

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК С РЕКОРДНОЙ СПОНТАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИЕЙ

Л.А. Береснев, Е.П. Пожидаев, Л.М. Блинов

А.И. Павлюченко, Н.Б. Эттинген

В смектическом C жидком кристалле в широком интервале температур получена спонтанная поляризация, превышающая таковую для лучшего из известных жидкокристаллических сегнетоэлектриков в 1,5 раза.

1. Поиск сегнетоэлектрических жидких кристаллов (ЖК) с высокой спонтанной поляризацией (P_c) представляет не только фундаментальный интерес для физики жидких кристаллов и физики сегнетоэлектриков, но также и большой практический интерес, обусловленный в первую очередь возможностью использования сегнетоэлектрических ЖК в линейных электрооптических устройствах с высоким быстродействием и низкими управляющими напряжениями¹. Максимальной величиной P_c до сих пор обладал жидкий кристалл $L-n$ -гексилоксибензилиден- n' -амино-2-хлорпропилиннамат (ГОВАХПЦ)², у которого $P_c \cong 2 \cdot 10^8$ Кл · см⁻² в хиральной смектической H (S_n^*) фазе при температуре $T \geq 45^\circ\text{C}$ ³, однако в хиральной смектической C (S_c^*) фазе (в которой наблюдается пригодный для практического использования в линейных электрооптических устройствах линейный электрооптический эффект) P_c не превышает $1,5 \cdot 10^{-8}$ Кл · см⁻², а узкий диапазон этой S_c^* фазы лежит в области довольно высоких температур $67 \div 73^\circ\text{C}$ ^{3,4}.

Проблема дальнейшего повышения P_c , так же как и выбора диапазона рабочих (в том числе низких) температур, для однокомпонентных сегнетоэлектрических ЖК заключается в том, что их молекулы должны одновременно удовлетворять следующим необходимым и достаточным для возникновения спонтанной поляризации условиям⁵: 1) образовывать слоистую смектическую структуру, 2) длинные оси молекул (директор) должны быть отклонены от нормали к поверхностям слоев на некоторый угол $\theta \neq 0$, 3) молекулы должны быть хиральными (оптически активными) и 4) должны иметь поперечный дипольный момент. Требования 2) и 4) антагонистичны, поскольку для достижения высокой величины P_c необходимо увеличивать дипольный момент при концевом хиральном фрагменте молекулы, а это приводит к сужению и даже исчезновению температурного интервала S_c^* фазы (что происходит, например, при замене атома хлора в молекуле ГОВАХПЦ на дипольную группу — $C \equiv N$).

2. В данной работе мы показываем, что высокую поляризацию сегнетоэлектрического ЖК можно получить в смеси двух компонентов, при этом условия 1), 2) реализуются наклонным смектиком, например, нехиральным смектиком C , а условия 3), 4) — растворимой в этом смектике хиральной примесью, молекулы которой в хиральном фрагменте содержат дипольный момент. В первых попытках P_c , индуцированная хиральными примесями в смектиках C , не превышала 10^{-9} Кл · см⁻²^{3,6}.

Из проведенных нами исследований следует, что величина P_c , индуцированная хиральной примесью в смектике C ("матрице"), во-первых, примерно пропорциональна концентрации примеси, во-вторых, углу отклонения молекул матрицы от нормали к поверхностям смектических слоев, в-третьих, жесткости молекулярного скелета примеси; повышению P_c способствует также оптимальное соотношение длин молекул матрицы и примеси.

Учитывая вышеперечисленные факторы, мы получили в смеси нехирального смектика C с хиральной немезогенной примесью величину $P_c \cong 2,2 \cdot 10^8$ Кл · см⁻², что почти в 1,5 раза превышает поляризацию ГОВАХПЦ в S_c^* фазе. При этом рекордному значению P_c соответствует температура -4°C . Даже при столь низкой температуре время переключения директора в ячейке толщиной 8 мкм при смене полярности управляющего напряжения амплитудой 50 Вт составило менее 2 мс (что недостижимо в нематических ЖК). На рис. 1 приведены температурные зависимости спонтанной поляризации $P_c(T)$ и пироэлек-

трического коэффициента $\gamma(T) \neq dP_c/dT$ смеси смектического S жидкого кристалла ЖК-1246 с хиральной примесью ЖК-1239, концентрация (c) которой составила $c = 12,5$ вес.%. Измерение $P_c(T)$ и $\gamma(T)$ производилось импульсной пьезоэлектрической методикой⁷, а геометрия опыта по измерению времени переключения директора была аналогична работе¹.

В зависимости максимальной спонтанной поляризации от концентрации примеси (рис.2) наблюдается максимум, связанный с обнаруженным нами сильным уменьшением угла θ при увеличении концентрации примеси. Уменьшением угла θ объясняется также падение максимального дипольного момента $\mu_{\text{эфф}}$, пересчитанного на одну хиральную молекулу из максимальной спонтанной поляризации (рис.2) ($\mu_{\text{эфф}} = P_c M / N_0 \rho$, где M — молекулярный вес хиральной молекулы, N_0 — число Авогадро, $\rho \cong 1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ — плотность жидкого кристалла).

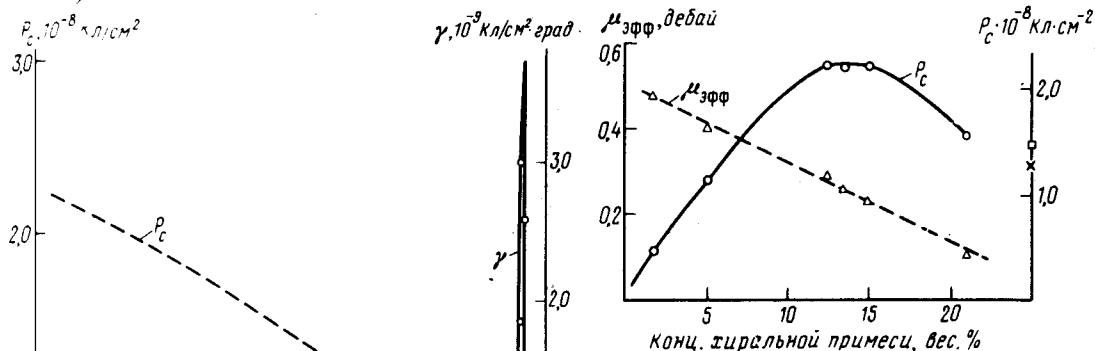


Рис.1. Температурные зависимости пьезоэлектрического коэффициента (γ) и спонтанной поляризации (P_c) для смеси смектического S жидкого кристалла ЖК-1246 с хиральной примесью ЖК-1239 12,5 вес.%

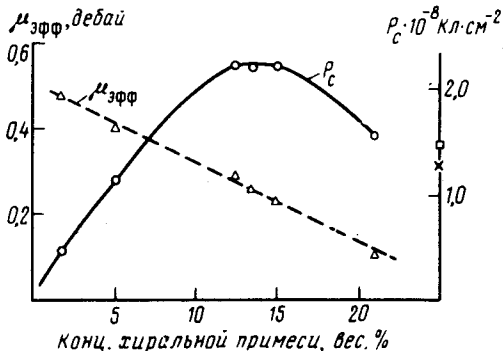


Рис.2. Зависимости максимальной спонтанной поляризации (P_c) и эффективного дипольного момента ($\mu_{\text{эфф}}$), приходящегося на одну молекулу хиральной примеси ЖК-1239, от концентрации этой примеси, \square, x — значения максимальной P_c для ГОБАХПЦ в хиральной смектической S фазе, полученные в³ и⁴, соответственно

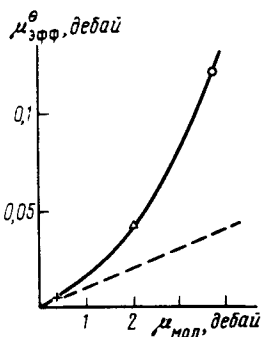


Рис.3. Сверхлинейная зависимость эффективного дипольного момента, нормированного на угол θ ($\mu_{\text{эфф}}^\theta$), в смектической S фазе от дипольного момента в хиральном фрагменте ($\mu_{\text{мол}}$) молекул ДОБАМБЦ (+), ГОБАХПЦ (Δ), ЖК-1239 (\circ)

3. Согласно имеющимся представлениям^{5,8} сегнетоэлектрические жидкие кристаллы являются псевдособственными сегнетоэлектриками, в которых дипольное упорядочение является вторичным эффектом, а первичным является ориентационное упорядочение хиральных молекул, расположенных в наклонных смектических слоях. При этом основной вклад в величину спонтанной поляризации вносят пьезо- и флексоэлектрические взаимодействия (роль параметра перехода играет угол θ), а диполь-дипольные взаимодействия пренебрежимо малы⁸.

Однако, при сравнении эффективных дипольных моментов $\mu_{\text{эфф}}^\theta$, нормированных на один и тот же угол наклона хиральных молекул от нормали к поверхностям смектических слоев, в трех веществах: ДОБАМБЦ (*L*-*n*-децилоксибензилден-*n*-амино-2-метилбутилциннамат),

ГОБАХПЦ и ЖК-1239 – наблюдается существенное отличие от линейности зависимости $\mu_{\text{эфф}}^{\theta}$ от величины дипольного момента $\mu_{\text{мол}}$ при хиральном фрагменте молекул (рис.3).

Поскольку стерические факторы для молекул этих веществ примерно одинаковы из-за сходства строения молекулярных скелетов и хиральных фрагментов, то суперлинейный ход кривой $\mu_{\text{эфф}}^{\theta}$ ($\mu_{\text{мол}}$) может быть, по-нашему мнению, связан с увеличением вклада диполь-дипольных взаимодействий в дипольное упорядочение при увеличении дипольного момента в хиральном фрагменте молекул.

Таким образом, подбором хиральной примеси в наклонном смектике можно смоделировать переход от псевдособственного ориентационного к собственному (диполь-дипольному) сегнетоэлектрическому упорядочению.

Авторы выражают благодарность В.А.Байкалову за электрооптические измерения.

Литература

1. Clark N.A., Lagerwall S.T. Appl. Phys. Lett., 1980, 36, 899.
2. Keller P., Juge S., Liebert L., Strzelecki L. C. R. Acad. Sc. Paris. 1976, C-282, 639.
3. Beresnev L.A., Blinov L.M. Ferroelectrics, 1981, 33, 129.
4. Petit L., Pieranski P., Guyon E. C. R. Acad. Sc. Paris, 1977, B-284, 535.
5. Meyer R.B., Liebert L., Strzelecki L., Keller P. J. de Phys. Lett., 1975, 36, L-69.
6. Kuszynski W., Stegemeyer H. Chem. Phys. Lett., 1980, 70, 123.
7. Blinov L.M., Beresnev L.A., Shtykov N.M., Elashvili Z.M. J. de Phys., 1979, 40, C3-269.
8. Пикун С.А., Инденбом В.Л. УФН, 1978, 125, 251.

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и красителей (НИОПиК)

Поступила в редакцию
6 апреля 1982 г.