi}{dz} \right) + \cos \alpha \sin \phi \sin \theta \cos \theta \left(\frac{d\phi}{dz} \right)) \\ & - \mathbf{u}_y \cdot (\cos \alpha \sin \alpha \sin \phi \cos \phi \sin^2 \theta \left(\frac{d\phi}{dz} \right) + \cos^2 \alpha \cos \phi \cos \theta \sin \theta \left(\frac{d\phi}{dz} \right)) \\ & + \mathbf{u}_z \cdot (-\sin \phi \cos \phi \sin^2 \theta \left(\frac{d\phi}{dz} \right) + \cos^2 \alpha \cos \phi \sin \phi \sin^2 \theta \left(\frac{d\phi}{dz} \right) - \cos \alpha \sin \alpha \cos \phi \sin \theta \cos \theta \left(\frac{d\phi}{dz} \right)) \end{aligned} \quad (\text{B'.4})$$

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{t} = \sin \alpha \sin \phi \sin \theta + \cos \alpha \cos \theta \quad (\text{B'.5})$$

$$\nabla(\mathbf{n} \cdot \mathbf{t}) = \mathbf{u}_z \cdot \sin \alpha \cos \phi \sin \theta \left(\frac{d\phi}{dz} \right) \quad (\text{B'.6})$$

$$\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}) = -\cos \alpha \sin^2 \theta \left(\frac{d\phi}{dz} \right) + \sin \alpha \sin \phi \sin \theta \cos \theta \left(\frac{d\phi}{dz} \right) \quad (\text{B'.7})$$

$$(\mathbf{t} \cdot \nabla) \mathbf{n} = -\mathbf{u}_x \cdot \sin \phi \sin \theta \left(\frac{d\phi}{dz} \right) + \mathbf{u}_y \cdot \cos \alpha \cos \phi \sin \theta \left(\frac{d\phi}{dz} \right) + \mathbf{u}_z \cdot \sin \alpha \cos \phi \sin \theta \left(\frac{d\phi}{dz} \right) \quad (\text{B'.8})$$

Εφαρμόζοντας ηλεκτρικό πεδίο $\mathbf{E} = E\mathbf{u}_x \perp \mathbf{z}$ η πυκνότητα φλεξο-ηλεκτρικής ενέργειας

$$f_{flexo} = -e_{11} \mathbf{E} \mathbf{n} (\nabla \mathbf{n}) + e_{33} \mathbf{E} (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}) + \beta_1 \mathbf{t} [\mathbf{t} (\mathbf{t} \times \nabla \times \mathbf{n})] - \beta_3 \mathbf{n} [\mathbf{t} \nabla (\mathbf{n} \mathbf{t})] \quad (\text{B'.9})$$

γίνεται

$$f_{flexo} = -[e_{33} \sin^2 \phi - (e_{11} + \beta_3) \cos^2 \phi] E \sin \alpha \sin^2 \theta \left(\frac{d\phi}{dz} \right) - e_{33} E_x \cos \alpha \sin \phi \sin \theta \cos \theta \left(\frac{d\phi}{dz} \right) \quad (\text{B'.10})$$

Επομένως η πυκνότητα ελαστικής ενέργειας γίνεται

$$\begin{aligned} f &= f_0 - \frac{1}{2} \eta (\sin \alpha \sin \phi \sin \theta + \cos \alpha \cos \theta)^2 \\ &+ (\kappa_1 + \kappa_3) [\sin^2 \alpha \cos \phi \sin \phi \sin^2 \theta + \sin \alpha \cos \alpha \cos \phi \sin \theta \cos \theta] \left(\frac{d\phi}{dz} \right) \\ &+ \kappa_2 [-\cos \alpha \sin^2 \theta + \sin \alpha \sin \phi \cos \theta \sin \theta] \left(\frac{d\phi}{dz} \right) + \frac{1}{2} \tilde{K}_{11} \sin^2 \alpha \cos^2 \phi \sin^2 \theta \left(\frac{d\phi}{dz} \right)^2 \\ &+ \frac{1}{2} K_{22} [\cos \alpha \sin^2 \theta - \sin \alpha \sin \phi \sin \theta \cos \theta] \left(\frac{d\phi}{dz} \right)^2 \\ &+ \frac{1}{2} K_{33} [\cos^2 \alpha \sin^2 \theta \cos^2 \theta + \sin^2 \alpha \sin^2 \phi \sin^4 \theta + 2 \sin \alpha \cos \alpha \sin \phi \sin^3 \theta \cos \theta] \left(\frac{d\phi}{dz} \right)^2 \\ &+ \mu_1 [\sin^4 \alpha \cos^2 \phi \sin^2 \phi \sin^4 \theta + 2 \sin^3 \alpha \cos \alpha \cos^2 \phi \sin \phi \sin^3 \theta \cos \theta \\ &+ \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha \cos^2 \phi \sin^2 \theta \cos^2 \theta] \left(\frac{d\phi}{dz} \right) + \nu_4 \sin^2 \theta \left(\frac{d\phi}{dz} \right)^2 \\ &+ [e_3 \sin^2 \phi - (e_1 + \beta_3) \cos^2 \phi] E \sin \alpha \sin^2 \theta \left(\frac{d\phi}{dz} \right) + e_3 E \cos \alpha \sin \phi \sin \theta \cos \theta \left(\frac{d\phi}{dz} \right) \end{aligned} \quad (\text{B'.11})$$

Ελαχιστοποιώντας την πυκνότητα ενέργειας ως προς α , η εξίσωση ισορροπίας είναι

$$\begin{aligned} &\sin \alpha \cos \alpha [-\eta (\sin^2 \phi \sin^2 \theta - \cos^2 \theta) + 2(\kappa_1 + \kappa_3) \cos \phi \sin \phi \sin^2 \theta \left(\frac{d\phi}{dz} \right) \\ &+ (\tilde{K}_{11} - K_{33} \sin^2 \theta) \cos^2 \phi \sin^2 \theta \left(\frac{d\phi}{dz} \right)^2 + K_{22} (\sin^2 \phi \sin^2 \theta \cos^2 \theta - \sin^4 \theta) \left(\frac{d\phi}{dz} \right)^2] \\ &+ \cos(2\alpha) [(\kappa_1 + \kappa_3) \cos \phi \sin \theta \cos \theta \left(\frac{d\phi}{dz} \right) + (K_{33} - K_{22}) \sin \phi \sin^3 \theta \cos \theta \left(\frac{d\phi}{dz} \right)^2] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \sin(2\alpha) \cos(2\alpha) [\mu_1 \cos^2 \phi \sin^2 \theta \cos^2 \theta \left(\frac{d\phi}{dz}\right)^2] \\
& + \sin^2 \alpha \left[2\mu_1 [\sin(2\alpha) \cos^2 \phi \sin^2 \phi \sin^4 \theta + (3 \cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha) \cos^2 \phi \sin \phi \sin^2 \theta \cos \theta] \right. \\
& \quad \left. \sin \alpha [\kappa_2 \sin^2 \theta - e_3 E \sin \phi \sin \theta \cos \theta] \left(\frac{d\phi}{dz}\right) + \cos \alpha [\kappa_2 \sin \phi \cos \theta \sin \theta \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + [e_3 - (e_1 + \beta_3)] E \sin^2 \theta] \left(\frac{d\phi}{dz}\right) = 0 \right. \right. \quad (B'.12)
\end{aligned}$$

Ελαχιστοποιώντας ως προς θ παίρνουμε

$$\begin{aligned}
& \sin(2\theta) \left[-\frac{1}{2} \eta (\sin^2 \alpha \sin^2 \phi - \cos^2 \alpha) + (\kappa_1 + \kappa_3) \sin^2 \alpha \cos \phi \sin \phi \left(\frac{d\phi}{dz}\right) - \kappa_2 \cos \alpha \left(\frac{d\phi}{dz}\right) \right. \\
& \left. + \left(\frac{1}{2} \tilde{K}_{11} \sin^2 \alpha \cos^2 \phi + \nu_4\right) \left(\frac{d\phi}{dz}\right)^2 \right] + \cos(2\theta) \left\{ [(\kappa_1 + \kappa_3) \sin \alpha \cos \alpha \cos \phi + \kappa_2 \sin \alpha \sin \phi] \left(\frac{d\phi}{dz}\right) \right. \\
& \quad \left. - \eta \sin \alpha \cos \alpha \sin \phi \right\} + (3 \sin^2 \theta \cos^2 \theta - \sin^4 \theta) \left[(K_{33} - K_{22}) \sin \alpha \cos \alpha \sin \phi \right. \\
& \quad \left. + 2\mu_1 \sin^4 \alpha \cos^2 \phi \sin^2 \phi \right] \left(\frac{d\phi}{dz}\right)^2 + 2 \sin^3 \theta \cos \theta \left[(K_{22} \cos^2 \alpha + K_{33} \sin^2 \alpha \sin^2 \phi)^2 \right. \\
& \quad \left. + 2\mu_1 \sin^4 \alpha \cos^2 \phi \sin^2 \phi \right] \left(\frac{d\phi}{dz}\right)^2 + \sin \theta \cos \theta (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) \left[K_{22} \sin^2 \alpha \sin^2 \phi + K_{33} \cos^2 \alpha \right. \\
& \quad \left. + 2\mu_1 \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha \cos^2 \phi \right] = 0 \quad (B'.13)
\end{aligned}$$

Η ελαχιστοποίηση ως προς ϕ δίνει

$$\begin{aligned}
& \left\{ (\tilde{K}_{11} + K_{22} \cos^2 \theta + K_{33} \sin^2 \theta) \sin^2 \alpha \sin^2 \theta + 2(K_{33} - K_{22}) \sin \alpha \cos \alpha \sin \phi \sin^3 \theta \cos \theta \right. \\
& \quad + (K_{22} \sin^2 \theta + K_{33} \cos^2 \theta) \cos^2 \alpha \sin^2 \theta + \mu_1 [\sin^4 \alpha \cos^2 \phi \sin^2 \phi \sin^4 \theta \\
& \quad + 2 \sin^3 \alpha \cos \alpha \cos^2 \phi \sin \phi \sin^3 \theta \cos \theta + \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha \cos^2 \phi \sin^2 \theta \cos^2 \theta] \\
& \quad \left. + 2\nu_4 \sin^2 \theta \right\} \left(\frac{d^2 \phi}{dz^2}\right) = \frac{1}{2} \eta (\sin^2 \alpha \sin \phi \cos \phi \sin^2 \theta + \sin \alpha \cos \alpha \cos \phi \sin \theta \cos \theta)
\end{aligned}$$

Βιβλιογραφία

- [1] D. Demus, Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals vol. 2A*, WILEY-VCH (1998).
- [2] P. G. De Gennes, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon, Oxford, 1974).
- [3] A. C. Cauchy, *Mem. Acad. Sci. Paris* 1850, **22**, 615.
- [4] C. W. Oseen, *Arkiv Mat. Astron. Fysik* 1924, **19**, I; *Fortschr. Chem. Phys. Phys. Chem.* 1929, **20**, 1; *Trans. Faraday SOC.* 1933, **29**, 883.
- [5] F. C. Frank, *Liquid crystals. On the theory of liquid crystals*, *Discuss. Faraday SOC.* 1958, **25**, 19.
- [6] Ingo Dierking, *Chiral Liquid Crystals: Structures, Phases, Effects, Symmetry*, **6**, 444-472 (2014).
- [7] D. R. Corbett and S. J. Elston, *Modeling the helical flexoelectro-optic effect*, *Phys. Rev. E* **84**, 041706 (2011).
- [8] M. Cestari *et al.*, *Phase behavior and properties of the liquid-crystal dimer 1,7-bis(4-cyanobiphenyl-4-yl) heptane: A twist-bend nematic liquid crystal*, *Phys. Rev. E* **84**, 031704 (2011).
- [9] D. Chen *et al.*, *Twist-bend heliconical chiral nematic liquid crystal phase of an achiral rigid bent-core mesogen*, *Phys. Rev E* **89**, 022506 (2014).
- [10] Dong Chen, Jan H. Porada, Justin B. Hooper, Arthur Klitnick, Yongqiang Shen, Michael R. Tuchband, Eva Korblova, Dmitry Bedrov, David M. Walba, Matthew A. Glaser, Joseph E. Maclennan and Noel A. Clark, *Chiral heliconical ground state of nanoscale pitch in a nematic liquid crystal of achiral molecular dimers*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110**, 15931 (2013).
- [11] M. Sepelj *et al.*, *Intercalated liquid-crystalline phases formed by symmetric dimers with an a,w-diiminoalkylene spacer*, *J. Mater. Chem.* **17**, 1154 (2007).
- [12] R. B. Meyer, in *Molecular Fluids*, edited by R. Balian and G. Weill, Vol. XXV-1973 of Les Houches Summer School in Theoretical Physics (Gordon and Breach, New York, 1976), pp. 273-373.
- [13] I. Dozov, *On the spontaneous symmetry breaking in the mesophases of achiral banana-shaped molecules*, *Europhys. Lett.* **56**, 247 (2001).
- [14] Epifanio G. Virga, *Double-well elastic theory for twist-bend nematic phases*, *Phys. Rev. E* **89**, 052502 (2014).

- [15] S. M. Shamid *et al.*, *Statistical mechanics of bend flexoelectricity and the twist-bend phase in bent-core liquid crystals*, Phys. Rev. E **87**, 052503 (2013).
- [16] S. M. Shamid *et al.*, *Predicting a Polar Analog of Chiral Blue Phases in Liquid Crystals*, Phys. Rev. Lett. **113**, 237801 (2014).
- [17] C. Greco *et al.*, *Molecular geometry, twist-bend nematic phase and unconventional elasticity: a generalised Maier-Saupe theory*, Soft Matter **10**, 9318 (2014).
- [18] G. Barbero, L. R. Evangelista, M. P. Rosseto, R. S. Zola, and I. Lelidis, *Elastic continuum theory: Towards understanding of the twist-bend nematic phases*, Phys. Rev. E **92**, 030501 (2015).
- [19] C. Meyer, G. R. Luckhurst, and I. Dozov, *Flexoelectrically Driven Electroclinic Effect in the Twist-Bend Nematic Phase of Achiral Molecules with Bent Shapes*, Phys. Rev. Lett. **111**, 067801 (2013).
- [20] A. Jáklí, *Electro-mechanical effects in liquid crystals*, Liquid Crystals, 37:6-7, 825-837 (2010).
- [21] J. Prost and J.P. Marcerou, *On the microscopic interpretation of flexoelectricity*, Journal de Physique, 1977, **38** (3), pp.315-324.
- [22] Agnes Buka, Nandor Eber (eds.), *Flexoelectricity in Liquid Crystals Theory, Experiments and Applications*, Imperial College Press (2012).
- [23] R.B.Meyer, *Piezoelectric Effects in Liquid Crystals*, Phys. Rev. Lett. **22**, 918 (1969).
- [24] G. Barbero and I. Lelidis, *Modulated structures of flexoelectric origin in nematic liquid crystals*, Phys. Rev. E **67**, 061708 (2003).
- [25] P. Pincus, *Magnetic Properties of Liquid Crystal*, J. Appl. Phys. **41**, 974 (1970).
- [26] J. S. Patel and Robert B. Meyer, *Flexoelectric electro-optics of a cholesteric liquid crystal*, Phys. Rev. Lett. **58**, 1538 (1987).
- [27] P. D. Brimicombe, C. Kischka, S. J. Elston, and E. P. Raynes, *Measurement of the twist elastic constant of nematic liquid crystals using pi-cell devices*, J. Appl. Phys. **101**, 043108 (2007).
- [28] P. S. Salter, C. Kischka, S. J. Elston, and E. P. Raynes, *The influence of chirality on the difference in flexoelectric coefficients investigated in uniform lying helix, Grandjean and twisted nematic structures*, Liquid Crystals **36**, 1355 (2009).
- [29] P. Rudquist, L. Komitov, and S. T. Lagerwall, *Linear electro-optic effect in a cholesteric liquid crystal*, Phys. Rev. E **50**, 4735 (1994).
- [30] E. Jakeman and E.P. Raynes, *Electro-optic response times in liquid crystals*, Physics Letters A, **39A**, 69-70 (1972).
- [31] J. D. Parsons and Charles F. Hayes, *Fluctuations of a cholesteric liquid crystal in a static magnetic field*, Phys. Rev. A, **9** (1974).

- [32] J. S. Patel, and Sin-Doo Lee, *Fast linear electro-optic effect based on cholesteric liquid crystals*, Journal of Applied Physics **66**, 1879 (1989).
- [33] Sin-Doo Lee, J. S. Patel, and Robert B. Meyer, *Effect of flexoelectric coupling on helix distortions in cholesteric liquid crystals*, Journal of Applied Physics **67**, 1293 (1990).
- [34] Tomoko Sekine, Yoichi Takanishi, Teruki Niori, Junji Watanabe and Hideo Takezoe, *Ferroelectric Properties in Banana-Shaped Achiral Liquid Crystalline Molecular Systems*, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 6455 (1997).
- [35] R. S. Zola, R. R. Ribeiro de Almeida, G. Barbero, I. Lelidis, D. S. Dalcol, M. P. Rosseto and L. R. Evangelista, *Behaviour of twist-bend nematic structure under a uniform magnetic field*, Molecular Crystals and Liquid Crystals Vol. **649**, 71-78 (2017).
- [36] R. S. Zola, G. Barbero, I. Lelidis, M. P. Rosseto and L. R. Evangelista, *A continuum description for cholesteric and nematic twist-bend phases based on symmetry considerations*, Liquid Crystals **44** (2016).
- [37] Sheng, P., *Introduction to the Elastic Continuum Theory of Liquid Crystals in Introduction to Liquid Crystals*, Edited by E. B. Priestley, P. J. Wojtowicz, and P. Sheng Plenum Press, New York and London (1979).
- [38] Chang-Jun Yun, M. R. Vengatesan, Jagdish K. Vij, and Jang-Kun Song, *Hierarchical elasticity of bimesogenic liquid crystals with twist-bend nematic phase*, Applied Physics Letters **106**, 173102 (2015).
- [39] R. Balachandran, V. P. Panov, Y. P. Panarin,ab J. K. Vij, M. G. Tamba, G. H. Mehl and J. K. Songd, *Flexoelectric behavior of bimesogenic liquid crystals in the nematic phase- observation of a new self-assembly pattern at the twist-bend nematic and the nematic interface*, J. Mater. Chem. C, **2**, 817 (2014).
- [40] G. Babakhanova *et al.*, *Elastic and viscous properties of the nematic dimer CB7CB*, Phys. Rev. E **96**, 062704 (2017).
- [41] M. Rosseto *et al.*, *Nanometric pitch in modulated structures of twist-bend nematic liquid crystals*, Journal of Molecular Liquids (2018).
- [42] C. Meyer, *Nematic twist-bend phase under external constraints*, Liquid Crystals, **43**:13-15, 2144-2162 (2016).
- [43] V. P. Panov, J. K. Vij and G. H. Mehl, *Twist-bend nematic phase in cyanobiphenyls and difluoroterphenyls bimesogens*, Liquid Crystals, **44**:1, 147-159 (2017).
- [44] R. Balachandran, V. P. Panov, Yu. P. Panarin, M. G. Tamba, G. H. Mehl, J. K. Song and J. K. Vij, *Flexoelectric Behavior of a Bimesogenic Liquid Crystal*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, **611**:1, 65-70 (2015).
- [45] J. Harden, B. Mbanga, N. ?ber, K. Fodor-Csorba, S. Sprunt, J. T. Gleeson, and A. J?kli, *Giant Flexoelectricity of Bent-Core Nematic Liquid Crystals*, Phys. Rev. Lett. **97**, 157802 (2006).

- [46] J. Harden, R. Teeling, J. T. Gleeson, S. Sprunt, and A. J?kli, *Converse flexoelectric effect in a bent-core nematic liquid crystal*, Phys. Rev. E **78**, 031702 (2008).
- [47] L. M. Blinov, M. Ozaki, K. Yoshino, *Flexoelectric polarization in nematic liquid crystals measured by a field on-off pyroelectric technique*, JETP Letters Vol. **69**, 3 (1999).