1974 г. Сентябрь

Том 114, вып. 1

# УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

535.324

## ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

### Л. М. Блинов

#### СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение. Общие сведения о жидких кристаллах	67
2. Анизотропия электрических и оптических свойств жидких крис	таллов 69
3. Электрооптические эффекты в нематических жидких кристаллах	71
а) Деформация электрическим полем (72). 1) Теория (73). 2) Эн	спери-
ментальные данные (75). — б) Электромеханический эффект и	«сегне-
тоэлектричество» (76). в) Электрогидродинамическая неустойчивост	гь. До-
мены и дифракция света (77). 1) Теория ЭГД неустойчивостей	i (78).
2) Экспериментальные данные (81). — г) Динамическое рассеяние све	та. (82)
4. Электрооптика холестерических жидких кристаллов.	
a) XMK c $\varepsilon \Delta > 0$ (85). 6) XMK c $\varepsilon \Delta < 0$ (88).	
5. Другие примеры электрооптических эффектов	
а) Смектические жидкие кристаллы (89). б) Эффект «гость-хозяин»	в при-
месных НЖК (90). в) Эффект Керра (91).	
6. Заключение. О возможностях применения различных электроонти	ческих
явлений	92
Цитированная литература	92

# 1. ВВЕДЕНИЕ. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

.

Жидкие кристаллы — это жидкости, в которых имеет место определенный порядок расположения молекул и, как следствие этого, анизотропия механических, электрических, магнитных и оптических свойств. Жидкокристаллическое состояние возникает при определенных условиях в органических веществах с резко анизометричными молекулами, т. е. молекулами, имеющими явно выраженную протяженность в одном из направлений, или плоскостность. Хорошим примером такого вещества является *n*-метоксибензилиден-*n'-н*-бутиланилин (сокращенно МББА).

$$CH_3O - O - CH = N - O - C_4H_g$$
,

обнаруживающий в определенном интервале температур (21—47 °C) жидкокристаллическую фазу простейшего типа — нематическую.

Нематические жидкие кристаллы (НЖК) характеризуются дальним ориентационным порядком и полной свободой перемещения центров тяжести отдельных молекул в пространстве, а также вращений молекул вокруг длинных (а иногда и коротких) осей (см. рис. 1, а, где черточками обозначены молекулы НЖК). Моделью нематической фазы может служить ящик с карандашами, который слегка встряхивают для имитации теплового движения: если трясти не очень сильно, карандаши перемещаются,

© Издательство «Наука»,

«Успехи физических наук», 1974 г.

оставаясь параллельными друг другу; при сильной тряске в ящике будет полный беспорядок. Подобно этому ведут себя и термотропные \*) НЖК: при низких температурах это обычные твердые кристаллы, при повышении температуры происходит фазовый переход в нематическое состояние (точка плавления), при еще более высокой температуре имеет



Рис. 1. Структура жидких кристаллов нематического (a), холестерического (б) и смектического (в) типов. место второй фазовый переход — в изотропно-жидкое состояние (точка прояснения).

Разновидностью нематических веществ являются холестерические жидкие кристаллы (ХЖК). Здесь также имеется ориентационный и отсутствует трансляционный порядок. Но ХЖК образуют вещества с оптически активными молекулами (вращающими плоскость поляризации света), асимметрия которых приводит к закрученной структуре жидкого кристал-

ла. На рис. 1, б сплошными черточками показано расположение молекул в наиболее близком к наблюдателю слое ХЖК, в более глубоком слое молекулы повернуты на малый угол ф относительно молекул первого слоя (это показано штриховыми черточками). Для последующих слоев угол ф увеличивается, и весь препарат в целом образует спираль с осью, перпендикулярной осям молекул и плоскости рисунка. Примерами веществ, образующих ХЖК, могут служить эфиры холестерина или оптически активные изомеры соединений типа



где оптическая активность вызвана асимметричным расположением CH<sub>3</sub>группы в длинном «хвосте» молекулы (температурный интервал холестерической фазы указанного вещества: 35 — 76 °C).

Вторым важным классом жидкокристаллических веществ являются смектические жидкие кристаллы (СЖК), для которых помимо ориентационного характерен еще и одномерный трансляционный порядок (рис. 1, e). СЖК по своей структуре ближе всего к твердым кристаллам, и не случайно в веществах, образующих и нематическую, и смектическую фазы, последовательность смены фаз при понижении температуры такова: изотропная жидкость → НЖК → СЖК → твердый кристалл.

Примером может служить следующее вещество с диапазоном существования метастабильной смектической фазы 61-35 °C:



<sup>\*)</sup> Существуют еще и лиотропные жидкие кристаллы, образующиеся в концентрированных (как правило, водных) растворах некоторых красителей, мыл, биологических прецаратов и т. п. Их электрооптические свойства практически не изучены <sup>80</sup>, и в дальнейшем речь будет идти только о термотропных жидких кристаллах.

Уместно задаться вопросом, какие же конкретные вещества склонны к образованию жидкокристаллического состояния? Неоднократно делались попытки построить молекулярно-статистическую теорию жидких кристаллов, т. е. вывести их термодинамические свойства из особенностей электронной структуры молекул. В настоящее время принято считать. что определяющую роль в образовании жидкокристаллического состояния играют дисперсионные (ван-дер-ваальсовы) силы притяжения между молекулами и стерические силы отталкивания. Наиболее важной молекулярной характеристикой, определяющей тенденцию конкретного вещества к образованию жидкокристаллического состояния, является анизотропия электронной поляризуемости. В этом смысле предпочтительнее длинные палочкообразные молекулы с расположенными в ряд бензольными кольцами. Положительным фактором является наличие цени сопряжения (чередования одиночных и двойных химических связей) вдоль всего скелета молекулы, поскольку сопряжение увеличивает продольную компоненту молекулярной поляризуемости. Наличие у молекул постоянного дипольного момента, по-видимому, не коррелирует со способностью вещества образовывать жидкие кристаллы, хотя зачастую определяет их электрическое и электрооптическое поведение. Весьма существенной является форма концевых групп молекулы (стерический фактор). Например, бутильная группа н-С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub>--, как правило, способствует получению наиболее низкотемпературных жидких кристаллов: удлинение концевой группы приводит к снижению анизотропии поляризуемости вследствие «скручивания» молекулы, более короткие группы слишком жестко сцепляют молекулы, повышая тем самым температуру фазового перехода.

Более подробные сведения о структуре и свойствах жидких кристаллов можно получить из обзора<sup>1</sup> и книги<sup>2</sup> Чистякова. Химические и физикохимические аспекты жидких кристаллов освещены в<sup>3,4</sup>, а технология жидких кристаллов и применение их в электрооптических устройствах в<sup>5</sup>. В монографии Капустина<sup>6</sup> довольно подробно описаны результаты ранних работ по электрооптике жидких кристаллов. Цель настоящего обзора — осветить с единой точки зрения физические механизмы электрооптических явлений и, на этой основе, результаты новых публикаций, относящихся к данной теме.

### 2. АНИЗОТРОПИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Количественно степень упорядоченности жидкого кристалла определяется параметром ориентационного порядка S, введенным Цветковым <sup>7</sup>:

$$S = \frac{1}{2} \left( 3 \overline{\cos^2 \Theta} - 1 \right); \tag{1}$$

здесь  $\Theta$  — угол между осью индивидуальной молекулы жидкого кристалла и преимущественным направлением всего ансамбля, а усреднение проведено и по ансамблю, и по времени. Преимущественное направление совпадает с оптической осью жидкого монокристалла и должно быть задано внешним воздействием (стенкой кюветы, полем, потоком). В соответствии со смыслом определения степени упорядоченности S = 1 для твердых кристаллов с параллельным расположением молекул и S = 0 для изотропно-жидкой фазы. В жидком кристалле 0 < S < 1 и полностью определяет анизотропию электрических и оптических свойств. В частности, анизотропия диамагнитной восприимчивости, а также электронной части диэлектрической восприимчивости жидкого нематического монокристалла определяется через анизотропию параметров тех же веществ в твердой фазе (например, в *n*-азоксианизоле):

$$\Delta \chi_{\rm HHK} = \chi_{\rm H} - \chi_{\perp} = S \Delta \chi_{\rm TB}, \qquad (2)$$
  
$$\Delta \alpha_{\rm HKK} = \alpha_{\rm H} - \alpha_{\perp} = S \Delta \alpha_{\rm TB}.$$

Более сложные соотношения имеют место для анизотропии показателя преломления ( $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ ), связанного с  $\Delta \alpha$  соотношением Лоренц — Лорентда, полной диэлектрической проницаемости, включающего в себя ориентационную компоненту ( $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ ) и анизотропии электро-



Рис. 2. Характерные температурные зависимости степени упорядоченности (a), показателей преломления (б), диэлектрической постоянной (в) и электропроводности (г) НЖК.

t<sup>0</sup><sub>TH</sub>, t<sup>0</sup><sub>BH</sub> — температуры фазовых переходов «твердое тело → НЖК» и «НЖК → изотропная жидкость». проводности ( $\Delta \sigma = \sigma_{||} - \sigma_{\perp}$ ). Однако сохраняется общая закономерность монотонного снижения всех этих величин  $\Delta n$ ,  $\Delta \varepsilon$ ,  $\Delta \sigma \rightarrow 0$  при  $S \rightarrow 0$ . Анизотропны также вязкость и упругость жидких кристаллов.

На рис. 2 показаны типичные температурные зависимости степени упорядоченности, показателей преломления, измеренные для вектора поляризации света, параллельного  $(n_{ll})$  и перпендикулярного (n\_) оптической оси НЖК, удельной электропроводности для электрического поля, параллельного ( $\sigma_{ii}$ ) перпендикулярного ( $\sigma_{\perp}$ ) оптической оси, и аналогичным образом определенных компонент диэлектрической постоянной (є<sub>11</sub> и є<sub>1</sub>). Следует отметить, что  $\Delta n > 0$  во всех известных НЖК и СЖК

в соответствии с анизотропией электронной поляризуемости молекул. В то же время знак  $\Delta \sigma$  различен для НЖК и СЖК в соответствии с анизотропией вязкости, определяющей анизотропию подвижности носителей заряда. В НЖК (за редкими исключениями <sup>46</sup>)  $\Delta \sigma > 0$ , поскольку движение носителей заряда в направлении длинных осей молекул осуществляется легче; в СЖК, наоборот, подвижность носителей заряда выше для направления вдоль смектических слоев, т. е. перпендикулярно осям молекул, и потому  $\Delta \sigma < 0$ .

Циэлектрическая анизотропия жидких кристаллов может быть как положительна (на рис. 2, в штриховые кривые), так и отрицательна (на рис. 2, в сплошные кривые). Это зависит от соотношения между анизотропией поляризуемости молекулы и величиной постоянного дипольного момента, а также от угла ф между дипольным моментом и длинной молекулярной осью. Положительная величина  $\Delta \varepsilon$  характерна для молекул с продольным дипольным моментом ( $\phi \rightarrow 0$ );  $\Delta \varepsilon < 0$  реализуется в тех случаях, когда угол ф велик, например  $\psi \rightarrow 90^{\circ}$ . На рис. 3 приведены частотные зависимости  $\varepsilon_{||}$  и  $\varepsilon_{\perp}$  для двух типичных НЖК с  $\Delta \varepsilon$  ( $\omega \rightarrow 0$ ) > 0 (рис. 3, *a*) и  $\Delta \varepsilon$  ( $\omega \rightarrow 0$ ) < 0 (рис. 3, *b*). Видно, что в области частот дебаевской релаксации диполей знак  $\Delta \varepsilon$  может измениться, а именно он, как будет показано ниже, определяет электрооптическое поведение жидких кристаллов.

70

Теперь легко понять, в чем специфика электрооптических эффектов в жидких кристаллах. Любой процесс переключения их оптических свойств с помощью внешнего электрического поля разбивается на три этапа:

а) Вследствие анизотропии диэлектрической постоянной и электропроводности жидкий монокристалл (аналогично твердому кристаллу) испытывает вращающий момент, стремящийся понизить энергию анизотропного тела в электрическом поле. Например, при  $\sigma = 0$  кристалл стремится повернуться таким образом, чтобы направление максимальной диэлектрической постоянной совпало с направлением поля.



Рис. 3. Типичные частотные зависимости диэлектрической постоянной НЖК при  $\Delta \varepsilon > 0$  (a) и  $\Delta \varepsilon < 0$  (б).

Частоты дебаевской релаксации различны для вращений молекул вокруг короткой ( $f_{D_1}$ ) и длинной ( $f_{D_2}$ ) осей.

б) Вследствие относительно небольшой вязкости и внутреннего трения жидкости вращающий момент действительно приводит к переориентировке жидкого монокристалла за относительно короткое время (этого не случилось бы с твердыми кристаллами из-за сил трения).

в) Вследствие большой анизотропии оптических свойств (показателей преломления и коэффициента поглощения) любое изменение структуры препарата легко фиксируется оптически в полной аналогии со свойствами твердых кристаллов.

Таким образом, вся необычность электрооптики жидких кристаллов обусловлена сосуществованием свойств, характерных для твердых кристаллов и жидкостей, а разнообразие структур (НЖК, ХЖК, СЖК), физических параметров ( $\Delta \varepsilon$ ,  $\Delta \sigma$ ,  $\Delta n$ , анизотропия вязкости и упругости и т. д.) и граничных условий приводит к большому числу различных электрооптических эффектов.

## 3. ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

Первые исследования влияния электрического поля на поглощение света и двулучепреломление НЖК были выполнены еще в 1918 г.<sup>8</sup>. В этой и последующих работах 20-х — 30-х годов <sup>9</sup> основное внимание уделялось механизму ориентации НЖК электрическим полем и интерпретации этого явления на основе потерявшей ныне актуальность теории «дипольных роев». В то время оптически прозрачные электроды еще не были изобретены, что резко затрудняло электрооптический эксперимент с тонкими слоями НЖК. Наиболее достоверные опыты были выполнены Фредериксом и Цветковым <sup>10-12</sup> с использованием поляризованного света и проволочных электродных сеток. К сожалению, в статьях 60-х — 70-х годов названные работы мало цитируются, хотя в них предвосхищены многие из тех идей, которые легли в основу современной теории и применения электрооптических эффектов. Так, в <sup>10</sup> описано интенсивное движение («кипение») НЖК *n*-азоксианизола в полях низкой частоты, сопровождаемое сильным рассеянием света, т. е. по сути дела «эффект динамического рассеяния», заново открытый в 1968 г. <sup>71, 72</sup>. В работе <sup>10</sup> показано также наличие критической частоты поля, выше которой движение НЖК исчезает, и независимость порогового напряжения от толщины слоя жидкого кристалла. Отмечается <sup>10, 11</sup> роль пространственного заряда и ориентационного действия потока жидкости в механизме аномальной ориентировки НЖК с отрицательной диэлектрической анизотропией. И, наконец, в работе <sup>12</sup> впервые сформулирован важный критерий электрогидродинамической неустойчивости НЖК, а именно  $\Delta \varepsilon < 0$ , что показано экспериментально путем варьирования величины и знака  $\Delta \varepsilon$  за счет добавки метоксикоричной кислоты к *n*-азоксианизолу.

Ниже мы вначале рассмотрим два случая наиболее простых электрооптических эффектов в НЖК (деформацию полем и электромеханический эффект), а затем перейдем к электрогидродинамическим неустойчивостям и динамическому рассеянию.

а) Деформация электрическим полем. Основой практически всех экспериментальных исследований электрооптики жидких кристаллов (нематических, холестерических, смектических) служит тонкослойная ячейка (толщина d = 5-100 мкм) с двумя прозрачными электродами 1 на стеклянных подложках 2 (рис. 4, *a*). Между электродами имеется



Рис. 4. Электроонтическая ячейка (a) и различные случаи ориентации НЖК: S-ориентация (б), B-ориентация (s) и T-ориентация (z). капиллярный зазор, фиксированный диэлектрическими прокладками 3. К электродам можно приложить постоянное, синусоидальное или импульсное напряжение 4. Свет проходит сквозь «сэндвич» вдоль оси z перпендикулярно электродам. Для исследования деформаций НЖК электрическим полем применяется поляризованный свет, в ряде случаев монохроматический. В зависимости от знака диэлектрической анизотропии и исходной ориентации молекул НЖК можно наблюдать три разновидности деформаций:

1) Пусть  $\Delta \varepsilon > 0$ , а исходная ориентация молекул (рис. 4, 6)

характеризуется расположением оптической оси НЖК (или «директора» L) параллельно электродам вдоль оси Ox (L || Ox). В этом случае слой НЖК обладает двулучепреломлением с определенной величиной  $\Delta n$ . Электрическое поле, действуя против упругой силы взаимодействия молекул со стенкой, вызывает деформацию «поперечного изгиба» НЖК (S-деформацию, от английского слова «splay»), характеризуемую модулем упругости  $K_{11}$ <sup>13</sup>. В достаточно сильном поле «директор» переориентируется вдоль оси Oz и двулучепреломление исчезает ( $\Delta n \rightarrow 0$ ). Этот эффект называют по-разному: управляемым двулучепреломлением, ориентационным эффектом <sup>15</sup>, нормальной деформацией<sup>14</sup>, управляемой разностью хода и т. д. На наш взгляд, его удобнее всего называть S-эффектом, ввиду краткости и потому, что буква S напоминает о виде деформации. 2) Пусть  $\Delta \varepsilon < 0$  и в исходном состоянии L || Oz (перпендикулярная ориентация; рис. 4, e). В этом случае двулучепреломление отсутствует, но появляется при наложении поля на слой жидкого кристалла. Поле стремится установить «директор» перпендикулярно оси Oz (вследствие  $\Delta \varepsilon < 0$ ), а в некоторых случаях (например, при дополнительном наложении магнитного поля или специальной физико-химической обработке электрода) вдоль определенного направления x или y. Возникающая деформация «продольного изгиба» характеризуется модулем упругости  $K_{33}^{13}$  (В-деформация, от английского слова «bend»). Соответствующий электрооптический эффект, дополнительно к уже приведенным выше терминам, называют еще и DAP-эффектом <sup>29</sup> (деформация вертикально ориентированной фазы). Ниже мы будем называть его В-эффектом в соответствии с аргументацией приведенной в п. 1).

3) Третий вид деформации возникает при  $\Delta \varepsilon > 0$  в исходной ориентации, показанной на рис. 4, г. Здесь L || Ох на одном из электродов, но L || Оу на другом вследствие чего НЖК приобретает закрученную на 1/4 витка! оптически активную структуру. Эта структура поворачивает плоскость поляризации проходящего пучка света строго на 90° <sup>83</sup>. Электрическое поле стремится установить «директор» вдоль оси Оz ( $\Delta \varepsilon > 0$ ), вызывая деформацию, в которой важную роль играет модуль вращательной упругости  $K_{22}$  <sup>13</sup>\*) (Т-деформация, от английского слова «twist»). После переориентации НЖК оптическая актичность исчезает; соответствующий электрооптический эффект носит название твист-эффекта (Т-эффект в нашей классификации).

Можно представить себе и обратный твист-эффект для случая ориентации  $L \parallel Oz$ ,  $\Delta \varepsilon < 0$  и специальной подготовки стекол для преимущественной ориентации НЖК в электрическом поле вдоль x на одном электроде и вдоль y на другом. Однако в литературе такой эффект не описан.

1) *Теория*. Теория деформации НЖК электрическим полем и расчет двулучепреломления <sup>14-16</sup> построены по аналогии с рассмотрением деформации НЖК магнитным полем <sup>17</sup>. Разница заключается в том, что анизотропия диэлектрической восприимчивости не может считаться малой по сравнению со средней восприимчивостью <sup>16</sup>, как это имеет место для магнитного аналога. Схема расчета такова: сначала записывается выражение для свободной энергии жидкого кристалла F в зависимости от ориентации «директора» L и электрического поля  $\mathcal{E}$  (в системе CGSE):

$$F = \frac{1}{2} \int \left\{ K_{11} \, (\operatorname{div} \mathbf{L})^2 + K_{22} \, (\mathbf{L} \operatorname{rot} \mathbf{L})^2 + K_{33} \, [\mathbf{L}, \operatorname{rot} \mathbf{L}]^2 - \frac{\Delta \varepsilon}{4\pi} \, \mathcal{E}(\mathbf{L})^2 \right\} \, dv, \quad (3)$$

где  $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ , а о смысле констант упругости  $K_{ii}$  говорилось выше. Затем с учетом граничных условий (разные случаи исходной ориента-

затем с учетом граничных условии (разные случай исходной ориентации НЖК) решается уравнение Эйлера, соответствующее функционалу F. В результате получается стационарное решение, связывающее угол ориентации «директора»  $\Theta$  с координатой вдоль оси z (см. рис. 4) и внешним полем. При этом оказывается, что процесс переориентации жидкого кристалла носит пороговый характер, и напряжение на ячейке  $U_0$ , при котором начинается переориентация, определяется выражением

$$U_0 = \pi \sqrt{\frac{4\pi K_i}{\Delta \varepsilon}} , \qquad (4)$$

<sup>\*)</sup> Этот модуль характеризует чистую деформацию «кручения» (torsion), которая возникала бы в пристеночных слоях во вращающемся относительно оси Oz электрическом поле.

где  $K_i = K_{11}$  для исходной S-ориентации (см. рис. 4, 6),  $K_i = K_{33}$  для B-ориентации (рис. 4, 6) и  $K_i = K_{11} + \frac{1}{4} (K_{33} - 2K_{22})^{18}$  для T-ориентации (рис. 4, г).

Смысл выражения (4) можно понять из простых физических соображений: переориентация начинается при таком напряжении  $U_0 = \mathscr{E}_0 d$ (d - толщина ячейки), когда плотность электростатической энергии  $\Delta \varepsilon \mathscr{E}_0^2/8\pi$ , выигрываемой при переориентации, покрывает расход энергии  $Kq_1^2/2$  на «самую плавную» из всех возможных деформаций при заданных граничных условиях в ячейке. Эта деформация характеризуется фурьекомпонентой с минимальным (m = 1) значением волнового вектора  $q_m = m\pi/d$ , где m — целое число. Из условия  $\Delta \varepsilon \mathscr{E}^2/8\pi = K\pi^2/2d^2$  следует независимость порогового напряжения переориентации НЖК от толщины ячейки (4).

После того как из уравнения (3) найдено выражение для угла ориентации оптической оси  $\Theta$  (z) в зависимости от поля, находят распределение коэффициента преломления по толщине ячейки

$$n(z) = \frac{n_{\perp} n_{\parallel}}{\sqrt{n_{\perp}^2 \cos^2 \Theta(z) + n_{\parallel}^2 \sin^2 \Theta(z)}},$$
 (5)

а затем и разность фаз между обыкновенным и необыкновенным лучами на выходе ячейки  $\Phi(\mathcal{E})$ , зависящую от напряженности поля, как от параметра, через  $\Theta(z)$ <sup>15</sup>:

$$\Phi(\mathcal{E}) = \frac{2\pi}{\lambda} \int_{0}^{a} n(z) dz = \frac{2\pi d \overline{\Delta n(\mathcal{E})}}{\lambda}.$$
 (6)

Величина фазовой задержки и определяет интенсивность света, прошедшего сквозь ячейку и анализатор:

$$I = I_0 \sin^2 2\beta \cdot \sin^2 \left(\frac{\Phi}{2}\right), \tag{7}$$

где  $I_0$  — интенсивность падающего на ячейку линейно поляризованного света,  $\beta$  — угол между вектором поляризации падающего луча и оптической осью НЖК. В зависимости от напряженности стационарного (постоянного или синусоидального) электрического поля и, следовательно, фазовой задержки  $\Phi(\mathcal{E})$  интенсивность света на выходе анализатора осциллирует, причем максимальная амплитуда осцилляций соответствует  $\beta = 45^{\circ}$ . Для определения параметров, входящих в задачу, из экспериментальных данных в <sup>14-16</sup>, <sup>19</sup> применены численные методы расчета на ЭВМ.

Чтобы рассмотреть переходные процессы включения и выключения деформационных эффектов, нужно решить уравнение движения «директора» <sup>20</sup>, в котором момент вязкого трения (левая часть) приравнен сумме диэлектрического и упругого; моментов (случай  $\mathscr{E} = 0$  рассмотрен в <sup>15</sup>):

$$\gamma_1 \frac{\partial \Theta}{\partial t} = \frac{\Delta \varepsilon \mathscr{E}^2}{4\pi} \Theta + K_i \frac{\partial^2 \Theta}{\partial z^2}; \qquad (8)$$

здесь  $K_i$  — коэффициент упругости, зависящий от граничных условий при z = 0 и z = d, как и в уравнении (4),  $\gamma_1$  — соответствующий коэффициент вязкости.

Решая (8), получаем выражения для времен включения и выключения деформационных эффектов:

$$\tau_{\rm BKR} = \frac{\gamma_1}{(\Delta \varepsilon \mathcal{E}^2/4\pi) - K_i (\pi^2/d^2)} = \frac{4\pi\gamma_1 d^2}{\Delta \varepsilon U^2 - 4\pi^3 K_i}, \qquad (9)$$

$$\tau_{\rm BLIKR} = \frac{\gamma_{\rm I} d}{\pi^2 K_i} \,. \tag{10}$$

Таким образом, время выключения определяется только вязкоупругими свойствами НЖК и геометрией слоя, в то время как  $\tau_{вкл}$  при  $U^2 > 4\pi^3 K_i / \Delta \varepsilon$  уменьшается обратно пропорционально квадрату напряжения ( $U^2 = \mathcal{E}^2 d^2$ ).

Подчеркнем, что деформация НЖК электрическим полем не связана с электропроводностью вещества (возмущающий диэлектрический момент пропорционален  $\Delta \varepsilon \mathcal{E}^2$ ), имеет свой магнитный аналог—переход Фредерикса и не зависит от частоты приложенного

поля вплоть до частот дебаевской ди иольной релаксации молекул.

2) Экспериментальные данные. При экспериментальном изучении эффектов деформации наиболее трудным моментом является фиксация определенной исходной ориентации молекул НЖК. Получение жидких монокристаллов совершенно необходимо при исследованиях фазовой задержки, чтобы обеспечить независимость величины  $\Delta n$  от координат x и y (см. рис. 4, 6), а также для уменьшения рассеяния и деполяризации света. Одной из наиболее интересных работ, посвященных методам ориентации НЖК, является <sup>21</sup>, рекомендующая использовать поверхностно-актив-



Рис. 5. Изменение интенсивности света *I*, прошедшего через слой НЖК с S-ориентацией и анализатор, при воздействии на ячейку импульса напряжения *U*.

ные кремнийорганические соединения для получения однородной ориентации молекул как параллельно, так и перпендикулярно электродам. В большинстве же случаев параллельную ориентацию получают натиранием внутренних стенок ячейки тканью <sup>22</sup>. Натирание создает микрорельеф на электродном покрытии в виде системы гребней и канавок, и жидкому кристаллу энергетически выгоднее расположиться молекулярными осями вдоль канавок, т. е. по направлению натирания <sup>23</sup>. Тот же механизм ориентации работает и в случае использования электродных покрытий, нанесенных при косом вакуумном напылении <sup>24</sup>. Перпендикулярную ориентацию получают химической обработкой стенок или с помощью определенных примесей к НЖК <sup>25</sup>.

Экспериментальные данные о фазовой модуляции света с использованием S-эффекта в НЖК с  $\Delta \varepsilon > 0$  приводятся в работах <sup>26-28</sup>. Действительно, в соответствии с теорией при включении и выключении импульса напряжения интенсивность пропущенного ячейкой монохроматического света осциллирует (рис. 5) вследствие переориентации и обратной релаксации «директора» НЖК. Как показано в <sup>28</sup>, полное изменение фазовой задержки может составлять 30л (по 15 максимумов на переднем и заднем фронтах осциллограммы), а чувствительность к напряжению  $\Delta \Phi/\Delta U = \pi/4s$ . Поэтому в некоторых НЖК можно добиться включения светового пучка со 100 %-ной глубиной модуляции всего за 3 мксек (при времени релаксации 250 мксек) за счет частичной переориентации жидкого кристалла и изменения фазовой задержки только на  $\pi$ . Для НЖК, работающих при комнатной температуре, соответствующие времена на 1—2 порядка больше. Теоретические оценки времени переключения <sup>15</sup> находятся в качественном согласии с опытом <sup>28,146</sup>.

В-эффект в НЖК с  $\Delta \varepsilon < 0$  исследован в работах <sup>29-31</sup> на жидком кристалле МББА или смесях на его основе. Пороговое напряжение переориентации находится в хорошем согласии со значением  $U_0$ , найденным из выражения (4) <sup>30, 31</sup>, не зависит от толщины слоя НЖК и частоты приложенного поля вплоть до сотен килогерц <sup>296, 30</sup>, что соответствует предсказаниям теории.

Т-эффект в НЖК с  $\Delta \varepsilon > 0^{32}$  наиболее интересен в практическом отношении вследствие: а) более высокого контраста переключения по сравнению с S-эффектом, б) более низкого порога переключения по сравнению с В-эффектом. Первое преимущество обусловлено тем, что при любой толщине слоя и длине волны света «фазовая задержка» при включении поля изменяется от  $\pi/2$  до 0, а в S-эффекте она зависит от d и  $\lambda$  (см. уравнение (6)). Низкие пороговые напряжения получаются из-за большой величины  $\Delta \varepsilon \approx 10 - 20^{33}$  тех НЖК, где она положительна, в то время как для НЖК с  $\Delta \varepsilon < 0$  обычно |  $\Delta \varepsilon$  | < 1 (исключение составляют последние сведения об НЖК с  $\Delta \varepsilon = -2 \div -3^{34}$ ). На низкотемпературных смесях НЖК с  $\Delta \varepsilon > 0$  удается получить  $U_0 \approx 1 \ e^{35}$  в широком диапазоне частот.

Экспериментально определяемые времена полной переориентации и релаксации «директора» в S-, B- и Т-эффектах хорошо описываются теоретическими соотношениями (9), (10) и используются для определения соответствующих коэффициентов упругости и вязкости НЖК <sup>15, 20, 29, 146</sup>. Для S- и В-эффектов, как уже говорилось, скорость переключения может быть увеличена в 10—15 раз при фазовой модуляции монохроматического света, если  $\Delta \Phi \leqslant \pi$ .

б) Электромеханический эффект (ЭМЭ) и «сегнетоэлектричество». Мы рассмотрели случай, когда электриче-



Рис. 6. Электромеханический эффект. а) Структура недеформированных НЖК с молекулами клиновидной и дугообразной формы; 6) те же НЖК, подверженные S-и B-деформациям; е) ячейка для наблюдения ЭМЭ; г) деформация НЖК, ызванная ЭМЭ.

ское поле деформирует НЖК, воздействуя на его диэлектрическую анизотропию  $\Delta \varepsilon$ . При этом дипольные моменты молекул (µ) играли лишь косвенную роль, определяя знак  $\Delta \varepsilon$ . В принципе многие результаты предыдущего раздела остаются в силе и при  $\mu = 0$ . Сейчас мы обсудим эффект, обусловленный ненулевым значением дипольного момента,  $\mu \neq 0$ , при этом весьма существенной окажется геометрическая форма молекулы (клинообразная или дугообразная).

В литературе неоднократно обсуждался вопрос о несовместимости свойств симметрии обычных НЖК с сегнетоэлектричеством<sup>13,36</sup> вследствие случайности ориентации молекулярных диполей в жидком монокристалле, обусловленной вращательным движением молекул (рис. 6, а). Однако, как показал Мейер <sup>37</sup>, полярная ось может возникнуть в жидком монокристалле с молекулами клинообразной формы, если он подвержен

деформации «поперечного изгиба» (S-деформации), или в кристалле с молекулами дугообразной формы, если слой подвергнут деформации «продольного изгиба» (В-деформации). В этом случае полярная структура соответствует более плотной упаковке молекул (рис. 6, 6). Таким образом, при определенной форме молекул внешняя деформация приводит к появлению заряда на электродах, перпендикулярных полярной оси (пьезоэффект). И, наоборот, электрическое поле, ориентирующее постоянные диполи, вызывает деформацию слоя НЖК (электромеханический эффект), которую можно регистрировать оптически. На рис. 6, *в* приведена схема расположения электродов и исходной ориентации НЖК с  $\Delta \varepsilon < 0$ , а на рис. 6, *г* — деформация, вызванная электромеханическим эффектом (при этом имеется в виду дугообразная форма молекул с направлением дипольного момента в соответствии с рис. 6,  $\delta$ ).

Кривизна деформированной структуры пропорциональна первой степени поля  $d\Theta/dz = e_{33} \mathscr{E}/K_{33}$ , где  $e_{33}$  — пьезокоэффициент для данной геометрии опыта,  $K_{33}$  — соответствующий коэффициент упругости. Заметим, что В-эффект, обсуждавшийся выше, здесь не имеет места, так как  $\mathscr{E} = \mathbf{L}$ , а  $\Delta \varepsilon < 0$  и диэлектрический вращающий момент равен нулю. Деформация, изображенная на рис. 6, *г*, приводит к двулучепреломлению, наблюдаемому экспериментально <sup>38, 39</sup>. Фазовая задержка и в этом случае пропорциональна квадрату поля и определяется формулой <sup>39</sup>

$$\Delta \Phi = \left(\frac{d\Theta}{dz}\right)^2 n_{\perp} \left(1 - \frac{n_{\perp}^2}{n_{\parallel}^2}\right) \frac{d^3}{24} . \tag{11}$$

Из эксперимента <sup>39</sup> определен коэффициент e<sub>33</sub> для МББА, молекулы которого имеют дугообразную форму. Знак и величина e<sub>33</sub> находятся в согласии с теорией <sup>40</sup>. Существенно, что электромеханический эффект не носит порогового характера и, по-видимому, не имеет частотного ограничения вплоть до частоты дебаевской релаксации.

В ряде работ <sup>41, 42</sup>, выполненных на *n*-азоксианизоле, наблюдались нелинейные электрооптические эффекты, трактуемые как сегнетоэлектрические, а именно, рост диэлектрической постоянной на очень низких частотах (герцы и доли герца), «сегнетоэлектрическая» петля гистерезиса, наблюдаемая по классической схеме Сойера — Тауэра, доменные картины в поляризованном свете и др. При интерпретации этих явлений идеология, в которой основную роль играют деформированные структуры <sup>38, 143</sup>, не может быть использована. К тому же петля гистерезиса наблюдается и в изотропной фазе указанного вещества 6, 43, а доменная структура не всегда коррелирует с наличием петли. Нам представляется, что подобные эффекты происходят из-за двойного электрического слоя на границе проводящей жидкости с электродом. В этом случае ячейка представляет собой по крайней мере двухслойную структуру 44 и решающую роль играет не ориентационная, а барьерная поляризация Максвелла — Вагнера <sup>45</sup>, естественным образом объясняющая рост є с понижением частоты и образование петли (при учете нелинейности вольт-амперных кривых в чистых образцах *n*-азоксианизола).

в) Электрогидродинамическая неустойчивость. Домены и дифракция света. Рассмотренные в разделе а) гл. 3 деформационные эффекты в НЖК возникали вследствие конкуренции двух вращательных моментов — диэлектрического момента  $\Delta \epsilon {\cal E}^2$ и упругого момента  $K_i q^2$ , где q — волновой вектор деформации (вблизи порога переориентации  $q \approx \pi/d$ ). При этом электропроводность вещества не учитывалась, хотя именно вследствие анизотропии ионной электропроводности в ряде случаев (низкие частоты, большая электропроводность) имеет место аномальная ориентировка НЖК внешним полем, не ссответствующая знаку длэлектрической анизотропии. Это бывает, как правило, при  $\Delta \epsilon < 0$  и  $\Delta \sigma > 0$ , хотя известны случаи аномальной ориентировки при  $\Delta \varepsilon > 0$  и  $\Delta \sigma < 0$ <sup>46</sup>. Причина аномальной ориентировки кроется во взаимодействии пространственного заряда с внешним электрическим полем 47.

Следуя Гелфриху <sup>48</sup>, рассмотрим физическую модель возникновения вращающего момента, индуцированного электропроводностью. На рис. 7 показано слегка деформарованное (например, за счет флуктуации) состояние жидкокристаллического слоя, первоначально ориентированного «директором» вдоль оси Ox. Внешнее электрическое поле  $\mathcal{E}_z$  вызывает ток, который имеет компоненту  $I_x$  из-за повышенной проводимости НЖК в x-направлении. Ток  $I_x$  приводит к частичному разделению положительных и отрицательных ионов вдоль направления x и образованию поля пространственного заряда  $\mathcal{E}_x$ . Если мы теперь рассмотрим двойной слой с координатами x = 0 и  $x = x_a$ , то увидим, что вследствие его взаимодействия с полем  $\mathcal{E}_z$  возникает вращающий момент  $M_{\sigma}$ , стремящийся увеличить исходную деформацию. Этому препятствует упругий момент



Рис. 7. Модель Гелфриха. -Сплошные изогнутые линии обозначают направление «директора» в слегка деформированном жидком кристалле.

НЖК и диэлектрический момент, если  $\Delta \varepsilon < 0$ . Нарушение равновесия моментов при определенных условиях приводит к возникновению электрогидродинамической (ЭГД) неустойчивости в виде периодической картины вращательного движения отдельных участков НЖК. В случае  $\Delta \varepsilon > 0$ момент  $M_{\sigma}$  складывается с диэлектрическим и физически ситуация мало отличается от S-эффекта, описанного в разделе а) гл. 3.

Пространственно - периодические картины стационарных течений веще-

ства в электрическом поле наблюдаются экспериментально в поляризованном света на НЖК с  $\Delta \varepsilon < 0$  и ориентацией «директора» L || Ох (домены Вильямса <sup>49</sup>). Домены Вильямса проявляются в виде решетки (чередования) темных и светлых полос при пропускании через препарат светового луча, поляризованного вдоль *x*-направления, причем полосы перпендикулярны *x*-направлению. Пороговое напряжение возникновения доменов ( $U_0 \approx 5-7$  в) не зависит от толщины слоя (d), а период решетки примерно равен d.

4

1)  $T \ eopus \ \exists \Gamma \not \exists$  неустойчивостей. Для определения порога  $\exists \Gamma \not \exists$ неустойчивости НЖК, ориентация которого показана на рис. 7, нужно решить систему четырех линеаризованных уравнений <sup>50</sup>, описывающих несжимаемую нематическую жидкость. Первое из них, уравнение движения «директора», аналогично уравнению (8), но имеет дополнительный член  $\alpha_2 \partial v_z / \partial x$  в левой части. Этот член описывает момент вязкого трения ( $\alpha_2 < 0$  — коэффициент трения,  $v_z$  — z-компонента скорости жидкости). В простейшей модели, когда рассматривается стационарный режим ( $d\Theta/dt = 0$ ), а порог S-эффекта достаточно высок (или, что то же самое,  $\varepsilon_{\parallel} \approx \varepsilon_{\perp} = \varepsilon$ ,  $\Delta \varepsilon \approx 0$ ), уравнение (8) упрощается \*):

$$K_{33} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} = \alpha_2 \frac{\partial v_z}{\partial x} .$$
 (12)

Второе уравнение описывает движение вязкой жидкости ( $\eta$  — коэффициент вязкости) с учетом силы электрического поля  $\mathcal{E}$ , действующего на объемный заряд  $\delta q$  (уравнение Навье—Стокса). В простейшем случае, когда период деформаций порядка толщины слоя НЖК ( $\lambda_0 \approx d$ ), это уравнение можно записать так <sup>130</sup>:

$$2\eta \cdot \frac{2\pi}{d} \frac{\partial v_z}{\partial x} = \mathscr{E} \delta q. \tag{13}$$

<sup>\*)</sup> Рассматривается изгибная В-деформация (см. рис. 7).

Третье уравнение получается из условия неразрывности тока div  $I_x = 0$ , где  $I_x = \sigma_{\parallel} \mathscr{E}_x + \Delta \sigma \cdot \mathscr{E} \Theta$ ,  $\Delta \sigma = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}^{52}$ . Получим

$$\sigma_{\parallel} \frac{\partial \mathscr{E}_x}{\partial x} + \Delta \sigma \frac{\partial \Theta}{\partial x} = 0.$$
 (14)

И, наконец, используем уравнение Пуассона

$$\frac{\partial \mathscr{E}_x}{\partial x} = \frac{4\pi}{\varepsilon} \,\delta q. \tag{15}$$

Из (13) видно, что при некотором значении поля  $\mathscr{E}_0$  градиент скорости  $\partial v_z / \partial x$  достигнет такой величины, при которой момент сил трения в уравнении (12) превысит упругий момент. Совместное решение системы (12) — (15) определит, таким образом, пороговое напряжение неустойчивости. Действительно,

$$2\eta \cdot \frac{2\pi}{d} \frac{K_{33}}{\alpha_2} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} = \mathscr{E} \frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{\partial \mathscr{E}_x}{\partial x} = -\mathscr{E}^2 \frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{\Delta \sigma}{\sigma_{11}} \frac{\partial \Theta}{\partial x}.$$
 (16)

Полагая  $\partial^2 \Theta / \partial x^2 \approx (2\pi/d) \partial \Theta / \partial x$  в силу условия  $\lambda_0 \approx d$  (периодическая деформации <sup>130</sup>), получим пороговое напряжение неустойчивости

$$U_0^2 = \frac{32\pi^3 K_{33} \eta \sigma_{11}}{(-\alpha_2) \epsilon \Delta \sigma} \,. \tag{17}$$

Полученное качественным путем уравнение (17) принципиально не отличается от более точного выражения, приведенного в <sup>50</sup>. Численные оценки дают величину порядка 10 е, что удовлетворительно согласуется с опытом. Решение задачи с учетом диэлектрической анизотропии НЖК,  $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} < 0$ , полученное Гелфрихом <sup>48</sup>, приводит к несколько более сложной формуле для порогового напряжения (случай L || Ox; см. рис. 7)

$$U_{0}^{2} = \frac{4\pi^{3}K_{33}}{\Delta\varepsilon \left(\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}\right) + \left(k_{1}/\eta_{1}\right)\varepsilon_{\parallel}\left[\left(\varepsilon_{\perp}/\varepsilon_{\parallel}\right) - \left(\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}\right)\right]}.$$
(18)

Для L  $\perp Ox$  в <sup>48</sup> приводится аналогичное выражение, но с другими коэффициентами упругости, трения и вязкости ( $K_{11}$ ,  $k_2$  и  $\eta_2$  соответственно). Формально уравнение (18) сводится к (17) при  $\Delta \varepsilon = 0$  \*).

Теория <sup>48</sup> имеет существенный дефект. В ней не учтены граничные условия, а волновой вектор пространственных деформаций в *x*-направлении  $(q_x)$ , как уже говорилось, предполагался равным  $\pi/d$ . С учетом граничных условий стационарная задача решена независимо в работах <sup>50</sup>,<sup>51</sup>. При этом решение даже линеаризованной системы потребовало применения ЭВМ. Строгие выражения для  $U_0$ , полученные в <sup>51</sup> и параметрически зависящие от отношения волновых векторов  $s \equiv q_z/q_x$  при s = 0 формально сводятся к уравнению (18). Правда, смысл коэффициентов вязкости в уравнении (18) оказывается различным у разных авторов <sup>47,51,52</sup> и наиболее правилен, по-видимому, в <sup>51</sup>:  $k_1 = \alpha_2$ ,  $k_2 = \alpha_3$ ,  $\eta_2 = (-\alpha_2 + \alpha_4 + + \alpha_5)/2$ ,  $\eta_1 = (\alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_6)/2$ , где  $\alpha_i -$ коэффициенты Лесли <sup>53</sup>.

Для случая  $s \neq 0$ , согласно строгим численным расчетам <sup>50,51</sup>, волновой вектор  $q_x$  оказывается функцией напряжения U, причем неоднозначной. Существует несколько дисперсионных кривых, связывающих  $q_x$  и U (см. рис. 8, a, где качественно иллюстрированы результаты <sup>51</sup> для жидкого кристалла МББА). При малых напряжениях  $U < U_{01}$  неустойчивость не возникает, а при  $U = U_{01}$  (6,9 e для МББА) возникает деформационная картина с периодом  $W \approx 2d$  (ветвь I на рис. 8, a). Это соответствует стационарному вращательному движению НЖК, изображенному на рис. 8,  $\delta$ . Численное значение порогового напряжения  $U_{01}$ 

79

<sup>\*)</sup> С точностью до численного коэффициента.

получается более высоким, чем  $U_0$  из уравнения (18), причем для любой ориентации «директора» L || Ox и L  $\perp Ox$  в  $U_{01}$  входят одновременно все параметры  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $\eta_1$ ,  $\eta_2$ ,  $K_{33}$ ,  $K_{11}$ .

При дальнейшем увеличении напряжения  $U_{01} < U < U_{02}$  период W не изменяется. По мнению авторов работы <sup>51</sup>, этот режим соответствует нижней ветви кривой I на рис. 8, a (домены Вильямса). При  $U = U_{02}$   $(U_{02} \approx 13 \ e$  для MEEA) характер вихревого движения изменяется от изображенного на рис. 8,  $\delta$  к изображенному на рис. 8, e, т. е. период вихрей сокращается вдвое. Дальнейший рост напряжения, согласно линеаризованной теории, приводит к образованию 3-, 4-слойной вихревой картины и т. д. Аналогичная картина получается и в случае перпендикулярной исходной ориентации НЖК с  $\Delta \epsilon < 0$  (см. рис. 4, e) с той лишь



Рис. 8. Иллюстрация к линейной теории ЭГД неустойчивости НЖК. a) Дисперсионные кривые  $q_{\chi}(U)$  при  $\mathcal{C}_{\perp}L$  ( $q_{\chi}$  — волновой вектор деформаций, U — внешнее напряжение); б) характер вихревого движения НЖК, соответствующий кривой 1  $q_{\chi}(U)$  ( $\Theta$  угол наклона «директора» к оси Ох, звездочками обовначены светлые линии доменов при подсветке слоя НЖК снизу); в) характер вихревого движения, соответствующий кривой 2  $q_{\chi}(U)$ .

разницей, что вначале может иметь место В-эффект, рассмотренный в разделе а) гл. 3 (например, для МББА порог В-эффекта ниже порога ЭГД неустойчивости <sup>516</sup>).

Поведение НЖК в переменном поле ( $\omega \neq 0$ ) теоретически рассмотрено в работе <sup>52</sup> (без учета граничных условий). Зависимость порога неустойчивости от частоты внешнего поля для  $\omega < \omega_c$  и геометрии рис. 7 дается следующим выражением:

$$\overline{U_0^2(\omega)} = \frac{U_0^2(1+\omega^2\tau_0^2)}{\xi^2 - (1+\omega^2\tau_0^2)} , \qquad (19)$$

здесь  $\overline{U_0^2(\omega)}$  — среднеквадратичная величина порогового напряжения на частоте  $\omega$ ,  $U_0$  определяется из уравнения (18), или, согласно более точной теории <sup>50,51</sup>, критическая частота  $\omega_c = (\xi^2 - 1)^{1/2}/\tau_0$  определяется через время диэлектрической релаксации  $\tau_0 = 4\pi\varepsilon_{\parallel}/\sigma_{\parallel}$  (время релаксации объемного заряда вдоль оси x), а параметр ( $\xi^2 - 1$ ) содержит лишь константы материала и равен произведению величины ( $-\varepsilon_{\parallel}/\Delta\varepsilon\cdot\varepsilon_{\perp}$ ) на знаменатель в уравнении (18).

Из уравнения (19) следует, что при  $\omega \to \omega_c$  пороговое напряжение ЭГД неустойчивости резко повышается. Поясним физику этого явления. Хотя ионный ток вдоль оси Oz (см. рис.7) безынерционно следует за внешним полем, процесс разделения пространственного заряда по координате x с повышением частоты отстает по фазе от поля. Это приводит к уменьшению силового воздействия на пространственный заряд q со стороны внешнего поля  $\mathscr{E}$  (уменьшается постоянная составляющая произведения  $q_m \mathscr{E}_m \cos (\omega t) \cos (\omega t - \varphi)$ ). Момент  $M_\sigma$  уменьшается, и для достижения неустойчивости требуется повысить внешнее напряжение.

Если на частотах  $\omega < \omega_c$  (проводящий режим) пороговое напряжение не зависит от толщины слоя НЖК, то для  $\omega > \omega_c$  осуществляется режим неустойчивости, для которой от толщины не зависит пороговая напряженность поля (диэлектрический режим). В этом режиме  $U_0^2(\omega) \sim d^2 \omega$ и волновой вектор деформационной картины зависит от частоты,  $q_x \sim \sqrt{\omega}$ . Расчет порога неустойчивости в диэлектрическом режиме, согласно <sup>52</sup>, сложен и требует применения вычислительной техники. В работе <sup>56</sup> предложено простое выражение для порогового поля в области частот  $\omega > \omega_c$ ,  $\omega_0$ , где  $\omega_0 \approx \frac{\beta \pi^2}{d^2 \rho}$  ( $\rho$  — плотность вещества,  $\beta$  — комбинации коэффициентов вязкости Лесли,  $\beta = (\alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_6)/2$ ):

$$\overline{\mathscr{E}_{\mathfrak{g}}^{2}(\omega)} = \overline{d^{2}U_{\mathfrak{g}}^{2}(\omega)} \approx \frac{8\alpha_{2}\omega}{\Delta\varepsilon}.$$
(20)

Для области частот  $\omega_c < \omega < \omega_0$  в <sup>56</sup> приведены достаточно простые выражения  $\widetilde{\mathcal{E}}_0^2(\omega)$ , промежуточные по своему смыслу между даваемыми формулами (19) и (20). Теоретические зависимости  $\overline{U_0^2}(\omega)$  качественно иллюстрируются рис. 9 для двух толщин слоя НЖК ( $d_1$  и  $d_2 = 3d_1$ ).

Временные характеристики появления и исчезнования неустойчивостей при включении и выключении поля в общих чертах описываются выражениями (9), (10) с тем лишь отличием,

что слагаемое, содержащее  $\Delta \varepsilon$  в (9), умножается на фактор  $\varepsilon_{\perp} / \varepsilon_{\parallel}^{52}$ , учитывающий поперечное поле  $\mathscr{E}_x$  на рис. 7.

2) Экспериментальные данные. Мы рассмотрели теорию возникновения неустойчивостей, обусловленных природой анизотропной жидкости. Основные выводы теории хорошо подтверждаются на опыте <sup>145</sup>:

а) Домены Вильямса (низкочастотная ЭГД неустойчивость) действительно возникают лишь в НЖК с  $\Delta \varepsilon < 0^{12,57}$ , обладающих достаточной электропроводностью <sup>58</sup>. Исключение составляет работа <sup>465</sup>, где на переменном токе наблюдались домены Вильямса и динамическое рассеяние в бутоксибензоидной кислоте, которая в нематической фазе имеет небольшую положительную анизотропию. Это может быть связано с тем, что

критерий  $\Delta \varepsilon < 0$  носит приближенный характер <sup>59</sup>, а точный критерий должен быть найден из точного выражения для порогового напряжения в соответствии с теорией <sup>50,51</sup>. Теоретическому рассмотрению ЭГД неустойчивостей НЖК с  $\Delta \varepsilon > 0$  на постоянном токе посвящена работа <sup>516</sup>.

б) С помощью наблюдений за твердыми частицами, примешанными к НЖК, экспериментально удалось установить вихревой характер движения жидкости, показанный на рис. 8, б<sup>60</sup>, и даже измерить скорость этого движения (десятки мкм/сек) в зависимости от напряжения <sup>61</sup>. Вихревое движение частично ориентирует НЖК, особенно сильно в обтасти максимального градиента скорости, т. е. в центрах вихрей. Это приводит к периодической зависимости ориентации «директора», показанной на рис. 8, б сплошной линией, которая в свою очередь

6 УФН, т. 114, вып. 1



Рис. 9. Частотные зависимости порогового напряжения ЭГД неустойчивости для слоев НЖК толщиной  $d_1$  и  $d_2 = 3d_1$ .

вызывает периодическое изменение коэффициента преломления для света с вектором поляризации, направленным вдоль оси Ox. Образованная таким образом решетка цилиндрических линз<sup>60</sup> фокусирует проходящий пучок в светлые линии — домены Вильямса.

в) Период доменов Вильямса пропорционален толщине слоя, не зависит от частоты и слабо зависит от амплитуды внешнего напряжения <sup>60,62</sup>.

г) Частотная зависимость порога неустойчивости описывается выражениями (19), (20), хотя экспериментальное значение критической частоты не всегда совпадает с расчетным <sup>52a, 58, 62</sup>. Численное значение  $U_0 (\omega \rightarrow 0)$ находится в хорошем согласии с теорией (см. оценки для МББА и *n*-азоксианизола в <sup>50,51</sup>).

д) Времена возникновения неустойчивости и релаксации деформационной картины описываются выражениями (9), (10), что дает возможность из опыта определить коэффициенты вязкости <sup>58</sup>.

е) При частотах  $\omega > \omega_c$  наблюдается специфический вид неустойчивости (так называемые «шевроны» <sup>63</sup>), период которых, как это следует из теории, значительно меньше периода доменов Вильямса, не зависит от толщины слоя и йзменяется с повышением напряжения <sup>636</sup>, а сама деформационная картина осциллирует с частотой поля <sup>64</sup>. В тонких слабопроводящих ( $\omega_c \rightarrow 0$ ) образцах доменная картина с периодом, уменьшающимся обратно пропорционально напряжению, наблюдается на низких частотах и даже на постоянном токе <sup>54,55</sup>.

Поскольку доменная структура представляет собой решетку с периодическим изменением коэффициента преломления, при пропускании сквозь нее света с длиной волны  $\lambda$  и вектором поляризации е || L на экране возникает четкая дифракционная картина с распределением максимумов и минимумов вдоль линии, параллельной «директору»<sup>65,66</sup>. Угловое распределение максимумов описывается обычной формулой дифракционной решетки с периодом W:

$$V \sin \xi = m\lambda$$
  $(m = 0, 1, 2, ...).$  (21)

Период решетки трудно изменять, если она образована доменами Вильямса (см. <sup>66</sup>), но на доменах, описанных в работах <sup>54,55</sup>, с помощью внешнего напряжения удается получить плавную регулировку угла отклонения луча.

Здесь следует сделать одно замечание. Экспериментальные данные хорошо согласуются с теорией ЭГД неустойчивостей, основанной на механизме Гелфриха, как правило, в случае использования переменного поля. На постоянном токе, где существенны инжекционные явления, имеет место еще один механизм ЭГД неустойчивости, не являющийся специфичным для жидких кристаллов, а проявляющийся в любых слабо-проводящих жидкостях. Движение жидкости, связанное с инжекционной ЭГД неустойчивостью, легче всего наблюдается именно в НЖК, благодаря анизотропии их оптических свойств, и зачастую маскирует неустойчивость для случая монополярной инжекции <sup>67, 130</sup> дает значения  $U_0$ , заметно превышающие экспериментальные <sup>62, 63</sup>. При учете биполярной инжекции <sup>68</sup> согласие теории с опытом вполне удовлетворительно. Инжекционным механизмом можно объяснить, в частности, периодическое движение жидкости в изотропной фазе *n*-азоксианизола <sup>69</sup>, домены <sup>59</sup> и дифракцию света <sup>70</sup> в НЖК с  $\Delta \varepsilon > 0$ .

г) Динамическое рассеяние света. Согласно линеаризованной теории Пикина — Пенца <sup>50, 51</sup> при некотором напряжении выше порогового  $U = U_{02} > U_{01}$  в НЖК с Δε < 0 наступает новый режим неустойчивости, для которого характерно двухслойное вихревое движение (см. рис. 8, e), затем трехслойное при  $U = U_{03} > U_{02}$  и т. д. В реальных НЖК вследствие нелинейности деформаций таких расслоений не наблюдается, а возникает турбулентное движение жидкости, сопровождаемое интенсивным рассеянием проходящего света <sup>10, 71, 72</sup>, названным динамическим (рис. 10, a). Строгой нелинейной теории отклика жидкокристаллической системы на внешнее электрическое поле пока не имеется, хотя в <sup>73</sup> дано качественное рассмотрение турбулентного движения, а в <sup>74</sup> получена зависимость пространственного распределения «директора» от напряжения (см. рис. 8, d) в области немалых углов  $\Theta$ (с точностью до членов третьего порядка по  $\Theta$ ). Физически же переход от регулярной картины одномерной цифракции к практически изотропному



Рис. 10. Динамическое рассеяние света.

a) Схема эксперимента (Ф — фотоприемник); б) интенсивность рассеянного света в зависимости от напряжения на ячейке: кривая 1 для случая е || L, кривая 2 — е ⊥ L (е — вектор поляризации света, L — «директор» НЖК).

конусу рассеянного света (главным образом по направлению «вперед») обусловлен дроблением регулярной полосчатой доменной структуры на турбулентные вихри всевозможной формы с широким спектром волновых векторов  $q_x$ ,  $q_y$ .

Более или менее равномерное распределение деформаций по волновым векторам приводит в соответствии с законом сохранения импульса в теории рассеяния света <sup>75</sup> к широкому набору углов рассеяния ξ (ср. с формулой (15)):

$$q = 2 \frac{\omega'}{c} \sin \frac{\xi}{2} \,. \tag{22}$$

В формуле (22)  $\omega'$  и с — соответственно частота и скорость падающего на ячейку света. Интенсивность динамического рассеяния практически не зависит от направления поляризации света и исходной ориентации слоя НЖК (рис. 10,  $\delta$ ).

Ввиду практической важности эффекта динамическому рассеянию посвящено большое количество экспериментальных работ. Контрастные характеристики рассеяния исследованы в <sup>76, 77</sup>, временные в <sup>72, 77</sup>. Оказалось, что времена включения и выключения динамического рассеяния близки к соответствующим временам для доменной неустойчивости, за исключением области вторичного динамического рассеяния, где времена релаксации существенно удлиняются <sup>58, 78</sup>. Зависимости порога динамического рассеяния на постоянном токе от примесного состава НЖК через механизм инжекционной неустойчивости посвящены работы <sup>79</sup>. В работе <sup>144</sup> показана возможность заметного повышения порога рассеяния НЖК

83

### л. м. блинов

на переменном токе (от 5 до 9 *e*) за счет снижения анизотропии электропроводности  $\sigma_{11}/\sigma_{1}$  от 1,4 до 1,15, что подтверждает теорию <sup>48,50</sup>.

Диэлектри- ческая анизотропия	$\Delta \varepsilon > 0$			Δε < 0		
Электропро- водность	$\sigma = 0, \neq 0$		$\sigma = 0, \neq 0 \qquad \qquad \sigma = 0$		σ ≠ 0	
Ориентация	L    E	L⊥&	L1 E	L    <b>E</b>	r⊺&	L    E
ω≠0; на- правление возраста- ния поля ≴	У или ЭМЭ для мо- лекулти- па «клин»	S- и · Т-де- форма- ции; фа- зовая мо- дуляция света (*)	У или ЭМЭ для мо- лекул ти- па «дуга»	В-деформа- ция; фазо- вая моду- ляция света (*)	Перис деф за уст (ш < «>> ны) свет Турбу дви нам сеяп	В-деформа- ция; фа- зовая мо- дуляция света (*) ормация из- ЭГД не- ойчивости ${}^{<}\omega_{c}$
ω=0 Инжекционная неустойчивость; дифракция и рассеяние света						
Обозначения: У—устойчивость, ЭМЭ—электромеханический эффект, ДВ— домены Вильямса. Звездочками отмечены эффекты, имеющие магнитные аналоги.						

Электрооптические эффекты в НЖК

Таблица I

В заключение данного раздела приведем сводку наиболее характерных для НЖК электрооптических эффектов (табл. I).

### 4. ЭЛЕКТРООПТИКА ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Мы уже говорили (гл. 1) о том, что «директор» ХЖК L описывает пространственную спираль с шагом p (поворот L на угол  $2\pi$ ), ось которой **h** направлена перпендикулярно длинным молекулярным осям, т. е. **h**  $\perp$  L. Характер электрооптического поведения ХЖК существенно зависит от ориентации оси спирали относительно электродов ячейки, изображенной на рис. 4, *a*. Следует различать два наиболее важных случая ориентации ХЖК или, как говорят, две текстуры — плоскостную и конфокальную<sup>1,81</sup>.

Плоскостную текстуру можно задать специальной обработкой электродных покрытий с последующим медленным охлаждением вещества из изотропной фазы, а также электрическим или магнитным полем <sup>82</sup>. В этом случае оси молекул параллельны поверхности электрода, а ось спирали перпендикулярна электродам (поле  $\mathscr{E} \parallel \mathbf{h}$ ). Такая ориентация аналогична T-ориентации НЖК (см. рис. 4, *г*), но если в случае НЖК на толщине ячейки *d* укладывалась 1/4 шага винта (d = p/4) <sup>83</sup>, то для ХЖК выполняется соотношение  $d \gg p$ . В соответствии с теорией <sup>84</sup> плоскостная текстура оптически активна, причем вращение плоскости поляризации света достигает  $10^4 - 10^5 \ epad/мм$  толщины слоя. Кроме того, эта текстура селективно отражает циркулярно-поляризованный свет со знаком вращения вектора поляризации, совпадающим со знаком вращения спирали, если длина волны в среде  $\lambda_0 \approx p/2$ . Такое избирательное отражение обусловлено дифракцией света на эквидистантных плоскостях ХЖК с одинаковым коэффициентом преломления по аналогии с брэгговской дифракцией рентгеновских лучей на кристаллической решетке.

В относительно толстых ячейках (100 мкм и более) с помощью магнитного поля<sup>85</sup>, а для ХЖК с положительной диэлектрической анизотропией и с помощью электрического напряжения можно получить такую ориентацию, при которой ось спирали располагается вдоль электрода в одном направлении (например, x), или же на отдельных участках слоя ХЖК эти оси в плоскости x, y направлены хаотически, но всегда перпендикулярны оси Oz. Такая (конфокальная) текстура, в отличие от плоскостной, сильно рассеивает свет, причем в зависимости от  $\lambda$  рассеяние носит селективный характер<sup>86</sup>. В случае конфокальной текстуры  $\mathcal{E} \perp \mathbf{h}$  и имеется некоторое сходство между электрооптическими свойствами ХЖК и свойствами НЖК с исходной В-ориентацией (см. рис. 4,  $\epsilon$ ).

Как и нематические, холестерические жидкие кристаллы характеризуются определенной анизотропией, электрической ( $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{11} - \varepsilon_{\perp} \Delta \sigma = \sigma_{11} - \sigma_{\perp}$ ) и оптической ( $\Delta n = n_{11} - n_{\perp}$ ), причем индексы || и  $\perp$  означают направления, параллельные и перпендикулярные «директору» L, а не оси спирали h. Если же ввести величины  $\varepsilon_{1|h}$  и  $\varepsilon_{\perp h}$  (а для компонент электропроводности  $\sigma_{1|h}$  и  $\sigma_{\perp h}$ ), соответственно параллельные и перпендикулярные оси спирали, то для ХЖК справедливы соотношения <sup>87</sup>

$$\varepsilon_{\parallel h} = \varepsilon_{\perp}, \ \varepsilon_{\perp h} = \frac{1}{2} (\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp}), \ \sigma_{\parallel h} = \sigma_{\perp}, \ \sigma_{\perp h} = \frac{1}{2} (\sigma_{\parallel} + \sigma_{\perp}).$$
 (23)

Во всех известных ХЖК выполняется неравенство  $\sigma_{||} > \sigma_{\perp}$ , но различаются вещества с положительной ( $\varepsilon_{||} > \varepsilon_{\perp}$ ,  $\varepsilon_{||h} < \varepsilon_{\perp h}$ ) и отрицательной ( $\varepsilon_{||} < \varepsilon_{\perp}$ ,  $\varepsilon_{||h} > \varepsilon_{\perp h}$ ) диэлектрической анизотропией, и характер электрооптических эффектов существенно зависит от знака  $\Delta \varepsilon$ .

Излучение электрооптики ХЖК началось сравнительно недавно <sup>88</sup>, и до сих пор нет ни достаточно продуманной классификации явлений, ни устоявшейся терминологии. Ниже мы попытаемся дать полный перечень известных в настоящее время электрооптических эффектов в ХЖК, разделив вещества по знаку диэлектрической анизотропии и характеру исходной текстуры (плоскостной или конфокальной), причем вначале будет рассмотрен хронологически ранее изученный случай жидких кристаллов с Δε > 0.4

а) ХЖК с  $\Delta \varepsilon > 0$ . Наиболее просто дело обстоит, когда  $\Delta \varepsilon > 0$ и имеется исходная конфокальная ориентация. При наложении на образец электрического поля, превышающего  $\mathcal{E}_0^{X \to H}$ , происходит фазовый переход из холестерической фазы в нематическую. Величину порогового поля рассчитывают, исходя из выражения для свободной энергип вещества в электрическом поле, аналогичного уравнению (3), но с учетом спиральной структуры ХЖК <sup>89</sup>:

$$\mathscr{E}_{0}^{\mathbf{X} \to \mathbf{H}} = \frac{\pi^{2}}{p_{0}} \sqrt{\frac{4\pi K_{22}}{\Delta \varepsilon}}; \qquad (24)$$

здесь  $p_0$  — шаг спирали в отсутствие поля,  $K_{22}$  — модуль вращательной упругости.

Отметим близкую аналогию выражний (24) и (4). В случае переориентации НЖК пороговая напряженность поля соответствовала упругой деформации с минимальным волновым вектором  $q_1 = \pi/d$ , где d — толщина слоя. По той же причине для раскрутки спирали с шагом  $p_0$  ХЖК нужна такая напряженность поля, чтобы электростатической энергии было достаточно для упругой деформации с волновым вектором  $q_0 \approx \pi/p_0$ . В отличие от (4), где  $U_0$  соответствует началу деформации слоя, уравнение (24) описывает порог полной раскрутки спирали, поэтому неудивительно появление дополнительного множителя  $\pi$  в (24). Фазовому переходу ХЖК  $\longrightarrow$  НЖК, экспериментально обнаруженному в <sup>90</sup>, предшествует область напряжений, где наблюдается постепенная раскрутка спирали <sup>91</sup>, сопровождаемая смещением максимума рассеиваемого света в длинноволновую область спектра. При полях, превышающих  $\mathcal{E}_0^{X \to H}$ , ячейка становится совершенно прозрачной (случай НЖК с перпендикулярной ориентацией).

Формула (24) подтверждена в <sup>91</sup>, где с ее помощью определен коэффициент  $K_{22}$  для смеси эфиров холестерина. В работе <sup>92</sup> показано, что пороговое поле не зависит от частоты вплоть до частот дебаевской релаксации дипольных молекул. В чистых ХЖК ( $p_0$  мало) пороговые поля по порядку величины составляют  $\mathscr{E}_0^{X \to H} \approx 10^5 \ e/cm$ . В смесях холестерических кристаллов с нематическими, которые тоже следует относить к ХЖК, шаг спирали существенно больше, чем в чистых ХЖК, и поэтому порог фазового перехода понижен. Это открывает возможность использования данного эффекта в практических целях (снятие рассеяния, характерного для ХЖК, с помощью электрического поля <sup>93</sup>). Нематико-холестерические смеси с большой положительной  $\Delta \varepsilon$  подробно исследованы в работе <sup>94</sup>, где показана пропорциональность порогового напряжения  $U_0^{X \to H}$  толщине ячейки  $d(\mathscr{E}_0^{X \to H} = U_0^{X \to H}/d \approx 5 \cdot 10^4 \ e/cm)$  и определены времена обратной релаксации от прозрачного состояния (НЖК) к непрозрачному (ХЖК),  $\tau_{выкл} \approx 0,1 \ сек$ . Для частичной раскрутки спирали времена релаксации по данным <sup>91</sup> составляют единицы *мсек*.

Отметим, что фазовый переход ХЖК → НЖК наблюдается только при Δε > 0<sup>95</sup> и имеет свой магнитный аналог <sup>89,96</sup>.

Плоскостная текстура при  $\Delta \varepsilon > 0$  менее устойчива, чем конфокальная, особенно для нематико-холестерических смесей с большим шагом спирали. В этом случае теория предсказывает возникновение пространственно-периодических деформаций жидкого кристалла с пороговым полем, зависящим от геометрии ячейки. Эти деформации должны иметь место как в отсутствие <sup>97</sup>, так и при наличии <sup>87</sup> проводимости. Простейшей из неустойчивостей является диэлектрическая, причина которой аналогична рассмотренной для случая S-деформации НЖК с  $\Delta \varepsilon > 0$  (см. раздел а) гл. 3). При определенном значении напряженности поля ( $\mathcal{E}_0^{\varepsilon}$ ) энергия диэлектрической поляризации оказывается равной упругой энергии ХЖК. Квадрат пороговой напряженности зависит от шага спирали ( $p_0$ ) и толщины слоя ХЖК (d) и в случае  $p_0 \ll d$  определяется их средним геометрическим <sup>97</sup> \*) (ср. с уравнениями (4) и (24):

$$(\mathscr{E}_{0}^{\varepsilon})^{2} \sim \frac{\varepsilon_{\perp h}}{\varepsilon_{\parallel h} (\varepsilon_{\perp h} - \varepsilon_{\parallel h})} \frac{1}{p_{0d}} .$$
<sup>(25)</sup>

Численная оценка порогового напряжения в смесях НЖК с ХЖК, где  $p_0 \sim 0.1d$ , дает величину  $U_0^{\varepsilon} \approx 8\sqrt{d/p_0} \approx 20 - 30 \ e$ .

<sup>\*)</sup> В работах <sup>48</sup>, <sup>97</sup> не учтены граничные условия на электродах ячейки, так что формула (25), а также (26), (27) должны рассматриваться как оценочные.

В отсутствие проводимости в ХЖК не возникает потоков вещества и деформационная картина носит чисто статический характер. При достаточной проводимости в жидком кристалле может индуцироваться объемный заряд, приводящий к вихревому движению жидкости и связанному с ним рассеянию света. Это — электрогидродинамическая неустойчивость, аналогичная рассмотренной ранее ЭГД неустойчивости НЖК <sup>48</sup>. Выражение для порогового поля ЭГД неустойчивости ХЖК на постоянном токе ( $\mathcal{E}_0^{\circ}$ ), рассчитанное в <sup>87</sup>, аналогично уравнению (25), если  $\varepsilon_{\perp h}$ ,  $\varepsilon_{\parallel h}$ заменить на соответствующие величины  $\sigma_{\perp h}$ ,  $\sigma_{\parallel h}$ .

Поскольку поле  $\mathcal{E}_0^{\sigma}$  пропорционально фактору  $(p_0 d)^{-1/2}$ , ясно, что в нематико-холестерических смесях с большим шагом спирали порог неустойчивости существенно ниже, чем в чистых ХЖК.

Экспериментально периодические деформации (ячеистая деформационная картина) наблюдались в <sup>98</sup> на смесях эфиров холестерина, причем получено качественное согласие с теорией Гелфриха <sup>87</sup> для зависимости пространственного периода картины (W) от толщины ячейки (в диапазоне 6—80 мкм) и шага спирали (в диапазоне 380—660 нм):

$$W^2 = p_0 d \sqrt{\frac{2K_{33}}{K_{22}}} . \tag{26}$$

В работе <sup>98</sup> определено также время релаксации ячеистой структуры после снятия напряжения с электродов,  $\tau_{выкл} \approx 50$  мсек.

Зависимость порогового поля от  $p_0d$  подтверждена в <sup>99, 147</sup> на нематико-холестерических низкотемпературных смесях. Частотные зависимости пороговой напряженности поля  $\mathscr{E}^{\sigma}_{0}(\omega)$  описываются выражением (27), теоретически выведенным Гуро<sup>100</sup> по аналогии с рассмотрением НЖК в <sup>52</sup>:

$$[\mathscr{E}_{0}^{\sigma}(\omega)]^{2} \sim \frac{1 + \omega^{2} \tau_{0}^{2}}{1 - \zeta^{2} + \omega^{2} \tau_{0}^{2}}; \qquad (27)$$

здесь  $\tau_0 = (\epsilon_{||} + \epsilon_{\perp})/4\pi (\sigma_{||} + \sigma_{\perp})$  — время диэлектрической релаксации,  $\zeta^2 = 1 - [\Delta \epsilon (\epsilon_{||} + \epsilon_{\perp})/\Delta \epsilon (\epsilon_{||} + \sigma_{\perp})].$  Формула (27) предсказывает насыщение порогового поля при увеличении частоты в области  $\omega \tau_0 \gg 1$ , что и наблюдалось на опыте <sup>69</sup>. Для чисто диэлектрической неустойчивости ( $\sigma = 0$ ) имеется магнитный аналог <sup>97, 101</sup>; ЭГД неустойчивость магнитного аналога не имеет.

Рассмотренные выше периодические деформационные картины возникают не всегда. В случае тонких слоев ХЖК с малым шагом спирали (мало произведение  $p_0d$ ) и малой величиной  $\Delta \varepsilon$  порог возникновения этих неустойчивостей может быть настолько высок, что при повышении напряженности поля вначале проявляются другие эффекты. Так, в ряде работ <sup>88, 102</sup> наблюдался сдвиг максимума селективного отражения в коротковолновую область спектра. Такой «синий сдвиг»  $\lambda_{max}$  должен иметь место, если под действием электрического поля происходит сжатие холестерической спирали, предсказанное Мейером для случая  $K_{22} < K_{33}$ <sup>89</sup> (так называемая коническая деформация). Правда, экспериментальные и теоретические результаты не удается согласовать между собой <sup>86</sup>. В работе <sup>103</sup> дается совершенно иное объяснение «синему сдвигу», который может быть связан с несовершенствами плоскостной текстуры, отдельные участки которой по-разному ориентированы и имеют различный порог периодической неустойчивости. В результате разные участки при увеличении поля последовательно перестают давать свой вклад в отражение, приводя к кажущемуся эффекту «синего сдвига». Времена релаксации и реакции эффекта «синего сдвига» и возможности их снижения до значений порядка 0,1 сек исследованы в <sup>104</sup>.

«Синий сдвиг» наблюдается в полях  $(2-5) \cdot 10^4 \ e/cm$ . При дальнейшем увеличении напряженности поля происходит поворот оси холестерической спирали на 90° (в соответствии со знаком  $\Delta \varepsilon > 0$ ) и плоскостная текстура переходит в конфокальную <sup>105, 106</sup>. Последующее поведение ХЖК с увеличением поля не отличается от того случая, когда конфокальная текстура была с самого начала, т. е. имеет место фазовый переход ХЖК в НЖК с пороговым полем, определяемым уравнением (24).

б) ХЖК с  $\Delta \varepsilon < 0$ . В этом случае конфокальная текстура в какой-то степени аналогична НЖК с  $\Delta \varepsilon < 0$  и исходной перпендикулярной ориентацией. Приложение электрического поля к электродам поворачивает ось спирали на 90° и переводит конфокальную текстуру в плоскостную (аналогично В-эффекту в НЖК). При этом пленка жидкого кристалла переводится из рассеивающего состояния в прозрачное, оптически активное. Впервые этот эффект наблюдался в 107 на нематико-холестерических смесях (стирание рассеяния), а интерпретация явления с помощью представлений о переходе одной текстуры в другую дана в <sup>108</sup>. При наличии проводимости в ХЖК с конфокальной ориентацией возможны ЭГД эффекты, и поэтому перевод в плоскостную структуру обычно наблюдают на сравнительно высокой частоте ( $\omega > \omega_c \sim 10^3 \ \epsilon u$ )<sup>107,108a</sup>, причем порог переориентации нематико-холестерических смесей пропорционален частоте и концентрации холестерической компоненты, т. е. 1/p<sub>0</sub>. В работе <sup>109</sup> показано, что критическая частота, переводящая рассеивающее состояние пленки, характерное для конфокальной текстуры, в прозрачное (плоскостная текстура) пропорциональна электропроводности и определяется временем диэлектрической релаксации вещества τ<sub>0</sub> ≈ 4πσ/ε.

Плоскостная текстура устойчива по отношению к чисто диэлектрическим возмущениям, однако, как и в случае ХЖК с  $\Delta \varepsilon > 0$ , в веществах с отрицательной диэлектрической анизотропией может возникать  $\mathcal{II}\mathcal{I}$  неустойчивость, если их электропроводность достаточно велика<sup>87</sup>. Как показано в работах <sup>95,110</sup>, для самого факта возникновения  $\mathcal{II}\mathcal{I}$  неустойчивости в ХЖК знак  $\Delta \varepsilon$  не имеет значения. Пороговое поле на постоянном токе в случае  $\Delta \varepsilon < 0$  повышается с уменьшением шага спирали<sup>111</sup> и дается теми же выражениями, что и в случае  $\Delta \varepsilon > 0$ . С повышением частоты пороговое напряжение повышается, и в полной аналогии с НЖК с  $\Delta \varepsilon < 0$  имеются два режима — режим проводимости и диэлектрический режим <sup>996</sup>. В режиме проводимости ( $\omega < \omega_c$ ) пороговое напряжение увеличивается по мере приближения к критической частоте  $\omega_c$ , зависящей от электропроводности (см. уравнение (19)), в диэлектрическом режиме ( $\omega > \omega_c$ ) пороговое поле, как и для НЖК, пропорционально  $V \overline{\omega}$  <sup>996</sup>.

ЭГД неустойчывость в нематико-холестерических смесях с  $\Delta \varepsilon < 0$ приводит к вихревому движению жидкости и полному нарушению исходной плоскостной текстуры. После снятия напряжения с электродов эта нарушенная, сильно рассеивающая свет структура сохраняется и, таким образом, все явление выглядит как динамическое рассеяние «с памятью»<sup>107</sup>. Аналогичные эффекты наблюдаются и в чисто холестерических смесях <sup>112</sup>.

Как показано в <sup>108</sup>, остаточное рассеяние обусловлено *переходом*  $X \mathcal{H} K$  от плоскостной текстуры к конфокальной за счет вихревого движения жидкости, а не образованием эмульсии <sup>107</sup>. Время существования конфокальной текстуры, т. е. время «памяти» экспоненциально зависит от отношения толщины ячейки к шагу холестерической спирали:

$$\mathbf{t}_{\mathrm{BMKJ}} = A e^{-Bd/p_0}, \tag{28}$$

и изменяется от одной минуты до нескольких дней в диапазоне  $d/p_0$  от 2 до 15<sup>113</sup> (A, B = const).

Таблица II

Δε	$\Delta \varepsilon > 0, \ \varepsilon_{\parallel h} < \varepsilon_{\perp h}$		$\Delta \varepsilon < 0, \ \varepsilon_{\parallel h} > \varepsilon_{\perp h}$		
Тек- стура	KT, & ⊥ h	ПТ, Е∥һ	КТ, Е⊥һ	ПТ, Е∥һ	
€ ↓	Раскрутка спирали (*) Фазовый пе- реход ХЖК →	Периодические дефор- мации из-за диэлект- рической ( $\sigma = 0$ ) (*) или ЭГД неустойчи- вости ( $\sigma \neq 0$ ) «Синий сдвиг» $\lambda_{max}$ (*) Поворот оси спирали на 90° и переход к КТ (*)	ЭГД неустойчивос рассеяни Поворот оси спи- рали и переход к ПТ («стира-	У при σ=0 сть; динамическое де света Образование КТ из-за движе- ния вещества	
*	→ НЖК (*) ) Обозначения с:	Фазовый переход к НЖК при K <sub>22</sub> > > K <sub>33</sub> (*) м. в табл. I.	ние» рассея- ния) (*)	(«память»)	

Электрооптические эффекты в ХЖК \*)

Сводка всех электрооптических эффектов в ХЖК приведена в табл. 11, где вещества разделены по знаку диэлектрической анизотропии и характеру исходной текстуры, конфокальной (КТ) пли плоскостной (ПТ).

### 5. ДРУГИЕ ПРИМЕРЫ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ

а) Смектические жидкие кристаллы. По сравнению с нематическими СЖК имеют более высокую степень ориентационной упорядоченности и соответственно бо́лышую анизотропию диэлектрической постоянной, которая в различных веществах может быть как отрицательна <sup>466, 114</sup>, так и положительна <sup>115, 116</sup>. Однако вследствие большей вязкости и сильного сцепления с ограничивающими поверхностями СЖК с трудом ориентируются внешним полем <sup>117</sup>. Так, если для наклона молекул внутри смектического слоя (рис. 1, в) достаточно магнитного поля 10—15 кгс <sup>116, 118</sup>, то для переориентации смектических плоскостей требуются поля 60 кгс и более <sup>116</sup>.

Способность СЖК ориентироваться под действием электрического поля была установлена еще в 30-е годы <sup>119</sup>. В последнее время ориентировку различных СЖК в электрических полях звуковой частоты подробно исследовал Карр <sup>115,116</sup>. Он показал, что на частотах, превышающих критическую ( $\omega > \omega_c \sim 1/\tau_0$ , где  $\tau_0$  — время диэлектрической релаксации), СЖК ориентируются полем в соответствии со знаком их диэлектрической анизотропии. На низких частотах ( $\omega < \omega_c$ ) часто происходит аномальная ориентировка, вызванная анизотропией электропроводности  $\Delta \sigma = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$ , причем в СЖК, как правило,  $\Delta \sigma < 0$  вследствие более высокой подвижности носителей заряда вдоль смектических плоскостей, т. е. перпендикулярно «директору» L. Таким образом, при наличии достаточной электропроводности низкочастотное и постоянное поле ориентирует СЖК длинными молекулярными осями перпендикулярно полю независимо от знака Де.

Пороговое поле возникновения доменной неустойчивости СЖК (~ 7000 *e/см*) примерно на порядок выше порога неустойчивости того же жидкого кристалла в нематической фазе, а период доменов существенно меньше. При повышении напряжения в СЖК наблюдается турбулентное движение, сопровождаемое интенсивным рассеянием света <sup>120</sup>. Уменьшение светопропускания СЖК в электрическом поле, сохраняющееся и после снятия напряжения с электродов, обнаружено в <sup>121</sup>.

Теория электрогидродинамических неустойчивостей СЖК рассмотрена в <sup>122</sup> в рамках идеи Гелфриха <sup>48</sup>, но с учетом жесткой связи «директора» со смектическими слоями и неравенства  $\Delta\sigma < 0$ . Полученная частотная зависимость порога возникновения неустойчивости аналогична соответствующему результату для НЖК 52 в пределе  $\gamma_1 \rightarrow \infty$ , где  $\gamma_1$  — коэффициент вязкости. Сравнить теорию с экспериментом пока не представляется возможным, так как еще не проведено систематических исследований частотного поведения СЖК в электрическом поле и, кроме того, не достаточно данных по физическим параметрам этих веществ (вязкость, упругость, диэлектрические постоянные, электропроводность и т. д.). Серьезную трудность представляет и получение заданной однородной ориентации СЖК в электрооптической ячейке. Имеется единственная работа <sup>123</sup>, где исследовано электро- и термооптическое поведение слоев СЖК. однородно ориентированных смектическими плоскостями вдоль электродов с помощью поверхностно-активных веществ, и показана возможность практического использования таких слоев в устройствах отображения информации.

«гость — хозяин» б) Эфект в примесных НЖК. Способность НЖК ориентировать молекулы примесей известна уже давно и в настоящее время широко используется в спектроскопии<sup>124</sup>. Эффект «гость — хозяин» наблюдается при воздействии электрического поля на НЖК («хозяин»), содержащий в качестве примеси («гость») анизотропно поглощающие свет («плеохроичные») молекулы красителя. Если примесная молекула имеет вытянутую форму, она ориентируется длинной осью вдоль молекул («директора») НЖК. При этом имеется ввиду средняя по времени преимущественная ориентация, поскольку вращательное движение примесных молекул в жидком кристалле сохраняется (так же как и вращение молекул самого НЖК). Вследствие ориентации молекул красителя, жидкокристаллический раствор обладает дихроизмом оптического поглощения в видимой области спектра, который может быть как положительным  $(D_{\parallel} > D_{\perp})$ , так и отрицательным  $(D_{\parallel} < D_{\perp})$ <sup>125</sup> в зависимости от расположения осциллятора дипольного перехода т относительно длинной оси растворенной молекулы (D<sub>1</sub> и D<sub>1</sub> — оптические плотности раствора для вектора поляризации света е, параллельного и перпендикулярного «директору» НЖК).

На рис. 11, а изображена обычная электрооптическая ячейка с S-ориентацией НЖК, обладающего положительной диэлектрической анизотропией. В жидком кристалле растворен краситель, молекулы которого имеют вытянутую форму, а осциллятор поглощения параллелен длинной оси молекулы (этот случай типичен для красителей). В отсутствие поля оптическая плотность ячейки различна для поляризаций света е || L  $(D_{\parallel})$ и е  $\perp$  L  $(D_{\perp})$ . При наложении на ячейку электрического напряжения, превышающего порог S-эффекта (см. раздел а) гл. 3), жидкий монокристалл иереориентируется «директором» вдоль поля, увлекая за собой молекулы красителя (рис. 11,  $\delta$ ). При достаточно большом поле оптические илотности для света любой поляризации становятся одинаковыми  $D_{||}(\mathscr{E}) = D_{\perp}(\mathscr{E}) = D_{\perp}(\mathscr{E}) = D_{\perp}(\mathscr{E}) = D_{\perp}(\mathscr{E}) = D_{\parallel}(\mathscr{E}) = D_{\parallel}(\mathscr{E}) = D_{||}(\mathscr{E})$ , и, таким образом, имеет место изменение оптической плотности  $\Delta D_{||}(\mathscr{E}) = D_{||}(0) - D_{||}(\mathscr{E})$  для света, поляризованного вдоль исходного положения «директора». Впервые этот эффект наблюдался в <sup>126</sup>, более подробно исследован в <sup>127</sup>, где изучены электрооптические характеристики ячеек в зависимости от концентрации красителя и напряжения (в частности, максимальное значение  $\Delta D_{||}$  оказалось равным



Рис. 11. Эффект «гость — хозяин» в НЖК. а) Ориентация молекул красителя и спектры поглощения в поляризованном свете в отсутствие поля; б) то же, но при включенном поле (молекулы красителя заштрихованы).

~ 1,5). Временные характеристики эффекта «гость — хозяин» подчиняются тем же соотношениям (9), (10), что и в случае деформаций НЖК электрическим полем. В работе <sup>128</sup> описано переключение цвета ячеек с исходной В-ориентацией «директора» (см. рис. 4, *e*), а в работе <sup>129</sup> исследована анизотропия люминесценции молекул, растворенных в НЖК.

в) Эффект Керра. При температурах, существенно превышающих температуру фазового перехода в изотропно-жидкое состояние  $(T_{\rm HK})$ , вещества, образующие жидкие кристаллы, в электрическом поле ведут себя как обычные (полярные или неполярные) жидкости, обнаруживая эффект Керра. Однако при понижении температуры по мере приближения к  $T_{\rm HK}$  постоянная Керра жидкокристаллических веществ в одних случаях <sup>131</sup> изменяет знак, в других <sup>132,133</sup> резко возрастает, достигая значений, в 200 раз превышающих постоянную Керра нитробензола <sup>134</sup>. Эти аномалии объясняются наличием в изотропной жидкости зародышей жидкокристаллической фазы, т. е. молекулярных агрегатов с ближним ориентационным порядком <sup>131 134</sup>, которые сильно понижают полуволновое напряжение ячейки Керра, одновременно ухудшая ее быстродействие до значений  $10^{-7} - 10^{-6}$  сек. В нематической фазе эффект Керра полностью маскируется другими, более сильными ориентационными эффектами рассмотренными в гл. 3.

#### Л. М. БЛИНОВ

### 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ. О ВОЗМОЖНОСТЯХ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

Главной особенностью тонких жидкокристаллических слоев является их способность изменять оптические свойства под воздействием низких напряжений (вольты) при чрезвычайно малом потреблении мощности (10<sup>-6</sup> — 10<sup>-4</sup> вm/см<sup>2</sup>). Поэтому различные электрооптические эффекты, основанные на физических принципах, изложенных выше, в настоящее время находят или в ближайшие годы найдут самое широкое практическое применение <sup>135</sup>. Уже сейчас велутся интенсивные промышленные разработки малогабаритных приборов (электронных ручных часов и калькуляторов) с использованием жидкокристаллических материалов в их «циферблатах» — индикаторах цифровой и буквенной информации <sup>5,136,137</sup>. Для этих устройств, а также для аналоговых шкал электроизмерительных приборов <sup>138</sup> наиболее подходящими оказываются нематические кристаллы, обладающие Т-эффектом или динамическим рассеянием света. Интенсивно исследуется возможность создания плоских жидкокристаллических экранов (типа телевизионных) для отображения информации в реальном масштабе времени с использованием эффектов динамического рассеяния (и, в частности, «с памятью»), фазового перехода XЖК → НЖК ит. п. <sup>137</sup>.

Благодаря повышенному быстродействию фазовые модуляторы света, использующие S-эффект в НЖК, могут применяться в устройствах обработки оптической информации, голографической технике, дефлекторах света и т. д. <sup>139</sup>. В комбинации с фотополупроводниковыми пленками жидкокристаллические слои могут служить усилителями и преобразователями изображений или средами для ИК фотографии 140.

С помощью холестерических и нематических жидких кристаллов удается визуализовать распределение электрического потенциала при неразрушающем контроле интегральных схем и других объектов 141. Эффект «гость — хозяин» в примесных НЖК предлагают использовать для создания цветных индикаторов информации <sup>127, 142</sup>. Можно также полагать, что аномально большие постоянные Керра упорядоченных жидкостей <sup>134</sup> позволят создать быстродействующие модуляторы света с пониженным полуволновым напряжением.

НИИ органических полупродуктов и красителей

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

t

- И. Г. Чистяков, УФН 89, 563 (1966).
   И. Г. Чистяков, Жидние кристаллы, М., «Наука», 1970.
   G. W. Gray, Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals, N.Y., Academic Press, 1962.
- G. H. Brown, J. W. Doane, V. D. Neff, A Review of the Structure and Physical Properties of Liquid Crystals, L., Buttetrworths, 1971.
   J. Castellano, RCA Rev. 33, 296 (1972); A. Sussman IEEE Trans. Parts, Hybrids and Packaging PHP-8, 24 (1972); L. Creagh, Proc. IEEE 61,'814
- (1973).
- 6. А. П. Капустин, Электрооптические и акустические свойства жидких кристаллов, М., «Наука», 1973.

- сталлов, М., «Наука», 1973. 7. W. Zwetkoff, Acta Physicochim. URSS 16, 132 (1942). 8. I. B jörnstahl, Ann. d. Phys. 56, 161 (1918). 9. G. Friedel, Ann. de Phys. 19, 273 (1922); H. Zocher, V. Birstein, Zs. phys. Chem. A142, 186 (1929), М. Jezewski, Zs. Phys. 51, 159 (1928); W. Kast, Zs. Kristallogr. 79, 146 (1931). 10. В. К. Фредерулкс, В. Н. Цветков, ДАН СССР 9 (4), 123 (1935); Acta Physicochim. URSS 3, 880 (1935).

- В. Н. Цветков, Уч. зап. Ленигр. пед. ин-та 10, 5 (1938).
   W. N. Zwetkoff, Acta physicochim. URSS 6, 885 (1937).
   F. C. Frank, Disc. Farad. Soc. 25, 19 (1958).
   H. Gruler, T. J. Scheffer, G. Meier, Zs. Naturforsch. 27a, 966 (1972).
   П. Д. Березин, И. Н. Компанец, В. В. Никитин, С. А. Пикин, жЭтФ 64, 599 (1972).
- 16. H. J. Deuling, Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 19, 123 (1972).
- 17. A. Saupe Zs. Naturforsch. 15a, 815 (1960); P. Pincus, J. Appl. Phys. 41,

- 10. П. Э. D C U I I B, Mol. Oryst. and Enquire Cipter 125 (1972).
  17. А. Saupe Zs. Naturforsch. 15a, 815 (1960); P. P in cus, J. Appl. Phys. 41, 974 (1970).
  18. F. M. Leslie, Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 12, 57 (1970).
  19. H. Gruler, Zs. Naturforsch. 28a, 474 (1973).
  20. E. Jakeman, E. P. Raynes Phys. Lett. A39, 69 (1972); Orsay Liquid Crystal Group, J. Chem. Phys. 51, 816 (1969).
  21. F. J. Kahn, Appl. Phys. Lett. 22, 386 (1973); E. J. Kahn, G. N. Taylor, H. Shonhorn, Proc. IEEE 61, 823 (1973).
  22. P. Chatelain, Bull. Soc. franc. miner 66, 105 (1943).
  23. D. Berreman, Phys. Rev. Lett. 28, 1683 (1972).
  24. J. L. Janning, Appl. Phys. Lett. 21, 173 (1972).
  25. J. E. Proust, L. Ter-Minassian-Saraga, E. Guyon, Sol. State Comm. 11, 1227 (1972); I. Haller, J. Chem. Phys. 57, 1400 (1972); T. Uchida, H. Watanabe, Japan. J. Appl. Phys. 11, 1559 (1972).
  26. V. Neff, L. Gulrich, G. Brown, Mol. Cryst. 1, 225 (1966).
  27. T. Ohtsuka, M. Tsukamoto, Japan J. Appl Phys. 10, 1046 (1973).
  28. H. F. Eacob, II. Д. Eepesuh, JI. M. Елинов, И. Н. Компанец, В. Н. Морозов, В. В. Никитин, Письма ЖЭТФ 15, 200 (1972); Π. Д. Eepesuh, JI. M. Елинов, И. Н. Компанец, 4072

- резин, Л. М. Блинов, И. Н. Компанец, В. В. Никитин, сборник «Квантовая электроника», вып. 1(13), М., «Сов. радио», 1973, стр. 127.
  29. a) М. F. Schiekel, К. Fahrenschon, Appl. Phys. Lett. 19, 391 (1971);
  6) R. A. Soref, M. J. Rafuse, J. Appl. Phys. 43, 2029 (1971).
  9) H. Gruber, G. Mojer, Mol. Crust and Lignid Crust 16, 209 (1972).

- 30. H. Gruler, G. Meier, Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 16, 299 (1972). 31. M. Hareng, E. Leiba, G. Assouline, ibid. 17, 361; Appl. Opt. 11, 2920 (1972).
- 32. M. Schadt, W. Helfrich, Appl. Phys. Lett. 18, 127 (1971). 33. M. Schadt, J. Chem. Phys. 56, 1494 (1972); C. J. Alder, E. P. Raynes,
- J. Phys. D6, L33 (1973).
- 34. G. Elliot, D. Harvey, M. Williams, Electron. Lett. 9, 399 (1973).
   35. A. Boller, H. Scheffer, M. Schadt, P. Wild, Proc. IEEE 60, 1002 (1972); G. W. Gray, K. J. Harrison, J. A. Nash, Electron. Lett. 9, 130 (1973); A. Ashford, J. Constant, J. Kirton, E. P. Raynes, ibid., 118. p.
- 36. А. Saupe, Angew. Chem. J. 80, 99 (1968); Н. Д. Самодурова, А. С. Сонин, Уч. зап. Ивановск. пед. ин-та 99, 89 (1972).
- R. Meyer, Phys. Rev. Lett. 22, 918 (1969); R. Meyer, P. Pershan, Sol. State Comm. 13, 989 (1973).
   W. Haas, J. Adams, J. Flannery, Phys. Rev. Lett. 25, 1326
- (1970).
- 39. D. Schmidt, M. Schadt, W. Helfrich, Zs. Naturforsch. 27a, 277 (1972).
- 40. W. Helfrich, ibid. 26a, 833 (1971).

- 40. W. Неітгісп, івід. 26а, 833 (1971).
  41. А. П. Капустин, Л. К. Вистинь, Кристаллография 10, 118 (1965); Л. К. Вистинь, Кристаллография 17, 842 (1972).
  42. R. Williams, G. Heilmeier, J. Chem. Phys. 44, 638 (1966).
  43. H. Gruler, G. Meier, Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 12, 289 (1971).
  44. G. I. Sprokel, ibid. 22, 249 (1973).
  45. А. Р. Хиппель, Диэлектрики и волны, М., ИЛ, 1960, § 31.
  46. a) D. McLemore, E. F. Carr, J. Chem. Phys. 57, 3245 (1972); F. Ron-delez, Sol. State Comm. 11, 1675 (1972); 6) W. Flint, E. F. Carr, Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 22, 1 (1973).
  47. B. H. Цветков, Г. М. Михайдов, Acta Physicochim UBSS 8, 77 (1938).
- 47. В. Н. Цветков, Г. М. Михайлов, Acta Physicochim. URSS 8, 77 (1938); Е. F. Carr, J. Chem. Phys. 39, 1979 (1963).
- E. F. Carr, J. Chem. Phys. 39, 1979 (1963).
  48. W. Helfrich, ibid. 51, 4092 (1969).
  49. R. Williams, ibid. 39, 384 (1963); А. П. Капустин, Л. С. Ларионова, Кристаллография 9, 297 (1964); Л. К. Вистинь, А. П. Капустин, Кристаллография 14, 741 (1969).
  50. С. А. Пикин, ЖЭТФ 60, 1185 (1971); Кристаллография 18, 445 (1973).
  51. a) P. A. Penz, G. W. Ford, Phys. Rev. A6, 414, 1676 (1972); 6) P. A. Penz, 4th Intern. Conference on Liquid Crystals, Kent, USA, 1972, Rept. No. 108.
  52. a) Orsay Liquid Crystal Group, Phys. Rev. Lett. 25, 1642 (1970); 6) E. Dubois Violette P. G. de Cennes, O. Parodi I. de Phys. 32, 305 (1974).

- Violette, P. G. de Gennes, O. Parodi, J. de Phys. 32, 305 (1971).

- 53. F. M. Leslie, Quart. J. Mech. and. Appl. Math. 19, 357 (1966).
- 54. Л. К. Вистинь, ДАН СССР 194, 1318 (1970); Кристаллография 15, 594 (1970).

r ......

- 55. W. Greubel, V. Wolff, Appl. Phys. Lett. 19, 213 (1971).
   56. С. А. Пикин, ЖЭТФ 61, 2133 (1971).
   57. W. H. de Jeu, C. J. Gerritsma, J. Chem. Phys. 56, 4752 (1972); W. H. de Jeu, C. J. Gerritsma, P. Van Zanten, W. J. A. Goossens, Phys. J. 4470 (255) (4670). Lett. A39, 355 (1972).
- 58. М. Ф. Гребенкин, Г. С. Чилая, В. Т. Лазарева, К. В. Ройт-ман, Л. М. Блинов, В. В. Титов, Сборник докладов II Всесоюзной научной конференции по жидким кристаллам (Иваново, 27—29 июня 1972 г.), Иваново, ИК АН СССР—ИГПИ, 1973, стр. 179.
- 59. W. H. de Jeu, C. J. Gerritsma, A. M. Van Boxtel, Phys. Lett. 34, 203 (1971).
- 60. P. A. Penz, Phys. Rev. Lett. 24, 1405 (1970).
- 61. M. Bertolotti, S. Lagomarsino, F. Scudieri, D. Sette, J. Phys. C6, L177 (1973).
- 62. D. Meyerhofer, A. Sussman, Appl. Phys. Lett. 20, 337 (1972).
  63. a) Orsay Liquid Crystal Group, сборник «Liquid Crystals 3», Ed. G. Brown and M. Labes, pt. II, L.—N. Y.—P., Gordon and Breach Sci. Publ., 1973, p. 711; 6) Y. Galerne, G. Durand, M. Veyssie, Phys. Rev. A6, 484 (1972).
- 64. G. H. Heilmeier, W. Helfrich, Appl. Phys. Lett. 16, 155 (1970).
  65. C. Deutch, P. Keating, J. Appl. Phys. 40, 4069 (1969); E. W. Aslaksen, B. Ineichen, ibid. 42, 882 (1971).
  66. T. O. Carrol, ibid. 43, 767 (1972).
  67. N. Felici, B. Tohazeon et al. (1960); N.
- 67. N. Felici, Rev. Gen. Electr. 78, 17 (1969); N. Felici, R. Tobazeon et al., Proc. IEEE 60, 241 (1972). 68. R. Turnball, J. Phys. D6, 1745 (1973). 69. H. Koelmans, A. M. Van Boxtel, Phys. Lett. A32, 32 (1970). 70. A. Takase, S. Sakagami, M. Nakamizo, Japan J. Appl. Phys. 12,

- 1255 (1973).
- 1235 (1973).
  71. Л. К. Вистинь, А. П. Капустин, Опт. и спектр. 24, 650 (1968).
  72. G. Н. Неіl meier, L. А. Zanoni, L. А. Barton, Proc. IEEE 56, 1162 (1968); IEEE Trans. Electron Dev. ED-17, 22 (1970).
  73. С. А. Пикин, ЖЭТФ 63, 1115 (1972).
  74. Т. О. Саггоl, J. Appl. Phys. 43, 1342 (1972).
  75. П. Пандач, К. М. Лифици, Электродинамика сплощных сред. М.

- 75. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, М.,
- 75. Л. Д. БГАНДАУ, Е. М. БГИФШИЦ, БЛЕКТРОДИНАМИКА СПЛОННЫХ СРЕД, М., Физматгиз, 1959, гл. 14.
  76. D. Jones, L. Greagh, S. Lu, Appl. Phys. Lett. 16, 61 (1970); G. Assouline, E. Leiba, Rev. Techn. Thomson CSF 1, 483 (1969).
  77. L. T. Creagh, A. R. Kmetz, R. A. Reynolds, IEEE Trans. Electron. Dev. ED-18, 672 (1971); L. S. Cosentino, ibid., p. 1192; C. H. Cooch, H. A. Tarry, J. Phys. D5, 125 (1972); М. Ф. Гребенкин идр., Кристалло-турура 420 (4073) графия 18, 429 (1973).
- графия 18, 429 (1973).
  78. A. Sussman, Appl. Phys. Lett. 21, 269 (1972); J. Nehring, M. S. Petty, Phys. Lett. A40, 307 (1972); R. Chan.g, J. Appl. Phys. 44, 1885 (1973).
  79. A. I. Baise, I. Teucher, M. Labes, Appl. Phys. Lett. 21, 142 (1972); F. E. Wargocki, A. Lord, J. Appl. Phys. 44, 531 (1973).
  80. P. A. Winsor, J. Colloid Sci. 10, 101 (1955); T. Tachibana, M. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan 44, 116 (1971).
  81. И. Г. Чистяков, В. Н. Александров, Уч. зап. Ивановск. пед. ин-та 77, 34 (1970).
  82. F. Bondelez, H. Arnould, C. J. Gerritsma. Phys. Rev. Lett. 28.

- 82. F. Rondelez, H. Arnould, C. J. Gerritsma, Phys. Rev. Lett. 28, 735 (1972).

- 83. C. Mauguin, Bull. Soc. franc. miner. 34, 74 (1911).
  84. H. L. de Vrie, Acta Cryst. 4, 215 (1951).
  85. R. B. Meyer, Appl. Phys. Lett. 14, 208 (1969).
  86. C. J. Gerritsma, P. van Zanten, Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 15, 1407 (1911). (1971). 257
- 87. W. Helfrich, J. Chem. Phys. 55, 839 (1971).
- 88. J. H. Muller, Zs. Naturforsch. 20a, 849 (1965); Mol. Cryst. 2, 167 (1966); W. J. Harper, ibid., p. 325.
  89. P. G. de Gennes, Sol. State Comm. 6, 163 (1968), R. Meyer, Appl. Phys.
- Lett. 12, 281 (1968).
- 90. J. J. Wysocki, J. Adams, W. Haas, Phys. Rev. Lett. 20, 1024 (1968). 91. H. Baessler, M. Labes, ibid. 21, 1791; F. J. Kahn, ibid. 24, 209
- (1970).
- 92. H. Baessler, M. Labes, J. Chem. Phys. 51, 5397 (1969).

- 93. a) G. H. Heilmeier, J. E. Goldmacher, ibid., p. 1258; б) G. H. Heil-meier, L. A. Zanoni, J. E. Goldmacher, сборник «Liquid Crystal and Ordered Fluids», Ed. J. Johnson and R. Porter, N. Y., Plenum Press, 1970,
- p. 215. T. Ohtsuka, M. Tsukamoto, Japan J. Appl. Phys. 12, 22 (1973); R. A. Kashnow, J. E. Bigelow, H. E. Cole, C. R. Stein, Appl. Phys. 94 Lett. 23, 290 (1973).
- Lett. 23, 290 (1973).
  95. C. J. Gerritsma, P. van Zanten, Phys. Lett. A42, 127 (1972).
  96. E. Sackmann, S. Meiboom, L. Snyder, J. Am. Chem. Soc. 89, 5981 (1967); R. B. Meyer, Appl. Phys. Lett. 14, 208 (1968); G. Durand, L. Leger, F. Rondelez, M. Veyssie, Phys. Rev. Lett. 22, 227 (1969).
  97. W. Helfrich, Appl. Phys. Lett. 17, 534 (1970).
  98. C. J. Gerritsma, P. van Zanten, Phys. Lett. A37, 47 (1971).
  99. a) T. J. Scheffer, Phys. Rev. Lett. 28, 593 (1972); 6) F. Rondelez, H. Arpnould, C. L. Gerritsma, ibid n. 735.
- nould, C. J. Gerritsma, ibid., p. 735. 100. J. P. Hurault, J. Chem. Phys. 59, 2068 (1973). 101. F. Rondelez, J. P. Hulin, Sol. State Comm. 10, 1009 (1972). 102. H. Baessler, M. Labes, J. Chem. Phys. 51, 1846 (1969); H. Baessler,

- T. M. Laronge, M. Labes, ibid., p. 3213. 103. C. J. Gerritsma, P. Van Zanten, Phys. Lett. A42, 329 (1972). 104. N. Oron, M. Labes, Appl. Phys. Lett. 21, 243 (1972). 105. J. Wysocki, J. Adams, W. Haas, Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 8, 471

- (1969).
- 106. C. J. Gerritsma, ibid. 15, 257 (1971). 107. G. H. Heilmeier, J. E. Goldmacher, Appl. Phys. Lett. 13, 132 (1969);
- 107. 1. Петинсти, У. 10. 10 гип истет, Арр. 1 пуз. Lett. 13, 132 (1303), Proc. IEEE 57, 34 (1969).
  108. a) W. Haas, J. A dams, J. B. Flannery, Phys. Rev. Lett. 24, 577 (1970); 6) W. Haas, J. A dams, G. Dir, Chem. Phys. Lett. 14, 95 (1972).
  109. Г. С. Чилая, В. Т. Лазарева, Л. М. Блинов, Кристаллография 18, 109. С. С. Чилая, В. Т. Лазарева, Л. М. Блинов, Кристаллография 18,
- 203 (1973).

- 203 (1973).
  110. F. Rondelez, A. Arnould, C. R. Ac. Sci. B273, 549 (1971).
  111. B. Kerllenevich, A. Coche, J. Appl. Phys. 42, 5313 (1971).
  112. L. Melamid, D. Rubin, Appl. Phys. Lett. 16, 149 (1969); J. Wysocki, J. Adams, W. Haas, Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 8, 471 (1969); W. Haas, J. Adams, J. Electrochem. Soc. 118, 1372 (1969).
  113. J. P. Hulin, Appl. Phys. Lett. 21, 455 (1972).
  114. W. Maier, G. Meier, Zs. phys. Chem. 13, 251 (1957).
  115. E. F. Carr, Phys. Rev. Lett. 24, 807 (1970); цит. в<sup>632</sup> сборник, р. 727.
  116. L. Chou, E. F. Carr, Phys. Rev. A7, 1639 (1973).
  117. И. Г. Чистяков, И. В. Сушкин, В. М. Чайковский, Е. А. Костерин, Уч. зап. Ивановск. пед. ин-та 77, 3 (1970).
  118. R. Wise, D. Smith, J. Doane, 4th Intern. Conference on Liquid Crystals, Kent, USA, 1972, Rept. No. 30..
  119. V. Freedericksz, A. Repjeva, Acta Physicochim. URSS 4, 91 (1936).

- 119. V. Freedericksz, А. Repjeva, Acta Physicochim. URSS 4, 91 (1936).
  120. Л. К. Вистинь, А. П. Капустин, Кристаллография 13, 349 (1968).
  121. R. A. Soref, сборник «The Physics of Opto-Electronic Materials», Ed. A. Walter, N. Y.-L., Plenum Press, 1971, p. 207, C. Tani, Appl. Phys. Lett. 19, 241 (1974). (1971).
- 122. J. A. Geurst, W. J. A. Goossens, Phys. Lett. A41, 369 (1972). 123. F. J. Kahn, Appl. Phys. Lett. 22, 111 (1973).
- 124. A. Saupe, Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 16, 87 (1972).
- 124. A. Saupe, Mol. Cryst. and Enquire Cryst. 10, 67 (1572).
  125. E. Sackmann, J. Am. Chem. Soc. 90, 3569 (1968); L. Pohl, Kontakte (Merck), Nr. 1, 33 (1973).
  126. G. H. Heilmeier, L. A. Zanoni, Appl. Phys. Lett. 13, 91 (1968).
  127. J. A. Castellano, Electronics 43, 64 (1970).
  128. J. A. Castellano, цит. в<sup>336</sup> сборник, р. 293.
  129. E. Sackmann, Chem. Phys. Lett. 4, 537 (1970); G. Bauer, A. Stieb, C. Maior, L. And. Phys. (4, 4007 (1973)).

- 129. E. Sackmann, Chem. Phys. Lett. 4, 537 (1970); G. Bauer, A. Stieb, G. Meier, J. Appl. Phys. 44, 1905 (1973).
  130. P. G. de Gennes, Comm. Sol. State Phys. 3, 35 (1968).
  131. B. H. Цветков, Е. И. Рюмцев, Кристаллография 13, 290 (1968).
  132. J. C. Filippini, C. R. Ac. Sci. B275, 349 (1972).
  133. A. R. Johnston, J. Appl. Phys. 44, 2971 (1973).
  134. M. Schadt, W. Helfrich, Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 17, 355 (1972).
  135. Liquid Crystals and Their Applications, Ed. T. Kallard, N. Y., Optosonic Press, 4070 1970.
  - G. H. Heilmeier, Sci. Amer. 222 (4), 100 (1970), N. A. Luce, Electronics 45, 93 (1972).
    - A. Good'man, J. Vac. Sci. and Technol. 10, 804 (1973).
      - . Soref, Appl. Opt. 9, 1323 (1970); Proc. IEEE 61, 384 (1973).

- И. Н. Компанец, П. Д. Березин, А. А. Васильев, В. В. Ники-тин, Л. М. Блинов, цит. в<sup>58</sup> сборник, стр. 274.
   J. D. Margerum, J. Nimoy, S. Y. Wong Appl. Phys. Lett. 17, 51 (1970); G. Assouline, M. Hareng, E. Leiba, Proc. IEEE 59, 1355 (1971); M. И. Барник, Л. М. Блинов, Тезисы I Всесоюзной конференции по бес-серебряным и необычным фотографическим процессам, ч. 2, Киев, КГУ, 1972, стр. 45.

- стр. 45.
  141. К. Т h i e s s e n, T. Le] T u y e n, Phys. Stat. Sol. a13, 73 (1972).
  142. Е. G o r d o n, L. A n d e r s o n, Proc. IEEE, 61, 807 (1973).
  143. С. Г. Дмитриев, ЖЭТФ 61, 2049 (1971).
  144. М. Ф. Г р е б ё н к и н, М. И. Барник, Л. М. Блинов, В. В. Титов, Тезисы I Всесоюзной научно-технической конференции «Фотометрические изметрические изметрическа обспециание» М., 1974. стр. 86. рения и их метрологическое обеспечение», М., 1974, стр. 86. 145. И. Г. Чистяков, Л. К. Вистинь, Кристаллография 19, 195 (1974). 146. G. Labrunie, J. Robert, J. Appl. Phys. 44, 4869 (1973). 147. H. Hervet, J. P. Hurault, F. Rondelez, Phys. Rev. A8, 3055 (1973).