

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВО
В ЖИДКОМ КРИСТАЛЛЕ ГРУППЫ ЭФИРОВ

*М.В.Лосева, Б.И.Островский, А.З.Рабинович,
А.С.Сонин, Б.А.Струков, Н.И. Чернова*

Обнаружена спонтанная поляризация и сегнетоэлектрические свойства в смектической *C*-фазе нового химически устойчивого хирального жидкого кристалла.

Несмотря на то, что сегнетоэлектрические жидкие кристаллы изучаются немногим более трех лет, накопленные экспериментальные дан-

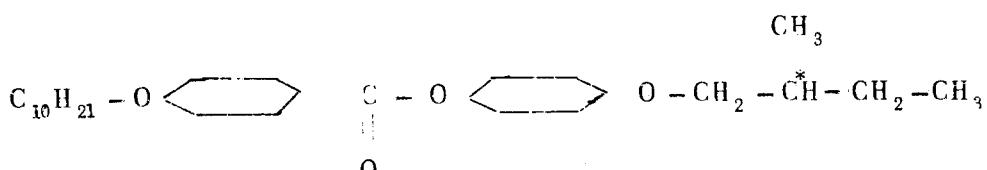
ные уже позволяют сделать некоторые выводы об особенностях дипольного упорядочения в этой системе [1 - 3].

Сегнетоэлектрическое упорядочение в жидкокристаллах, как известно, реализуется в смектической C-фазе, образованной хиральными молекулами (C*). Наклон молекул на угол θ , возникший при переходе из высокотемпературной смектической A (A^*) в C*-фазу можно рассматривать как некоторую деформацию, приводящую в силу асимметричности формы молекул к преимущественной ориентации их постоянных поперечных диполей в смектических слоях. Как указано в [2] физической причиной упорядочения диполей может быть также допускаемый симметрией C* спонтанный флексоэлектрический эффект обусловленный геликоидальным закручиванием (деформацией) C*

Измеренная прямым методом спонтанная поляризация в жидкокристаллическом сегнетоэлектрике d-п-декилоксибензилиден-п'-амино-2 метилбутил циннамате (ДОБАМБЦ) и его гомологах [4,5] оказалась в 10^2 – 10^3 раз меньше чем у обычных сегнетоэлектриков, что в пересчете на одну молекулу составляет 10^{-2} ее постоянного дипольного момента. Это указывает на то, что характер молекулярного движения в смектической C*-фазе незначительно меняется по сравнению с неполярной смектической A*-фазой, а возникновение поляризации, в согласии с выше-сказанным, является результатом слабой спонтанной деформации C*. В этом случае следует ожидать универсального характера поведения различных физических величин вблизи фазового перехода $A^* \rightarrow C^*$, определяемого ориентационным упорядочением молекул C*. Имеющиеся экспериментальные данные, однако, страдают тем недостатком, что эффекты дипольного упорядочения изучались на примере соединений, принадлежащих только к классу азометинов [6]. Кроме того низкая гидролитическая устойчивость азометиновых соединений обуславливает загрязнение исследуемых веществ продуктами гидролиза, приводя к изменению температур фазовых переходов, что неудобно как для проведения экспериментов, так и для практического использования C*. В связи с вышесказанным был предпринят поиск жидкокристаллических сегнетоэлектриков среди других химических классов соединений, в том числе и более устойчивых.

В данной работе мы сообщаем об обнаружении сегнетоэлектрических свойств у жидкокристаллического соединения, принадлежащего к группе эфиров.

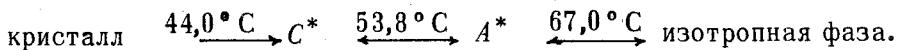
d-4-(2-метилбутокси) фениловый эфир 4-декилоксибензойной кислоты



был получен ацилированием 4-(2-метилбутокси) фенола хлорангидридом 4-декилокси бензойной кислоты в сухом пиридине при комнатной темпе-

ратуре. Чистота соединения доказана хроматографически. Асимметричное положение атома углерода C^* обеспечивает хиральность молекулы, а поперечный момент образован связью $C=O$ в соединительном мостике бензольных колец.

Схема фазовых переходов, обнаруженных по наблюдению текстурных превращений в тонком слое исследуемого вещества с помощью поляризационного микроскопа:



В C^* -фазе наблюдается характерное геликоидальное расположение длинных осей молекул по смектическим плоскостям, причем шаг спирали составляет ~ 6 мкм. В постоянном электрическом поле определенной величины происходит "раскручивание" геликоида, причем ориентация директора n в раскрученном состоянии зависит от знака поля E , т.е. наблюдается характерный для сегнетоэлектрических C^* линейный электрооптический эффект, обусловленный взаимодействием поля с ансамблем постоянных диполей молекул.

Для измерения спонтанной поляризации (P_s) и ее температурной зависимости была применена схема [7], позволяющая при переполяризации синусоидальным напряжением компенсировать линейные составляющие импеданса образца, что повышает точность измерений. Измерения проведены на образцах приготовленных в плоскопараллельных стеклянных ячейках с прозрачными проводящими электродами. Получение планарной ориентации и контроль за процессом переполяризации осуществлялись способом, указанным в [5].

Зависимость P_s от температуры в C^* -фазе, измеренная на частоте 20 Гц, приведена на рис.1 и рис.2 и аппроксимируется выражением вида: $P_s \sim (T_c - T)^{0,43 \pm 0,05}$. Характерно, что величина спонтанной поляризации в изученном сегнетоэлектрике примерно на порядок меньше, чем у гомологов ряда азометинов [4,5]. Фазовый переход из сегнетоэлектрической C^* в неполярную A^* -фазу так же как и у ранее исследовавшегося жидкого кристалла ДОБАМБЦ [5] является фазовым переходом второго рода.

Измеренная по методу [5,8] температурная зависимость угла наклона длинных осей молекул к нормали смектических слоев θ , являющегося параметром фазового перехода $C^* - A^*$ (рис.2), имеет характерный для систем с короткодействующим взаимодействием вид: $\theta \sim (T_c - T)^{0,35 \pm 0,06}$.

Подтверждается, ранее установленное для ДОБАМБЦ систематическое (полученное на различных образцах) превышение критического индекса для спонтанной поляризации P_s над критическим индексом для θ , что согласуется с представлениями [2] о существенной роли флексоэлектрического эффекта в образовании спонтанной поляризации в C^* .

Выражение для поляризации с учетом флексоэлектрического эффекта согласно [2] имеет вид

$$P_s \sim |\mu_1 - \mu_2 q| \theta,$$

где μ_1 и μ_2 — коэффициенты отвечающие соответственно линейному (пьезоэлектрическому) и изгибному (флексоэлектрическому) эффектам, а q — "волновое" число связанное с величиной шага спирали p соотношением $q = 2\pi/p$.

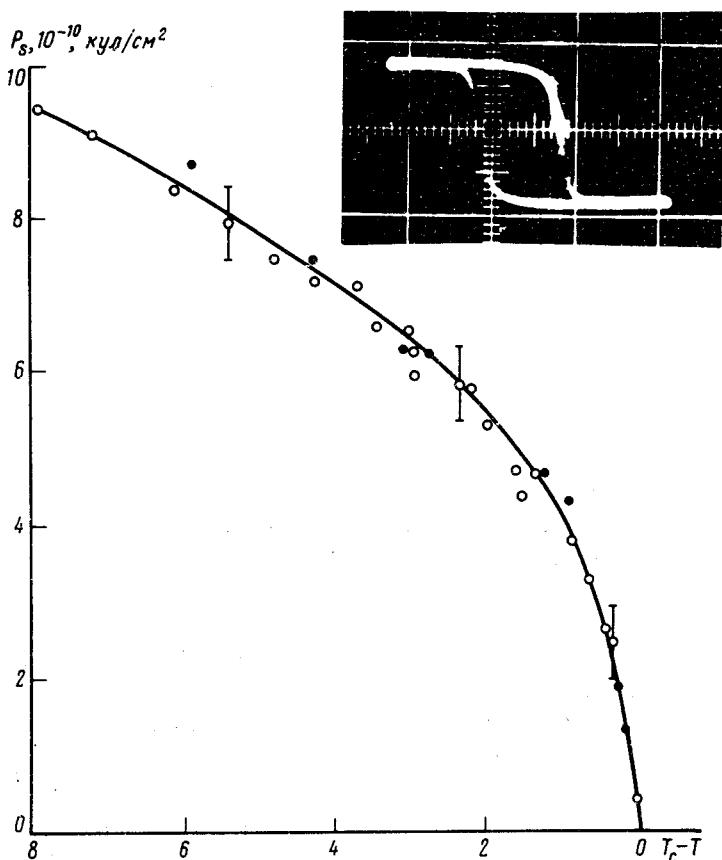


Рис. 1. Температурная зависимость спонтанной поляризации в окрестности фазового перехода $C^* - A^*$. В правом верхнем углу представлена типичная осциллограмма пере-поляризации C^* , на основе которой определяется P_s ; $T_c = 53,8^\circ\text{C}$

Слабая температурная зависимость $q = q(T_c - T)$, наблюдавшаяся, например, в ДОБАМБЦ [3,8], действительно приводит к небольшому отличию в температурных зависимостях θ и P_s и перенормировке критического показателя для P_s .

Таким образом полученные результаты в целом указывают на общий характер фазового перехода $C^* - A^*$ и дипольного упорядочения у жидких кристаллов, принадлежащих к различным химическим классам соединений, подтверждая тем самым ориентационную трактовку возникновения P_s в хиральных смектических C жидких кристаллах.

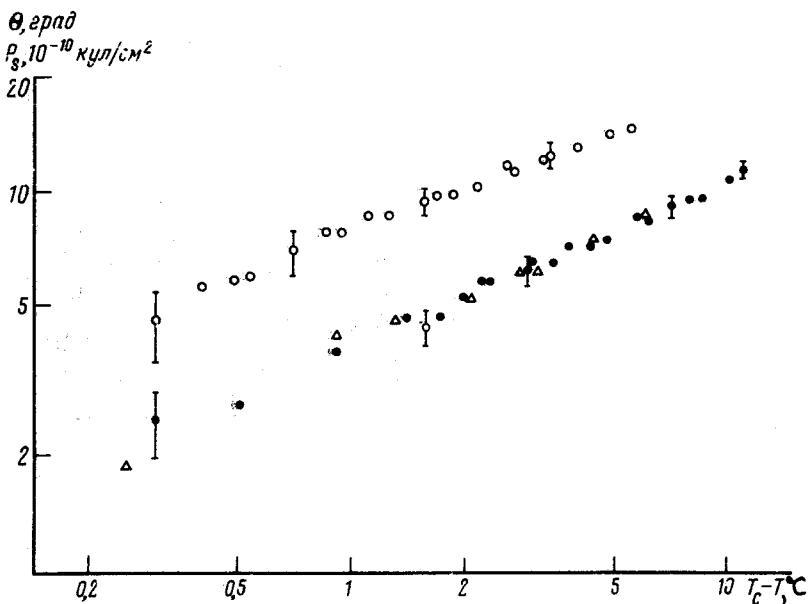


Рис. 2. Температурные зависимости угла наклона молекул в смектических слоях θ (○) и спонтанной поляризации P_s (● и Δ – различные серии измерений) в двойном логарифмическом масштабе

В заключение отметим, что точка фазового перехода T_c , определяемая по температурным зависимостям P_s и θ , практически не изменялась при многократных измерениях, проведенных на негерметизированных образцах. Это обстоятельство свидетельствует о высокой устойчивости нового сегнетоэлектрического жидкого кристалла и в сочетании с довольно низкой величиной T_c позволяет рассматривать его как удобный объект для экспериментальных исследований и практических разработок.

Авторы благодарны Б.М.Болотину за полезные советы и обсуждения.

Всесоюзный
научно-исследовательский институт
оптико-физических измерений

Поступила в редакцию
1 августа 1978 г.

Литература

- [1] R.B.Meyer, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **40**, 33, 1977.
- [2] С.А.Пикин, В.Л.Инденбом. IV Междунар. конф. по сегнетоэлектричеству, тезисы, стр. 75, Ленинград, 1977.
- [3] Б.И.Островский, А.З. Рабинович А.С.Сонин, Б. А.Струков. ЖЭТФ, **74**, 1748, 1978.
- [4] P.Martinot-Lagarde. J. de Physique Lett., **38**, 17, 1977.
- [5] Б.И.Островский, А.З.Рабинович, А.С.Сонин, Б.А.Струков, Н.И.Чернова. Письма в ЖЭТФ, **25**, 80, 1977.

[6] P.Keller, L.Liebert, L.Strzelecki. *J. de Physique Coll.*, C3, 37, 27,
1976.

[7] H.Diamant, K.Drenk, R.Pepinsky. *Review Scient. Instrum.*, 28, 30,
1957.

[8] P.Martinot-Lagarde. *J. de Physique Coll.*, C3, 37, 129, 1976.
