

С. А. Пикин, М. А. Осипов. Сегнетоэлектричество в жидких кристаллах. В настоящее время не известны принципиальные ограничения, запрещающие возникновение сегнетоэлектрического упорядочения в изотропной жидкости. Однако такие сегнетоэлектрики до сих пор не обнаружены. В то же время, как предсказано Мейером в 1975 г., спонтанная поляризация должна возникать в так называемых смектических C^* -жидких кристаллах (ЖК), структура которых показана на рис. 1.

В смектических C^* -ЖК существует как ориентационный, так и одномерный трансляционный порядок, причем направление преимущественной ориентации длинных осей молекул, определяемое единичным вектором-директором $\mathbf{n}$, наклонено на угол θ относительно нормали к смектическим слоям $\mathbf{e}$. Если молекулы такого ЖК хиральны, то в системе остается только полярная ось второго порядка, лежащая в плоскости смектического слоя перпендикулярно векторам $\mathbf{n}$ и $\mathbf{e}$ (рис. 1, *a*). Вдоль этой полярной оси и возникает спонтанная поляризация, что было подтверждено экспериментально в 1975 г.

В настоящее время синтезированы сотни сегнетоэлектрических ЖК, а максимальная поляризация достигает значений 10^{-7} Кл/см².

Хиральность молекул смектика С* приводит также к образованию геликоидальной структуры, так что азимутальный угол поворота директора в смектическом слое φ меняется вдоль оси $\mathbf{Z}$, $\varphi = qz + \varphi_0$. Наличие такой спонтанной ориентационной деформации кручения приводит к дополнительному вкладу в спонтанную поляризацию за счет флексоэлектрического эффекта. В результате полная спонтанная поляризация $\mathbf{P} = \theta (\mu_p + \mu_f \partial \varphi / \partial z)$. Таким образом, сегнетоэлектрическое упорядочение в смектике С* является несобственным и возникает как следствие наклона хиральных молекул в слое. При этом сам переход из смектической фазы А в фазу С описывается двухкомпонентным параметром порядка

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

где ось $\mathbf{z} \parallel \mathbf{e}$. Тогда свободную энергию сегнетоэлектрического ЖК можно записать в виде

$$F = a(\xi_1^2 + \xi_2^2) + b(\xi_1^4 + \xi_2^4) + \lambda \left(\xi_1 \frac{\partial \xi_2}{\partial z} - \xi_2 \frac{\partial \xi_1}{\partial z} \right) - \\ - \mu_p (-\xi_1 P_y + \xi_2 P_x) - \mu_f \left(P_x \frac{\partial \xi_1}{\partial z} + P_y \frac{\partial \xi_2}{\partial z} \right) - \\ - \tilde{\mu}_f \left(\xi_1 \frac{\partial \xi_2}{\partial z} - \xi_2 \frac{\partial \xi_1}{\partial z} \right) (\xi_1 P_y - \xi_2 P_x) + \text{упругие слагаемые.} \quad (2)$$

Здесь третье слагаемое — инвариант Лифшица, приводящий к появлению геликоидальной структуры, четвертое слагаемое описывает линейную связь спонтанной поляризации и параметра порядка, пятое слагаемое — флексоэлектрический эффект, а шестое — его анизотропию в плоскости слоя. При $\theta \neq 0$ в слое возникает спонтанная поляризация

$$\mathbf{P} = \mu_p \chi [\mathbf{n} \mathbf{e}] (\mathbf{n} \mathbf{e}) - \chi \mu_f \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{n} (\mathbf{n} \mathbf{e}). \quad (3)$$

Геликоидальная структура оказывает существенное влияние на свойства сегнетоэлектрического ЖК, что особенно заметно на примере диэлектрической проницаемости $\chi = \chi_0 + \delta \chi_c$;

$$\delta \chi_c = \frac{1}{2} \chi_0^2 \left[\frac{\mu_p^2}{K q_0^2} + \frac{(\mu_p - \tilde{\mu}_f q \theta^2)^2}{K_0 q_0^2 - 4\alpha (T - T_c)} \right]. \quad (4)$$

Первое слагаемое в (4) представляет собой вклад от голдстоуновской моды, связанной с раскручиванием геликоида, а второе слагаемое определяется «мягкой» модой, соответствующей синхронному изменению поляризации и угла наклона θ . При этом анизотропия флексоэффекта приводит к сильной температурной зависимости диэлектрической проницаемости в фазе С* за счет зависимости $\theta^2 \sim (T - T_c)^{2\beta}$. Экспериментальные данные показывают², что диэлектрическая проницаемость геликоидального сегнетоэлектрического ЖК существенно отличается от проницаемости СЖК с раскрученной спиралью. Такая связь поляризации и геликоидальной структуры представляет собой одну из интересных особенностей жидкокристаллических сегнетоэлектриков.

Специфика сегнетоэлектрического упорядочения в ЖК наиболее ярко проявляется на микроскопическом уровне. Действительно, диполь-дипольное

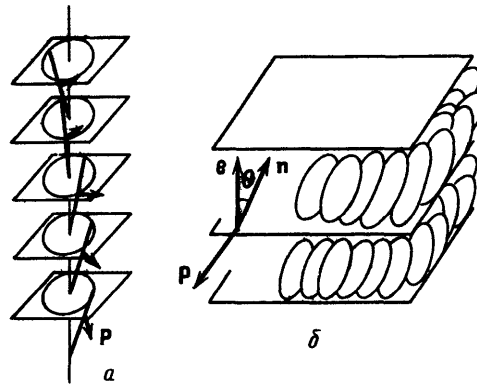


Рис. 1. Структура сегнетоэлектрического смектика С*.

а — Наклон молекул в смектическом слое. б — Геликоидальная структура

взаимодействие, являющееся основной сегнетоэлектрического упорядочения в кристаллах, не может привести к появлению спонтанной поляризации в смектиках C^* , так как оно нечувствительно к хиральности молекул, а сегне-

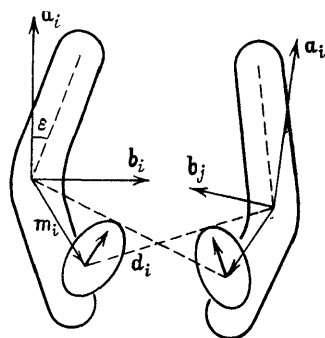


Рис. 2. Модель взаимодействия хиральных молекул в сегнетоэлектрическом ЖК

тоэлектричество наблюдается только в хиральных ЖК. Молекулярная теория³ показывает, что спонтанная поляризация в фазе C^* возникает за счет полярной составляющей энергии хирального взаимодействия молекул. Для более детального описания необходимо рассмотреть модели хиральных молекул смектика C^* , изображенные на рис. 2. Хиральность молекулы, изображенной на рис. 2, определяется боковой цепочкой, образующей хиральный центр. Учитывая, что максимальная поляризация наблюдается в смектиках C^* с большим диполем в хиральном фрагменте, можно показать, что основную роль играет индукционное взаимодействие этого диполя с анизотропной поляризуемостью соседней молекулы с учетом асимметрии формы молекул. Молекулярная теория позволяет связать феноменологическую константу μ_p , определяющую спонтанную поляризацию, с модельными параметрами молекул

$$\mu_p = \frac{1}{2} \frac{\rho^2}{kT} \frac{D}{L} D^{-5} \sigma (s_{\perp} d_{\perp}) \Delta \left(\chi_{\perp} + \frac{1}{2} \Delta \chi_{\perp} + \frac{15}{2} \Delta \chi \right), \quad (5)$$

где $s_{\perp}$ — стерический, а $d_{\perp}$ — электрический диполь, D — диаметр, а L — длина молекулы, χ — поляризуемость молекулы, σ — число ближайших соседей, а $\Delta = (\mathbf{d}_i \mathbf{a}_i)([\mathbf{d}_i \mathbf{a}_i] \mathbf{m}_i)$ — мера хиральности молекулы (векторы $\mathbf{a}_i$ и $\mathbf{m}_i$ показаны на рис. 2). Отметим, что поляризация быстро растет с увеличением диполя в хиральном центре, $P \sim d_{\perp}^3$, что соответствует эксперименту.

Интересно, что сегнетоэлектрическое упорядочение может быть индуцировано в нехиральном смектике путем добавления небольшой примеси хиральных молекул. Этот эффект связан с тем, что рассмотренные хиральные силы возникают при условии, что хотя бы одна из взаимодействующих молекул является хиральной. При этом существенно расширяются возможности создания новых сегнетоэлектрических ЖК с оптимальными свойствами, так как молекулярные параметры, входящие в выражение (5), распределяются между различными компонентами (например, хиральность и большой дипольный момент).

В заключение необходимо отметить, что в последние годы стремительно возрастает практическое значение сегнетоэлектрических ЖК в связи с заманчивыми перспективами их использования в различных электрооптических устройствах, которые характеризуются значительно меньшими временами отклика и управляющими напряжениями, чем аналогичные устройства, в которых используются нематические ЖК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. П и к и н С. А. Структурные превращения в жидких кристаллах. — М.: Наука, 1983.
2. Б л и н о в Л. М., Б е р е с н е в Л. А. // У Ф Н. 1984. Т. 134. С. 391.
3. O s i p o v M. A., P i k i n S. A. // Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1983. V. 103. P. 57.
O s i p o v M. A. // Ferroelectrics. 1984. V. 58. P. 305.

[548.737 + 539.2331(048)]

Ю. М. Львов, Л. А. Фейгин. Получение и структура лэнгмюровских пленок. 1. Получение пленок. Амфифильные молекулы, помещенные на границу раздела вода — воздух, располагаются таким образом, что их гидрофильные части находятся в воде, а гидрофобные —