Danish scientific journal
DSJ

№36/2020
ISSN 3375-2389
Vol.2

The journal publishes materials on the most significant issues of our time.
Articles sent for publication can be written in any language, as independent experts in different scientific and linguistic areas are involved.
The international scientific journal "Danish Scientific Journal" is focused on the international audience. Authors living in different countries have an opportunity to exchange knowledge and experience.
The main objective of the journal is the connection between science and society.
Scientists in different areas of activity have an opportunity to publish their materials.
Publishing a scientific article in the journal is your chance to contribute invaluably to the development of science.

1000 copies
Danish Scientific Journal (DSJ)
Istedgade 104 1650 København V Denmark
email: publishing@danish-journal.com
site: http://www.danish-journal.com

CONTENT

AGRICULTURAL SCIENCES

EARTH SCIENCES

MATHEMATICAL SCIENCES

PHARMACEUTICS

PHYSICAL SCIENCES

THEORETICAL FUNDAMENTALS OF NONLINEAR DIELECTRIC SPECTROSCOPY OF FERROELECTRIC LIQUID CRYSTALS

Shevchuk O.
Candidate of Physical and Mathematical Sciences,
Associate Professor of the Department of Mathematics,
Physics and Computer Technologies
Vinnytsia National Agrarian University, Ukraine

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ НЕЛІНІЙНОЇ ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ РІДКИХ КРИСТАЛІВ

Шевчук О.Ф.
кандидат фізико-математичних наук,
доцент кафедри математики, фізики та комп'ютерних технологій, Вінницький національний аграрний університет, Україна

Abstract

The article analyzes and systematizes the main theoretical approaches to the study of the nonlinear dielectric effect (NDE) of ferroelectric liquid crystals (FLC). Theoretical frequency spectra as well as temperature dependences of the real and imaginary part of the nonlinear inductivity of the third order are given.

Анотація

У статті проаналізовано та систематизовано основні теоретичні підходи по вивченню нелінійного діелектричного ефекту (НДЕ) сегнетоелектричних рідких кристалів (СЕРК). Наводяться теоретичні частотні спектри а також температурні залежності дійсної та уявної частини нелінійної діелектричної проникності третього порядку.

Keywords: nonlinear dielectric effect, ferroelectric liquid crystal, nonlinear dielectric constant, Cole-Cole diagram

Ключові слова: нелінійний діелектричний ефект, сегнетоелектричний рідкий кристал, нелінійна діелектрична проникність, діаграма Коул-Кола

Вступ. Як відомо, рідкі кристали є речовинами, що легко змінюють свої властивості під дією різних полів та проявляють нелінійні властивості. Найбільш інтенсивно нелінійність рідких кристалів почали досліджувати лише в останні 20 років і переважно як нелінійно-оптичні матеріали. Окрім оптичної нелінійності, не менш важливою як з наукової точки зору, так і в плані можливого практичного використання, є нелінійність діелектричних властивостей РК, яка найбільше проявляється у сегнетоелектричних рідких кристалах (СЕРК). Це повязано з тим, що у СЕРК смектична *C** фаза створюється дзеркально-асиметричними молекулами, дипольний момент яких направлений під кутом до їхньої довгої осі.

Відзначимо, що загальний термін "нелінійний діелектричний ефект" має місце при будь-якому відхиленні від лінійної кореляції між поляризацією *P* та зовнішнім електричним полем *E*.

Теоретичні підходи щодо вивчення нелінійних властивостей, зокрема діелектричних, є досить складними, оскільки використання інструментарію лінійного випадку вже є не прийнятним. А тому, насьогодні, не існує єдиної загальноприйнятої теорії нелінійних діелектричних реакцій реальних рідин, в тому числі СЕРК.

Отже, *метою даної роботи* є аналіз та порівняння існуючих теоретичних підходів по вивченню нелінійних діелектричних властивостей СЕРК що пропонуються окремими авторськими колективами

Виклад основного матеріалу. В загальному випадку нелінійні діелектричні властивості речовин переважно описують на основі залежності індукції електричного поля *D* від напруженості поля *E*:

$$D = P_0 + \varepsilon_1 E + \varepsilon_2 E^2 + \varepsilon_3 E^3 + \dots,$$

де P_0 – дипольний момент при відсутності дії зовнішнього електричного поля; ε_1 – лінійна діелектрична проникність речовини; $\varepsilon_n \left(n \geq 2\right)$ – нелінійні діелектричні коефіцієнти квадратичної, кубічної і т.д. по електричному полю поляризації.

Але, враховуючи те, що в наведеному вище рівнянні всі парні гармоніки для полярних матеріалів, в тому числі і СЕРК, дорівнюють нулеві, основним параметром що характеризує нелінійні діелектричні властивості є e_3 (нелінійна діелектрична проникність третього порядку).

Загальна теорія нелінійних реакцій вперше була розглянута Накадою в роботі [1]. Виражаючи збудження $\sigma(t)$ та результуючу реакцію системи $e(t)$ через ряд повних нормалізованих ортогональних функцій $\phi_n(t) \left(n = 1, 2, \dots\right)$ визначених в $\left(-\infty < t < +\infty\right)$ як

$$\sigma(t) = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \, \phi_i(t), \tag{1}$$

$$e(t) = \sum_{i=1}^{\infty} b_i \, \phi_i(t), \tag{2}$$

де коефіцієнти a_i та b_i визначаються

$$a_i = \int_{-\infty}^{\infty} \sigma(t) \bar{\phi}_i(t) \, dt, \tag{3}$$

$$b_i = \int_{-\infty}^{\infty} e(t) \bar{\phi}_i(t) \, dt, \tag{4}$$

($\bar{\phi}_i(t)$ – комплексне спряжене $\phi_i(t)$), та накладаючи обмеження причинності, конвергенції та стаціонарності результуюча реакція системи може бути записана наступним чином:

$$\begin{gathered} e(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \sigma(t-\tau_1) J_1(\tau_1) d\tau_1 + \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \sigma(t-\tau_1)\sigma(t-\tau_2) J_2(\tau_1,\tau_2) d\tau_1 \, d\tau_2 + \\ + \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \sigma(t-\tau_1)\sigma(t-\tau_2)\sigma(t-\tau_3) J_3(\tau_1,\tau_2,\tau_2) d\tau_1 \, d\tau_2 \, d\tau_3 + \ldots \, , \end{gathered} \tag{5}$$

де $J_n(\tau_1, \tau_2, \ldots, \tau_n)$ – після-ефектні функції (вагові функції) реакції системи з умовою $J_n(\tau_1, \tau_2, \ldots, \tau_n) = 0$ при всіх $\tau_i < 0$. Відмітимо, що нелінійна реакція системи характеризується саме після-ефектними функціями $J_2, J_3, \ldots$ вищого порядку, лінійна ж реакція характеризується після-ефектною функцією J_1 першого порядку. Рівняння (5) є розширенням принципу суперпозиції Больцмана для нелінійного випадку.

Якщо припустити, що після-ефектні функції мають експоненційний характер (найпростіше і найзручніше наближення), тобто подаються як

$$\begin{gathered} J_1(\tau_1) = k_1 e^{-\frac{\tau_1}{T_1}}, \\ J_2(\tau_1,\tau_2) = k_2 e^{-\frac{\tau_1}{T_2}} e^{-\frac{\tau_2}{T_2}}, \\ J_3(\tau_1,\tau_2,\tau_3) = k_3 e^{-\frac{\tau_1}{T_3}} e^{-\frac{\tau_2}{T_3}} e^{-\frac{\tau_3}{T_3}}, \end{gathered} \tag{6}$$

то при дії синусоїдального збудження $\sigma(t) = \sigma_0 \cos \omega t$, з рівняння (5) отримуємо результуючу реакцію системи у вигляді:

$$\begin{gathered} e(t) = \sigma_0 \left(A_1 \cos \omega t + A_2 \sin \omega t \right) + \sigma_0^2 \left(B_1 \cos 2\omega t + B_2 \sin 2\omega t + B_3 \right) + \\ + \sigma_0^3 \left(C_1 \cos 3\omega t + C_2 \sin 3\omega t + C_3 \cos \omega t + C_4 \sin \omega t \right) + \ldots \, , \end{gathered} \tag{7}$$

де

$$A_1 = \frac{k_1 T_1}{\left(1+\omega^2 T_1^2\right)}, \quad A_2 = \frac{k_1 \omega T_1^2}{\left(1+\omega^2 T_1^2\right)},$$

$$B_1 = \frac{k_2 T_2^2 \left(1-\omega^2 T_2^2\right)}{2\left(1+\omega^2 T_2^2\right)^2}, \quad B_2 = \frac{k_2 \omega T_2^3}{\left(1+\omega^2 T_2^2\right)^2}, \quad B_3 = \frac{k_2 T_2^2}{\left(1+\omega^2 T_2^2\right)^2},$$

$$C_1 = \frac{k_3 T_3^3 \left(1-3\omega^2 T_3^2\right)}{4\left(1+\omega^2 T_3^2\right)^3}, \quad C_2 = \frac{k_3 T_3^3 \left(3\omega T_3 - \omega^3 T_3^3\right)}{4\left(1+\omega^2 T_3^2\right)^3}, \quad C_3 = \frac{3 k_3 T_3^3}{4\left(1+\omega^2 T_3^2\right)^3},$$

$$C_4 = \frac{3 k_3 \omega T_3^4}{4\left(1+\omega^2 T_3^2\right)^3}.$$

Узагальнюючи отримані результати, для нелінійної діелектричної проникності n-порядку можна записати наступне співвідношення

$$\varepsilon_n(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon_n}{\left(1 + i\,\omega\tau_n\right)^n}, \tag{8}$$

де $\Delta\varepsilon_n$ – сила релаксатора n -порядку; τ_n – час релаксації n -порядку. Видно, що рівняння (8) є розширеною формою Дебаєвського релаксаційного спектру для нелінійного випадку.

Але, той факт, що рівняння (8) було отримане з попереднього припущення, що після-ефектні функції вищого порядку мають експоненційний характер, і параметри які з'являються в ньому не мають ясного фізичного змісту, спонукало науковців шукати інші підходи до теоретичного обґрунтування нелінійних реакцій.

Так, в роботі [10] Кімурою та Хаякавою запропоновано нелінійні діелектричні спектри аналізувати на основі моделі вільного обертання дипольного моменту. Ця модель досить проста, але широко застосовується як модель орієнтаційної поляризації не лише для обертального руху молекули, але й для мікро-Броунінського руху полімерів в аморфному стані.

Розглядаючи рівняння дифузії Смолаховського

$$\frac{1}{D}\frac{\partial\rho}{\partial t} = \frac{1}{\sin\Omega}\frac{\partial}{\partial\Omega}\left\{\sin\Omega\left(\frac{\partial\rho}{\partial\Omega} + \frac{\mu E}{k_B T}\,\rho\,\sin\Omega\right)\right\}, \tag{9}$$

де $\rho = \rho(\Omega, t)$ – орієнтаційна функція розподілу диполя; Ω – кут між дипольним моментом μ та прикладеним електричним полем E; D – обертальний коефіцієнт дифузії; $k_B T$ – теплова енергія. Авторами був отриманий вираз для нелінійної орієнтаційної поляризації третього порядку:

$$P_3(t) = \mathrm{Re}\left[P_{31}^*(\omega)e^{i\omega t} + P_{33}^*(\omega)e^{3i\omega t}\right], \tag{10}$$

де комплексні амплітуди $P_{31}^*(\omega)$ та $P_{33}^*(\omega)$ знаходяться як

$$P_{31}^*(\omega) = \frac{\frac{3}{4}\Delta\varepsilon_3\left(1 + \frac{1}{9}i\omega\tau_1\right)E_0^3}{\left(1 + i\omega\tau_1\right)^2\left(1 - i\omega\tau_1\right)\left(1 + \frac{2}{3}i\omega\tau_1\right)}, \tag{11}$$

$$P_{33}^*(\omega) = \frac{\frac{1}{4}\Delta\varepsilon_3 E_0^3}{\left(1 + i\omega\tau_1\right)\left(1 + 3i\omega\tau_1\right)\left(1 + \frac{2}{3}i\omega\tau_1\right)}, \tag{12}$$

де $\Delta\varepsilon_3 = -\frac{N\mu}{45}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)^3$ – діелектричний приріст нелінійної реакції третього порядку (N – кількість диполів в одиниці об'єму); $\tau_1 = \frac{1}{2D}$ – час релаксації.

Вирази, для комплексних амплітуд $P_{31}^*(\omega)$ та $P_{33}^*(\omega)$, знайдених з феноменологічної теорії Накади мають дещо інший вигляд:

$$P_{31}^*(\omega) = \frac{3\Delta\varepsilon_3 E_0^3}{4}\frac{1}{\left(1 + i\omega\tau_3\right)^2\left(1 - i\omega\tau_3\right)}, \tag{13}$$

$$P_{33}^*(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon_3 E_0^3}{4}\frac{1}{\left(1 + i\omega\tau_3\right)^3}. \tag{14}$$

Графічне порівняння отриманих залежностей нелінійної поляризації (12) та (14) показало, що формула Накади є дещо неточною, але все ж таки дає гарне наближення для запропонованої Кімурою та Хаякавою моделі вільного обертання дипольного моменту і може бути корисною при аналізі нелінійного спектру.

Для сегнетоелектричних рідких кристалів Ішибашою та Оріхарою була розроблена феноменологічна теорія нелінійної діелектричної реакції на основі рівнянь руху [2].

Згідно з цією теорією, фазове переміщення від SmA до SmC* фази може описуватись вільною енергією даною Пікіним та Інденбомом:

$$f=\frac{a''}{2}\left(\xi_x^2+\xi_y^2\right)+\frac{b}{4}\left(\xi_x^2+\xi_y^2\right)^2-\delta\left(\xi_x\frac{\partial\xi_y}{\partial z}-\xi_y\frac{\partial\xi_x}{\partial z}\right)+\frac{k}{2}\left[\left(\frac{\partial\xi_x}{\partial z}\right)^2+\left(\frac{\partial\xi_y}{\partial z}\right)^2\right]+$$
$$+\frac{1}{2\chi}\left(P_x^2+P_y^2\right)-\lambda\left(\xi_xP_x+\xi_yP_y\right)-\left(E_xP_x+E_yP_y\right), \qquad (15)$$

де параметр $\left(\xi_x,\ \xi_y\right)=\left(n_yn_z-n_xn_z\right)$, $\left(n_x,\ n_y,\ n_z\right)$ – директор, $\left(P_x,\ P_y\right)$ – поляризація, $\left(E_x,\ E_y\right)$ – зовнішнє електричне поле. Стан рівноваги для $\left(P_x,\ P_y\right)$, $\frac{\partial f}{\partial P_x}=\frac{\partial f}{\partial P_y}=0$ дає рівняння

$$P_x=C\,\xi_x+\chi\,E_x\ ,$$
$$P_y=C\,\xi_y+\chi\,E_y\ , \qquad (16)$$

де $C=\chi\lambda$. Підставляючи (16) в (15) отримуємо

$$f=\frac{a'}{2}\left(\xi_x^2+\xi_y^2\right)+\frac{b}{4}\left(\xi_x^2+\xi_y^2\right)^2-\delta\left(\xi_x\frac{\partial\xi_y}{\partial z}-\xi_y\frac{\partial\xi_x}{\partial z}\right)+$$
$$+\frac{k}{2}\left[\left(\frac{\partial\xi_x}{\partial z}\right)^2+\left(\frac{\partial\xi_y}{\partial z}\right)^2\right]-C\,\xi_xE_x-\frac{\chi}{2}E_x^2\ , \qquad (17)$$

де $a'=a''-\chi\lambda^2$, $\left(E_x,E_y\right)=\left(E,\ 0\right)$. В SmA фазі $\xi_x=\xi_y=0$ і індукована вимушена поляризація просторово однорідна. Тому, модуляційні члени (17) можна не брати до уваги при визначенні нелінійної реакції і динаміка може бути досліджена на основі рівняння Ландау-Халатнікова:

$$\gamma\frac{d\,\Delta P}{dt}=-\frac{\partial f}{\partial\Delta P}=-\sum_{m=1}^{\infty}c_{m+1}\,\Delta P^m+E\ , \qquad (18)$$

де ΔP – індукована поляризація, c_m – функція самовільної поляризації в сегнетоелектричній фазі.

При дії сіносуїдального електричного поля з частотою ω та амплітудою E_0, індукована поляризація може бути виражена в членах нелінійної діелектричної сприйнятливості $\alpha_{p,r}$ так

$$\Delta P=\sum_{p,r}\alpha_{p,r}(\omega)\left(\frac{E_0}{2}\right)^{|p|+2r}e^{i\,p\omega t}, \qquad (19)$$

де p та r – цілі числа з умовами $r\geq 0$ та $|\,p\,|+2r\geq 1$.

Виконавши певні перетворення з наведеними вище рівняннями та перейшовши від нелінійної сприйнятливості $\alpha_{p,r}$ до нелінійної діелектричної проникності $\varepsilon_{p,r}$ отримуємо наступний вираз для нелінійної діелектричної проникності третього порядку

$$\varepsilon_{3,0}=-\frac{b\,C^4/a'^4}{\left(1+i\,3\omega\tau\right)\left(1+i\,\omega\tau\right)^3}\ , \qquad (20)$$

де $\tau=\gamma/a'$ – час релаксації лінійної реакції.

Відмітимо, що отримане рівняння відрізняється від рівняння (8) запропонованого Накадою множником $\left(1+i\,3\omega\tau\right)^{-1}$. На рис. 1 представлені дані частотні залежності ε_3 в SmA фазі, з яких видною, що функціональні форми обох кривих подібні.

Розглядаючи SmC* фазу слід відмітити, що тут з'являється спіральна структура і члени модуляції в (17) необхідні. Виключаючи член Ліфшица за допомогою нових параметрів

$$\begin{pmatrix}\xi_x\\ \xi_y\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\cos k_0z & -\sin k_0z\\ \sin k_0z & \cos k_0z\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\eta_1\\ \eta_2\end{pmatrix}, \qquad (21)$$

де $k_0=\frac{\delta}{k}$ – хвильове число спіралі; та представивши

$$\eta_1 = \eta_0 + \Delta\eta_1, \quad \eta_2 = \Delta\eta_2, \tag{22}$$

де $\Delta\eta_1$ та $\Delta\eta_2$ відповідно відповідають м'якій та Гоулдстонівській моді; з рівняння (17) отримуємо

$$f = f_0 + \sum_{l,m} c_{l,m}\,\Delta\eta_1^l\,\Delta\eta_2^m + \frac{k}{2}\left[\left(\frac{\partial\Delta\eta_1}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial\Delta\eta_2}{\partial z}\right)^2\right] - CE\left(\Delta\eta_1\cos k_0 z - \Delta\eta_2 \sin k_0 z\right), \tag{23}$$

де $c_{2,0} = b\eta_0^2$, $c_{3,0} = b\eta_0$, $c_{4,0} = \frac{b}{4}$, $c_{1,2} = b\eta_0$, $c_{2,2} = \frac{b}{2}$, $c_{0,4} = \frac{b}{4}$, $c_{l,m} = 0$ (для інших l та m).

Оскільки (23) містить члени модуляції то динаміка може бути досліджена за допомогою рівняння Гінзбурга-Ландау

$$\begin{aligned} \gamma\frac{\partial\Delta\eta_1}{\partial t} &= \frac{\delta F}{\delta\Delta\eta_1} = -\sum_{l,m}(l+1)c_{l+1,m}\,\Delta\eta_1^l\,\Delta\eta_2^m + k\frac{\partial^2\Delta\eta_1}{\partial z^2} + CE\cos k_0 z, \\ \gamma\frac{\partial\Delta\eta_2}{\partial t} &= \frac{\delta F}{\delta\Delta\eta_2} = -\sum_{l,m}(m+1)c_{l,m+1}\,\Delta\eta_1^l\,\Delta\eta_2^m + k\frac{\partial^2\Delta\eta_2}{\partial z^2} - CE\sin k_0 z, \end{aligned} \tag{24}$$

де $F = \int f\,dz$.

Розглядаючи дію синусоїдального електричного поля, виконавши певні перетворення з наведеними рівняннями та знехтувавши вкладом м'якої моди, яка впливає на величину діелектричних констант тільки біля точки переходу, отримаємо наступний вираз для нелінійної діелектричної проникності третього порядку:

$$\varepsilon_3^G = -\frac{1}{\eta_0^2\left(k k_0^2\right)^3}\left(\frac{C}{2}\right)^4\left[\frac{3}{(1+3i\omega\tau_G)(1+i\omega\tau_G)^2} + \frac{1}{(1+i\omega\tau_G)^3} - \frac{1}{(1+3i\omega\tau_G)(2+i\omega\tau_G)(1+i\omega\tau_G)} - \frac{1}{(2+i\omega\tau_G)(1+i\omega\tau_G)^2}\right], \tag{25}$$

де $\tau_G = \frac{\gamma}{k k_0^2}$ – час лінійної релаксації.

На рис. 2 подається частотна залежність ε_3^G для рівнянь (8) та (25). Видно, що так само як і у SmA фазі функціональні форми кривих подібні.

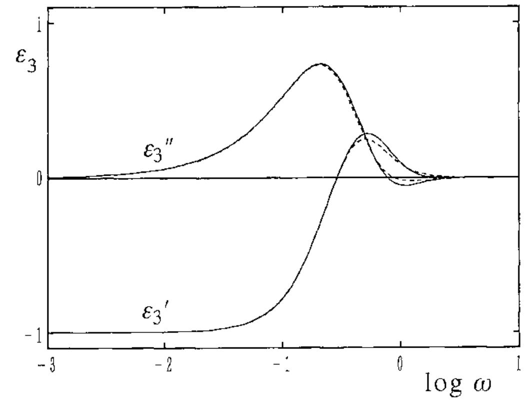

Рис. 1. Частотна залежність ε_3 в SmA фазі для рівняння (20), де $\tau = b = C = a' = 1$ (суцільна лінія) та для рівняння (8), де $\Delta\varepsilon_3 = -1$ та $\tau_3 = 1{,}98\tau$ (переривчаста лінія)

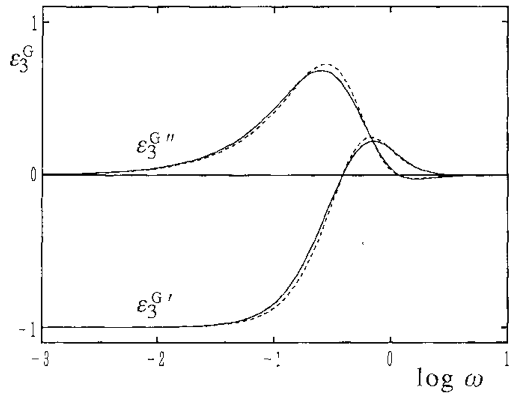

Рис. 2. Частотна залежність ε_3^G в SmC фазі для рівняння (25), де $\eta_0 = k = k_0 = C = \tau_G = 1$ (суцільна лінія) та для рівняння (8), де $\Delta\varepsilon_3 = -1$ та $\tau_3 = 1{,}48\tau$ (переривчаста лінія)*

Відповідність теоретичних розрахунків експериментальним данним наведено на рис. 3, 4. На цих рисунках подаються частотні залежності дійсної та уявної частини нелінійної діелектричної проникності третього порядку (зауважимо, що $\varepsilon_{3,0} = \varepsilon'_{3,0} + i\varepsilon''_{3,0}$) а також діаграма Коул-Кола. Наведені результати показують, що теоретичне рівняння (25) (суцільна лінія на графіках) знаходиться в гарній згоді з експериментальними даними.

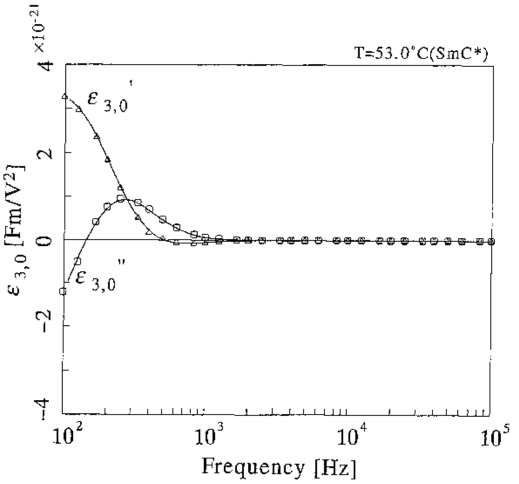

Рис. 3. Дисперсія нелінійної діелектричної проникності третього порядку в SmC фазі при* $t = 53{,}0\ C^{\circ}$

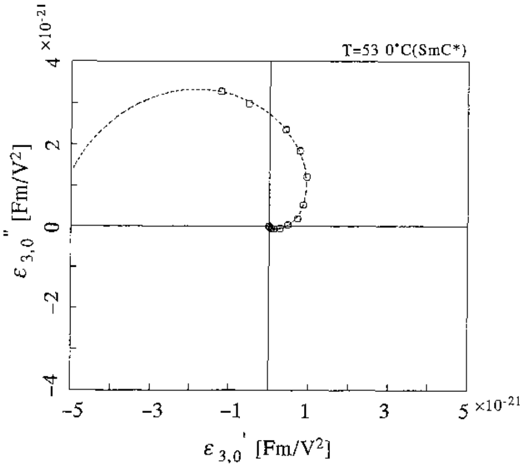

Рис. 4. Діаграма Коул-Кола нелінійної діелектричної проникності третього порядку в SmC фазі при* $t = 53{,}0\ C^{\circ}$

Для антисегенетоелектричного рідкого кристалу в SmC_A^* фазі нелінійна діелектрична проникність третього порядку була також отримана з рівняння густини вільної енергії в якому додатково враховувався вклад антисегнетоелектричних мод [8].

Опускаючи всі проміжні перетворення далі ми наводимо отриманий вираз для $\varepsilon_{3,0}$, де вклад антисегнетоелектричної м'якої моди нехтується у порівнянні з антисегентоелектричною Гоулдстонівською модою, оскільки саме цей вираз використовувався в подальшому [4], для експериментального підтвердження теоретичних результатів:

$$\varepsilon_{3,0}(\omega) = \frac{\xi_0^2}{4}\left(\varepsilon'_a + \gamma_2(\lambda_f \chi_f)^2 \chi_{fs}(\omega)\chi_{fs}(3\omega)\right)\left(\varepsilon'_a + \gamma_2(\lambda_f \chi_f)^2 \chi_{fs}(\omega)^2\right)\chi_{aG}(2q,\ 2\omega), \quad (26)$$

де q – хвильове число спіралі; $\chi_{fs}(\omega)$ – чутливість м'якої сегентоелектричної моди при однорідному полі; $\chi_{aG}(2q,\ 2\omega)$ – чутливість антисегнетоелектричної Гоулдстонівської моди з хвильовим числом $2q$ для частоти 2ω; ξ_0 – кут нахилу; ε'_a – діелектрична анізотропія; γ_2 – визначає деформацію спіралі під дією електричного поля разом з ε'_a; інші символи – параметри, що з'являються у феноменологічному рівнянні густини вільної енергії.

Як видно з рис. 5 та рис. 6 теоретичні криві (суцільні лінії), що отримані з рівняння (26) досить добре відповідають експериментальним значенням нелінійної діелектричної проникності $\varepsilon_{3,0}$ отриманими в SmC_A^* фазі.

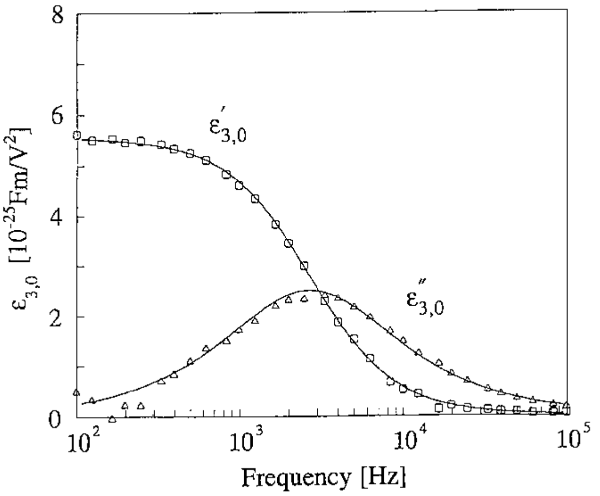

Рис. 5. Дисперсія нелінійної діелектричної проникності третього порядку в $\mathrm{SmC_A^*}$ *фазі при* $t = 105\ C^{\circ}$

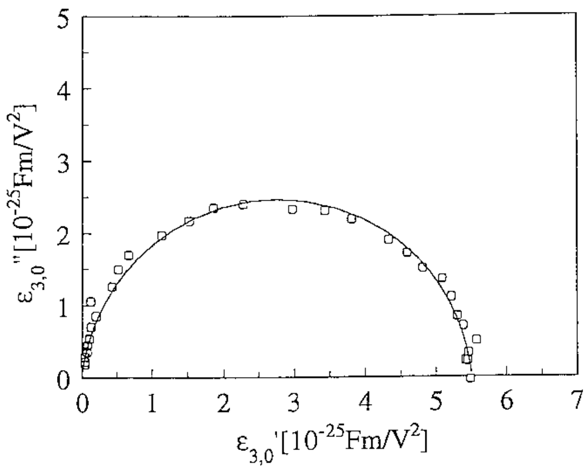

Рис. 6. Діаграма Коул-Кола нелінійної діелектричної проникності третього порядку в $\mathrm{SmC_A^*}$ *фазі при* $t = 105\ C^{\circ}$

Відмітимо також, що діелектрична проникність третього порядку пропорційна чутливості антисегнетоелектричної Гоулдстонівської моди $\chi_{aG}(2q,\ 2\omega)$, яка визначається з співвідношення

$$\chi_{aG}(2q,\ 2\omega) = \frac{\tau_{2q}/\gamma_a}{1 + i\,2\,\omega\tau_{2q}}, \tag{27}$$

де $\tau_{2q}^{-1} = k_a/\gamma_a \cdot (2q)^2$ – час релаксації для хвильового числа $2q$; k_a та γ_a – константи еластичності та в'язкості відповідно.

Очевидно, що рівняння (27) це звичайна релаксація Дебая, але з подвоєною частотою.

Розширення феноменологічної теорії нелінійних реакцій Оріхари та Ішибаши для твердих сегнетоелектриків приводиться в роботі [5]. Авторами було визначено, що нелінійні після-ефектні функції сегнетоелектриків та сегнетоелектричнх рідких кристалів мають різну функціональну форму, особливо в короткочасному та високочастотному режимах.

Отже, результати отримані для нелінійної сприйнятливості Кімурою та Хаякавою на основі вільного обертання дипольного моменту та результати отримані Ішибашою та Оріхарою для сегнетоелектриків та сегнетоелектричних рідких кристалів на основі рівнянь руху відрізняються один від одного та від феноменологічної теорії Накади, хоч лінійна реакція цих систем однакова – типу Дебая. Це означає, що нелінійна характеристика є більш чутливою до діелектричних властивостей за лінійну, завдяки чому нелінійна спектроскопія може бути гарним методом дослідження діелектричних властивостей.

Теоретичне дослідження температурної поведінки нелінійної діелектричної проникності хіральних рідких кристалів в SmA фазі біля сегнетоелектричних SmC^* та SmC_A^* фаз було проведено в роботі [14].

Мінімізуючи рівняння густини вільної енергії, що записане через кут нахилу θ і поляризацію P та розширюючи їх у степеневому рядові $\theta = \sum_{n=1}^{\infty} a_n E_0^n$ та $P = \sum_{n=1}^{\infty} b_n E_0^n$ при дії слабкого електричного поля $E = E_0$, була отримана температурна залежність нелінійної діелектричної проникності третього порядку в SmA фазі біля сегнетоелектричної SmC^* фази:

$$\varepsilon_3 = \frac{A}{(T - T_c)^4}, \tag{28}$$

де T_c – температура фазового переходу; A – коефіцієнт, який має додатний знак при фазовому переході першого порядку і від'ємний знак при фазовому переході другого порядку. Отже, і знак діелектричної проникності третього порядку буде залежати від характеристики фазового переходу СЕРК.

Температурна залежність нелінійної діелектричної проникності ε_3 в SmA фазі біля SmC_A^* фази була також отримана з рівняння густини вільної енергії, в якому враховувався вклад антисегентоелектричних мод:

$$\varepsilon_3 = -\frac{A'}{\left(T - T_f\right)^4} + \frac{B'}{\left(T - T_c\right)^\delta}\left(\frac{C'}{\left(T - T_f\right)^2} - 1\right)\left(\frac{3C'}{\left(T - T_f\right)^2} - 1\right), \tag{29}$$

де A', B', C' – коефіцієнти; δ – критичний показник степені теплоємності. Відмітимо, що в рівнянні (29) вклад сегнетоелектричної моди враховується першим членом, а вклад антисегнетоелектричної м’якої моди – другим членом.

Відзначимо, що експериментальне дослідження нелінійної діелектричної константи третього порядку e_3, в основному, проводиться за допомогою електричних схем, які дозволяють виділити з прикладеної до зразка напруги, гармоніку з потроєною частотою. Але, така задача є можливою лише при дослідженні речовин, струм провідності яких є набагато меншим за струм зміщення (добре очищених від сторонніх домішок). Детальніше, про схеми вимірювання нелінійного діелектричного ефекту СЕРК та їхні специфічні особливості йдеться в роботі [16].

Висновок. Проведенні дослідження показують, що нелінійна характеристика є чутливішою до діелектричних властивостей за лінійну. Отже, теоретичне вивчення нелінійного діелектричного ефекту е досить перспективним науковим напрямком, а отримані результати можуть стати новим інструментом структурного аналізу та сприятимуть розширенню кола можливих практичних застосувань сегнетоелектричних рідких кристалів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:

1. Nakada O. Theory of Non-linear Responses / O.Nakada // J. Phys. Soc. Jpn. – 1960. – 15, №12. – P. 2280.
2. Orihara H. A fenomenological theoty of nonlinear dielectric response of a ferroelectric liquid crystal / H. Orihara, Y. Ishibashi // J. Phys. Soc. Jpn., – 1993. V.62. – No.2. – P.489–496.
3. Orihara H. Nonlinear dielectric spectroscopy of the golstone mode in a ferroelectric liquid crystal / H. Orihara, A. Fukase, Y. Ishibashi // J. Phys. Soc. Jpn. – 1995. – V.64. – No.3. – P. 976–980.
4. Obayashi K. Nonlinear dielectric spectroscopy of the golstone mode in a antiferroelectric liquid crystal / K. Obayashi, H. Orihara, Y. Ishibashi // J. Phys. Soc. Jpn. – 1995. – V.64. – No.9. – P.3188–3191.
5. Orihara H. A Phenomenological Theory of Nonlinear Dielectric Response / H. Orihara, Y. Ishibashi // J. Phys. Soc. Jpn. – 1995. – 64, №1. – P.99.
6. Orihara H. A Phenomenological Theory of Nonlinear Dielectric Response. II-Miller's Rule and Nonlinear Response in Nonferroelectrics / H. Orihara, Y. Ishibashi // J. Phys. Soc. Jpn. – 1997. – 66. – P. 242.
7. Iwata M., Orihara H., Ishibashi Y.// J. Phys. Soc. Jpn. – 1998. – **67**. – P.3130.
8. Orihara H. Electro-optic effect and third-order nonlinear dielectric response in antiferroelectric liquid crystal / H. Orihara, Y. Ishibashi // J. Phys. Soc. Jpn. – 1995. – V.64. – No.10. – P.3775–3786.
9. Nagata T., Iwata M., Orihara H., Ishibashi Y., Miura Y., Mamiya T., Terauchi H.// J. Phys. Soc. Jpn. – 1997. – **66**, №5. – P.1503.
10. Kimura Y., Hayakawa R. // Jpn. J. Appl. Phys. – 1992. – **31**, №10. – P.3387.
11. Kimura Y. Experimental study of nonlinear dielectric relaxation spectra of ferroelectric liquid crystal in the smectic C* phase / Y. Kimura, R. Hayakawa, // Jpn. J. Appl. Phys. –1993. – V.32. – No.10. – P.4571-4577.
12. Furukawa T. Nonlinear dielectric relaxation spectra of polyvinyl acetate / T. Furukawa, K. Matsumoto // Jpn. J. Appl. Phys. – 1992. – V.31. – No.3. – P.840–845.
13. Kimura Y. Nonlinear dielectric relaxations spectroscopy of the antiferroelectric liquid crystal 4-(trifluoromethyl-pheptyloxycarbonyl) phenyl 4′-octyloxybiphenyl-4-carboxylate / Y. Kimura, R. Hayakawa, N. Okabe, Y. Suzuki // Phys. Rev. E. – 1996.– V.53. – No.6. – P.6080–6084.
14. Kimura Y., Isono H., Hayakawa R.// Phys. Rev. E – 2001. – **64**. – P.060701.
15. Kimura Y., Hayakawa R.// Eur. Phys. J. E – 2002. – **9**. – P.3.
16. Шевчук О.Ф. Методи вимірювання нелінійних діелектричних властивостей сегнетоелектричних рідких кристалів / О.Ф. Шевчук / Техніка, енергетика, транспорт АПК , 2018. – №1 (100) – С. 84-90.
17. Fajar A., Murai H., Orihara H.// Phys. Rev. E – 2002. – **65**. – P.041704.
18. Orihara H., Fajar A., Bourny V.// Phys. Rev. E – 2002. – **65**. – P.040701.

Vol.2

№36/2020

ISSN 3375-2389

The journal publishes materials on the most significant issues of our time.
Articles sent for publication can be written in any language, as independent experts in different scientific and linguistic areas are involved.
The international scientific journal "Danish Scientific Journal" is focused on the international audience. Authors living in different countries have an opportunity to exchange knowledge and experience.
The main objective of the journal is the connection between science and society.
Scientists in different areas of activity have an opportunity to publish their materials.
Publishing a scientific article in the journal is your chance to contribute invaluably to the development of science.

1000 copies
Danish Scientific Journal (DSJ)
Istedgade 104 1650 København V Denmark
email: publishing@danish-journal.com
site: http://www.danish-journal.com