

537.226.33:532.783

**СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ****Л. М. Блинов, Л. А. Береснев****СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение. Жидкокристаллическое и сегнетоэлектрическое состояния . . . . .	391
2. Дипольное упорядочение в жидких кристаллах . . . . .	393
а) Структура жидких кристаллов и симметрия сегнетоэлектрической фазы (393).	
б) Дипольное упорядочение (394). в) Простейшая феноменологическая теория	
перехода в сегнетоэлектрическую фазу (395). г) Обобщение на геликоидальную	
фазу (397). д) Динамика поляризации (398).	
3. Микроскопический подход . . . . .	399
а) Потенциал взаимодействия молекул в сегнетоэлектрической фазе (399).	
б) Молекулярные модели (400).	
4. Фазовый переход смектик А — смектик С и критическое поведение материальных параметров . . . . .	402
а) Термодинамические параметры (402). б) Угол наклона молекул и спонтанная поляризация (402). в) Динамика угла наклона (405). г) Шаг спирали и флексоэлектрический эффект (407).	
5. Молекулярные и структурные аспекты . . . . .	408
а) Величина спонтанной поляризации (408). б) Поляризация, индуцированная примесями (411). в) Негеликоидальный сегнетоэлектрик (413). г) Полиморфизм сегнетоэлектрических фаз (414). д) Возможность сегнетоэлектричества в живых тканях и асимметрия биологических молекул (415). е) Двумерные системы (416).	
6. Поведение во внешних полях . . . . .	416
а) Оптические свойства (416). б) Диэлектрический отклик и раскрутка спирали электрическим полем (417). в) Электрооптические эффекты (421). г) Триkritическая точка и точка Лифшица (423). д) Тепловые эффекты и поляризация, индуцированная течением (424).	
7. Заключение. Возможности практического применения жидкокристаллических сегнетоэлектриков . . . . .	425
Цитирование литературы . . . . .	426

**1. ВВЕДЕНИЕ. ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ  
И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЯ**

За шестидесятилетнюю историю физики сегнетоэлектричества и почти столетнюю историю физики жидких кристаллов обе эти науки накопили громадный идеиний багаж, которому посвящена обширная литература. Отметим здесь лишь монографии<sup>1-9</sup>, опубликованные в последние годы. До 1975 г. развитие этих двух областей знаний практическишло независимо, хотя неоднократно делались попытки теоретически осмыслить возможность существования жидкого или жидкокристаллического сегнетоэлектрика.

Еще с классических работ Борна, выполненных в начале XX века, было известно, что нематические жидкые кристаллы, а также некоторые смектические фазы (A, B, C), как и обычные изотропные жидкости, не обладают объемной спонтанной поляризацией ввиду наличия в них центра инверсии. Если, однако, жидкий кристалл контактирует с твердой поверхностью, появляется

возможность наведения поляризации в тонком приповерхностном слое, толщина которого определяется упругими характеристиками мезофазы. Температурное изменение этой наведенной поляризации приводит, например, к пироэлектрическому току во внешней цепи, если жидкий кристалл вместе с ограничивающими поверхностями образует конденсатор.

Другая ситуация, которая может выглядеть как проявление сегнетоэлектричества, возникает, если в такой слоистой структуре свободные заряды образуют двойной слой вблизи проводящих поверхностей, контактирующих с жидким кристаллом или изотропной жидкостью. При этом изменение температуры изменяет плотность поверхностного заряда и вызывает ток во внешней цепи, который в эксперименте похож на пироэлектрический ток.

Еще одно ложное проявление сегнетоэлектричества в сэндвичевых структурах связано с нелинейностью вольт-амперных характеристик контактов проводящих поверхностей с жидким кристаллом или с жидкостью. В этом случае в эксперименте по регистрации токов переполяризации в переменном электрическом поле могут, например, появляться петли гистерезиса.

Упомянутые случаи, конечно, не позволяют говорить о сегнетоэлектричестве в том смысле, какой подразумевается для твердых сегнетоэлектриков. Под сегнетоэлектриками обычно понимают твердые кристаллы, которые в определенном температурном интервале обладают спонтанной поляризацией (или дипольным моментом единицы объема), обратимой или реориентируемой внешним электрическим полем или механическим напряжением<sup>4</sup>.

К жидким кристаллам обычно относят все промежуточные фазы (мезофазы) между изотропной жидкостью и твердыми кристаллами с трехмерной трансляционной упорядоченностью. Отсутствие дальнего порядка в одном или двух измерениях, как мы увидим далее, не накладывает запрета на возможность появления спонтанной поляризации в определенном температурном интервале.

В 1975 г. Р. Майером (СПА) было показано, что дипольное упорядочение должно возникать в смектических С- или Н-фазах жидких кристаллов, состоящих из оптически активных (хиральных) молекул (такие фазы иногда обозначают звездочкой,  $S_C^*$  или  $S_H^*$ ). Этот подход стимулировал химические изыскания в университете Орсэ (Франция), увенчавшиеся открытием жидкокристаллического сегнетоэлектрика<sup>10, 11</sup>.

Следует особо подчеркнуть, что по симметрийным условиям, предложенным Р. Майером, возникновение спонтанной поляризации возможно не только в термотропных жидкокристаллических фазах  $S_C^*$  и  $S_H^*$ , но и в любой другой системе, имеющей слоистое строение, наклон и хиральность составляющих ее молекул. Такими системами могут являться, например, твердые слоистые структуры, лиотропные жидкие кристаллы, а также многие биологические объекты (биомембранны клеток животных, молекулы белков и др.).

Поэтому теоретическое и экспериментальное изучение спонтанной поляризации в термотропных жидких кристаллах важно не только для физики жидких кристаллов или физики сегнетоэлектричества, но, по-видимому, и для осмыслиния микроскопической природы некоторых механизмов жизненных процессов.

Цель настоящего обзора — осветить с единой точки зрения всю имеющуюся информацию о строении и свойствах жидкокристаллических сегнетоэлектриков. После открытия Р. Майера число публикаций по этой теме приближается в настоящее время к двумстам. Теоретические аспекты проблемы освещены ранее в монографии С. А. Пикина<sup>8</sup>, обзоре<sup>12</sup>, в работах М. А. Осипова и С. А. Пикина<sup>13, 30–32, 57</sup>. Некоторые экспериментальные результаты приведены в обзорах<sup>11, 14</sup>.

Для последующего рассмотрения сегнетоэлектрических мезофаз целесообразно отталкиваться от физики жидких кристаллов (а не от физики сегнетоэлектриков), так как во всех известных жидкокристаллических сегнетоэлек-

триках спонтанная поляризация возникает не как результат диполь-дипольного (статического) взаимодействия, а как побочный эффект от межмолекулярных взаимодействий других типов, в частности дисперсионного и стерического. Не являясь параметром сегнетоэлектрического фазового перехода (что характерно для несобственных сегнетоэлектриков<sup>15</sup>), спонтанная поляризация оказывается пропорциональной истинному параметру перехода. В связи с этим С. А. Пикин и В. Л. Инденбом назвали известные жидкокристаллические сегнетоэлектрики псевдособственными. Не исключено, однако, обнаружение сегнетоэлектрических мезофаз и другого типа.

## 2. ДИПОЛЬНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

### а) Структура жидких кристаллов и симметрия сегнетоэлектрической фазы

Мы перечислим кратко основные типы жидкокристаллических структур<sup>8, 9, 12</sup>, что напомнит читателю соответствующую терминологию.

Допустим, что мы имеем изотропный расплав органического вещества, молекулы которого обладают пачкообразной зеркально-симметричной формой (точечная симметрия такой изотропной фазы —  $K_h$ ). Тогда при охлаждении вещество может пройти через такую последовательность фаз (рис. 1): нематик с точечной симметрией  $D_{\infty h}$ , смектик А (та же точечная симметрия, но появилась периодичность плотности вдоль  $z$ ), смектик С (симметрия  $C_{2h}$ ) и более высокоупорядоченные фазы (смектики В, Г, Н и т. д.). Смектик С характеризуется углом наклона  $\theta$  вектора преимущественной ориентации молекул (директора) по отношению к нормали к смектическим слоям.

Будем теперь исходить из изотропного расплава зеркально-асимметричных, т. е. хиральных (от греческого слова «хирос» — рука) молекул, имеющего симметрию  $K$ . Последовательность обычно встречающихся (но не всех возможных) фаз при охлаждении вещества показана на рис. 2. Звездочкой на этом рисунке обозначена хиральность фазы, а волной (например,  $\tilde{C}_2$ ) — наличие пространственно-периодической модуляции структуры, несоразмерной с периодом решетки в случае смектических фаз. Изотропная фаза теперь переходит в холестерическую, имеющую ту же локальную симметрию, что и нематическая фаза, но без центра инверсии. Однако на больших пространственных интервалах холестерическая фаза представляет собой спираль с шагом  $p_0$ , в сотни и тысячи раз превышающим размеры молекул. При этом директор имеет компоненты  $n_x = \cos \varphi$ ,  $n_y = \sin \varphi$ ,  $n_z = 0$ , где  $z$  — направление оси спирали.

Понижение температуры переводит холестерик в зеркально-асимметричный немодулированный смектик А\*, а затем в смектик С\*, макроскопическая структура которого вновь оказывается модулированной на масштабах  $p_0 \sim 1$  мкм и более. Компоненты директора смектической С\* фазы опреде-

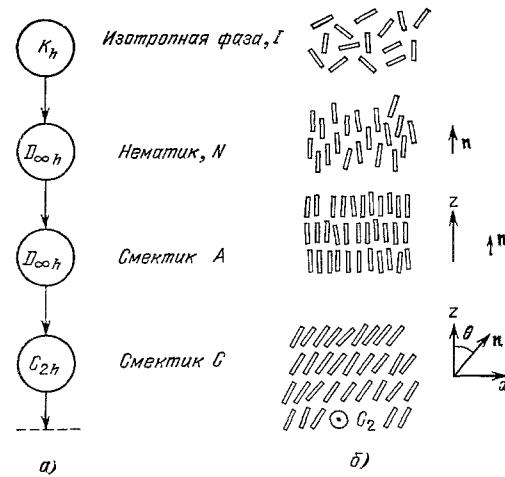


Рис. 1. Схема фазовых переходов, обычно наблюдаемая для веществ с зеркально-симметричными молекулами.  
а) Точечные группы симметрии; б) упаковка молекул,  $\mathbf{n}$  — директор.

ляются двумя углами: тем же, неизменным вдоль  $z$ , углом наклона директора  $\theta$  к оси  $z$ , что и в немодулированном смектике С и, кроме того, азимутальным углом  $\varphi$ , имеющим период  $p_0$ :

$$\begin{aligned} n_x &= \sin \theta \cos \varphi; \\ n_y &= \sin \theta \sin \varphi, \\ n_z &= \cos \theta. \end{aligned} \quad (1)$$

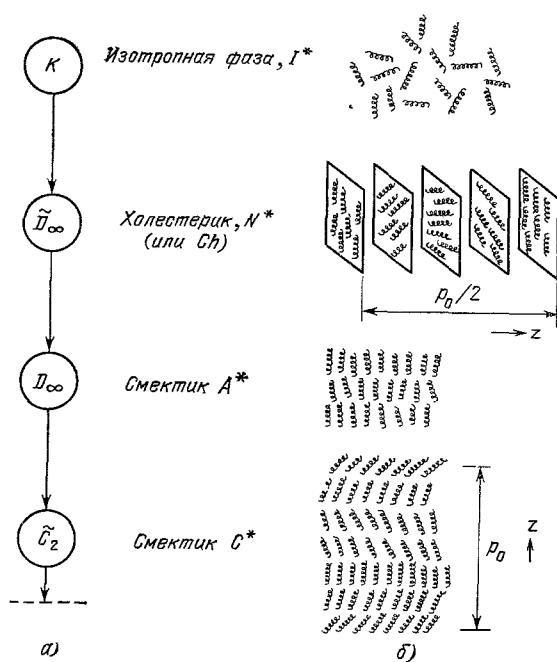


Рис. 2. Схема фазовых переходов для вещества с зеркально-асимметричными (хиральными) молекулами.

а) Группы симметрии; б) упаковка молекул,  $p_0$  — шаг модулированной структуры.

смектических слоев, поворачивается по углу директора  $\varphi$  при продвижении вдоль оси спирали  $z$ .

### б) Дипольное упорядочение

Сказанное выше не имело прямого отношения к наличию или отсутствию постоянных диполей у молекул, образующих жидкий кристалл. Реальные молекулы обладают довольно большими статическими диполями, достигающими 5 и более

Дебаев ( $1 \text{ Дебай} = 10^{-18} \text{ СГС ед. заряда} \cdot \text{см}$ ). В принципе не исключено образование сегнетоэлектрического состояния в жидкокристалле за счет прямого взаимодействия постоянных диполей друг с другом. Феноменологическая теория такого фазового перехода для ансамбля молекул с диполями, параллельными длинным осям, рассмотрена в<sup>16</sup>. Минимизацией свободной энергии нематика, представляющего собой сумму упругой энергии и энергии дип-

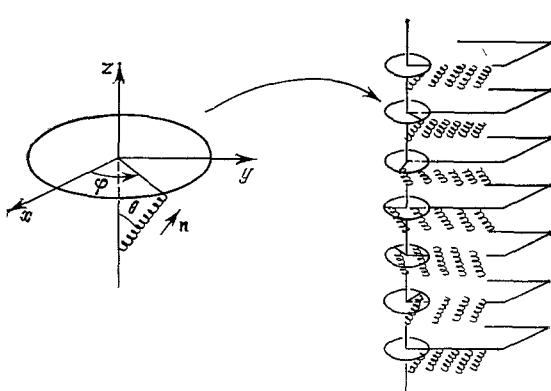


Рис. 3. Структура геликоидального смектика С\* и определение углов  $\theta$  и  $\varphi$ .

поль-дипольного взаимодействия, было показано, что результирующая фаза не может быть однородной, а оказывается закрученной. При этом спонтанная поляризация  $P$  имеет компоненты только в плоскости, перпендикулярной оси закрутки, так что в целом сегнетоэлектрик похож на холестерический жидкий кристалл с шагом, пропорциональным  $P^{-2/3}$ .

На опыте сегнетофазы такого типа не наблюдались. Не подтвердились также и многочисленные экспериментальные результаты по обнаружению сегнетоэлектрических свойств нематических жидких кристаллов методами пьезо- и пироэффекта, переполяризационных токов, а также генерации второй оптической гармоники. Последний метод является, по-видимому, наиболее чувствительным, но основан на распространенном убеждении, что генерация второй гармоники света возможна лишь при отсутствии центра инверсии среды. Однако в<sup>17, 18</sup> показано, что генерация второй гармоники возможна и в центрально-симметричных жидкых кристаллах за счет квадрупольного (а не дипольного) взаимодействия света с молекулярным ансамблем.

Во всех сегнетоэлектрических жидких кристаллах, изученных до настоящего времени, причиной дипольного упорядочения является упорядочение коротких молекулярных осей, не связанное с наличием диполей. Поясним сказанное. Пусть мы имеем хиральную смектическую С\*-фазу, образованную бездипольными молекулами. Тогда за счет стерических и других взаимодействий хиральных молекул друг с другом<sup>13</sup> появляется ненулевое значение среднего  $\langle \cos \phi \rangle$  по смектическому слою, где  $\phi$  — угол ориентации короткой молекулярной оси относительно, например, перпендикуляра к плоскости наклона молекул. Это означает, что вращение хиральных молекул вокруг их длинных осей не является теперь полностью свободным; одна из коротких осей молекулы проводит несколько больше времени в азимуте, соответствующем полярной оси смектического слоя (рис. 4). Значения параметра порядка для коротких молекулярных осей  $\langle \cos \phi \rangle$ , непосредственно измеренные методом ядерного магнитного резонанса в смектической С-фазе ставшего уже классическим жидкокристаллического сегнетоэлектрика *L-n*-декилоксибензилиден-*n'*-амино-2-метилбутилциннамата (ДОБАМБЦ), оказались порядка  $5 \cdot 10^{-2}$ <sup>19</sup>.

Если молекула обладает дипольным моментом  $d_{\perp}$ , направленным вдоль той ее короткой оси, которая испытывает упорядочение, то появляется нескомпенсированный дипольный момент смектического слоя, равный  $d_{\perp} \langle \cos \phi \rangle$ , т. е. макроскопическая спонтанная поляризация слоя  $P_y$  (см. рис. 4). От слоя к слою вектор поляризации будет поворачиваться вместе с полярной осью. Если спиральная структура сегнетоэлектрика не нарушена, средняя поляризация по объему окажется равной нулю.

Нужно, правда, отметить, что роль молекулярных диполей в образовании спонтанной поляризации смектического слоя хиральной С\*-фазы еще не до конца выяснена, и наряду с описанным несобственным (или псевдособственным) механизмом может оказаться важным и вклад диполь-дипольных сил, а также взаимодействий типа постоянный диполь-индукционный диполь (см. гл. 5).

### в) Простейшая феноменологическая теория перехода в сегнетоэлектрическую fazу

Феноменологическая теория жидкокристаллических сегнетоэлектриков представляет собой дальнейшее развитие теории фазовых переходов Ландау<sup>20</sup> в той ее форме, которая предложена В. Л. Гинзбургом для твердых

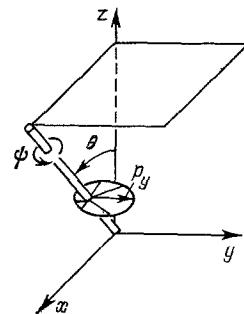


Рис. 4. «Диаграмма направленности» для короткой оси молекулы, вращающейся вокруг своей длинной оси в слое С\*-фазы.

сегнетоэлектриков<sup>21</sup>. В наиболее полном виде она представлена в монографии С. А. Пикина<sup>8</sup>. Вначале, однако, мы обсудим ее упрощенный вариант<sup>22</sup>, сохраняющий основные черты явления.

Прежде всего рассмотрим одноосный случай, т. е. фазовый переход из изотропной жидкости в нематическую или смектическую A-фазу. Плотность свободной энергии ансамбля палочкообразных молекул с постоянными дипольными моментами, направленными вдоль длинных молекулярных осей, в отсутствие внешнего поля можно разложить следующим образом:

$$F = F_0 + \frac{1}{2} a(T) S^2 + \frac{1}{4} bS^4 + \frac{1}{2} cP^2 - dSP^2 + \dots; \quad (2)$$

здесь  $F_0$  — плотность свободной энергии изотропной фазы,  $S = (1/2) \times \sqrt{3 \cos^2 \psi - 1}$  — параметр нематического порядка ( $\psi$  — угол между молекулярной осью и направлением директора),  $a = a'(T - T_0)$ , где  $T_0$  — температура рассматриваемого перехода,  $P$  — поляризация,  $a'$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  могут считаться независимыми от температуры.

Минимизируя  $F$ , получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial S} &= aS + bS^3 - dP^2 = 0, \\ \frac{\partial F}{\partial P} &= cP - 2dSP = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Одно из решений, устойчивое при  $T > T_0$ , представляет изотропную фазу ( $P = 0$ ,  $S = 0$ ), а другое, устойчивое при  $T < T_0$ , описывает несегнетоэлектрическую нематическую фазу ( $P = 0$ ,  $S = \sqrt{-a(T)/b}$ ). Третье решение, соответствующее  $P \neq 0$ ,  $S = c/2d$ , не дает минимума свободной энергии, и, следовательно, сегнетоэлектрический нематик с однородной ориентацией невозможен, что согласуется с результатами, полученными в<sup>16</sup>.

Теперь можно рассмотреть двусочный случай, который реализуется при переходе из смектической A\*-фазы с точечной симметрией  $D_\infty$  в смектическую C\*-фазу с симметрией  $C_2$ . Мы отвлечемся пока от спиральной структуры хиральной C\*-фазы, для простоты предполагая ее пространственно однородной. Это допустимо, так как спиральное закручивание в принципе не является необходимым условием появления спонтанной поляризации (ниже будут приведены соответствующие примеры). Вблизи температуры перехода  $T_c$  из смектической A\*- в смектическую C\*-фазу плотность свободной энергии можно разложить в ряд по степеням угла наклона молекул  $\theta$  к нормали  $e$  к смектическим плоскостям  $\theta = [en]$  и компоненте поляризации  $P_\perp = P$ , лежащей в плоскости смектического слоя:

$$F = F_A + a(T) |\theta|^2 + b |\theta|^4 + \frac{1}{2\chi} |\mathbf{P}|^2 - \mu_p \theta \mathbf{P} + \dots; \quad (4)$$

здесь  $F_A$  описывает упругую энергию исходной смектической A\*-фазы, коэффициент  $a(T) = a'(T - T_0)$  является модулем упругости для отклонения молекул от нормали к смектическим слоям и описывает «чистый» переход A\* → C\* без учета поляризации, который имел бы место при температуре  $T_0$ , если, например, молекулы не обладали бы дипольным моментом. Обратная восприимчивость  $1/\chi = 1/\chi(T - T_0)$  описывает «чистый» сегнетоэлектрический переход при температуре  $T'_0$ , не связанный с образованием C-фазы. Пьезоэлектрический коэффициент  $\mu_p$ , а также параметр  $b$  можно считать постоянными.

Равновесные значения угла наклона  $\theta_0$  и поляризации  $P$  получаются из условий минимума  $\partial F / \partial \theta = 0$  и  $\partial F / \partial P = 0$  и соответственно равны

$$\theta_0 = \sqrt{-\frac{2a - \mu_p^2 \chi}{4b}}, \quad (5)$$

$$P = \mu_p \chi \theta_0. \quad (6)$$

Характерно, что спонтанная поляризация пропорциональна углу наклона молекул в С\*-фазе, т. е. параметру смектического С порядка (псевдособственный сегнетоэлектрик).

### г) Обобщение на геликоидальную фазу

Формула (4) для разложения свободной энергии не описывает целого ряда экспериментально наблюдаемых фактов. Прежде всего, следовало бы учесть спиральность смектической С\*-фазы и затем дополнительно к пьезоэлектрическому члену —  $\mu_p \theta P$ , связывающему угол наклона молекул со спонтанной поляризацией однородной фазы, учесть еще и другой (флексоэлектрический) вклад в спонтанную поляризацию, обусловленный пространственной (вдоль  $z$ ) зависимостью азимутального угла  $\varphi$ .

В наиболее полной феноменологической теории Пикина — Иденбома<sup>8, 23</sup> спиральность сегнетоэлектрической фазы учитывается введением в правую часть выражения для  $F$  инварианта Лифшица<sup>20</sup> вида

$$\lambda \sin^2 \theta \partial \varphi / \partial z. \quad (7)$$

Тогда, считая степень упорядоченности длинных осей молекул  $S = \text{const}$ , а угол  $\theta$  малым и ограничиваясь только теми искажениями структуры, которые оставляют вектор поляризации в плоскости смектического слоя, получаем следующее выражение для плотности свободной энергии:

$$F = F_A + a\theta^2 + b\theta^4 + \frac{1}{2\chi_{\perp}} P^2 - \mu_p P\theta + \lambda\theta^2 \frac{\partial\varphi}{\partial z} + \mu_f P\theta \frac{\partial\varphi}{\partial z} - PE + \dots, \quad (8)$$

где сумма первых пяти членов аналогична выражению (4) (знаки векторов опущены), а флексоэлектрический вклад от изменения угла  $\varphi$  с координатой  $z$   $\varphi(z) = q_0 z$  дается членом с коэффициентом  $\mu_f$ . Последний член учитывает влияние внешнего поля.

Минимизация (8) позволяет получить формулу для волнового вектора спирали, зависящего от  $\theta$ :

$$q_0 = q_c + q'\theta^2 + q''\theta^4 + \dots, \quad q_c = -\frac{\lambda + \chi_{\perp}\mu_p\mu_f}{K}. \quad (9)$$

В выражении для волнового вектора в точке перехода ( $q_c$ )  $\chi_{\perp}$  соответствует восприимчивости в направлении, перпендикулярном директору,  $K = K_{zz} - \chi_{\perp}\mu_f^2$  — перенормированный с учетом флексоэлектрического эффекта «нематический» модуль упругости для продольного изгиба (в уравнении (8) он включен в величину  $F_A$ ). Температура перехода из С\*-в А\*-фазу дается выражением

$$T_c = T_0 + \Delta T = T_0 + \frac{1}{2a'} (\chi_{\perp}\mu_p^2 + Kq_c^2), \quad (10)$$

где  $T_0$  — температура перехода из смектика А в несегнетоэлектрическую С-фазу.

Угол наклона  $\theta_0$  ниже точки перехода зависит от температуры через перенормированный параметр  $a^* = a - (\mu_p^2\chi_{\perp}/2) - (Kq_0^2/2)$ , и вблизи перехода

$$\theta_0 = -\sqrt{-\frac{a^*}{2b}}, \quad (11)$$

а величина спонтанной поляризации составляет

$$|P| = \chi_{\perp} |\mu_p - \mu_f q_0| \theta. \quad (12)$$

Качественно к тем же температурным зависимостям  $\theta_0(T)$  и  $P(T)$  приводит и феноменологическая теория спиральной С\*-фазы, развитая в<sup>24</sup> без

учета флексоэлектрического вклада. Неклассические значения критического показателя в (11), а именно  $\beta = 0,37$  вместо 0,5, получаются, если учесть флуктуации параметра порядка<sup>25</sup>. Влияние твердых границ на температуру перехода из A\*-фазы в C\* рассмотрено в<sup>26</sup>; при этом оказывается, что значение  $T_c$  с уменьшением толщины слоя уменьшается на несколько градусов (в соответствии с опытом).

В целом формулы (10)–(12) подтверждаются экспериментом. Что касается температурной зависимости шага, то экспериментальные данные требуют предположения об отрицательном значении коэффициента  $q''$  в (9). Микроскопический подход, развитый в<sup>13</sup>, позволяет удовлетворить этому условию.

#### д) Динамика поляризации

Динамика флуктуаций угла наклона  $\theta$  и спонтанной поляризации  $P$  по обе стороны от точки фазового перехода смектик A\*  $\leftrightarrow$  смектик C\* впервые рассмотрена Блинпем<sup>27</sup> для однородной модели, соответствующей разложению (4), т. е. без учета спиральной структуры C\*-фазы (волновой вектор  $q_0 = 0$ ). Исходные уравнения Ландау — Халатникова (см.<sup>28</sup>) с соответствующими коэффициентами для угла наклона  $\Gamma_1$  и поляризации  $\Gamma_2$  ( $\Gamma_1 \ll \Gamma_2$ )

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\Gamma_1 \frac{\partial F}{\partial \theta}, \quad \frac{\partial P}{\partial t} = -\Gamma_2 \frac{\partial F}{\partial P} \quad (13)$$

записываются для флуктуирующих переменных  $\theta = \theta_0 + \delta\theta$  и  $P = P_0 + \delta P$  и анализируются отдельно для смектической A\* ( $T > T_c$ ,  $P_0 = \theta_0 = 0$ ) и смектической C\* ( $T < T_c$ ,  $P_0, \theta_0 \neq 0$ ) фаз<sup>22</sup>.

Для смектика A\* уравнения (13) соответствуют вырожденному (в отношении правых и левых вращений) вращению молекул вокруг их длинных осей, скомбинированному с прецессией этих осей относительно нормали к слоям. В результате появляются два времени релаксации для связанных друг с другом величин  $\theta$  и  $P$ . Одно из времен,

$$\tau_- = \frac{\Gamma_1 \mu_p^2 \chi_\perp^2 + \Gamma_2}{2\Gamma_1 \Gamma_2 a' (T - T_c)}, \quad T > T_c, \quad (14)$$

соответствует флуктуациям  $P$  и  $\theta$  в фазе друг с другом. Именно эта мягкая мода отвечает за возникновение сегнетоэлектрического порядка в точке перехода  $T \rightarrow T_c$ . С учетом  $\Gamma_2 \gg \Gamma_1 = 1/\gamma_1$ , где  $\gamma_1$  — коэффициент вязкости, получаем  $\tau_- = \gamma_1 [2a' (T - T_c)]^{-1}$ . Другое решение

$$\tau_+ = \frac{\chi_\perp}{\Gamma_2 + \Gamma_1 \mu_p^2 \chi_\perp^2}, \quad T > T_c, \quad (15)$$

соответствует быстрому ( $\tau_+ \approx \chi_\perp / \Gamma_2$ ) затуханию противофазных флуктуаций поляризации и угла наклона. В точке перехода эта (жесткая) мода, в отличие от (14), не обнаруживает критического поведения.

В смектической C\*-фазе ( $T < T_c$ ) появляется новая мода флуктуаций, восстанавливающая нарушенную симметрию (голдстоуновская мода). Ей соответствует движение молекул по поверхности конуса вокруг нормали к смектическим слоям при сохранении угла  $\theta_0$ . Такое движение не требует затраты энергии, флуктуации в ориентации  $\delta\theta_x$  и  $\delta P_x$  находятся в фазе друг с другом ( $P = P_y$ ,  $\delta\theta_y = \delta P_y = 0$ ), а соответствующая скорость релаксации

$$\frac{1}{\tau_1} = 0. \quad (16)$$

Кроме голдстоуновской моды, существует еще одна ветвь, отвечающая противофазным ориентационным флуктуациям  $\delta\theta_x$  и  $\delta P_x$  со временем релаксации  $\tau_2 = \tau_+$  (см. (15)), а также две ветви, описывающие амплитудные изме-

нения параметров  $\theta = \theta_y$  и  $P = P_y$  ( $\delta\theta_x = \delta P_x = 0$ ,  $\delta\theta_y, \delta P_y \neq 0$ ) соответственно в фазе ( $\tau_4$ ) и противофазе ( $\tau_3$ ) друг с другом.

Синфазные флуктуации амплитуды угла наклона и поляризации ( $\tau_4$ ) представляют собой мягкую моду для низкотемпературной фазы.

На рис. 5 (вверху) графически представлены все ветви флуктуаций, соответствующие простейшему разложению (4). Обобщение теории на случай геликоидального сегнетоэлектрика с учетом флексоэлектрических вкладов сделано в работе<sup>29</sup> на основе разложения (8). В последнем случае картина, изображенная на рис. 5 вверху, остается полностью справедливой для флуктуаций  $P$  и  $\theta$  с волновым вектором, соответствующим равновесному шагу спирали  $q = q_0$ . Для голдстоуновской моды это означает, что энергии не требуют лишь флуктуации в ориентации  $\theta$  и  $P$  с периодом, равным шагу спирали. Для однородных искажений с  $q = 0$  соответствующие времена релаксации в  $C^*$ -фазе оказываются конечными (см. рис. 5, внизу) и равны

$$\tau_1 = \frac{\gamma_1}{Kq_0^2}. \quad (17)$$

Время  $\tau_1$  характеризует медленный процесс затухания возмущений азимутального угла  $\phi$  при неизменности угла наклона  $\theta = \theta_0$ , т. е. процесс восстановления нарушенной геликоидальной структуры.

Мягкие моды в точке перехода также имеют конечные времена релаксации:

$$\tau_-|_{q=0} = \gamma_1 [2a'(T - T_c) + Kq_0^2]^{-1}, \quad T > T_c, \quad (18)$$

$$\tau_4|_{q=0} = \gamma_1 [4a'(T_c - T) + Kq_0^2]^{-1}, \quad T < T_c. \quad (19)$$

Времена  $\tau_-$  и  $\tau_4$  соответствуют релаксации угла наклона молекул соответственно в  $A^*$ - и  $C^*$ -фазах.

### 3. МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ ПОДХОД

#### а) Потенциал взаимодействия молекул в сегнетоэлектрической фазе

В задачу микроскопической теории входит вычисление феноменологических коэффициентов разложений (4), (8), исходя из молекулярных характеристик. Такая теория развита в последние годы М. А. Осиповым и С. А. Пикиным<sup>18, 30-32</sup>. Теория исходит из того факта, что сегнетоэлектричество наблюдается лишь в веществах, образованных хиральными молекулами. В то же время термодинамические характеристики смектической  $C$ -фазы практически не зависят от того, хиральна эта фаза или нет. В частности, от этого почти не зависит температура перехода из  $C$ - (или  $C^*$ ) в  $A$  (или  $A^*$ )-фазу. Следовательно, сегнетоэлектрическое упорядочение коротких молекулярных осей может рассматриваться как малая поправка к общему смектическому  $C$  порядку в расположении длинных молекулярных осей. Эта поправка обусловлена именно хиральностью молекул.

Итак, предполагается, что смектический  $C$ -порядок (т. е. слоистая структура с наклоном длинных осей молекул по отношению к нормали к слою) уже имеется за счет межмолекулярных взаимодействий, не связанных с хиральностью молекул. Это могут быть, например, статические взаимодействия типа диполь-индукционный диполь<sup>33</sup>, не требующие обязательной

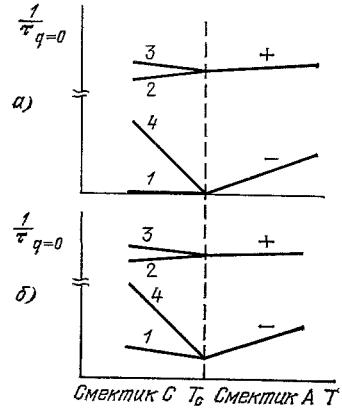


Рис. 5. Температурные зависимости времен релаксации флуктуационных мод с нулевым волновым вектором для фазового перехода смектик  $A \leftrightarrow$  смектик  $C$  в однородном приближении (а) и для геликоидального сегнетоэлектрика (б).

заторможенности вращения молекул вокруг их длинных осей (в соответствии с опытом для пехиральной С-фазы<sup>34</sup>). Далее молекулам «добавляется» хиральность в виде некоторого искажения молекулярной структуры и затем рассматривается взаимодействие хиральных молекул без предположения об их цилиндрической симметрии. Не оговаривая пока типа межмолекулярного взаимодействия, а исходя только из симметрийных соображений, авторы<sup>30-32</sup> записывают энергию взаимодействия хиральных молекул *i* и *j* (рис. 6) в простейшем виде

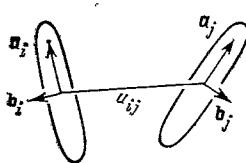


Рис. 6. Взаимодействие двух молекул, имеющих выделенные продольные ( $a_i$ ,  $a_j$ ) и поперечные ( $b_i$ ,  $b_j$ ) оси.

так как оба направления вдоль длинных молекулярных осей в С-фазе эквивалентны; б) он является нечетным по направлению коротких осей  $b_i$ ,  $b_j$  и, таким образом, описывает необходимое нам сегнетоэлектрическое упорядочение; в) потенциал меняет свой знак при инверсии пространства, что соответствует хиральности молекул, и г) потенциал является четным по направлению межмолекулярного вектора  $u_{ij}$  и поэтому дает вклад в энергию основного состояния (хотя бы и небольшой, в соответствии с опытом по термодинамическим характеристикам хиральной С\*-фазы).

Потенциал (20) принципиально отличается от потенциала вида  $V^* = J(a_i a_j) ([a_i a_j] u_{ij})$ , использованного в работе<sup>35</sup>. Последний описывает взаимодействие хиральных, но цилиндрически симметричных (из-за вращения) молекул, и может быть использован только для расчета шага геликоида смектической С\*-фазы. Упорядочение коротких осей этим потенциалом не учитывается и соответственно из рассмотрения выпадают все сегнетоэлектрические эффекты, содержащиеся в потенциале (20).

### б) Молекулярные модели

На рис. 7 изображена структурная формула и схема строения молекулы уже упоминавшегося соединения ДОБАМБЦ, обладающего сегнетоэлектрической смектической С\*-фазой. На этом соединении получен основной объем экспериментальной информации по сегнетоэлектрическим жидким кристаллам. Молекула ДОБАМБЦ содержит следующие принципиально важные фрагменты (слева направо): длинный алcoxильный хвост «а», наряду с планкообразной жесткой частью «б» ответственный за образование пехиральной смектической С-фазы; поперечный ди-

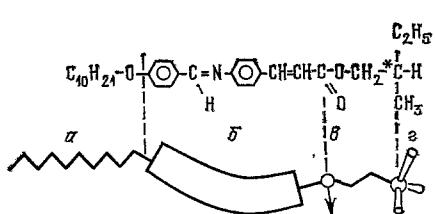
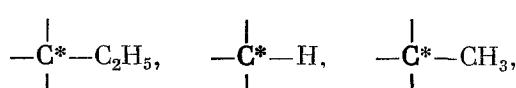


Рис. 7. Структурная формула молекулы ДОБАМБЦ (вверху) и соответствующая ей модельная структура (внизу).

польный момент — С — группы «в», относительно нежестко связанной с центральным фрагментом «б» и асимметричный атом углерода С, образующий хиральный центр («г») с помощью правой или левой тройки векторов связей



имеющих разную длину. Этот хиральный центр и отвечает за упорядочение коротких молекулярных осей в хиральной C\*-фазе, а сопутствующее этому эффекту упорядочение дипольных моментов «в» приводит к возникновению спонтанной поляризации. Нежесткость сцепления между хиральным центром «г» и диполем «в» за счет возможности внутримолекулярных вращений как «в», так и «г» вокруг одиночных «б—в» и «в—г» связей, приводит к снижению величины поляризации.

Микроскопическая теория C\*-фазы учитывает реальную форму молекул лишь частично, а именно, в<sup>30–32</sup> предполагается, что молекулы имеют планкообразную изогнутую форму с поперечным дипольным моментом (или без него) и с хиральным фрагментом на конце молекулы. Соответствующие

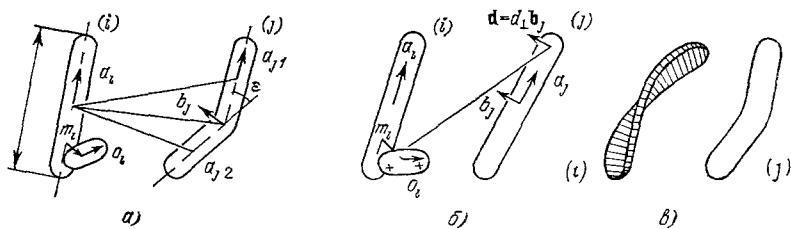


Рис. 8. Модели межмолекулярных взаимодействий

а) Стерическое взаимодействие хиральной (i) и банановидной (j) бездипольных молекул, б) диполь-октупольное взаимодействие хиральной (i) и дипольной (j) молекул; в) дисперсионное взаимодействие хиральной (i) и банановидной (j) бездипольных молекул

модели взаимодействия показаны на рис. 8. Возможность внутримолекулярных вращений при этом полностью игнорируется, в связи с чем из рассмотрения выпадает ряд экспериментально наблюдаемых закономерностей, обусловленных взаимным расположением диполя «в» относительно хирального центра «г».

В модели взаимодействия, рассмотренной в<sup>32</sup> (рис. 8, а), хиральный центр молекулы *i* аппроксимируется дополнительным фрагментом (вектор  $o_i$ ) с центром масс, отстоящим на расстоянии  $m_i$  от продольной оси молекулы. Тройка векторов  $a_i$ ,  $m_i$ ,  $o_i$  и создает хиральность молекулы в целом. Для простоты рассмотрения вторая молекула *j* не предполагается хиральной, но имеет изогнутую «банановидную» форму, моделирующую изгиб жесткого фрагмента молекулы ДОБАМБЦ (см. рис. 7). Этот изгиб характеризуется углом  $\varepsilon$ . Существенно, что наличие постоянного электрического момента не предполагается ни у той, ни у другой молекулы, а рассматривается чисто стерическое взаимодействие.

Вторая модель, рассмотренная в<sup>30</sup>, показана на рис. 8, б. Хиральная молекула *i* моделируется той же формой, что и в предыдущем случае, а вторая молекула *j* предполагается неизогнутой, но несущей поперечный статический дипольный момент  $d = d_{\perp} b_j$ . Этот диполь может взаимодействовать с квадрупольным моментом фрагмента  $o_i$  молекулы *i*, который для молекулы *i* в целом является октупольным моментом.

Потенциалы стерического взаимодействия для первой модели и диполь-октупольного взаимодействия для второй модели, как показано в<sup>13</sup>, удовлетворяют общему выражению (20). Третья модель, также приводящая к потенциальну вида (20), рассматривает дисперсионное взаимодействие между хиральной и банановидной молекулами<sup>31</sup>. Такое взаимодействие может быть существенным лишь в том случае, если хиральность задается специальной формой поляризующегося остова молекулы, рис. 8, в, а не просто наличием асимметричного «хвоста». Тогда дисперсионное взаимодействие комбинированного диполь-дипольного и квадруполь-квадрупольного типа приводит к необходимой форме потенциала. Модель, показанная на рис. 8, в, может

оказаться важной при рассмотрении соединений типа производных холестерина, введенных в смектическую С-матрицу.

С использованием всех трех моделей взаимодействия, показанных на рис. 8, в приближении молекулярного поля в  $^{13}$  выполнен расчет свободной энергии  $F$  хиральной смектической С\*-фазы. Общий вид  $F$  соответствует феноменологическому разложению (8), и, таким образом, феноменологические коэффициенты  $\mu_p$ ,  $\lambda$ ,  $\mu_t$  в (8) выражаются через микроскопические характеристики, отражающие изогнутость (угол  $\varepsilon$ ) и дипольность (момент  $d$ ) молекул, их хиральность (углы между длинными осями и хиральными фрагментами молекулы), размеры и межмолекулярные расстояния. Результаты являются достаточно общими и описывают как однокомпонентные смектические С\*-фазы, так и поведение примесей (хиральных или дипольных) в смектических матрицах (нехиральных и хиральных).

Однако развитая теория не учитывает изменений конформации молекул, в частности внутреннего вращения отдельных молекулярных фрагментов. Это исключает возможность установления корреляций между величиной поляризации и местом расположения диполя в молекуле, а также затрудняет расчет молекулярных констант ( $\varepsilon$ ,  $d$  и др.) по измерениям поляризации.

#### 4. ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД СМЕКТИК А — СМЕКТИК С И КРИТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАТЕРИАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ

##### а) Термодинамические параметры

Разлагая свободную энергию смектической С-фазы в ряд по параметрам порядка, мы заранее исходили из того факта, что такое разложение возможно, поскольку имеем дело с переходом второго рода. Действительно, опыт показывает<sup>36</sup>, что теплоты переходов между смектической А- и (нехиральной) смектической С-фазами, определенные методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), очень малы. К тому же в методе ДСК за теплоту перехода легко принять интегральный тепловой эффект, обусловленный аномалией теплоемкости. Поэтому вероятнее всего А  $\leftrightarrow$  С-переход является переходом второго рода. Хиральные взаимодействия не меняют этой картины. Это подтверждается уже тем обстоятельством, что температура перехода из А в С-фазу для хирального состояния ДОБАМБЦ и его рацемата (компенсированной смеси правых и левых изомеров) отличаются меньше чем на  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>10</sup>. Это соответствует выражению (10), если параметр  $a'$  порядка  $10^2$ — $10^3$  ед. СГС.

Прямые измерения удельной теплоемкости  $c_p$ , выполненные вблизи температуры сегнетоэлектрического перехода А\*  $\leftrightarrow$  С\* ДОБАМБЦ<sup>37</sup>, показали небольшую аномалию, которую можно интерпретировать на языке перехода второго рода. Критические показатели степени, характеризующие необходимость теплоемкости при температурах выше и ниже точки перехода, в этом случае определять затруднительно<sup>38</sup>. Такое же поведение теплоемкости характерно и для других веществ<sup>39</sup>.

##### б) Угол наклона молекул и спонтанная поляризация

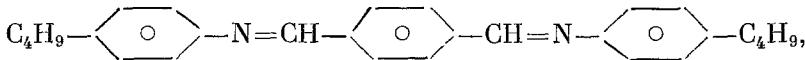
Фазовому переходу из смектика А в нехиральную С-фазу в последние годы уделялось достаточно много внимания. Дело в том, что параметр порядка в С-фазе может быть записан в виде

$$\theta = \theta_0 e^{i\Phi}, \quad (21)$$

где  $\theta_0$  характеризует наклон молекул по отношению к нормали смектического слоя, а  $\Phi$  — угол ориентации проекции директора на плоскость этого слоя. Такой вид параметра порядка формально аналогичен волновой функции

сверхтекучего гелия, представляющей параметр порядка перехода в сверхтекучую фазу<sup>5</sup>.

Гелиевая аналогия предсказывает для угла наклона  $\theta_0$  степенную зависимость от температуры  $\theta_0 \sim (T_c - T)^\beta$  с критическим показателем  $\beta \approx \approx 0,35$ , теория среднего поля дает значение  $\beta = 0,5$  (формула (11)). Экспериментальные данные, полученные для нехиральных смектических фаз методом ЯМР<sup>40</sup>, оптическими<sup>40, 41</sup> и рентгеновским<sup>41</sup> методами, показывают значительный разброс в величине показателя  $\beta$  (0,4—0,5). На рис. 9 приведены результаты измерений  $\theta_0(T)$  для одного и того же вещества (терефталь-бис-бутиланилин, ТББА);



полученные оптическим и рентгеновским методами<sup>42</sup> ( $\beta = 0,5$ ).

В той же работе показатель  $\beta = 0,5$  получен еще для трех нехиральных смектиков С. При этом для веществ, молекулы которых имеют более длинные

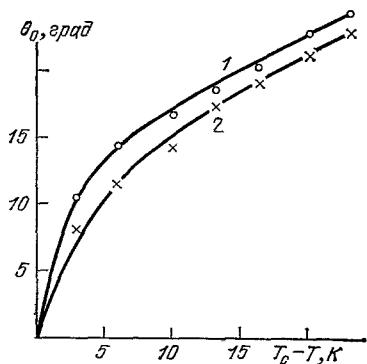


Рис. 9. Температурные зависимости угла наклона молекул в ТББА, полученные оптическим (1) и рентгеновским (2) методами<sup>42</sup>.

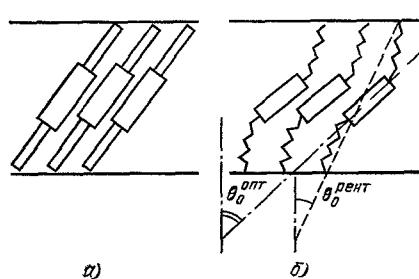


Рис. 10. Возможные упаковки молекул в С-фазе<sup>42</sup>.  
а) Модель жестких стержней; б) зигзагообразная модель.

алкильные хвосты, чем ТББА, наблюдается систематическая разница между значениями угла  $\theta_0$ , полученными из оптических и рентгеновских измерений ( $\theta_0^{\text{опт}} > \theta_0^{\text{рент}}$ ). Это свидетельствует о необходимости пересмотра простого представления о молекуле как жестком стержне (рис. 10, а). Гораздо более приемлемой оказывается аппроксимация молекулы зигзагообразной структурой, показанной на рис. 10, б. Соответствующая феноменологическая теория С-фазы разработана в<sup>43</sup>.

Упорядочение коротких молекулярных осей и поперечных диполей (если они есть) в сегнетоэлектрической С-фазе не влияет (по крайней мере в первом приближении) на угол наклона продольных молекулярных осей  $\theta_0$ . Поэтому для хиральных сегнетоэлектрических фаз следует ожидать тех же температурных зависимостей  $\theta_0(T)$ , что и для нехиральных. К сожалению, экспериментальных данных по  $\theta_0(T)$  пока еще очень мало. Они получены лишь для ДОБАМБЦ и некоторых смесей, причем нахождение критических индексов, как правило, затруднено неопределенностью положения самой точки фазового перехода.

Зависимость  $\theta_0(T)$  для ДОБАМБЦ, полученную в<sup>38</sup>, можно аппроксимировать степенной функцией  $\theta_0 \sim (T_c - T)^\beta$ , где  $\beta = 0,31 \pm 0,05$ . Эта цифра близка к предсказанной из аналогии с гелием, хотя, как уже отмечалось, небольшой сдвиг в  $T_c$  сильно меняет значение  $\beta$ , а химическая стабильность ДОБАМБЦ оставляет желать лучшего. Зависимость поляризации

от температуры можно представить аналогичным образом, однако показатель  $\beta$  получается другим:  $\beta = 0,37 \pm 0,1$ . Напомним, что феноменологическая теория Ландау, фактически являющаяся теорией среднего поля, предсказывает одинаковый показатель  $\beta = 0,5$  как для  $\theta_0(T)$ , так и для  $P(T)$ , формулы (6), (11), (12). Учет флуктуаций снижает  $\beta$  до  $0,37^{25}$ .

Различие индексов  $\beta$  для  $\theta_0$  и  $P$ , противоречащее простой теории, ожидается для зигзагообразной модели, изображенной на рис. 10, б. Действительно, поляризация зависит от стерической формы хирального центра и величины поперечного дипольного момента молекулы ДОБАМБЦ, показанной на рис. 7. Угол наклона этих фрагментов и его температурная

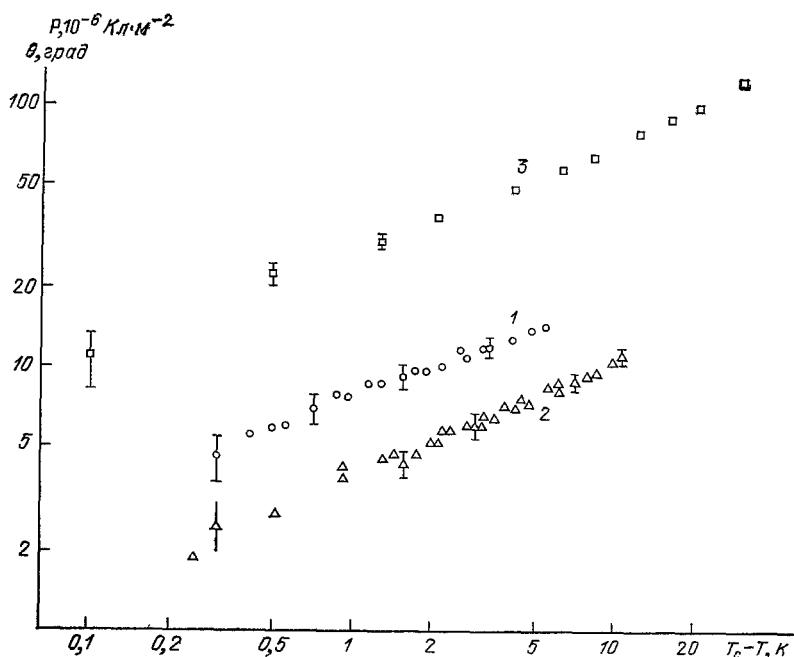


Рис. 11. Температурные зависимости молекулярного угла наклона МБОФЭ ДОБК (1), а также спонтанной поляризации МБОФЭ ДОБК (2) и бинарной смеси нехирального смектика С с хиральной примесью (3).

зависимость должны отличаться от наклона жесткого центрального ядра молекулы, который измерялся оптически в <sup>38</sup>. К сожалению, для ДОБАМБЦ у нас нет данных по углу  $\theta_0(T)$  из рентгеновского эксперимента, так что нельзя даже сказать, какой из углов,  $\theta_0^{\text{опт}}$  или  $\theta_{\text{orent}}$ , в этом случае больше.

Помимо ДОБАМБЦ, критические показатели определялись и для других соединений, где имеет место переход  $A^* \leftrightarrow C^*$  <sup>39</sup>. Так, для химически стабильного вещества d-4-(2 метилбутокси)-фенилового эфира 4'-децил-оксибензойной кислоты  $\beta = 0,35 \pm 0,06$  и  $0,43 \pm 0,05$  для угла наклона и спонтанной поляризации соответственно (рис. 11) <sup>44</sup>. Показатель  $\beta = 0,4 \pm 0,05$  измерен также на сложных эфирах производных бензойной кислоты <sup>45</sup>.

Таким образом, для индивидуальных веществ показатели  $\beta$  обычно лежат в диапазоне  $0,3-0,5$ . В смесях же, образованных введением хиральных примесей в нехиральную смектическую С матрицу, значения  $\beta$ , полученные нами, как правило, превышают  $0,4$  (типичная зависимость  $P(T)$  для смеси такого типа приведена на рис. 11), а в некоторых случаях превышают и  $0,5$ .

Сделаем замечание о методах измерения спонтанной поляризации. Величина  $P$ , определяемая уравнением (12), есть спонтанная поляризация отдельного смектического слоя. Она содержит два члена, причем флексоэлектрический вклад ( $-\mu_f q_0 \theta$ ) целиком обусловлен геликоидальностью структуры. На практике пока применяются только методы измерения полной (усредненной по образцу) поляризации, которая имеет ненулевое значение лишь в раскрученном (хотя бы частично) геликоиде. В настоящее время наиболее надежными являются два способа измерения  $P$ : а) классический метод переполяризации по Сойеру — Таузэру<sup>46</sup> и б) пироэлектрический метод<sup>47</sup>. Последний имеет очевидное преимущество, так как позволяет исследовать спонтанную поляризацию не только в С-фазе, но и в более низкотемпературных фазах, а также изучать динамику поляризации<sup>48—49</sup>. Другие, менее точные способы, основанные, например, на измерении токов переполяризации<sup>50</sup> или величины критического поля раскрутки спирали<sup>10</sup>, также позволяют определить лишь значения  $P$ , обусловленные пьезоэлектрическим вкладом  $\langle P \rangle = \chi_{\perp} \mu_p \theta_0$ . По порядку величины пьезомодуль ДОБАМБЦ  $\mu_p = 120$  ед. СГС ( $P \approx 4 \cdot 10^{-5}$  Кл/м<sup>2</sup> = 24 ед. СГС,  $\theta_0 \approx 0,5$  рад,  $\chi_{\perp} \approx 0,2$ ). Для измерения флексоэлектрического вклада необходим тщательный анализ величины поляризации частично раскрученного геликоида<sup>51</sup> (см. гл. 6,пп. б) и в)) или развитие новых методов, регистрирующих пространственную зависимость  $P(z) = P \sin q_0 z$ .

### в) Динамика угла наклона

В соответствии с теорией<sup>29</sup> релаксация угла наклона при однородной ориентационной деформации ( $q = 0$ ) смектической  $A^*$  ( $T > T_c$ )- или смектической  $C^*$  ( $T < T_c$ )-фаз описывается выражениями (18), (19), которые предсказывают критическое поведение для обоих времен с показателем  $\gamma = 1$ . В точке перехода оба времени  $\tau_-$  и  $\tau_4$  должны оставаться конечными, если мы имеем дело с нераскрученным геликоидом.

Экспериментально критическое поведение угла наклона молекул исследовалось двумя способами. В сегнетоэлектрической фазе угол  $\theta$  можно изменить с помощью теплового импульса с последующим наблюдением за релаксацией поляризации по осциллограмме пироэлектрического отклика<sup>48</sup>. В смектической  $A^*$ -фазе, где равновесное значение угла наклона  $\theta_0 = 0$ , отклонение молекул на угол  $\theta(E)$  можно вызвать с помощью внешнего поля, направленного вдоль поверхностей смектических слоев<sup>52</sup>. Обсудим вначале эксперименты по смектику  $A^*$ , т. е. при  $T > T_c$ .

Пусть  $z$  — нормаль к смектическим слоям, а  $y$  — направление внешнего электрического поля  $E$ . Если молекулы обладают поперечным дипольным моментом  $d_{\perp}$ , то поле частично (пропорционально  $\exp(-d_{\perp} E/kT)$ , где  $k$  — постоянная Больцмана) ориентирует поперечные диполи, т. е. создает упорядочение коротких молекулярных осей. Для нехиральных молекул плоскость  $yz$  оставалась бы зеркальной плоскостью и при действии поля. Если же молекулы хиральны, зеркальная симметрия нарушена и направления  $+x$  и  $-x$  становятся неэквивалентными. В результате молекулы приобретают согласованный наклон в плоскости  $xz$  (см. вставку к рис. 12). Этот эффект, названный электроклинным, является обратным эффекту возникновения спонтанной поляризации при наклоне молекул. Температурные зависимости угла  $\theta(E)$  для ДОБАМБЦ подробно исследованы в<sup>52</sup> и показаны на рис. 12.

Если не учитывать спиральность низкотемпературной фазы, то угол  $\theta$  при  $T \rightarrow T_c$  обнаруживает расходимость из-за критической температурной зависимости модуля  $a = a'(T - T_c)$ :

$$\theta = \frac{\mu_p \chi_{\perp}}{2a} E. \quad (22)$$

При этом «электроклинический» коэффициент  $\mu_p$  совпадает с пьезоэлектрическим. Учет спиральной структуры С\*-фазы снимает расходимость<sup>8</sup>,

$$\theta = \frac{\chi_{\perp} \mu_p}{2a^* + Kq_c^2} E, \quad (23)$$

однако член  $Kq_c^2$  играет роль лишь в непосредственной близости от температуры перехода. При  $T - T_c > 0,02$  К<sup>52</sup> зависимость (23) переходит в (22), и из эксперимента можно найти критический показатель  $\gamma$ . Его значение, вычисленное по данным рис. 12, оказалось равным 1,1; эта цифра

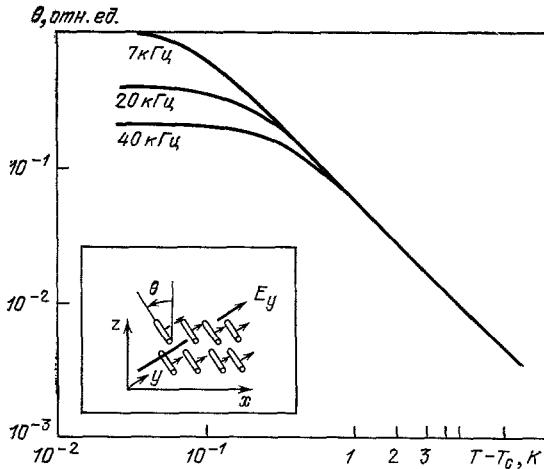


Рис. 12. Температурные зависимости угла наклона молекул в смектической A\*-фазе, индуцированного полем различных частот<sup>52</sup>.

На вставке — геометрия опыта.

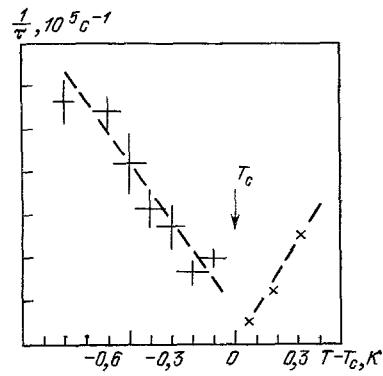


Рис. 13. Мягкие моды в смектической A\*- и смектической C\*-фазах. Правая часть ( $T > T_c$ ) получена по данным электроклинического эффекта<sup>52</sup>, левая ( $T < T_c$ ) — из динамики пироэлектрического отклика<sup>48</sup>.

является промежуточной между предсказываемой теорией среднего поля,  $\gamma = 1$  и гелиевой аналогией,  $\gamma = 1,315$ .

Тот же самый показатель  $\gamma$  должен входить и в выражение для времени релаксации мягкой моды, уравнение (18). Данные по  $\tau_4(T)$  в явном виде авторы<sup>52</sup> не приводят, но три значения на температурной шкале можно получить из частот, указанных на рис. 12. В результате получим правую часть рис. 13. Показатель  $\gamma$  при  $T > T_c$  можно лишь грубо оценить,  $\gamma \approx 1$ .

Левая часть рис. 13 построена по данным работы<sup>48</sup>. Короткий лазерный импульс изменял температуру образца ДОБАМБЦ и, следовательно, равновесный угол  $\theta_0(T)$  в сегнетоэлектрической фазе. Добавка  $(-\Delta\theta_0)$  соответствовала добавке в поляризации  $(-\Delta P)$ , которая релаксировала после окончания теплового импульса. Релаксация поляризации наблюдалась по осциллограмме пиросигнала, и время релаксации  $\tau_4$  (уравнение (19)) отсчитывалось непосредственно с экрана осциллографа. Вблизи перехода значения  $\tau_4$  составляли 1–6 мкс. В эксперименте по пироэффекту геликоид был раскручен слабым электрическим полем ( $q_0 = 0$ ), так что в соответствии с (19) ожидалась чистая расходимость  $\tau_4$  при  $T \rightarrow T_c$ . На опыте кривые рис. 13 действительно близки к предсказанным зависимостям для  $q_0 = 0$  (см. рис. 5, вверху). Однако критический показатель для C-фазы, вычисленный в<sup>48</sup>,  $\gamma = 0,67 \pm 0,1$ , ниже предсказанного теорией среднего поля.

На опыте<sup>53</sup> наблюдается также отклонение от зависимости  $\theta^2 \sim E^2$ , предсказываемой уравнением (22). Показатель степени  $x$  на экспериментальных кривых двулучепреломления от поля  $\Delta n(E) \sim \theta^2(E) \sim E^x$  меняется

от 1,7 до 1 по мере повышения температуры и удаления от точки фазового перехода. Авторы<sup>53</sup> связывают это расхождение с возможной двуосностью наклонной фазы, индуцированной внешним полем (выражение (22) получено в предположении одноосности среды). Не исключено, что двуосность отражается и на значении критического показателя.

Критическое поведение спонтанной поляризации вблизи перехода между двумя сегнетоэлектрическими фазами в жидким кристалле L-4-гексилоксибензилиден-4'-амино-2-хлорпропилциннамате (ГОБАХП) исследовано в работе<sup>54</sup> с помощью пироэлектрического метода. По обе стороны фазового перехода удалось определить критические показатели для времени релаксации мягкой моды, которые оказались равными,  $\gamma = 1,0 \pm 0,1$ . Такая динамика поляризации указывает на то, что переход следует отнести ко второму роду. А поскольку величина поляризации определяется в этом веществе «хвостовой» частью молекулы, где атом хлора входит в состав хирального центра, то, по-видимому, исследованный в<sup>54</sup> переход связан со структурной перестройкой «хвостов» молекул.

### г) Шаг спирали и флексоэлектрический эффект

Итак, мы видели, что феноменологическая теория сегнетоэлектрической фазы достаточно хорошо описывает особенности температурного поведения угла наклона молекул, поляризации и времен релаксации поляризации, хотя критические показатели отнюдь не всегда совпадают с предсказанными теорией молекулярного поля. Это и неудивительно, так как сегнетоэлектрическое упорядочение в данном случае вызвано не дальнодействующими диполь-дипольными силами, а взаимодействиями другого типа (степретическими, дисперсионными и др.), имеющими существенно более короткодействующий характер.

Гораздо сложнее обстоит дело с температурной зависимостью шага спирали. Типичные экспериментальные кривые для ДОБАМБЦ и его гомолога ТДОБАМБЦ (цепочка  $C_{14}H_{29}O$  — вместо  $C_{10}H_{21}O$ ) показаны на рис. 14. Характерной особенностью кривых  $p_0(T)$  для толстых ячеек (кривые 1, 2) является наличие резкого максимума вблизи точки перехода из  $A^*$ - в  $C^*$ -фазу. В более тонких ячейках (кривые 1', 2') этот максимум сглаживается из-за действия ограничивающих слой твердых поверхностей, раскручивающих геликоид. Феноменологическая теория не предсказывает критического поведения  $p_0(T)$ . В соответствии с уравнением (9) в точке перехода шаг  $p_c = 2\pi/q_c$  остается конечным. Для того чтобы описать его немонотонную температурную зависимость (см. рис. 14), требуется предположить, что  $q'' < 0$ . Такое поведение геликоида не удается описать на основе моделей, разработанных для холестерических жидкких кристаллов<sup>56</sup>. Объяснение наблюдаемых закономерностей находится в тесной связи с теорией флексоэлектрического эффекта смектической  $C^*$ -фазы<sup>57</sup>.

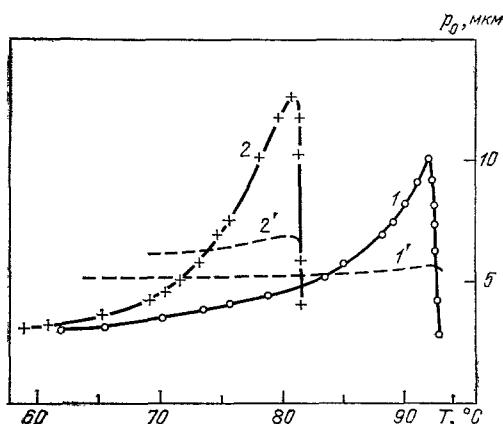


Рис. 14. Температурные зависимости шага спирали в сегнетоэлектрической  $C^*$ -фазе ДОБАМБЦ (1, 1') и ТДОБАМБЦ (2, 2') при толщинах слоев 200 (1, 2) и 20 (1', 2') мкм (измерения авторов).

Флексоэлектрический эффект, т. е. возникновение поляризации в результате ориентационной деформации жидкого кристалла, может возникать в нехиральном или хиральном смектике С по тем же причинам, что и в нематической фазе. Для нематиков установлены две микроскопические причины флексоэффекта<sup>6,8</sup>. Согласно модели Мейера<sup>58</sup> поляризация возникает при деформации продольного или поперечного изгиба нематической фазы, состоящей из дипольных молекул соответственно банановидной или группевидной формы (в первом случае за эффект ответственна поперечная компонента молекулярного диполя  $d_{\perp}$ , а во втором — продольная  $d_{||}$ ). В модели Проста<sup>59</sup> молекулы могут не иметь асимметрии формы и дипольного момента, но должны иметь квадрупольный момент (что всегда реализуется в случае вытянутых молекул жидких кристаллов).

Эти же два механизма могут играть роль и в смектике С. Кроме того, в величину флексокоэффициента дает существенный вклад и диполь-квадрупольный механизм, отсутствующий в случае нематических жидких кристаллов<sup>57</sup>. В хиральной фазе С\* причиной возникновения флексоэлектрического вклада в поляризацию является естественная закрученность спирали, т. е. градиент  $d\phi/dz$ . При этом и сам шаг спирали оказывается зависящим от флексокоэффициента (уравнение (9)). В<sup>57</sup> показано, что температурное поведение шага определяется только стерическими взаимодействиями банановидных молекул. Форма молекул при этом задается ее длиной  $L$ , диаметром  $D$  и «углом банановидности»  $\varepsilon$ , показанным на рис. 8, а.

В результате статистического расчета<sup>13</sup> оказалось, что величина флексоэлектрического коэффициента  $\mu_f$ , входящего в феноменологическое выражение для волнового вектора спирали (9), немонотонным образом зависит от угла наклона молекул  $\theta_0$ , который в свою очередь зависит от температуры. С увеличением разности  $T_c - T$  коэффициент  $\mu_f$  вначале резко возрастает (пропорционально  $\sqrt{1 + \theta_0/\varepsilon}$ ), а затем начинает сравнительно медленно падать. Точно так же ведет себя и шаг  $p_0$  в соответствии с уравнением (9) и экспериментом. Максимум шага достигается в точке  $\theta_0 = D/6L$  (для молекул, аппроксимированных эллипсоидами вращения). Это соответствует эксперименту на ДОБАМБЦ, если положить  $L/D \approx 6$ . Без учета флексоэлектрического эффекта удается объяснить лишь спад шага спирали на низкотемпературной стороне его максимума<sup>60</sup>. Теория<sup>57</sup> объясняет также осцилляции максимального значения шага с изменением номера гомолога, если учесть осцилляции в «угле банановидности» для молекул с различной длиной алкильной цепи (четно-нечетный эффект)<sup>13</sup>.

Особенности сегнетоэлектрического фазового перехода в двумерных системах, которыми могут являться свободно подвешенные жидкокристаллические пленки толщиной в один или несколько мономолекулярных слоев, теоретически рассмотрены в<sup>61</sup>.

## 5. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ

### а) Величина спонтанной поляризации

Несмотря на весьма короткую историю исследований сегнетоэлектричества в жидкких кристаллах, механизм возникновения спонтанной поляризации в них в некоторых аспектах понят даже лучше, чем в традиционных кристаллических сегнетоэлектриках. Это объясняется тем, что в случае жидкких кристаллов имеются богатые возможности варьирования органических молекул с помощью направленного химического синтеза. Давайте, резюмируем необходимые условия возникновения поляризации и посмотрим, как они реализуются на опыте (см. рис. 7).

Во-первых, нужно чтобы вещество было способно образовать смектическую фазу со спонтанным наклоном молекул. Это условие может быть реализовано выбором молекул с длинными алкильными хвостами (число атомов

<sup>\*)</sup> Частное сообщение Г. С. Чилая об отсутствии влияния внешнего электрического поля на спиральную структуру этого соединения.

\*\*) Оценка  $P/\Phi_0$  для соединения ГОБАЦПЦ, не имеющего смектической  $C^*$ -фазы, получена нами экстраполяцией из экспериментов по смесям ГОБАЦПЦ с несегнетоэлектрическими смектиками С 65.

углерода в хвостах может варьировать, например, от 6 до 15<sup>62</sup>). Наличие небольших поперечных дипольных моментов в средней части молекулы способствует образованию наклонной фазы<sup>33, 63</sup>.

Во-вторых, в молекуле должен быть хиральный фрагмент, понижающий симметрию наклонной смектической фазы от  $C_{2h}$  до  $C_2$ . Хиральный фрагмент реализуется асимметричным атомом углерода, отмеченным звездочкой для соединений, показанных в таблице. Наконец, нужен по возможности большой поперечный дипольный момент  $d_{\perp}$ , обеспечивающий вклад в спонтанную поляризацию через величину пьезоэлектрического и флексоэлектрического коэффициентов  $\mu_p$  и  $\mu_f$  в формуле (12). Теория не оговаривает положения дипольной группы в молекуле, предполагая лишь жесткую связь этого диполя с хиральным фрагментом. Последнее на опыте реализуется далеко не всегда.

В таблице приведены значения спонтанной поляризации, нормированные на угол наклона  $\theta_0$ , для жидкокристаллических сегнетоэлектриков, молекулы которых отличаются различным положением дипольного момента  $d_{\perp}$ <sup>49, 64</sup>. В первых трех веществах величина  $d_{\perp} \approx 2,5 - 3$  Дебая определяется  $-C = O$ -группой, расположенной на различных расстояниях от хирального центра. В ГОФЭ МБКК дипольная группа отделена от этого центра бифенильным фрагментом, для которого характерно практически свободное вращение бензольных колец относительно одиночной связи между ними. Поэтому отсутствует корреляция между направлением  $d_{\perp}$  и конфигурацией хирального центра, а следовательно, поляризацияничтожна. Для МБОФЭ ДОБК такая корреляция уже появляется, поскольку дипольная группа располагается несколько ближе к хиральному центру, и поляризация увеличивается. Эта тенденция еще более усиливается при переходе к классическому веществу ДОБАМБЦ, для которого величина  $P/\theta_0$  в 6 раз больше, чем у предыдущего соединения.

Введение дипольной группы (атом хлора,  $d_{\perp} \approx 2$  Дебая) непосредственно в хиральный фрагмент увеличивает отношение  $P/\theta_0$  еще на порядок (ГОБАХПЦ). И, наконец, замена атома хлора в хиральном фрагменте на нитрильную группу  $-C \equiv N$  (ГОБАЦПЦ,  $d_{\perp} \approx 4D$ ) еще более увеличивает поляризацию. В последнем случае оценка  $P/\theta_0$  носит косвенный характер, так как она получена методом экстраполяции из измерений  $P$  на смесях<sup>65</sup>, поскольку в чистом виде ГОБАЦПЦ не образует смектической  $C^*$ -фазы. Таким образом, мы видим, что величина поляризации фактически определяется величиной и положением поперечного молекулярного диполя.

Имеются также данные<sup>67</sup> по зависимости  $P$  от длины алкильной цепочки для гомологов эфира, показанного во второй строке таблицы. При одном и том же значении приведенной температуры ( $T_c - T = 10$  °С) величина  $P$  монотонно уменьшается примерно в 2,5 раза с увеличением числа атомов углерода в цепочке от 7 до 10. Такая же тенденция наблюдается и для других классов веществ<sup>64</sup>. Причиной указанной закономерности, по-видимому, является зигзагообразная форма молекул (см. рис. 10), вследствие которой удлинение хвостов приводит к уменьшению эффективного угла наклона  $\theta_0$ , определяющего поляризацию (12).

Данные по величине спонтанной поляризации в наклонной смектической  $H^*$ -фазе, появляющейся в некоторых веществах при охлаждении  $C^*$ -фазы, можно получить из измерений пироэлектрического эффекта (рис. 15)<sup>49</sup>. Острые пики пироэлектрического коэффициента  $\gamma(T) = dP(T)/dT$  соответствуют резкому возрастанию поляризации. Увеличение поляризации ГОБАХПЦ при температуре перехода из  $C^*$ - в  $H^*$ -фазу, по-видимому, обусловлено резким усилением заторможенности вращения хирального фрагмента (в котором находится и дипольная группа) при переходе в фазу с трансляционной упорядоченностью в плоскости смектических слоев. При дальнейшем понижении температуры поляризация достигает значения  $2 \cdot 10^{-4}$  Кл/м<sup>2</sup> (60 СГС ед.). Для ДОБАМБЦ переход в  $H^*$ -фазу сопровождается не увели-

чением, а некоторым снижением  $P$ . Это можно объяснить тем, что, хотя и имеется тенденция к заторможенности вращения хирального центра при понижении температуры, движение дипольной  $-C=O$  группы может оставаться слабо координированным с этим вращением.

Влияние молекулярной структуры на шаг спирали в  $C^*$ -фазе, а также и на модуль упругости  $K$  рассмотрено в <sup>69</sup>. Исследовался гомологический ряд того же эфира (вторая строка в таблице), а также салицилidenанилинов-

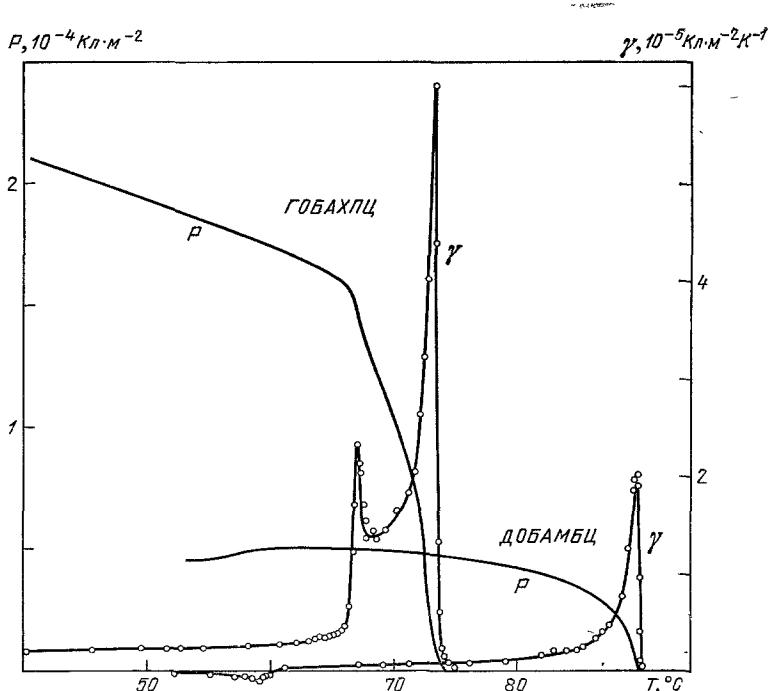


Рис. 15. Температурный ход пирокоэффициента и спонтанной поляризации ГОБАХПЦ и ДОБАМБЦ в  $C^*$ - и  $H^*$ -фазах.

С удлинением алкильной цепочки шаг спирали увеличивается (примерно в 3 раза при изменении  $n$  от 8 до 11 в классе эфиров). Эта тенденция легко объясняется в рамках микроскопического подхода, изложенного в гл. 3. Действительно, удлинение молекулы при неизменности хирального фрагмента фактически снижает «удельный вклад» этого фрагмента в общую асимметрию ее формы (фрагмент удаляется от геометрического центра молекулы), а это приводит к ослаблению взаимодействий, ответственных за закрученность  $C^*$ -фазы. Как показано в <sup>69</sup>, модуль упругости  $K$  с удлинением алкильной цепи также имеет тенденцию к увеличению. Одновременное возрастание  $P_0$  и  $K$  в функции  $n$  согласуется с феноменологическим выражением (9).

#### б) Поляризация, индуцированная примесями

Условия, необходимые для возникновения спонтанной поляризации, могут быть реализованы не только в однокомпонентных химических соединениях, но и в бинарных (и более сложных) смесях. При этом появляется возможность своеобразного «разделения труда» между разными компонен-

тами. Например, матрица может иметь наклонную, но не хиральную смектическую фазу, а дипольные молекулы примеси могут взять на себя необходимую для сегнетоэлектричества хиральность структуры. С практической точки зрения гораздо проще синтезировать порознь вещества, отвечающие за образование смектических фаз, и дипольные хиральные соединения, которые могут не быть жидкокристаллическими. Возможность упомянутого «разделения труда» вытекает из микроскопической картины возникновения поляризации<sup>13</sup>.

Введение хиральной примеси в смектическую С-матрицу приводит к закручиванию ее структуры с волновым вектором спирали, примерно пропорциональным концентрации примеси, аналогично тому, как возникает холестерическая фаза при добавлении хиральной примеси к нематическим жидким кристаллам.

Экспериментально весьма слабая поляризация ( $P \leq 1,5 \cdot 10^{-6}$  Кл/м<sup>2</sup>), индуцированная хиральной примесью в С-фазе, впервые наблюдалась в<sup>70</sup>. Существенно более высокие значения  $P \approx 1,5 \cdot 10^{-5}$  Кл/м<sup>2</sup> получены в<sup>49</sup> при введении с большим дипольным моментом.

Рис. 16. Температурные зависимости спонтанной поляризации 4-нонилоксибензилиден-4'-амино-пентилциннамата (НОБАПЦ), легированного хиральной примесью L-4-декилоксибензилиден-4'-амино-2-цианопропилциннамата (ДОБАЦПЦ) при различных концентрациях.

На рис. 16 можно видеть, как увеличивается поляризация при введении

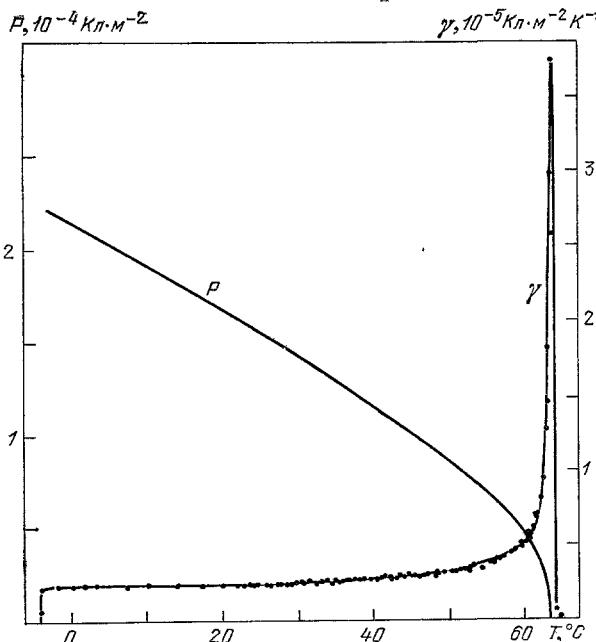


Рис. 17. Максимальные значения широкoeffициента и спонтанной поляризации, полученные в<sup>71</sup>.

молекул примеси, содержащих дипольную —CN-группу непосредственно в их хиральном фрагменте, в несегнетоэлектрический жидкий кристалл<sup>65</sup>. На

величину результирующей спонтанной поляризации влияет целый ряд факторов: молекулярная структура примеси (величина диполя и его близость к хиральному фрагменту), ее концентрация, угол наклона молекул матрицы, а также взаимная согласованность длин молекул примеси и матрицы. С учетом всех этих факторов недавно нам удалось получить примесный сегнетоэлектрический жидкий кристалл с поляризацией  $C^*$ -фазы  $P = 2,2 \cdot 10^{-4}$  Кл/м<sup>2</sup>, превышающей рекордную поляризацию чистых жидкокристаллических сегнетоэлектриков (рис. 17)<sup>71</sup>; при этом смесь имеет широкий температурный диапазон существования  $C^*$ -фазы ( $-4$ – $60$  °C), что важно для практических приложений. На рис. 18 показан рост эффективного дипольного момента хиральных молекул, отвечающего за спонтанную поляризацию и пропорциональному параметру сегнетоэлектрического упорядочения  $d_{\text{эфф}} = d_{\perp} \langle \cos \psi \rangle$ , с увеличением молекулярного дипольного момента  $d_{\perp}$ . Хорошо видно, что зависимость  $d_{\text{эфф}}$  от  $d_{\perp}$  имеет нелинейный характер, указывая на возрастание параметра  $\langle \cos \psi \rangle$  с увеличением  $d_{\perp}$ . Следовательно, упорядочение коротких осей молекул, определяющее величину  $\langle \cos \psi \rangle$ , строго говоря, не является независимым от величины молекулярного диполя, как предполагается в моделях несобственных сегнетоэлектриков.

Введение небольших (до 10%) концентраций дипольных (нехиральных) молекул в сегнетоэлектрическую  $C$ -фазу ДОБАМБЦ, как показано в<sup>64</sup>, незначительно влияет на величину поляризации. При сильном разбавлении сегнетоэлектрических жидких кристаллов нехиральными примесями спонтанная поляризация исчезает<sup>72</sup>. Ионные примеси заметно экранируют поляризацию<sup>49</sup>.

### в) Негеликоидальный сегнетоэлектрик

Смешивая два сегнетоэлектрических жидкких кристалла с противоположным знаком хиральности (левый и правый), можно скомпенсировать

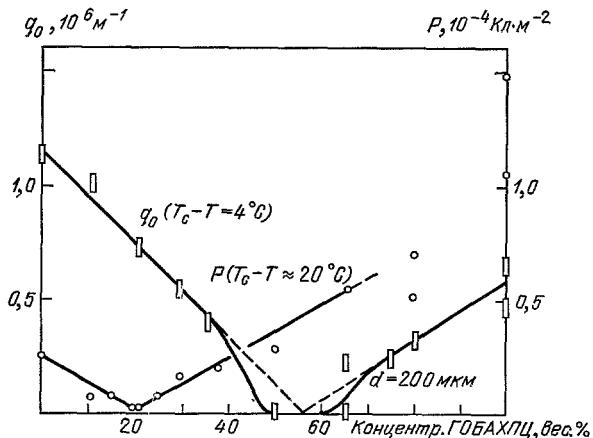


Рис. 19. Компенсация геликоидальной структуры и «зашумление» поляризации в смеси левовращающего ДОБАМБЦ с правовращающим ГОБАХПЦ.

закрученность и получить однородную сегнетоэлектрическую фазу<sup>73</sup>. При этом спонтанная поляризация имеет ненулевое значение (рис. 19). Это проис-

ходит по той причине, что за величину шага спирали и поляризации отвечают различные микроскопические механизмы. Шаг спирали целиком определяется взаимодействием хиральных молекул друг с другом или с матрицей, а за величину поляризации отвечает стерическая (банановидная, например) форма молекул и их дипольный момент. Строгая компенсация закрутки и поляризации происходит лишь в рацемической смеси правых и левых молекул одного и того же химического соединения.

На рис. 19 можно видеть две «магические» точки, в одной из которых (концентрация ГОБАХПЦ  $c = 55\%$  в смеси с ДОВАМБЦ) геликоид раскручен ( $q_0 = 0$ ), а величина поляризации конечна ( $P_c = 4 \cdot 10^{-5}$  Кл/м<sup>2</sup> для  $T_c - T = 20^\circ\text{C}$ ), а в другой ( $c = 20\%$ ), наоборот, при конечной величине шага ( $q_0 = 8 \cdot 10^5$  м<sup>-1</sup>,  $p_0 = 2\pi/q_0 = 8$  мкм) отсутствует поляризация однородной ориентированной раскрученной С\*-фазы. Для толстых ячеек компенсация закрученности имеет место при одном вполне определенном соотношении компонентов ( $c = 55\%$ ). При этом после снятия внешнего поляризующего напряжения (которое в данном случае служит не для раскрутки геликоида, а для монодоменизации поликристаллической структуры) объемная спонтанная поляризация в смектической С\*-фазе сохраняется десятки минут. Уменьшение толщины ячейки  $d$  приводит к появлению некоторого диапазона концентраций, в котором спираль раскручена.

### г) Полиморфизм сегнетоэлектрических фаз

Практически все исследования сегнетоэлектрических явлений в жидкокристаллах выполнены на соединениях ДОВАМБЦ (и его некоторых гомологах) и ГОБАХПЦ, обладающих только смектическими С\*- и Н\*-фазами.

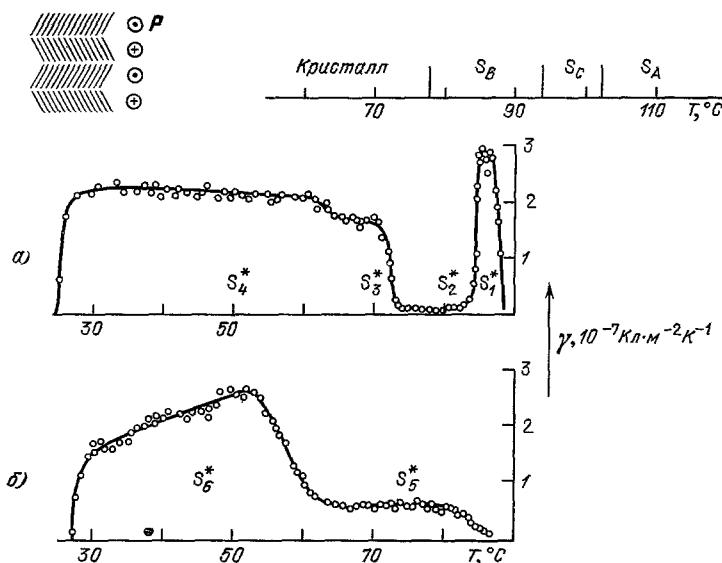


Рис. 20. Температурное поведение пирокоэффициента для НОБАПЦ, легированного 20% хиральных примесей ГОБАХПЦ (а) и ГОБАЦПЦ (б).  
Вверху справа — последовательность фазовых переходов чистого НОБАПЦ; в левом верхнем углу — елочкообразная антисегнетоэлектрическая упаковка молекул.

Исследования бинарных смесей дают примеры более богатого полиморфизма сегнетоэлектрических faz<sup>65</sup>. На рис. 20 показан температурный ход пирокоэффициента для соединения НОБАПЦ (того же, что и на рис. 16), легированного дипольными хиральными примесями ГОБАХПЦ и ГОБАЦПЦ.

Если у исходного соединения (шкала вверху рис. 20) при понижении температуры С-фаза переходит в ортогональную В-фазу, то в смеси с ГОБАХПЦ мы имеем по крайней мере четыре пироэлектрических фазы. Зависимость поляризации от внешнего электрического поля в одной из этих фаз напоминает соответствующую зависимость для антисегнетоэлектриков<sup>65</sup>. Возможность антисегнетоэлектричества не исключена в фазах с елочнообразной упаковкой, обсуждавшейся ранее<sup>74</sup>. Она показана в левом верхнем углу рис. 20 с соответствующими направлениями поляризации. Антисегнетоэлектрическая фаза указанного типа принципиально отличается от смектиков А с антипараллельной упаковкой полярных молекул в соседних слоях<sup>75</sup>.

#### д) Возможность сегнетоэлектричества в живых тканях и асимметрия биологических молекул

Некоторые экспериментальные данные свидетельствуют о проявлении живыми тканями сегнетоэлектрических свойств (например, пироэлектрического эффекта<sup>76</sup>), но возможный микроскопический механизм дипольного упорядочения при этом был не ясен.

С другой стороны, внимание исследователей давно привлекает феномен асимметрии (т. е. хиральности) большинства биологических молекул. До сих пор оставался не до конца выясненным ни смысл этого явления, ни его назначение в молекулярных механизмах жизненных процессов<sup>125</sup>.

В работе<sup>78</sup> мы обратили внимание на возможность сегнетоэлектричества в живых тканях на уровне клеточных мембран, исходя из аналогии молекулярной структуры биомембран и структуры сегнетоэлектрического жидкого кристалла, образованного смектической С-фазой и примесью хиральных молекул, см. п. б. гл. 5. При этом хиральность биологических молекул, входящих в состав биомембран (например, молекул холестерина), автоматически реализует одно из необходимых условий индуцирования спонтанной поляризации. Аналогом же смектической С-фазы в мембранах является бислойная липидная структура, в которой, как показывают современные исследования<sup>77</sup>, липидные молекулы могут быть наклонены по отношению к нормали к поверхности мембран. Такой наклон может возникать по крайней мере локально, а также под влиянием внешних воздействий, например при распространении по мемbrane волн изгибной деформации.

По симметрийным соображениям спонтанная поляризация возможна не только на уровне многокомпонентной структуры клеточных мембран, но также на уровне молекул нукleinовых кислот и белков, спиральная структура которых содержит все необходимые элементы симметрии для возникновения полярного направления, описываемого полярной осью  $C_2$ , перпендикулярной длинной оси этих молекул и испытывающей непрерывную прецессию при движении вдоль длинной оси.

Для оценки поляризации, которую могут индуцировать в мембранах биологические молекулы, мы смоделировали условия, которые могут иметь место в биомембранных, с помощью смектических С-жидких кристаллов. Оказалось, что все испытанные асимметричные биологические молекулы (холестерин, феноксиметилпенициллин, эритромицин и др.), вводимые в смектики С, индуцировали заметную поляризацию  $P = 10^{-6} - 10^{-5}$  Кл/м<sup>2</sup> при концентрациях хиральных молекул 1—6 вес. %. Экстраполяционная оценка позволила сделать вывод о возможной величине поляризации  $P \sim 10^{-4}$  Кл/м<sup>2</sup>, которую может, например, индуцировать холестерин в естественных биомембранных.

Прямое обнаружение поляризации в биомембранных, вектор которой по нашим представлениям лежит в плоскости мембраны, должно привести к серьезному переосмысливанию целого ряда физических механизмов, ответ-

ственных за такие важные процессы, как распространение возбуждения по мембранам, ионный транспорт, дальнодействие между молекулами ферментов и т. д.

### е) Двумерные системы

Оптические и электрооптические исследования тонких пленок сегнетоэлектрических жидкокристаллов выполнены в серии работ Р. Мейера с коллегами<sup>79-81</sup>. Изучались свободно подвешенные пленки, состоящие всего из нескольких ( $N = 2-8$ ) смектических слоев.

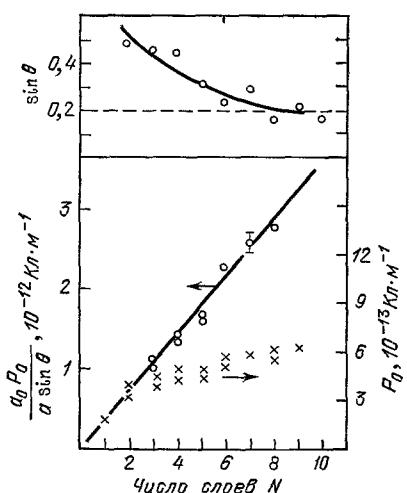


Рис. 21. Угол наклона молекул  $\theta$  и спонтанная поляризация  $P_0$  тонкой пленки ДОБАМБЦ в зависимости от числа смектических слоев.

Крестиками обозначено нормированное значение поляризации, причем наклон прямой соответствует объемной величине  $P$ .

тонких сегнетоэлектрических пленок ( $N = 3$ ), моделирующих поведение идеальных двумерных систем, исследована в<sup>81</sup>.

### 6. ПОВЕДЕНИЕ ВО ВНЕШНИХ ПОЛЯХ

#### а) Оптические свойства

В отсутствие внешних полей смектический С\*-жидкий кристалл представляет собой набор оптически двуосных мономолекулярных слоев, причем от слоя к слою направление оптических осей постепенно поворачивается, так что макроструктура представляет собой спираль. Спиральная структура в целом является одноосной, и оптическая ось совпадает с осью спирали. Последнее установлено с помощью коноскопических исследований<sup>10,82</sup>.

Для теоретического описания оптических свойств спиральной структуры смектической С\*-фазы вводится локально двуосный тензор диэлектрической проницаемости, вращающийся по мере продвижения вдоль нормали к смектическим плоскостям<sup>83 84</sup>. Оптические свойства спиральной структуры при падении луча света вдоль оси спирали вполне аналогичны свойствам холестерического жидкого кристалла<sup>85</sup>, если ввести эффективные коэффициенты преломления для обыкновенной и необыкновенной волн. Смектическая С\*-структура вращает плоскость поляризации света, обладает селективным отражением во втором дифракционном порядке, для нее характерны дефекты структуры в виде полос Гранжана и т. д. При наклонном падении

нескольких ( $N = 2-8$ ) смектических слоев. Как показывают эллипсометрические измерения<sup>79</sup>, угол наклона молекул к нормали смектического слоя увеличивается с уменьшением числа смектических слоев (рис. 21, вверху). Спонтанная поляризация, также показанная на рисунке, определялась из измерений интенсивности рассеяния света свободно подвешенной пленкой при включенном и выключенном импульсном внешнем поле<sup>80</sup>. С уменьшением числа слоев величина измеренной поляризации всей пленки в целом ( $P_0$ ) уменьшается (см. рис. 21, внизу). В то же время значения поляризации, нормированные на угол и толщину слоя, совпадают с объемным значением  $P/\theta_0$ . Об этом говорит прямолинейность зависимости  $a_0 P_0 / a \sin \theta$  от числа слоев (величины  $a_0$  и  $a = a_0 \cos \theta$  — соответственно толщины смектического слоя в объемном образце и в свободно подвешенной пленке).

В<sup>80</sup> определены также значения «двумерных» модулей упругости и коэффициентов вязкости. Динамика дефектов

света<sup>84,86</sup> селективное рассеяние света имеет существенную особенность по сравнению с холестерическими жидкими кристаллами, а именно, в смектике С\* вследствие его полярной структуры оказывается разрешенным первый порядок брэгговского отражения, когда длина волны максимума отражения в среде соответствует  $\lambda_m = 2p_0$ . Это происходит потому, что в смектике С\* физически неразличимым состояниям соответствует поворот директора на угол  $2\pi$ , а в холестерике — лишь на  $\pi$  (из-за неразличимости направлений директора  $n$  и  $-n$ ). Экспериментально оптические свойства спиральной структуры смектиков С\* исследованы в<sup>87,88</sup>. Действительно, при нормальном падении света на смектик С\* из класса эфиров карбоновых кислот с малым шагом спирали<sup>89</sup> наблюдается один максимум селективного отражения в видимой области спектра, а при наклонном падении — два. При введении красителя в смектическую матрицу можно наблюдать дифракционное уменьшение поглощения света вблизи полосы отражения (эффект Бормана).

На опыте, особенно в электрооптических исследованиях, часто приходится иметь дело с тонкими слоями смектика С\*, заключенными между двумя стеклянными пластинками. Как правило, пластиинки обрабатываются так, чтобы получить планарную ориентацию молекул жидкого кристалла на их поверхности. В этом случае ось спирали лежит в плоскости слоя, и за счет взаимодействия с границами возникают различные дефекты структуры в виде полос<sup>90</sup>, стенок и сеток<sup>91</sup>, доменов тороидального типа<sup>92</sup> и т. д.

Для нас наибольший интерес представляют полосатые домены (рис. 22), так как расстояние между ними в точности равно шагу спирали, и по этим полосам легко контролируется процесс раскрутки геликоида во внешних полях. В отсутствие поля рассеяние света на периодических структурах смектика С\* теоретически и экспериментально исследовано в<sup>93</sup>.

Смектические С\* жидкие кристаллы обладают интересными нелинейно-оптическими свойствами. В частности, их полярная симметрия допускает генерацию второй оптической гармонии. Эксперименты, приведенные на ДОБАМБЦ, показывают<sup>94</sup>, что нелинейная восприимчивость  $\chi^{(2)}$ , ответственная за эффект генерации, невелика, что согласуется с небольшой величиной параметра сегнетоэлектрического порядка  $\langle \cos \psi \rangle$ <sup>126</sup>. Интересно, что периодическая структура нераскрученной спирали позволяет осуществлять фазовый синхронизм генерируемой волны второй гармонии света в определенных направлениях.

#### 6) Диэлектрический отклик и раскрутка спирали электрическим полем

В несегнетоэлектрических жидких кристаллах наблюдается целая гамма различных электрооптических эффектов, обусловленных квадратичным взаимодействием электрического поля с анизотропией диэлектрической проницаемости среды<sup>6,95</sup>. В выражении для свободной энергии жидкого кристалла этому взаимодействию соответствует член вида  $-\Delta\epsilon E^2/4\pi$ , где  $\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$  и индексы  $||$  и  $\perp$  относятся к локальному направлению продольных молеку-

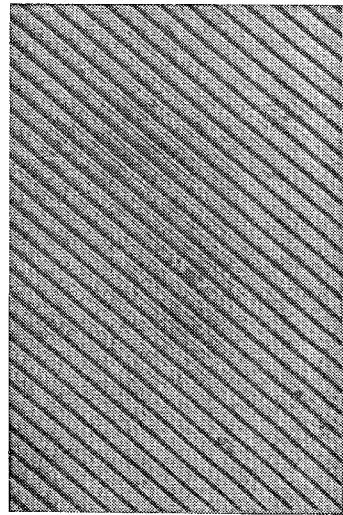


Рис. 22. Полосатые домены в хиральной смектической С\*-фазе при планарной ориентации молекул на стенках<sup>90</sup>.

Расстояние между соседними полосами (в данном случае 16 мкм) равно шагу спирали.

лярных осей. Эффекты квадратичного типа сохраняются и в случае сегнетоэлектрического жидкого кристалла, однако теперь появляется дополнительное, линейное взаимодействие поля с поляризацией (член вида РЕ в выражении (8)). Для простоты мы сейчас обсудим только линейное взаимодействие, так как именно оно является доминирующим при не слишком сильных полях. Так, при типичных напряженностях поля, соответствующих раскрутке спирали,  $E = 10^5 \text{ В}\cdot\text{м}^{-1} = 3 \text{ ед. СГС}$  и значении поляризации  $P \approx 10^{-4} \text{ Кл}/\text{м}^2 = 30 \text{ ед. СГС}$  линейный вклад доминирует над квадратичным ( $P \geq \Delta\varepsilon E$ ) вплоть до значений  $\Delta\varepsilon \approx 10$ .

Наложение электрического поля на спиральную структуру сегнетоэлектрического смектика  $C^*$  заставляет поперечные молекулярные диполи ориентироваться вдоль направления поля, что в свою очередь вызывает поворот молекул по конусу вокруг нормали к смектическим слоям. Новая ориентация несовместима с наличием спиральной структуры, и поэтому геликоид раскручивается. Затрата энергии на такую раскрутку составляет  $Kq_0^2$ . В простых моделях этого явления предполагается, что угол  $\theta_0$  в процессе раскрутки сохраняется постоянным<sup>14</sup>, однако на самом деле изменения  $\theta_0$ , особенно при температурах, близких к  $T_c$ , следует учитывать. Об этом свидетельствуют прямые рентгеновские измерения толщины смектических слоев в процессе раскрутки спирали внешним полем<sup>96</sup>, а также полевые зависимости шага геликоида<sup>97</sup>.

Теория отклика геликоидального смектика  $C^*$  на внешнее электрическое поле для стационарного случая и при малых углах  $\theta_0$  разработана Б. И. Островским, С. А. Пикиным и В. Г. Чигриновым (см. <sup>12, 51</sup>). Предположим, что поле  $E$  направлено перпендикулярно оси спирали. Минимизация выражения для свободной энергии (8) показывает, что сильным полям соответствует однородное состояние ориентации, т. е. спираль раскручена. Критическое поле раскрутки

$$E_c = \frac{\pi^2}{16} \frac{q_0^2 K \theta_0}{\chi_{\perp} \mu_p} \quad (24)$$

зависит от того же самого (см. (9)) перенормированного модуля упругости  $K = K_{zz} - \chi_{\perp} \mu_f^2$ . Флексоэлектрический коэффициент  $\mu_f$  в явном виде не входит в выражение (24), так как критическое поле по определению соответствует конечной стадии раскрутки,  $q_0 \rightarrow 0$ , когда флексовклада в поляризацию уже нет.

Диэлектрический отклик, соответствующий слабым полям  $E \ll E_c$ , напротив, содержит флексоэлектрический член, так как спиральная структура сохраняется. Если учесть не только зависимость от поля азимутального угла  $\phi(z, E)$ , но и угла наклона  $\theta(z, E)$ , то получим следующую формулу для диэлектрической проницаемости на нулевой частоте<sup>8, 98</sup>:

$$\varepsilon_{\perp}(\omega=0) = \varepsilon_{\perp}(\omega=\infty) + 2\pi\chi_{\perp}^2 \left[ \frac{\mu_p^2}{Kq_0^2} + \frac{(\mu_p - \mu_f^* q_0)^2}{g_{||} q_0^2 - 4a^*} \right]. \quad (25)$$

В (25) модуль упругости  $g_{||}$  представляет собой коэффициент при градиенте  $(\partial\phi/\partial z)^2$  в разложении упругой части свободной энергии (8), модуль  $a^*$ , входящий в (11), совпадает с перенормированным (с учетом спиральной структуры и пьезоэффекта) модулем  $a$  обычной смектической  $C$ -фазы, отвечающим за отклонение молекул от нормали к слою.

Флексоэлектрический коэффициент  $\mu_f^* = \mu_f - \mu_f' \neq 0$  учитывает вклады в свободную энергию как от градиента  $\partial\phi/\partial z$ , так и от  $\partial\theta/\partial z$  (коэффициенты  $\mu_f$  и  $\mu_f'$  соответственно)<sup>8</sup>. Последнее обстоятельство отличает выражение (25) от полученного в<sup>99</sup>.

Формула (25) отражает вклад двух составляющих в диэлектрический отклик. Первое слагаемое описывает «скрутку — раскрутку» геликоида, т. е. голдстоуновскую моду, рассмотренную в разделе д) гл. 2. Вклад этого

слагаемого возрастает при увеличении шага спирали, так как рост шага приводит к согласованию волновых векторов внешнего поля ( $q = 0$ ) и спирали ( $q_0 \rightarrow 0$ ). Второе слагаемое отвечает мягкой моде и при  $q_0 \rightarrow 0$  критически зависит от температуры. В реальных смектических С\*-фазах волновой вектор спирали не зануляется в точке перехода ( $q_0 \rightarrow q_c$  при  $T \rightarrow T_c$ ), и поэтому диэлектрический отклик при  $T = T_c$  не обнаруживает расходимости. Это согласуется с результатами работы <sup>24</sup>.

Голдстоуновскую и мягкую моды легче всего разделить, наблюдая частотную зависимость диэлектрического отклика. Первая имеет большое время релаксации, определяемое вязкоупругими характеристиками геликоида (формула (17)), вторая характеризуется малым временем  $\tau_4$ , критически зависящим от температуры и отражающим быстрое затухание угла наклона молекул  $\theta$  к нормали смектического слоя, формула (19).

Эксперименты по частотной зависимости  $\varepsilon(\omega)$  сегнетоэлектрических фаз выполнены в ряде работ <sup>64, 100–104</sup>. Результаты наиболее тщательных измерений  $\varepsilon$  для ДОБАМБЦ в низкочастотной области приведены в <sup>100</sup>, дисперсия  $\varepsilon$  в высокочастотном диапазоне обнаружена в <sup>64</sup>. На рис. 23 результаты этих двух работ скомбинированы (значения  $\varepsilon$  в диапазоне  $10^1$ – $10^4$  из <sup>100</sup> легко «сшиваются» со значениями  $\varepsilon$  в диапазоне  $10^3$ – $10^7$  из <sup>64</sup>). Хорошо видна релаксация голдстоуновской моды на частотах до  $10^3$  Гц, которая исчезает, если геликоид раскручен внешним полем  $E > E_c$ . Из времени релаксации ДОБАМБЦ при  $83^\circ\text{C}$   $\tau_1 = 4 \cdot 10^{-4}$  с помощью (17) можно определить отношение  $\gamma_1/K = \tau_1 q_0^2$ , так как значения  $q_0$  известны из независимых измерений шага спирали ( $q_0 \approx 8 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ). Отношение  $\gamma_1/K = 2,5 \cdot 10^4 \text{ с}/\text{см}^2$  согласуется со значением  $\gamma_1/K = 4,5 \cdot 10^4 \text{ с}/\text{см}^2$ , независимо определенным в работе <sup>82</sup>. Следовательно, при характеристиках  $K \approx 10^{-6}$  дин, согласующихся с порогом раскрутки спирали (см. ниже), коэффициент вязкости  $\gamma_1 \approx (2-5) \cdot 10^{-2}$  Пз.

Дисперсия в области частот около  $10^5$  Гц соответствует мягкой моде релаксации угла наклона молекул. Соответствующие времена релаксации  $\tau$  согласуются с измеренными независимо по релаксации пиросигнала и приведенными на рис. 13. С помощью кривых рис. 13 можно оценить коэффициент  $a'$  в формулах (18) и (19). Вдали от перехода (при  $|T_c - T| \geq 5 \text{ K}$ ) членами  $Kq_c^2$  и  $Kq_0^2$  можно пренебречь, и, полагая  $\gamma = 3 \cdot 10^{-2}$  Пз, получаем  $a' \approx 10^4 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-3} \text{ К}^{-1}$  в смектической А\*-фазе и  $a' = 7,5 \cdot 10^3 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-3} \text{ К}^{-1}$  в смектической С\*-фазе. Учитывая, что эти значения получены совершенно различными экспериментальными методами, согласие результатов можно считать очень хорошим.

Количественная обработка температурных и частотных зависимостей диэлектрической восприимчивости позволяет в принципе определить также и константы  $\mu_p$  и  $\mu_f^*$ , входящие в (25). Однако сильная температурная зависимость волнового вектора спирали резко затрудняет оценки такого рода. Так, в частности, по данным <sup>100</sup> в работе <sup>8</sup> выведено соотношение  $\mu_f^* q_0 \geq \mu_p$ , т. е. считается, что флексоэлектрический вклад в диэлектрическую вос-

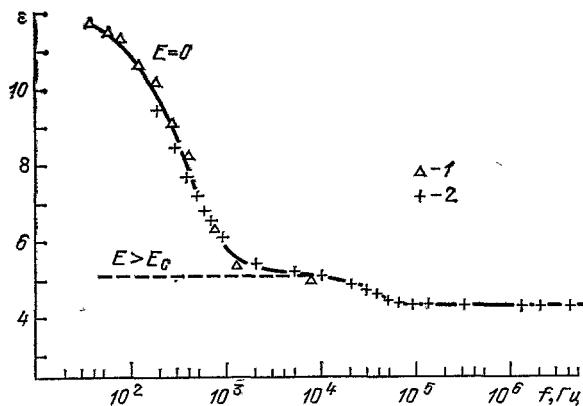


Рис. 23. Частотная дисперсия диэлектрической восприимчивости ДОБАМБЦ при температуре  $T_c = T \approx 15 \text{ K}$  (по данным <sup>38</sup> (1) и <sup>64</sup> (2)).

приимчивость на низких частотах является доминирующим. В то же время неудачные попытки оценить оптическим методом флексоэлектрический вклад в процесс полевой раскрутки геликоида<sup>14</sup> приводят к соотношению  $\mu q_0 \leq 0,1 \mu_p$ . Следует, правда, отметить, что метод, используемый в<sup>14</sup>, исходит из неверной предпосылки о том, что критическое поле раскрутки геликоида зависит от флексоэлектрического коэффициента через величину поляризации. Флексоэлектрический вклад в поляризацию можно в принципе зарегистрировать, измеряя ее величину для частично раскрученного геликоида<sup>51</sup>. В самом деле, для неискаженной геликоидальной структуры средняя по образцу поляризация  $\langle P \rangle = 0$ . По мере раскрутки спирали появляется неусредняющаяся величина  $\langle P \rangle = \langle P_p + P_f \rangle \neq 0$ , которая паряду

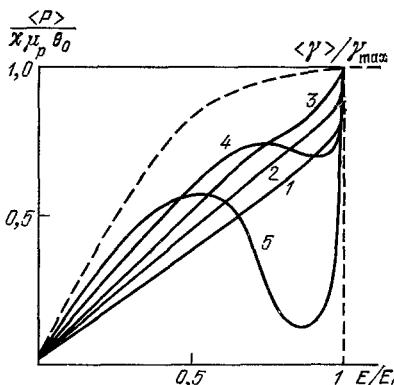


Рис. 24. Теоретические зависимости средней по образцу спонтанной поляризации для частично раскрученного геликоида при разных температурах.

Сплошные линии:  $T_c - T (K) = 22$  (1), 9 (2), 4 (3), 1,6 (4) и 1 (5)<sup>51</sup>. Экспериментальная зависимость (штриховая линия) приведенной величины среднего по образцу пирокоэффициента для  $T_c - T = 1 \text{ K}$ <sup>64</sup>.

с пьезоэлектрическим ( $P_p$ ) включает в себя и флексоэлектрический ( $P_f$ ) вклад до тех пор, пока сохраняется неоднородность структуры. При  $E > E_c$  спираль раскручена и  $\langle P \rangle \equiv P_p$ . Зависимость усредненной величины поляризации от поля при  $E \ll E_c$  для ДОБАМБЦ численно рассчитана в<sup>51</sup> и показана на рис. 24 для разных температур. Для расчета взято соотношение  $\mu q_0 \approx 5\mu_p$ , в соответствии с<sup>100</sup>, а модули упругости  $g$  и  $K$  считаются равными. Немонотонность зависимости приведенной поляризации от приведенного поля обусловлена флексоэлектрическим вкладом, который особенно ярко должен проявляться вблизи фазового перехода (кривая 5 соответствует  $T_c - T = 1,2 \text{ K}$ ). С теоретическими графиками можно сравнить полевую зависимость среднего по образцу пирокоэффициента ДОБАМБЦ, приведенную в<sup>64</sup> для температуры  $T_c - T \approx 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Монотонная зависимость  $\langle \gamma_{max}(E) \rangle$  отражает монотонную зависимость  $\langle P(E) \rangle$  и, таким образом, свидетельствует о малости флексоэлектрического вклада в величину спонтанной поляризации. Этот результат подтверждается и простой формой петли гистерезиса при измерениях поляризации методом Сойера — Таузера<sup>44, 104</sup>.

Прямую оценку величины вклада флексоэлектрического эффекта в спонтанную поляризацию нам удалось сделать<sup>127</sup> в смеси сегнетоэлектрических жидкких кристаллов ДОБАМБЦ и ГОБАХПЦ (в которой был реализован негеликоидальный жидкий сегнетоэлектрик, п. в) гл. 5). В этой смеси, кроме «магических» точек, описанных в п. в) гл. 5, существует третья «магическая» точка, в которой, в отсутствие внешних воздействий, пьезо- и флексовклады компенсируют друг друга. В нашем эксперименте ей соответствовало зануление линейной по полю электрооптической модуляции проходящего через толстую (200 мкм) ячейку широкого ( $\approx 1 \text{ mm}$ ) пучка света при амплитуде низкочастотного управляющего напряжения (40 Гц), много меньшей напряжения раскрутки геликоида.

После того как из электрооптических измерений была определена концентрация смеси (23,4 вес. % ГОБАХПЦ), в которой пьезо- и флексовклады оказались взаимно скомпенсированными, мы отдельно измерили в этой

смеси «чистую» пьезополяризацию  $P_p$  пироэлектрической методикой, «удаленную» флексополяризацию  $P_f$  путем раскрутки геликоида внешним электрическим полем, величина которого превышала поле раскрутки. При этом измеренная величина  $P_p$  примерно равна величине «удаленной» флексополяризации  $P_p \approx P_f = \chi_{\perp} \theta_0 q_0 \mu_f$ . Для  $T_c - T = 1 - 5^\circ\text{C}$  получено значение флексокоэффициента  $\mu_f = 0,6 \cdot 10^{-10}$  Кл·м<sup>-1</sup> ( $T_c - T = 5^\circ\text{C}$ ,  $P_f = P_p = 0,25 \cdot 10^{-5}$  Кл/см<sup>2</sup>,  $\theta_0 \approx 13^\circ = 0,23$  рад,  $q_0 = 0,71 \cdot 10^6$  м<sup>-1</sup>,  $\chi_{\perp} = 0,28 \cdot 10^3$ ). Оценка пьезомодуля  $\mu_p$  для смеси, содержащей 55% ГОБАХПЦ ( $q_0 = 0$ ) из кривой  $P_p$  (конц.) (рис. 19), для  $T_c - T = 10^\circ\text{C}$  дает величину  $\mu_p = (2-3) \cdot 10^{-4}$  Кл·м<sup>-2</sup>. При вариации концентрации компонентов величина  $\mu_p$ , разумеется, изменяется.

Экстраполяция результатов наших измерений на ДОБАМБЦ дает для  $T_c - T = 5^\circ\text{C}$  следующее соотношение флексо- и пьезовкладов в спонтанную поляризацию этого широко известного вещества:  $\mu_f q_0 = (0,1-0,2) \mu_p$ . Для ГОБАХПЦ  $\mu_f q_0 \approx (0,02-0,03) \mu_p$ .

Таким образом, флексоэлектрический вклад в спонтанную поляризацию хиральных смектиков существен, по-видимому, только для сильно закрученных геликоидальных жидких кристаллов с шагом закрутки менее 5 мкм, составленных из молекул с небольшим дипольным моментом ( $\approx 1$  дебай) при хиральном фрагменте.

Экспериментальные значения порогового поля раскрутки спирали, согласно <sup>64, 97, 100</sup>, лежат в диапазоне  $4 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^5$  В/м<sup>1</sup> для температур  $T_c - T \approx 0,2$  К и 20 К соответственно. Эти значения хорошо согласуются с формулой (24). Так, для ДОБАМБЦ при  $T_c - T \approx 20$  К,  $p = 2\pi/q_0 = 4$  мкм,  $\theta_0 \approx 0,5$ ,  $K \approx 10^{-6}$  дин,  $\chi_{\perp} \approx 0,2$ ,  $\mu_p \approx 120$  ед. СГС получаем  $E_c \approx 3$  ед. СГС =  $10^5$  В/м<sup>1</sup>.

Зависимости средней по образцу спонтанной поляризации от внешнего электрического поля с учетом квадратичного члена  $\Delta\varepsilon E^2$ , но при упрощающем условии  $\theta_0 = \text{const}$  рассчитаны в <sup>105</sup>. Из-за конкуренции раскручивающего действия линейного члена  $PE$  со стабилизирующим действием квадратичного взаимодействия процесс раскрутки усложняется, сопровождаясь образованием специальных дефектов — стенок. Наблюдение за стенками дает еще один способ оценки флексоэлектрического коэффициента.

Динамика раскрутки геликоида под действием внешнего электрического поля, перпендикулярного оси спирали, исследована в <sup>106</sup>. В простейшей модели предполагалось, что в процессе раскрутки угол  $\theta_0 = \text{const}$ , а поляризация включает в себя только пьезоэлектрический вклад. В этом случае уравнение баланса моментов (упругого, вязкостного и обусловленного взаимодействием поля с поляризацией) формально аналогично соответствующему уравнению для холестерических жидких кристаллов <sup>6</sup>:

$$K\theta_0 \frac{d^2\Phi}{dz^2} - \gamma_1 \theta_0 \frac{d\Phi}{dt} + \chi_{\perp} \mu_p E \sin \varphi = 0. \quad (26)$$

Для малых полей  $E \ll E_c$  уравнение решается аналитически, для больших  $E \gg E_c$  — численно <sup>51</sup>. Времена релаксации деформированного поля геликоида при  $E \ll E_c$  соответствуют голдстоуновской моде  $\tau_1 = \gamma_1/Kq_0^2$ . При увеличении поля  $q_0(E) \rightarrow 0$ , и наблюдается критическая расходимость времени релаксации при  $E \rightarrow E_c$ . Эксперимент <sup>106</sup> подтверждает зависимость, предсказываемую уравнением (26).

### в) Электрооптические эффекты

Электрооптические эффекты, наблюдавшиеся в сегнетоэлектрических жидких кристаллах, условно можно разделить на две неравные группы. К первой можно отнести большой круг явлений, так или иначе связанных со спи-

ральной структурой смектической С\*-фазы и различными изменениями ее внешнего вида (текстуры), вызванными электрическим полем. Ко второй группе можно отнести немногочисленные, но важные в практическом отношении эффекты переориентации директора в раскрученной спиральной структуре, т. е. в однородном состоянии.

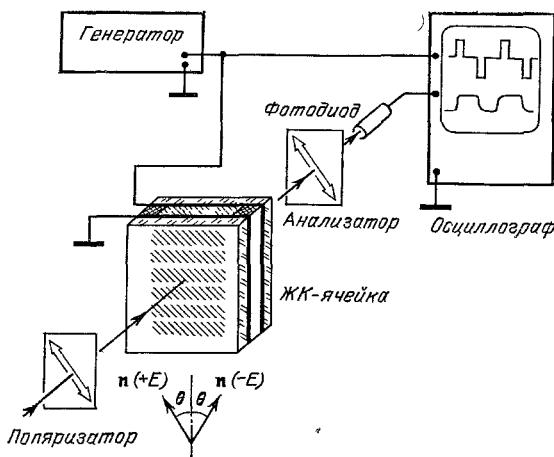
Сpirальная структура смектической С\*-фазы сильно вращает плоскость поляризации света, падающего вдоль оси спирали. Это вращение заметно зависит от величины внешнего поля <sup>53</sup>. Сильными электрооптическими эффектами сопровождается и процесс раскрутки геликоида при падении света перпендикулярно оси спирали. В этом случае должна наблюдаться управляемая дифракция света <sup>107</sup>, если шаг геликоида достаточно мал,  $p_0 < 1 \text{ мкм}$ , и соответствует длинам волн видимой области спектра. Для шагов  $p_0 \geq 1 \text{ мкм}$  оптическое пропускание ячеек оказывается зависимым от поля лишь в среднем по образцу (для ширины светового пучка, превышающей шаг) за счет того, что в процессе раскрутки спирали происходит согласованный поворот оптических осей отдельных участков спиральной структуры. Соответствующий линейный по полю электрооптический эффект наблюдался в <sup>107-111</sup>. В <sup>108</sup> впервые показано, что жидкий сегнетоэлектрик может иметь три устойчивых состояния — для  $E = 0$  и  $\pm E$  при  $|E| > E_c$ .

К текстурным изменениям в электрическом поле можно отнести также и возникновение <sup>96,111</sup>. Частотная область полей, в которых возникают домены, совпадает с областью релаксации диэлектрической восприимчивости (см. рис. 23), отвечающей мягкой модели. В нематических жидких кристаллах образование различных доменных структур весьма характерно для частотного диапазона релаксации  $\epsilon(\omega)$  <sup>6</sup>. Не исключено, что и в сегнетоэлектрических фазах за эти явления отвечают те же самые (гидродинамические или диэлектрические) механизмы <sup>112</sup>.

Рис. 25. Геометрия наблюдения электрооптического переключения раскрученной С\*-фазы.

ние доменных картин, наблюдавшееся в <sup>96</sup>, в которых возникают домены, совпадает с областью релаксации диэлектрической восприимчивости (см. рис. 23), отвечающей мягкой модели. В нематических жидких кристаллах образование различных доменных структур весьма характерно для частотного диапазона релаксации  $\epsilon(\omega)$  <sup>6</sup>. Не исключено, что и в сегнетоэлектрических фазах за эти явления отвечают те же самые (гидродинамические или диэлектрические) механизмы <sup>112</sup>.

Переориентации оптической оси однородной (раскрученной) структуры посвящены работы <sup>113,114</sup>. В обоих случаях использовались очень тонкие слои смектической С-фазы (микроны <sup>114</sup> или даже доли микрона <sup>113</sup>). Ячейки состояли из двух стекол, на внутренние поверхности которых нанесены прозрачные электроды из  $\text{SnO}_2$ . При соответствующей обработке электродов так, чтобы молекулы жидкого кристалла были параллельны стенкам и ориентированы вдоль вертикали (рис. 25), геликоид оказывается раскрученным за счет поверхностных сил. Такая раскрутка уже упоминалась в связи с обсуждением негеликоидального сегнетоэлектрика (см. рис. 19). В зависимости от полярности постоянного поля, приложенного к прозрачным электродам, вектор спонтанной поляризации принимает ориентацию по ходу или против хода светового луча. Соответственно этому длинные оси молекул ориентируются на угол  $\pm\theta$  влево или вправо от вертикали. При надлежащем выборе направлений анализатора и поляризатора смена полярности поля приводит практически к 100%-ной модуляции светового луча. При этом время переориентации оптической оси обратно пропорци-



нально напряженности поля и достигает долей микросекунды в ГОБАХПЦ при температуре  $\sim 68^\circ\text{C}$  и толщине ячейки 1,5 мкм<sup>113</sup> и сотен микросекунд на смесях, имеющих сегнетоэлектрическую фазу при комнатной температуре, в ячейках толщиной 6 мкм<sup>71,114</sup>.

### г) Трикритическая точка и точка Лифшица

Обсудим теперь влияние внешних полей на температуру перехода между смектическими фазами. При этом оказывается весьма существенным вид взаимодействия (линейного или квадратичного) поля с жидким кристаллом.

Пусть  $T_c = T_{C^*A}$  есть температура фазового перехода второго рода между закрученной смектической  $C^*$ -фазой и смектиком А в нулевом поле (рис. 26). Постоянное электрическое поле вызывает наклон молекул в высо-

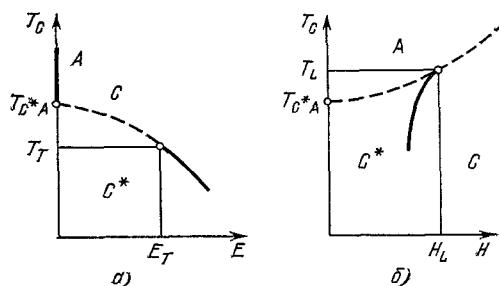


Рис. 26. Фазовые диаграммы «температура — внешнее поле», демонстрирующие наличие трикритической точки и точки Лифшица  $T_L$  (б). Сплошные линии соответствуют фазовым переходам I рода, штриховые — II рода

котемпературной фазе, переводя ее тем самым в однородную (незакрученную) С-фазу. В низкотемпературной фазе слабое поле вызывает лишь некоторую деформацию спиральной структуры. Согласно<sup>115</sup> температура перехода второго рода между спиральной  $C^*$ -фазой и индуцированной полем С-фазой несколько понижается с увеличением  $E$  (рис. 26, а). В то же время известно, что раскрутка спирали в сильном поле  $E = E_c$  соответствует переходу первого рода из  $C^*$ - в С-фазу. Следовательно, на фазовой диаграмме  $T_c$  ( $E$ ) линия перехода второго рода в некоторой точке переходит в линию перехода первого рода (сплошная линия), т. е. на кривой  $T_c$  ( $E$ ) имеется трикритическая точка  $T_t$ . Ее положение, согласно<sup>115</sup>, определяется соотношением  $T_t \approx T_{C^*A} - 0,3\Delta T$ , где  $\Delta T$  определяется уравнением (10).

Допустим теперь, что к тому же исходному веществу приложено не электрическое, а магнитное поле. Магнитное поле взаимодействует с молекулярным ансамблем через диамагнитную анизотропию (квадратичный член  $\Delta\chi H^2$  в свободной энергии). Оно не вызывает согласованного наклона молекул в смектической А-фазе (нет электроклинного эффекта). Поэтому фазовая диаграмма  $T_c$  ( $H$ ) принимает несколько отличный вид (рис. 26, б). Согласно<sup>116</sup>  $T_c$  увеличивается с увеличением поля, причем переход в смектик А- из  $C^*$ -фазы остается переходом второго рода. Сильное поле раскручивает спираль в  $C^*$ -фазе (за счет квадратичного взаимодействия, причем этот процесс соответствует переходу первого рода (сплошная линия на рис. 26, б)). При полях, превышающих критическое, переход однородной С-фазы в А-фазу по-прежнему является переходом второго рода. Следовательно, существует тройная точка  $T_L$ , где сходятся линии переходов второго и первого рода. В данном случае мы имеем дело с особой разновидностью тройной точки: она разделяет неупорядоченную (А-фаза,  $\theta_0 = 0$ ), однородно упорядоченную (С-фаза,  $\theta_0 = \text{const}$ ,  $\varphi = \text{const}$ ) и пространственно модулированную ( $C^*$ -фаза,  $\theta_0 = \text{const}$ ,  $\varphi = q_0 z$ ) фазы. Такая тройная точка называется точкой

Лифшица. Согласно<sup>116</sup>

$$T_L = T_{C^*A} + 3\Delta T.$$

Заметим, что появление точки Lifshitsa ожидается и в случае действия высокочастотного ( $\omega \gg \tau_1^{-1}$ ) электрического поля, взаимодействующего с молекулярной ориентацией через диэлектрическую анизотропию (энергия  $\sim \Delta\varepsilon E^2$ ).

В основных чертах фазовые диаграммы, приведенные на рис. 26, *a*, *b*, согласуются с полученными экспериментально в<sup>128, 117</sup>. Однако в обоих случаях при некоторых значениях полей *E* и *H* наблюдается возвратный переход в закрученную (хотя и деформированную) *C*<sup>\*</sup>-фазу. Теоретический подход к этому явлению развивается в<sup>129</sup>.

Еще один интересный эффект, обусловленный совместным действием постоянного электрического и магнитного полей, теоретически предсказан в<sup>118</sup>. Если поля *E*, *H* действуют вдоль нормали (*z*) к смектическим слоям *A*-фазы, образованной зеркально-симметричными молекулами, то поле *E* снимает зеркальную плоскость, параллельную *xy*, а поле *H* — другую зеркальную плоскость, параллельную *z*. В результате симметрия фазы понижается от *D*<sub>∞</sub> до *C*<sub>∞</sub>. При понижении температуры новая фаза должна перейти в спиральную структуру с волновым вектором, пропорциональным произведению *EH*.

#### д) Т е п л о в ы е э ф ф е к т ы и п о л я р и з а ц и я , и н д у ц и р о в а н н а я т е ч е н и е м

Нагрев или охлаждение хиральной смектической *C*<sup>\*</sup>-фазы приводит к изменению величины спонтанной поляризации, которое может быть зарегистрировано с помощью измерений тока во внешней цепи. Этот (пироэлектрический) эффект, впервые наблюдавшийся на сегнетоэлектрических жидкокристаллах в<sup>119</sup>, характеризуется пироэфффициентом  $\gamma \equiv dP/dT$ . Величина пироэфффициента имеет максимум вблизи температуры фазового перехода (см. рис. 15, 17) и может достигать значения  $6 \cdot 10^{-5}$  Кл/м<sup>2</sup> град<sup>54</sup>, характерного для твердых пленочных пироэлектриков. В<sup>120</sup> наблюдался эффект обратный пироэлектрическому, а именно, выделение теплоты при наложении электрического поля на сегнетоэлектрический жидкий кристалл. Величина этого (электрокалорического) эффекта зависит от температуры, и по нему может быть рассчитан пироэлектрический коэффициент, а затем и спонтанная поляризация.

Ненулевое значение средней по образцу поляризации закрученной смектической *C*<sup>\*</sup>-фазы можно получить также путем деформации спиральной структуры сдвиговым потоком<sup>82, 121, 122</sup>. В исходном состоянии смектические слои (плоскости *xy*) параллельны ограничивающим поверхностям, и жидкий кристалл образует оптически активную планарную текстуру с осью спирали, параллельной оси *z*. Движение верхней пластины по отношению к нижней вдоль оси *y* деформирует геликоид и вызывает появление электрического напряжения вдоль оси *x*. По величине этого напряжения может быть рассчитано значение спонтанной поляризации. Цифры, полученные для ДОБАМБЦ и ГОБАХПЦ ( $6 \cdot 10^{-5}$  и  $10^{-4}$  Кл/м<sup>2</sup>, соответственно<sup>122</sup>), согласуются со значениями *P*, измеренными пироэлектрическим методом ( $4 \cdot 10^{-5}$  и  $1,5 \cdot 10^{-4}$  Кл/м<sup>2</sup> соответственно<sup>49, 64</sup>). Это еще одно свидетельство того, что флексоэлектрический вклад в величину *P* не является преобладающим, поскольку измерения, выполненные в<sup>122</sup>, относятся к слабо деформированной геликоидальной структуре, где флексоэффект сохраняется.

Приведем значения некоторых материальных параметров для ДОБАМБЦ при температуре  $T_{CA} - T = 5$  К ( $\approx 87$  °С):  $\mu_p = (4-5) \cdot 10^{-4}$  Кл/м<sup>2</sup>,  $\mu_f \approx 0,6 \cdot 10^{-10}$  Кл/м<sup>1</sup>,  $|\lambda_0| = 6 \cdot 10^{-5}$  Дж/м<sup>2</sup>,  $\chi_\perp = 0,23$ ,  $K = (5-7) \cdot 10^{-11}$  Н,  $q_c \sim 3 \cdot 10^6$  м<sup>-1</sup>,  $a' = 10^8$  Дж·м<sup>3</sup>К<sup>-1</sup>,  $\gamma = 3 \cdot 10^{-3}$  Па·с.

## 7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ВОЗМОЖНОСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

Подводя итоги, можно сказать, что наиболее существенные особенности сегнетоэлектрического состояния в жидкких кристаллах в настоящее время удовлетворительно описываются как феноменологической, так и микроскопической теорией. Основной объем экспериментальных данных имеется для достаточно высокотемпературных смектических  $C^*$ -фаз соединений ДОБАМБЦ и ГОБАХИЦ, хотя в последнее время принципиально новые результаты (гл. 5) получены также и для низкотемпературных смесей. В литературе пока очень мало сведений о других сегнетоэлектрических фазах ( $H^*$ ,  $G^*$  и т. д.).

С практической точки зрения наибольший интерес представляют электрооптические свойства смектических  $C^*$ -фаз. По сравнению со ставшими уже традиционными нематическими веществами смектики  $C^*$  обеспечивают принципиально более высокое быстродействие (милли- и микросекунды в широком интервале температур, включая комнатную<sup>113,114</sup>). Высокое быстродействие открывает широкие перспективы использования этих веществ в самых разнообразных устройствах управления световыми пучками, таких, как оптические затворы и модуляторы света, управляемые транспаранты в системах оптической обработки информации, матричные дисплеи и плоские телевизионные экраны и т. д. Широкое применение сегнетоэлектрических жидкких кристаллов сдерживается пока отсутствием необходимого ассортимента веществ и недостаточно проработанной технологией получения оптически однородных жидкокристаллических слоев.

Использование сегнетоэлектрических жидкких кристаллов в качестве сред для пиро- и пьезоэлементов, т. е. в традиционной сфере применения сегнетоэлектриков, также представляет большой интерес, поскольку жидкокристаллические (т. е. фактически жидккие) среды допускают реализацию достаточно габаритных устройств произвольной формы. В настоящее время, однако, нет сведений о применении сегнетоэлектрических жидкких кристаллов в приборах упомянутого типа.

Фазовые переходы второго рода между хиральным смектиком  $C^*$  и однородной смектической  $A^*$ -фазой практически не обнаруживают скрытой теплоты перехода. Это обстоятельство открывает возможности использования смектиков  $C^*$  в качестве визуализаторов теплового воздействия. На этом принципе, например, основана запись информации тепловым (лазерным) лучом<sup>123,124</sup>, представляющая интерес для реализации периферийных устройств вычислительных машин (например, графопостроителей). Сдвиг температуры сегнетоэлектрического фазового перехода в зависимости от концентрации примеси может быть использован для детектирования продуктов радиолиза и, следовательно, для создания детекторов ионизирующих излучений.

И, наконец, отсутствие центра инверсии в жидкокристаллических сегнетоэлектриках делает весьма перспективным их использование в нелинейно-оптических устройствах. Их отличительной особенностью является повышенная лучевая прочность, поскольку индуцированные светом дефекты в жидкокристаллических средах имеют тенденцию «заличиваться».

В заключение остается сказать, что сегодняшние достижения в физике жидкокристаллических сегнетоэлектриков позволяют смотреть вполне оптимистически на практические возможности использования их свойств в современной технике.

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова  
АН СССР  
НИИ органических полупродуктов  
и красителей, Москва

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Вакс В. Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков.— М.: Наука, 1973.
2. Желудев И. С. Основы сегнетоэлектричества.— М.: Наука, 1973.
3. Блиниц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики/Пер. с англ. Под ред. Л. А. Шувалова.— М.: Мир, 1975.
4. Гайанс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы/Пер. с англ. Под ред. В. В. Леманова, Г. А. Смоленского.— М.: Мир, 1981.
5. Де Жен П. Физика жидких кристаллов/Пер. с англ. Под ред. А. С. Сонина.— М.: Мир, 1977.
6. Блинов Л. М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов.— М.: Наука, 1978.
7. Чандraseкар С. Жидкие кристаллы/Пер. с англ. Под ред. А. А. Веденова и И. Г. Чистякова.— М.: Мир, 1980.
8. Пикин С. А. Структурные превращения в жидким кристаллах.— М.: Наука, 1981.
9. Пикин С. А., Блинов Л. М. Жидкие кристаллы.— М.: Наука, 1982.
10. Meuer R. B., Liebert L., Strzelecki L., Keller P.— J. de Phys. (Lett.), 1975, t. 36, p. L-69.
11. Meuer R. B.— Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1977, v. 40, p. 33.
12. Пикин С. А., Инденбом В. Л.— УФН, 1978, т. 125, с. 251.
13. Осипов М. А. Автореферат канд. диссертации.— М.: МГУ, 1982.
14. Durand G., Martinot-Lagarde Ph.— Ferroelectrics, 1980, v. 24, p. 89.
15. Леванюк А. П., Санников Д. Г.— УФН, 1974, т. 112, с. 561.
16. Khachaturyan A. G.— Phys. Lett., 1975, v. 51, p. 103; J. Phys. and Chem. Sol., 1975, v. 36, p. 1055.
17. Яхов Г. А., Свирко Ю. П.— ЖЭТФ, 1981, т. 80, с. 1308.
18. Штыков Н. М., Блинов Л. М., Дорожкин А. М., Барник М. И.— Письма в ЖЭТФ, 1982, т. 35, с. 142.
19. Blinc R., Levstik A., Musevic I., Pirs J., Zeeks B.— В кн. IV Международная конференция социалистических стран по жидким кристаллам: Тезисы.— Тбилиси, 1981.— Т. 1, с. 143.
20. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.— Статистическая физика.— Изд. 2-е. М.: Наука, 1964.— § 139.
21. Гинзбург В. Л.— УФН, 1949, т. 38, с. 490; ФТТ, 1960, т. 2, с. 2031.
22. Blinc R.— Ferroelectrics, 1976, v. 14, p. 603.
23. Инденбом В. Л., Пикин С. А., Логинов Е. Б.— Кристаллография, 1976, т. 21, с. 1093.
24. Michelson A., Benguigui L., Cabib D.— Phys. Rev., 1977, v. 16, p. 394.
25. Trumper S.— Phys. Stat. Sol. Ser b, 1977, v. 82, p. K75.
26. Pikan S. A., Yoshino K.— Jap. J. Appl. Phys., 1981, v. 20, p. L557.
27. Blinc R.— Phys. Stat. Sol. Ser b, 1975, v. 70, p. K29.
28. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика.— М.: Наука, 1979.— § 101.
29. Blinc R., Zeeks B.— Phys. Rev. Ser. A, 1979, v. 18, p. 740.
30. Осипов М. А., Пикин С. А.— Кристаллография, 1981, т. 26, с. 263.
31. Осипов М. А., Пикин С. А.— ЖТФ, 1982, т. 52, с. 158.
32. Осипов М. А., Пикин С. А.— Цит. в <sup>19</sup> сб.— С. 147.
33. Van der Meer B. W., Vertogen G.— J. de Phys., 1979, т. 40, Colloq. C3, p. C3-222.
34. Seliger J., Sagar V., Blinc R.— Phys. Rev. Ser. A, 1978, v. 17, p. 1149.
35. Van der Meer B. W., Vertogen G.— Phys. Lett. Ser. A, 1979, v. 74, p. 239.
36. Smith G. W., Garlund Z. G.— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 3244.
37. Островский Б. И., Тараскин С. А., Струков Б. А., Рабинович А. З., Сонин А. С., Чернова Н. И.— ФТТ, 1977, т. 19, с. 3686.
38. Ostrovski B. I., Rabinovich A. Z., Sonin A. S., Strukov B. A., Taraskin S. A.— Ferroelectrics, 1978, v. 20, p. 189.
39. Ostrovski B. I., Rabinovich A. Z., Sonin A. S., Sorkin E. L.— Ferroelectrics, 1980, v. 24, p. 309.
40. Wise R., Smith D., Doane W.— Phys. Rev. Ser. A, 1973, v. 7, p. 1366.
41. Taylor T. R., Fergason J. L., Aurora S. L.— Phys. Rev. Lett., 1970, v. 25, p. 722.
42. Bartolino R., Doucet J., Durand G.— Ann. de Phys., 1978, v. 3, p. 389.
43. Wulf A.— Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Lett.), 1979, v. 56, p. 123.
44. Лосева М. В., Островский Б. И., Рабинович А. З., Сонин А. С., Струков Б. А., Чернова Н. И.— Письма ЖЭТФ, 1978, т. 28, с. 404.
45. Шерешовец Н. Н., Комяк А. И., Минько А. А.— Цит. в <sup>19</sup> сб.— Т. 2, с. 123.
46. Островский Б. И., Рабинович А. З., Сонин А. С., Струков Б. А., Чернова Н. И.— Письма ЖЭТФ, 1977, т. 25, с. 80.

47. Береснев Л. А., Блинов Л. М., Элашвили З. М.— Письма ЖТФ, 1978, т. 4, с. 225, 931.
48. Береснев Л. А., Блинов Л. М., Соколова Э. Б.— Письма ЖЭТФ, 1978, т. 28, с. 340.
49. Beresnev L. A., Blinov L. M.— Ferroelectrics, 1981, v. 33, p. 129.
50. Martinot-Lagarde Ph.— J. de Phys., 1977, t. 38, p. L17.
51. Островский Б. И., Пикин С. А., Чигринов В. Г.— ЖЭТФ, 1979, т. 77, с. 1615.
52. Garroff S., Meyer R. B.— Phys. Rev. Lett., 1977, v. 38, p. 848; Phys. Rev. Ser. A., 1979, v. 19, p. 338.
53. Takezoe H., Furuhata K., Nakagiri T., Fukuda A., Kuzze E.— Jap. J. Appl. Phys., 1978, v. 17, p. 1219.
54. Береснев Л. А., Блинов Л. М., Пурванецкас Г. В.— Письма ЖЭТФ, 1980, т. 31, с. 37.
55. Doucet J., Keller P., Levelut A. M., Rorquet P.— J. de Phys., 1978, t. 39, p. 548.
56. Чилая Г. С., Лисецкий Л. Н.— УФН, 1981, т. 134, с. 279.
57. Оsipov M. A., Пикин С. А.— ЖЭТФ, 1981, т. 80, с. 2380; 1982, т. 82, с. 774.
58. Meyer R. B.— Phys. Rev. Lett., 1969, v. 22, p. 918.
59. Prost J., Marcerou J. P.— J. de Phys., 1977, t. 38, p. 315.
60. Van der Meer B. W., Vertogen G.— Phys. Lett. Ser. A, 1979, v. 74, p. 239.
61. Pelcovits R. A., Halperin B. I., Phys. Rev. Ser. B, 1979, v. 19, p. 4614.
62. Gray G. W., Goodby J. W.— Ann. de Phys., 1978, t. 3, p. 123.
63. De Jeu W. H.— J. de Phys., 1977, t. 38, p. 1265.
64. Blinov L. M., Beresnev L. A., Shlykov N. M., Elashvili Z. M.— J. de Phys., 1979, t. 40, Colloq. C3, p. C3-269.
65. Beresnev L. A., Blinov L. M., Baikalov V. A., Pozhidaev E. P., Purvanetskas G. V., Pavluchenko A. I.— Цит. в<sup>19</sup> сб.— Т. 2, с. 28; Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1982, v. 89, p. 327.
66. Martinot-Lagarde Ph.— J. de Phys., 1976, t. 37, Colloq. C3, p. C3-129.
67. Лосева М. В., Островский Б. И., Рабинович А. З., Сонина А. С., Чернова Н. И.— ФТТ, 1980, т. 22, с. 938.
68. Gray G. W.— Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1981, v. 63, p. 3.
69. Алиев Д. Ф., Асланов М. А.— ФТТ, 1981, т. 23, с. 3712.
70. Kuczynski W., Stegemeyer H.— Chem. Phys. Lett., 1980, v. 70, p. 123.
71. Береснев Л. А., Пожидаев Е. П., Блинов Л. М., Павлюченко А. И., Этинген Н. Б.— Письма ЖЭТФ, 1982, т. 35, с. 430.
72. Matsumura H.— Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1978, v. 49, p. 105.
73. Береснев Л. А., Байкалов В. А., Блинов Л. М., Пожидаев Е. П., Пурванецкас Г. В.— Письма ЖЭТФ, 1981, т. 33, с. 553.
74. Chistyakov I. G., Shabushhev L. S., Jarapov R. I., Gusakova L. A.— In: Liquid Crystals, 2./Ed. G. H. Brown.— Lnd.: Gordon and Breach, 1969.— Pt. II, p. 813.
75. Benguigui L., Hardouin F.— J. de Phys. (Lett.), 1981, t. 42, p. L-381.
76. Lang S. B.— Ferroelectrics, 1981, v. 34, p. 3.
77. Ивков В. Г., Берестовский Г. Н. Динамическая структура липидного бислоя.— М.: Наука, 1981.
78. Береснев Л. А., Блинов Л. М., Ковшев Е. И.— ДАН СССР, 1982, т. 265, № 1, с. 210.
79. Pindak R., Pelcovits R., Meyer R. B.— Bull. Am. Phys. Soc., 1978, v. 23, p. 353.
80. Young C. Y., Pindak R., Clark N. A., Meyer R. B.— Phys. Rev. Lett., 1978, v. 40, p. 773. Rosenblatt C., Pindak R., Clark N. A., Meyer R. B.— Phys. Rev. Lett., 1979, v. 42, p. 1220.
81. Pindak R., Young C. Y., Meyer R. B., Clark N. A.— Phys. Rev. Lett., 1980, v. 45, p. 1193.
82. Pieranski P., Guyon E., Keller P., Liebert L., Kuczynski M.— Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1977, v. 38, p. 633.
83. Bergeman D.— Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1973, v. 22, p. 175.
84. Беляков В. А., Дмитриенко В. Е., Орлов В. П.— УФН, 1979, т. 127, с. 221.
85. Parodi O.— J. de Phys., 1975, t. 36, Colloq. C4., p. C4-321.
86. Taupin D., Guyon E., Pieranski P.— J. de Phys., 1978, t. 39, p. 406.
87. Чилая Г. С., Аронишидзе С. Н., Кушниренко М. Н.— Цит. в<sup>19</sup> сб.— Т. 1, с. 382.
88. Аронишидзе С. Н., Кушниренко М. Н., Чилая Г. С.— ЖТФ, 1982, т. 52, с. 157.
89. Gray G. W., McDonnell D. G.— Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1976, v. 37, p. 189.
90. Brunet M., Williams C.— Ann. de Phys., 1978, t. 3, p. 237.
91. Brunet M., Parodi O.— J. de Phys., 1982, t. 43, p. 515.
92. Perez A., Brunet M., Parodi O.— Ibid., 1981, t. 42, p. 1559.

93. Garoff S., Meyer R. B., Barakat R.—JOSA, 1978, v. 68, p. 1247.
94. Vtyupin A. N., Ermakov V. P., Ostrovskii B. I., Shababnov V. G.—Phys. Stat. Sol. Ser. b., 1981, v. 107, p. 397.
95. Блинов Л. М.—УФН, 1974, т. 114, с. 67.
96. Chistyakov I. G., Vistin L. K., Rajabova Z. B., Chumakova S. P.—Advances in Liquid Crystals: Research and Applications./Ed. L. Bata.—Budapest: Pergamon Press; Akadémie Kiadó, 1980,—P. 493.
97. Kondo K., Sato Y., Takezoe H., Fukuda A., Kuze E.—Jap. J. Appl. Phys., 1981, v. 20, p. L871.
98. Pikan S. A.—Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1981, v. 63, p. 181.
99. Martinot-Lagarde Ph., Durand G.—J. de Phys. (Lett.), 1980, t. 41, p. L43.
100. Островский Б. И., Рабинович А. З., Сонин А. С., Струков Б. А.—ЖЭТФ, 1978, т. 74, с. 1748.
101. Levstik A., Zekeš B., Levstik I., Blinc R., Filipic C.—J. de Phys., 1979, t. 40, Colloq. C3, p. C3-303.
102. Hoffmann J., Kuczynski W., Malecki J.—Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1978, v. 44, p. 287.
103. Parmar D. S., Martinot-Lagarde Ph.—Ann. de Phys., 1978, t. 3, p. 275.
104. Yoshino K., Uemoto T., Inuishi Y.—Jap. J. Appl. Phys., 1977, v. 16, p. 571.
105. Дмитриенко В. Е., Беляков В. А.—ЖЭТФ, 1980, т. 78, с. 1568. Цит. в <sup>19</sup> сб.—Т. 1, с. 417.
106. Ostrovskii B. I., Rabinovich A. Z., Chigrinov V. G.—Цит. в <sup>96</sup> сб.—Р. 469.
107. Островский Б. И., Чигринов В. Г.—Кристаллография, 1980, т. 25, с. 560.
108. Островский Б. И., Рабинович А. З., Сонин А. С., Струков Б. А.—ФТТ, 1979, т. 21, с. 917.
109. Yoshino K., Uemoto T., Balakrishnan K. G., Yanagida S., Inuishi Y.—Techn. Rept. Osaka Univ., 1977, v. 27, p. 427.
110. Vistin L. K., Chumakova S. P., Rajabova Z. B.—Цит. в <sup>96</sup> сб.—Р. 483.
111. Чистяков И. Г., Вистинь Л. К., Чумакова С. П., Раджабова З. Б.—Кристаллография, 1980, т. 25, с. 643.
112. Blinov L. M.—J. de Phys., 1979, t. 41, Colloq. C4, p. C4-417.
113. Clark N. A., Lagerwall S. T.—Appl. Phys. Lett., 1980, v. 36, p. 899.
114. Береснев Л. А., Байкалов В. А., Блинов Л. М.—ЖТФ, 1982, т. 52, с. 2109.
115. Michelson A., Cabib D.—J. de Phys. (Lett.), 1977, t. 38, p. L-321.
116. Michelson A.—Phys. Rev. Lett., 1977, v. 39, p. 464.
117. Misevič I., Zekš B., Blinc R., Rasing Th., Wyder P.—Phys. Rev. Lett., 1982, v. 48, p. 192.
118. Michelson A.—Phys. Lett. Ser. A, 1977, v. 60A, p. 29.
119. Yu L. J., Lee H., Bak C. S., Labes M. M.—Phys. Rev. Lett., 1976, v. 36, p. 388.
120. Аллахвердов Г. Р., Клейнман И. А., Рабинович А. З.—Цит. в <sup>19</sup> сб.—Т. 2, с. 14.
121. Pieranski P., Guyon E., Keller P.—J. de Phys., 1975, t. 36, p. 1005.
122. Petit L., Pieranski P., Guyon E.—C.R. Acad. Sci. Ser. B, 1977, t. 284, p. 535.
123. Несрулаев А. Н., Рабинович А. З., Сонин А. С.—ЖТФ, 1980, т. 50, с. 2468.
124. Несрулаев А. Н., Рабинович А. З., Сонин А. С., Шелепин Е. Б.—Квант. электрон., 1981, т. 7, с. 2578.
125. Галактионов С. Г. Асимметрия биологических молекул.—Минск: Вышняя школа, 1978.  
Кизель В. А.—УФН, 1980, т. 131, с. 209.
126. Барник М. И., Береснев Л. А., Блинов Л. М., Штыков Н. М.—В кн. V Международная конференция социалистических стран по жидким кристаллам: Тезисы.—Одесса, 1983.—Т. 1, ч. 2, с. 24.
127. Береснев Л. А., Байкалов В. А., Блинов Л. М.—Ibid.—T. 2, ч. 4, с. 7.
128. Kondo K., Takezoe H., Fukuda A., Kuze E.—Jap. J. Appl. Phys., 1983, v. 22, p. L43.
129. Yamashita M., Kimura H.—J. Phys. Soc. Jap., 1983, v. 52, p. 1509.