

## НОВЫЙ ВКЛАД В СПОНТАННУЮ ПОЛЯРИЗАЦИЮ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

*Е.П.Пождиев, Л.А.Береснев, Л.М.Блинов, С.А.Пикин*

Обнаружено экспериментально и показано теоретически, что в хиральных смектиках  $C$  существует новая составляющая спонтанной поляризации, пропорциональная кубу угла наклона молекул, и характеризующаяся малым временем релаксации.

1. Согласно феноменологической теории <sup>1</sup> сегнетоэлектричество в жидких кристаллах носит вторичный (псевдособственный) характер и возникает благодаря понижению симметрии от  $D_\infty$  смектической  $A$ -фазы, составленной из хиральных молекул ( $A^*$ ), до  $C_2$  хиральной смектической  $C$ -фазы ( $C^*$ ). Поляризация  $P_c$  при этом только формально является параметром перехода  $A^* \leftrightarrow C^*$ , а физическими параметрами перехода являются квадратичные комбинации компонент директора

$$(\xi_1, \xi_2) = (n_z n_x, n_z n_y), \quad (1)$$

где  $n_x = \sin\theta \cos\varphi$ ,  $n_y = \sin\theta \sin\varphi$ ,  $n_z = \cos\theta$ ,  $\theta$  – угол отклонения осей молекул от нормали к поверхностям смектических слоев,  $\varphi$  – азимутальный угол ориентации директора. Электрическая поляризация вызывается спонтанным наклоном молекул благодаря пьезоэффекту

$$(P_x, P_y) \sim (\xi_2, -\xi_1). \quad (2)$$

Пьезополяризация (2) отдельного смектического слоя оказывается пропорциональной углу отклонения молекул  $\theta$  :

$$P_c \sim \mu_p \theta, \quad (3)$$

где  $\mu_p$  — пьезоэлектрический коэффициент.

Движение директора при изменении угла  $\theta$  сопровождается довольно большим ( $10^{-6}$  —  $10^{-5}$  с) временем релаксации  $\tau_\theta$ , которое оценено в  $A^*$ -фазе по частотной дисперсии электроклинного эффекта <sup>2</sup> и в  $C^*$ -фазе по кинетике пироэффекта, возбуждаемого коротким тепловым импульсом <sup>3</sup>. В работе <sup>3</sup> предполагалось, что время релаксации  $\tau_\theta$  пироотклика, характеризующее изменение поляризации  $P_\theta$  при изменении угла  $\theta$ , обусловлено медленными вращениями молекул вокруг их коротких осей. В этой же работе обращалось внимание на наличие в кинетике пироотклика сегнетоэлектрического жидкого кристалла на короткий тепловой импульс ( $\sim 10^{-8}$  с) быстрой составляющей, связанной, по-видимому, с вращениями молекул вокруг их длинных осей.

В данной работе мы показываем, что быстрая составляющая пироэлектрического отклика с временем релаксации  $\tau_t \ll 10^{-8}$  с обусловлена не обсуждавшимся ранее дополнительным вкладом в поляризацию жидкого кристалла, который в ряде случаев может быть соизмерим по величине с пьезовкладом. При этом феноменологическая теория должна быть дополнена новым механизмом дипольного упорядочения.

2. Дополнительный вклад  $P_t$  в поляризацию может быть связан с возникновением упорядоченности по какой-либо дополнительной степени свободы, которой обладают молекулы, например, по ориентации поперечных молекулярных осей. При этом параметр порядка для поперечных осей  $Q' \neq 0$ .

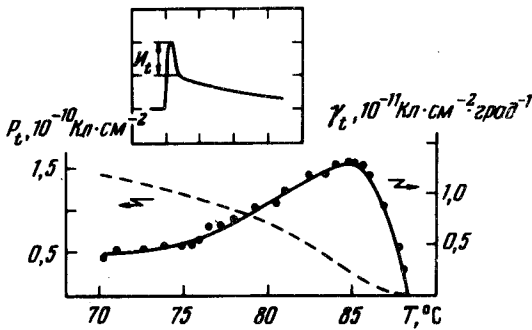


Рис. 1. Температурные зависимости "быстрых" вкладов в пирокоэффициент ( $\gamma_t$ ) и спонтанную поляризацию ( $P_t$ ) для ЛОБАМБЦ. На вставке: осциллограмма пироотклика сегнетоэлектрического жидкого кристалла на гигантский лазерный импульс длительностью  $t_Q \sim 2 \cdot 10^{-8}$  с и мощностью  $Q \sim 10^4$  Вт. Развертка 100 нс/дел, цена деления по вертикали 1 мВ, электрическая постоянная схемы усиления 10 нс

Эта упорядоченность должна возникать ниже точки фазового перехода  $A^* \leftrightarrow C^*$  как вторичное (несобственное) явление и характеризоваться своим временем релаксации. В случае упорядочения коротких осей молекул таким несобственным параметром порядка служат компоненты тензора второго ранга, образуемого квадратичными комбинациями проекций поперечного директора  $n_i^{\prime 4}$ :

$$\eta_1 = Q^1 (n_x^{\prime 2} - n_y^{\prime 2}), \quad \eta_2 = 2Q' n_x' n_y', \quad (4)$$

где  $n_x' = -\sin\varphi$ ,  $n_y' = \cos\varphi$ . Так как собственным параметром перехода  $A^* \leftrightarrow C^*$  являются компоненты (1'), и компоненты спонтанной поляризации преобразуются по закону (2), то в выражении для плотности свободной энергии существует инвариант

$$\mu_t [(P_y \xi_1 + P_x \xi_2) \eta_1 + (P_y \xi_2 - P_x \xi_1) \eta_2] \approx \mu_t P \theta Q', \quad (\theta \ll 1), \quad (5)$$

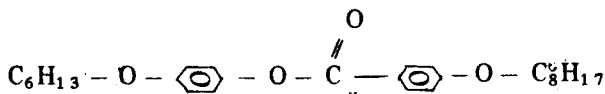
где  $\mu_t$  — феноменологический параметр, определяемый микроскопической природой взаимодействия различных степеней свободы молекул.

Учитывая, что  $Q' \sim \theta^2 \cdot 4$ , дополнительный вклад  $P_t$  в спонтанную поляризацию фазы С должен быть пропорционален

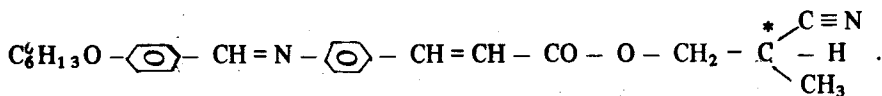
$$P_t \sim \mu_t \theta^3 \quad (6)$$

т. е. новая "быстрая" составляющая спонтанной поляризации  $P_t$  характеризуется не только малым временем релаксации  $\tau_t \ll 10^{-8}$  с, соответствующем вращениям молекул вокруг их длинных осей, но и резкой (кубической) зависимостью  $P_t$  от угла наклона молекул  $\theta$ .

3. Используя методику измерения спонтанной поляризации по пьезоэлектрическому эффекту, возбуждаемому тепловыми лазерными импульсами различной длительности <sup>5</sup>, нам удалось разделить получить "медленную" и "быструю" составляющие спонтанной поляризации  $P_c$  для классического жидкокристаллического сегнетоэлектрика ДОБАМБЦ, а также для сегнетоэлектрических жидких кристаллов на основе нехирального смектика С ГОФЭОБК (п-гексилоксибензиловый эфир п'-октилоксибензойной кислоты)



легированного хиральной примесью ГОБАЩЦ (L-п-гексилоксибензилиден-п'-амино-2-цианопропилциннамат)



На рис. 1 приведены температурные зависимости пьезоэлектрического коэффициента  $\gamma_t \equiv dP_t/dT$  ДОБАМБЦ, измеренного по вольт-ваттной чувствительности  $S_t = U_t/Q \sim \gamma_t^3$  к гигантским лазерным импульсам длительностью  $t_Q \sim 2 \cdot 10^{-8}$  с ( $U_t$  — амплитуда быстрой составляющей пироотклика, воспроизводящей лазерный импульс (вставка на рис. 1),  $Q$  — мощность возбуждающего импульса), и "быстрой" составляющей спонтанной поляризации  $P_t$ , полученной графическим интегрированием кривой  $\gamma_t(t)$ .

На рис. 2 приведены температурные зависимости "быстрых" составляющих пьезокоэффициента  $\gamma_t$  и спонтанной поляризации  $P_t$  для смеси ГОФЭОБК + ГОБАЩЦ (5 вес. %), а также полной поляризации  $P_c$  этой смеси, полученной по пироотклику на "длинный" импульс свободной генерации неодимового лазера длительностью  $t_l \sim 2 \cdot 10^{-4}$  с.

Из рис. 3 хорошо видно, что как для ДОБАМБЦ, так и для смеси "быстрая" составляющая поляризации  $P_t$  оказалась пропорциональной кубу угла наклона молекул в соответствии с выражением (6), а "медленная" составляющая  $P_\theta$ , полученная из полной поляризации  $P_c$  вычитанием "быстрого" вклада  $P_t$ , оказалась пропорциональной углу  $\theta$  в соответствии с выражением для пьезовклада (3).

Параметры  $\mu_p$  и  $\mu_t$  для ДОБАМБЦ составили  $4,3 \cdot 10^{-4}$  Кл·м<sup>-2</sup>·рад<sup>-1</sup> и  $6 \cdot 10^{-5}$  Кл·м<sup>-2</sup>·рад<sup>-3</sup>, соответственно. Для смеси ГОФЭОБК + ГОБАЩЦ (5%)  $\mu_p = 2 \cdot 10^{-4}$  Кл·м<sup>-2</sup>·рад<sup>-1</sup>, а  $\mu_t = 3 \cdot 10^{-4}$  Кл·м<sup>-2</sup>·рад<sup>-3</sup>. Для ДОБАМБЦ новый вклад  $P_t$  составляет малую долю от пьезовклада  $P_\theta$  ( $P_t \approx 0,03 P_\theta$ ), в то же время относительный вклад "быстрой" составляющей  $P_t$  в спонтанную поляризацию нехирального смектика С ГОФЭОБК, индуцированную хиральной примесью ГОБАЩЦ, значительно выше ( $P_t \approx 0,43 P_\theta$ ).

4. Увеличивая дипольный момент  $P_{\text{мол}}$  в хиральном фрагменте примесных молекул, вводимых в нехиральные смектики С, мы обнаружили резкое увеличение относительного вклада новой "быстрой" составляющей  $P_t$  в таких системах. При этом зависимость поляризации  $P_t$ , нормированной на один и тот же угол  $\theta$ , от величины  $P_{\text{мол}}$  носит ярко выраженный нелинейный характер, независимо от выбора смектической С матрицы.

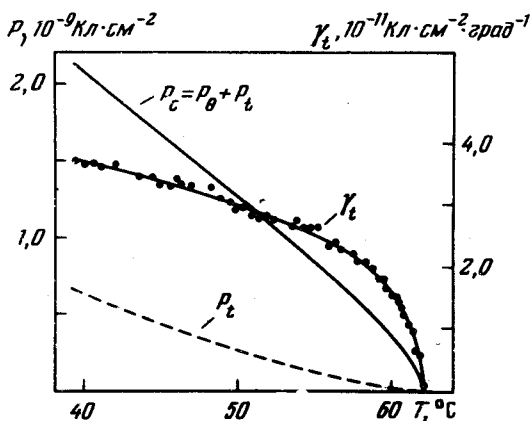


Рис. 2

Рис. 2. Температурные зависимости "быстрых" вкладов в пирокоэффициент ( $\gamma_t$ ) и спонтанную поляризацию ( $P_s$ ) и полной спонтанной поляризации ( $P_c$ ) нехирального смектического С жидкого кристалла ГОФЭОБК, легированного хиральной примесью ГОБАЦЦ (5 вес. %)

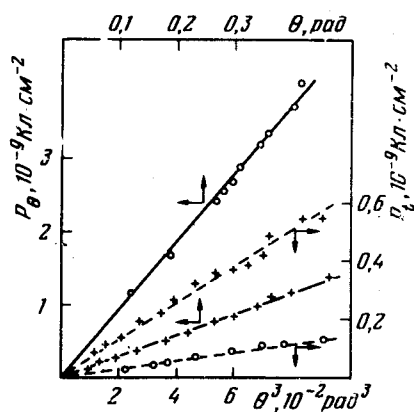


Рис. 3

Рис. 3. Сплошные линии – зависимости "медленной" составляющей спонтанной поляризации  $P_\theta(\theta)$  для ДОБАМБЦ ( $\circ$ ) и для смеси ГОФЭОБК + ГОБАЦЦ ( $+$ ). Пунктирные линии – зависимости "быстрой" составляющей спонтанной поляризации  $P_t(\theta^3)$  для ДОБАМБЦ ( $\circ$ ) и для смеси ГОФЭОБК + ГОБАЦЦ ( $+$ )

Новый механизм дипольного упорядочения, обсуждаемый в данной работе, по-видимому ответственен и за обнаруженную в работе <sup>6</sup> нелинейную зависимость эффективного дипольного момента, рассчитанного на одну хиральную молекулу из спонтанной поляризации, от величины  $P_{\text{мол}}$  некоторых жидкокристаллических сегнетоэлектриков.

Такая нелинейная зависимость  $P_t$  от дипольного момента  $P_{\text{мол}}$  в хиральном фрагменте позволяет утверждать, что упорядочение поперечных молекулярных осей при больших значениях  $P_{\text{мол}}$  вызывается взаимодействием поперечной составляющей  $P_{\text{мол}}$  с локальным электрическим полем. Конечно, этот вывод не исключает возможности существования и других механизмов упорядочения.

В заключение авторы выражают благодарность В.А.Байкалову за помощь в проведении эксперимента.

#### Литература

1. Пикин С.А., Инденбом В.Л. УФН, 1978, 125, 251.
2. Garoff S., Meyer R.V. Phys. Rev. Lett., 1977, 38, 848; Phys. Rev. A, 1979, 19, 338.
3. Береснев Л.А., Блинов Л.М., Соколова Э.Б. Письма в ЖЭТФ, 1978, 28, 340.
4. Пикин С.А. Структурные превращения в жидких кристаллах. М.: Наука. 1981.
5. Blinov L.M., Beresnev L.A., Shtykov N.M., Elashvili Z.M. J. de Phys., 1979, 40, C3.269.
6. Береснев Л.А., Пожидаев Е.П., Блинов Л.М., Павлюченко А.И., Этинген Н.Б. Письма в ЖЭТФ, 1982, 35, 430.

Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей НИОПиК

Институт кристаллографии  
Академия наук СССР

Поступила в редакцию  
27 ноября 1982г.