Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физический институт им. П.Н. Лебедева
Российской академии наук

На правах рукописи

Барбашов Вадим Александрович

ПОЛЯРНЫЕ ФАЗЫ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ, ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРИ СМЕШИВАНИИ НЕСЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ

Специальность: 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук
Пожидаев Евгений Павлович

Москва – 2021

Оглавление

Введение 5

Глава 1. Обзор литературы 15

1.1. Современная классификация жидких кристаллов 15

1.2. Нематические жидкие кристаллы 16

1.3 Классификация жидких кристаллов по диэлектрическим свойствам 18

1.4. Сегнетоэлектричество в хиральном смектике С* 22

1.5. Геликоидальное закручивание хирального смектика С 26

1.5.1 Шаг геликоида: от ИК к УФ 26

1.5.2 Знаки спонтанной поляризации и закручивающей способности в смесевых жидкокристаллических сегнетоэлектриках 29

1.6. Оптика и электрооптика геликоидальных структур жидкокристаллических сегнетоэлектриков 31

1.6.1 Эффективные показатели преломления смектика С* 31

1.6.2 Цвета двулучепреломления в смектиках С* 34

1.6.3 Проблема высокого показателя двулучепреломления смектиков С*35

1.6.4 Взаимодействие геликоидальной структуры смектика С* с внешним электрическим полем 37

1.6.5 Раскрутка геликоида в электрическом поле 38

1.6.6 Подавление геликоида в электрическом поле 40

1.7 Антисегнетоэлектрические жидкие кристаллы 41

1.8. "Шок-проблема" смектических жидких кристаллов 43

Глава 2. Методы исследования жидкокристаллических сегнетоэлектриков 46

2.1. Технологические аспекты сборки жидкокристаллических ячеек и приготовления жидкокристаллических смесей 46

2.1.1. Сборка жидкокристаллических ячеек 46

2.1.2. Приготовление многокомпонентных жидкокристаллических смесей 49

2.2. Общая блок-схема эксперимента 49
2.3. Методика электрооптических измерений 51
2.4. Методика диэлектрических измерений 53
2.5. Методика оптических и рефрактометрических измерений..... 56
2.5.1 Определение величины шага геликоида смектических жидких кристаллов 56
2.5.2 Определение показателей преломления жидких кристаллов..... 58
2.5.3 Определение дисперсии показателя двулучепреломления жидких кристаллов..... 59

Глава 3. Жидкокристаллический сегнетоэлектрик, индуцированный в бинарной смеси нематического жидкого кристалла и немезогенного хирального вещества 61

3.1 Индуцирование смектических фаз в бинарной смеси нематического жидкого кристалла и немезогенного хирального соединения 61
3.2 Изучение температурных зависимостей угла наклона молекул в смектических слоях..... 67
3.3 Спонтанная поляризация и шаги геликоида полученных смесей 69
3.4 Влияние поверхности на фазовый переход смектик С* – смектик А*71
3.4.1 Смещение температуры фазового перехода под действием поверхности 71
3.4.2 Свободная энергия формирования смектической С* фазы..... 72
3.5 Вращательная вязкость и текучесть смесей нематического жидкого кристалла и немезогенного хирального соединения..... 74
3.5.1 Вращательная вязкость смесей..... 74
3.5.2 Анизотропная текучесть..... 76
3.6 Смектические С* фазы с субволновым шагом геликоида..... 79
3.7 Результаты главы 3 86

Глава 4. Жидкокристаллический антисегнетоэлектрик с субволновым шагом геликоидальной структуры 88

4.1 Структурный дизайн хиральных добавок 88

4.2 Исследование антисегнетоэлектрических жидкокристаллических смесей 91
4.3. DHAFLC эффект 96
4.4. Безгистерезисное U-образное переключение..... 98
4.5 Результаты главы 4 101

Глава 5. Жидкокристаллические сегнетоэлектрики с низким показателем двулучепреломления 103

5.1 Подход к созданию жидкокристаллических сегнетоэлектриков с низким показателем двулучепреломления..... 103
5.2 Разработка смесевых жидкокристаллических сегнетоэлектриков с низким показателем двулучепреломления..... 106
5.3 Исследование свойств жидкокристаллических сегнетоэлектриков смесей с низким показателем двулучепреломления 109
5.4 Результаты главы 5 118

Заключение 120

Благодарности..... 122

Список сокращений и условных обозначений 123

Список литературы 124

Введение

Данная работа посвящена разработке и исследованию жидкокристаллических сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков, индуцированных в смесях несегнетоэлектрических компонентов.

Актуальность темы исследования

Концепция сегнетоэлектричества в жидких кристаллах была выдвинута в 1975 году американским теоретиком Робертом Мейером [1]. Мейер теоретически показал, что в случае возникновения полярной оси второго порядка в жидких кристаллах (это имеет место в наклонных хиральных смектических фазах, например, в фазе C*) спонтанная поляризация появляется как сопутствующее явление. В том же 1975 году французские химики синтезировали первый жидкокристаллический сегнетоэлектрик [1], что положило начало интенсивному экспериментальному исследованию сегнетоэлектрических жидких кристаллов и созданию широкого ассортимента жидкокристаллических сегнетоэлектриков, в той или иной степени пригодных для практических приложений в дисплейных и фотонных устройствах нового поколения.

Сегнетоэлектричество существует как в пространственно-однородных, так и в пространственно-неоднородных жидкокристаллических структурах [2]. Под пространственно-однородными структурами понимаются смектические жидкие кристаллы, у которых каждый следующий смектический слой можно получить из предыдущего трансляцией на вектор, перпендикулярный плоскостям смектических слоёв и по модулю равный среднему межслоевому расстоянию. В свою очередь, в пространственно-неоднородных жидких кристаллах существует макроскопическая надмолекулярная структура слоев, например, геликоид – в этом случае молекулы жидкого кристалла формируют трёхмерную спиральную структуру.

Пространственно-однородный случай жидкокристаллического сегнетоэлектрика описан экспериментально и теоретически [3-7]. Разработан ряд дисплейных устройств на основе этих структур [8-11].

Физические основы материаловедения и электрооптики пространственно-неоднородных смектических жидких кристаллов к моменту начала работы над представляемым диссертационным исследованием были разработаны для случая геликоидальных смектиков C* [12-16]. Позже было показано, что жидкокристаллические сегнетоэлектрики с субволновым шагом спирали создают принципиально новые возможности для развития фотоники. Можно отметить два направления такого развития электрооптических сред нового поколения: для фазовых модуляторов света [17-19] и для полноцветных дисплеев без матрицы цветных фильтров [20-22].

Важной разновидностью полярных смектических фаз являются антисегнетоэлектрические жидкие кристаллы [23-26]. До сих пор они в основном привлекают внимание исследователей-теоретиков, как это видно из большого обзора Такезое [27], где процитировано около 200 работ. Вместе с тем число работ по материаловедению и электрооптике этого типа жидких кристаллов не превышает двух десятков. К тому же до сих пор механизм формирования антисегнетоэлектрических и ферриэлектрических фаз, а также реальная структура их упаковки до конца не ясны.

Не решён также ряд проблем физического материаловедения сегнето- и антисегнетоэлектрических жидких кристаллов:

а) не решена проблема создания устойчивых к механическим воздействиям электрооптических модуляторов на основе жидкокристаллических сегнетоэлектриков («shock-problem» [28]), оптическое качество которых восстанавливалось бы после механической деформации;

б) не найдены способы осуществления безгистерезисного переключения антисегнетоэлектрических жидких кристаллов при воздействии прямоугольных импульсов управляющего напряжения;

в) не решена проблема создания жидкокристаллического сегнетоэлектрика с низким показателем двулучепреломления, позволяющих уменьшить хроматизм электрооптических модуляторов, а также упростить их изготовление за счет увеличения толщины слоя жидкого кристалла в ячейке.

Перечисленные проблемы не позволяют использовать сегнето- и антисегнетоэлектрические жидкие кристаллы в современных дисплеях и фотонных устройствах, несмотря на то что их быстродействие на 2-3 порядка выше, чем у нематических жидких кристаллов, которые используется в качестве электрооптических сред сегодня [2]. Решение указанных проблем позволило бы создавать килогерцовые амплитудно-фазовые модуляторы света, а также энергосберегающие дисплеи без матрицы цветных фильтров, работающие по принципу последовательного чередования цветов (Field Sequential Color) [20, 29-31], которым необходимы субмиллисекундные времена переключения.

Решение перечисленных выше проблем путем синтеза новых однокомпонентных жидких кристаллов неизвестно до сих пор. По этой причине в данной работе использован альтернативный метод создания полярных жидкокристаллических материалов: индуцированием полярных фаз в смесях несегнетоэлектрических компонентов.

В процессе работы был предложен новый принцип создания смектических жидких кристаллов из нематических жидких кристаллов и немезогенных хиральных веществ. Указанный метод создания смесевых сегнетоэлектрических жидких кристаллов представляется намного более перспективным и плодотворным, в том числе и для создания антисегнетоэлектрических жидкокристаллических смесевых материалов; в последнем случае из существующих несегнетоэлектрических компонентов (часть из которых являются немезогенными). Здесь следует отметить, что на момент начала данной диссертационной работы все существующие антисегнетоэлектрические жидкие кристаллы были или однокомпонентными, или многокомпонентными смесями исключительно антисегнетоэлектриков.

Цели и задачи работы

Целью работы являлось создание полярных жидких кристаллов с заданными физическими свойствами путем смешения несегнетоэлектрических компонентов. В рамках этой цели были поставлены следующие задачи:

а) создание «текучего» («shock-free») жидкокристаллического сегнетоэлектрика, восстанавливающего свою монодоменную структуру после механического воздействия;

б) создание антисегнетоэлектрического жидкого кристалла с субволновым шагом геликоидальной структуры;

в) создание смесевых жидкокристаллических сегнетоэлектриков с низким двулучепреломлением и слабой дисперсией для уменьшения хроматизма электрооптических устройств на их основе и для упрощения технологии изготовления устройств.

Научная новизна работы состоит в:

а) предложении принципа создания «текучих» (устойчивых к механическому воздействию) сегнетоэлектрических смектических C* жидких кристаллов;

б) обнаружении U-образного безгистерезисного электрооптического переключения в жидкокристаллических антисегнетоэлектриках;

в) обнаружении электрооптического эффекта деформированного электрическим полем геликоида в жидкокристаллических антисегнетоэлектриках;

г) предложении и реализации принципов уменьшения показателя двулучепреломления жидкокристаллических сегнетоэлектриков.

Практическая значимость работы заключается в:

а) создании жидкокристаллического сегнетоэлектрика, способного восстанавливать оптическое качество монодомена после механического воздействия, менее чем за 1 секунду, что означает решение «шок-проблемы»;

б) создании антисегнетоэлектрических жидких кристаллов с субволновым шагом геликоида, с безгистерезисным переключением состояния

светопропускания, которое не зависит от температуры в интервале от 20°C до 45°C, как и время электрооптического отклика;

в) разработке жидкокристаллического сегнетоэлектрика с показателем двулучепреломления 0.074 (на длине волны стандартной D-линии натрия 589.3 нм) и дисперсией 0.011 (в диапазоне стандартных F- и C-линий водорода 486.1 и 656.3 нм), что упрощает изготовление электроуправляемых полуволновых пластинок.

Положения, выносимые на защиту

1. Существует возможность индуцирования сегнетоэлектрической смектической C* фазы путём смешивания нематических жидких кристаллов и немезогенных хиральных соединений.

2. Сегнетоэлектрические жидкие кристаллы, полученные путём смешивания нематических жидких кристаллов и немезогенных хиральных соединений, сочетают в себе устойчивость к механическому воздействию, присущую нематическим жидким кристаллам, и субмиллисекундные времена электрооптического переключения, характерные для жидкокристаллических сегнетоэлектриков.

3. Существует возможность индуцирования антисегнетоэлектрической фазы в жидких кристаллах путём смешивания несегнетоэлектрических компонентов.

4. В антисегнетоэлектрических жидких кристаллах с субволновым шагом геликоидальной структуры, полученных путём смешивания несегнетоэлектрических компонентов, наблюдаются эффекты, одновременно присущие как нематическим жидким кристаллам: U-образный безгистерезисный отклик; так и жидкокристаллическим сегнетоэлектрикам: эффект деформированного электрическим полем геликоида.

5. Существует возможность понижения показателя двулучепреломления жидкокристаллических сегнетоэлектриков ниже значения 0.1 (на длине волны 589.3 нм).

Личный вклад автора. Представленные в работе оригинальные результаты, за исключением химического синтеза, данных дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа, получены лично автором или при его непосредственном участии.

Апробация работы. Результаты работы представлены в 7 докладах на шести российских и международных конференциях, причём на четырех их докладывал лично автор:

а) Первая Всероссийская конференция по жидким кристаллам РКЖК-2012 (Иваново, 2012);

б) XI Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике, (Самара, 2013);

в) 14th European Conference on Liquid Crystals (Moscow, 2017);

г) XV Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике, (Самара, 2017).

Ещё на двух конференциях совместные результаты были доложены соавторами:

а) 21-ый международный симпозиум «Передовые дисплейные и световые технологии» (ADLT-13, Мытищи, 2013);

б) 25-th International Liquid Crystal Conference (ILCC-2014, Dublin, 2014).

Результаты работы получены в рамках проектов РФФИ 13-02-90487 Укр_ф_а, 15-59-32410 РТ-оми, 16-02-00441 А, 16-29-14012 офи_м, 19-52-06005 МНТИ_а, 20-02-00746 А.

Публикации. Результаты работы опубликованы в пяти статьях в научных журналах, индексируемых в базе данных Web of Science, в одном научном журнале из списка ВАК, а также в трудах конференций.

Научные журналы, входящие в базу данных Web of Science:

1. Pozhidaev E.P., Torgova S.I., **Barbashov V.A.**, Minchenko M.V., Silyanov S.N., Dorovatovskii P.V., Ostrovskii B.I., Strigazzi A. Ferroelectric C* phase induced in a nematic liquid crystal matrix by a chiral non-mesogenic dopant // *Applied Physics Letters*. – 2015. – Vol. 106. – № 6. – P. 062904. – URL: https://doi.org/10.1063/1.4908152.

2. Pozhidaev E.P., Vashchenko V.V., Mikhailenko V.V., Krivoshey A.I., **Barbashov V.A.**, Shi L., Srivastava A.K., Chigrinov V.G., Kwok H.S. Ultrashort helix pitch antiferroelectric liquid crystals based on chiral esters of terphenyldicarboxylic acid // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2016. – Vol. 4. – № 43. – P. 10339-10346. – URL: https://doi.org/10.1039/C6TC04087J.

3. Pozhidaev E.P., Torgova S.I., **Barbashov V.A.**, Kesaev V.V. Ferroelectric liquid crystal material with low birefringence // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. – 2018. – Т. 18. – № 2. – С. 31-38. – URL: https://doi.org/10.18083/lcappl.2018.2.31.

4. Pozhidaev E., Torgova S., **Barbashov V.**, Kesaev V., Laviano F., Strigazzi A. Development of ferroelectric liquid crystals with low birefringence // *Liquid Crystals.* – 2019. – Vol. 46. – № 6. – P. 941-951. – URL: https://doi.org/10.1080/02678292.2018.1542749.

5. Pozhidaev E.P., Torgova S.I., Budynina E.M., Tkachenko T.P., Kuznetsov A.V., **Barbashov V.A.** Ferroelectric Smectic C* Phase with Sub-Wavelength Helix Pitch Induced in a Nematic Liquid Crystal by Chiral Non-Mesogenic Dopants // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. – 2020. – Т. 20. – № 3. – С. 26-33. – URL: https://doi.org/10.18083/LCAppl.2020.3.26.

Научные журналы из списка ВАК:

1. **Барбашов В.А.**, Минченко М.В., Пожидаев Е.П. Электрооптика жидкокристаллических сегнетоэлектриков, индуцированных в смеси нематических жидких кристаллов и немезогенного хирального вещества // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. – 2013. – Т. 15. – № 6, – С. 40-43. – URL: http://www.ssc.smr.ru/media/journals/izvestia/2013/2013_6_40_43.pdf.

Тезисы докладов в сборниках трудов конференций:

1. Торгова С.И., Пожидаев Е.П., Минченко М.В., **Барбашов В.А.** Индуцирование хиральных смектических С* фаз в жидкокристаллических матрицах // *Сборник тезисов докладов Первой Всероссийской конференции по жидким кристаллам «РКЖК-2012»*. – Иваново, 2012. – С. 124.

2. Пожидаев Е.П., Торгова С.И., Минченко М.В., **Барбашов В.А.**, Бобылёв Ю.П., Шошин В.М. Смектик С*, индуцированный в смеси нематического жидкого кристалла и немезогенного хирального вещества // *Сборник тезисов докладов Первой Всероссийской конференции по жидким кристаллам «РКЖК-2012»*. – Иваново, 2012. – С. 193.

3. Торгова С.И., Пожидаев Е.П., Минченко М.В., **Барбашов В.А.** Материаловедческий аспект решения проблемы устойчивости сегнетоэлектрических смектических жидких кристаллов к механическим деформациям // *Сборник тезисов докладов Первой Всероссийской конференции по жидким кристаллам «РКЖК-2012»*. – Иваново: 2012. – С. 212.

4. Торгова С.И., Пожидаев Е.П., Минченко М.В., **Барбашов В.А.**, Островский Б.И. Текучий смектик С* для нового типа электрооптических ячеек // *Сборник тезисов 21-ого международного симпозиума «Передовые дисплейные и световые технологии» ADLT-13*. – Мытищи: 2013. – С. 36.

5. Torgova S., Pozhidaev E., Minchenko M., **Barbashov V.**, Ostrovskiy B., Strigazzi A. Fluid smectic C* for new tipe of electro-optical cells // *Digest of the 25-th*

International Liquid Crystal Conference «ILCC-2014». – Dublin: 2014. – P. PSO-04.003.

6. Pozhidaev E., Torgova S., **Barbashov V.**, Kesaev V., Lazovskiy A. Low birefringent ferroelectric liquid crystals // Book of abstracts of 14th European Conference on Liquid Crystals. – Moscow: 2014, P. 287.

7. Пожидаев Е.П., Торгова С.И., Кесаев В.В., **Барбашов В.А.**, Лазовский А.Е. Сегнетоэлектрические жидкие кристаллы с низким двулучепреломлением // *Сборник конкурсных докладов 15-й Всероссийской молодёжной Самарской конкурс-конференции научных работ по оптике и лазерной физике*. – Самара: 2017. – С. 40–46.

8. **Барбашов В.А.**, Торгова С.И., Кесаев В.В., Пожидаев Е.П. Жидкокристаллические сегнетоэлектрики с низким показателем двулучепреломления // *Сборник тезисов открытого конкурса научных работ по химии и наукам о материалах Ломоносов 2.0*. – Москва, 2019. – С. 39.

Научные достижения (премии и награды)

Стипендия "Лифт в будущее", 1 сентября 2012 г. (за научные исследования в области текучих смектических жидких кристаллах).

Диплом I степени за лучший стендовый доклад на Первой Всероссийской конференции по жидким кристаллам, 21 сентября 2012 г. (за стендовый доклад «Смектик С*, индуцированный в смеси нематического жидкого кристалла и немезогенного хирального вещества»).

I место на XI Всероссийском молодежном Самарском конкурсе-конференции научных работ по оптике и лазерной физике, 10 ноября 2013 г. (за доклад «Электрооптика жидкокристаллических сегнетоэлектриков, индуцированных в смеси нематических жидких кристаллов и немезогенного хирального вещества»).

Премия Физического института П.Н. Лебедева РАН, 2 декабря 2013 г. (за работу «Спиральные наноструктуры жидкокристаллических сегнетоэлектрическов: физические эффекты и физико-химические основы их

применения в дисплейных и фотонных устройствах нового поколения» в составе авторского коллектива).

III место на XV Всероссийском молодежном Самарском конкурсе-конференции научных работ по оптике и лазерной физике, 17 ноября 2017 г. (за доклад «Сегнетоэлектрические жидкие кристаллы с низким двулучепреломлением»).

Премия им. Л.В. Келдыша, 22 апреля 2019 г., ФИАН (за цикл работ "Жидкокристаллические сегнетоэлектрики с низким показателем двулучепреломления").

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Объем диссертационной работы составляет 143 страниц, включая 79 иллюстраций, 1 таблицу и список литературы из 139 наименований.

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Современная классификация жидких кристаллов

Приведём необходимые определения, относящиеся к теме работы и разъясняющие смысл её названия.

Жидкие кристаллы или жидкокристаллическое состояние вещества – это особое фазовое состояние целого ряда органических веществ, состоящих из молекул анизотропной формы, характеризующееся наличием упорядоченной надмолекулярной структуры, самопроизвольно возникающей в определённых интервалах значений температуры, давления, плотности, концентрации и других параметров. В данной работе рассматриваются термотропные жидкие кристаллы, для которых жидкокристаллическое состояние вещества существует в определенном интервале температур между температурами кристаллического и изотропного состояний.

Термотропные жидкие кристаллы принято разделять [32] на 3 класса: нематические, холестерические и смектические. Нематические жидкие кристаллы состоят из зеркально-симметричных (ахиральных) молекул, не имеют дальнего порядка в расположении центров тяжести, поэтому они текут, как жидкости. Вместе с тем нематические жидкие кристаллы характеризуются определенной степенью упорядочения ориентации длинных осей анизотропных молекул (ориентационный порядок), то есть наличием преимущественной ориентации вдоль некоторой общей оси, называемой директором $\vec{n}$, рисунок 1.1.

Холестерические жидкие кристаллы, как и нематические, характеризуются наличием только ориентационного порядка, но они состоят из зеркально-асимметричных (хиральных) молекул, что приводит к образованию геликоидальной структуры пространственного распределения директора [33], рисунок 1.2.

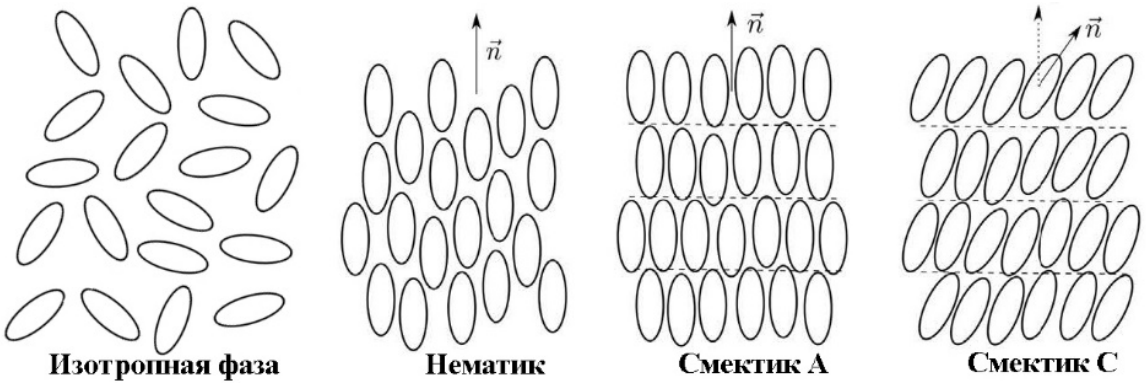


Рисунок 1.1. Типы упорядочения молекул основных фаз термотропных жидких кристаллов. [34]

В смектических жидких кристаллах наблюдается двумерное упорядочение директора: в них помимо ориентационного порядка директора существует также периодичность плотности вдоль направления директора с периодом, примерно равным длине молекул. Эта периодичность трактуется как слоистая упаковка молекул, то есть как последовательность мономолекулярных слоёв, называемых смектическими. Если длинные оси молекул в слое в среднем перпендикулярны к плоскостям смектических слоёв, то говорят о смектике А (SmA), если же имеет место средний угол наклона молекул относительно нормали к слоям, то говорят о смектике С (SmC) [35], рисунок 1.1.

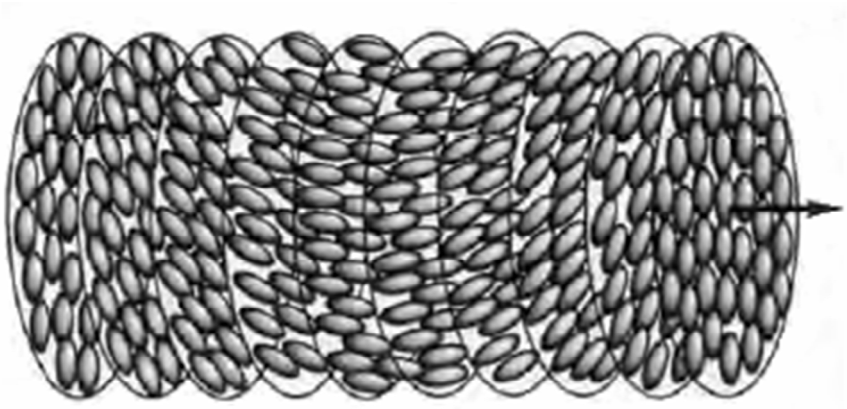


Рисунок 1.2. Схематическое изображение структуры холестерического жидкого кристалла. [36]

1.2. Нематические жидкие кристаллы

В настоящее время в жидкокристаллических дисплеях и фазовых модуляторах света используются нематические жидкие кристаллы. Долгое время

самым распространенным электрооптическим эффектом в жидкокристаллических индикаторах и дисплеях был твист-эффект [37]. Время включения в этом эффекте (то есть время электрооптического переключения при подаче управляющего напряжения) пропорционально квадрату электрического поля, а время выключения (время электрооптического переключения при выключении управляющего напряжения) пропорционально квадрату толщины слоя жидкого кристалла d. Это обстоятельство ограничивает быстродействие нематических жидких кристаллов на уровне десятков миллисекунд.

На сегодняшний день существует способы повышения быстродействия нематических жидких кристаллов, которые направлены на уменьшение времени выключения. Один из способов – это использование двухчастотной адресации [38]. Этот способ предполагает использование нематиков, у которых диэлектрическая анизотропия $\Delta\varepsilon$ меняет знак при некоторой критической частоте f_c. При этом директор $\vec{n}$ выстроится по полю ($\Delta\varepsilon > 0$) или перпендикулярно ему ($\Delta\varepsilon < 0$). Данная адресация позволяет избежать свободного выключения нематического жидкого кристалла, замещая его вынужденным переключением с выстраиванием молекул перпендикулярно электрическому полю.

Ещё одним способом увеличения быстродействия нематического жидкого кристалла является уменьшение эффективной толщины d путём, например, использования пористой плёнки [39]. В этом случае эффективная толщина d оказывается порядка размера пор (сотни нанометров), что уменьшает времена отклика до десятков микросекунд.

Перечисленные выше способы имеют серьезные недостатки, такие как: особые требования к нематическому жидкому кристаллу, сложность электрической схемы, высокие напряжения и другие. Эти недостатки не позволили реализовать указанные способы в коммерческих устройствах.

Стоит отметить, что твист-эффект был основным эффектом в устройствах отображения информации: мониторах, телевизорах, дисплеях – ещё в 2010 году. Сейчас ему на смену пришли IPS (in-plane switching) [40] и VA (vertical alignment)

[41] дисплеи. Они более медленные, особенно IPS, однако позволяют добиться гораздо лучшей цветопередачи, больших углов обзора, более высокого контрастного отношения. Благодаря этим достоинствам вышеназванные эффекты полностью вытеснили твист-эффект из телевизоров. Также осталось менее 5% смартфонов, использующих твист-эффект, причем в бюджетном сегменте: стоимостью менее 50$.

При всех достоинствах IPS и VA на сегодняшний день около трети рынка мониторов остается за твист-эффектом. Причем не только в бюджетном сегменте (100-200$), но и среди мониторов стоимостью от 500 до 1000$. Такая статистика обусловлена именно скоростью электрооптического отклика: сегодня частоту переключения кадров в 240 герц возможно получить исключительно на твист-эффекте. Этот факт ещё раз подчёркивает актуальность и востребованность субмиллисекундных времен переключения в жидкокристаллических дисплеях.

1.3 Классификация жидких кристаллов по диэлектрическим свойствам

Прежде чем переходить к сегнетоэлектрическим жидким кристаллам, необходимо привести классификацию полярных диэлектриков. Для начала не будем рассматривать жидкие кристаллы, а рассмотрим твердые, жидкие и газообразные диэлектрики.

Молекулы полярных диэлектриков обладают нескомпенсированным дипольным моментом в отсутствии электрического поля. Во внешнем электрическом поле происходит переориентация дипольных моментов и их преимущественное ориентирование, тип которого и является основой классификации полярных диэлектриков на параэлектрики, сегнетоэлектрики, антисегнетоэлектрики и ферриэлектрики. Тип дипольного упорядочения определяет зависимость макроскопической поляризации от электрического поля, рисунок 1.3. Степень упорядочения характеризуется вектором поляризации $\vec{P}$, который равен суммарному дипольному моменту единицы объёма.

Если в отсутствие внешнего электрического поля дипольные моменты единицы объёма вещества распределены изотропно (все направления равновероятны), то такой диэлектрик называется параэлектриком. Такими диэлектриками являются газы и жидкости.

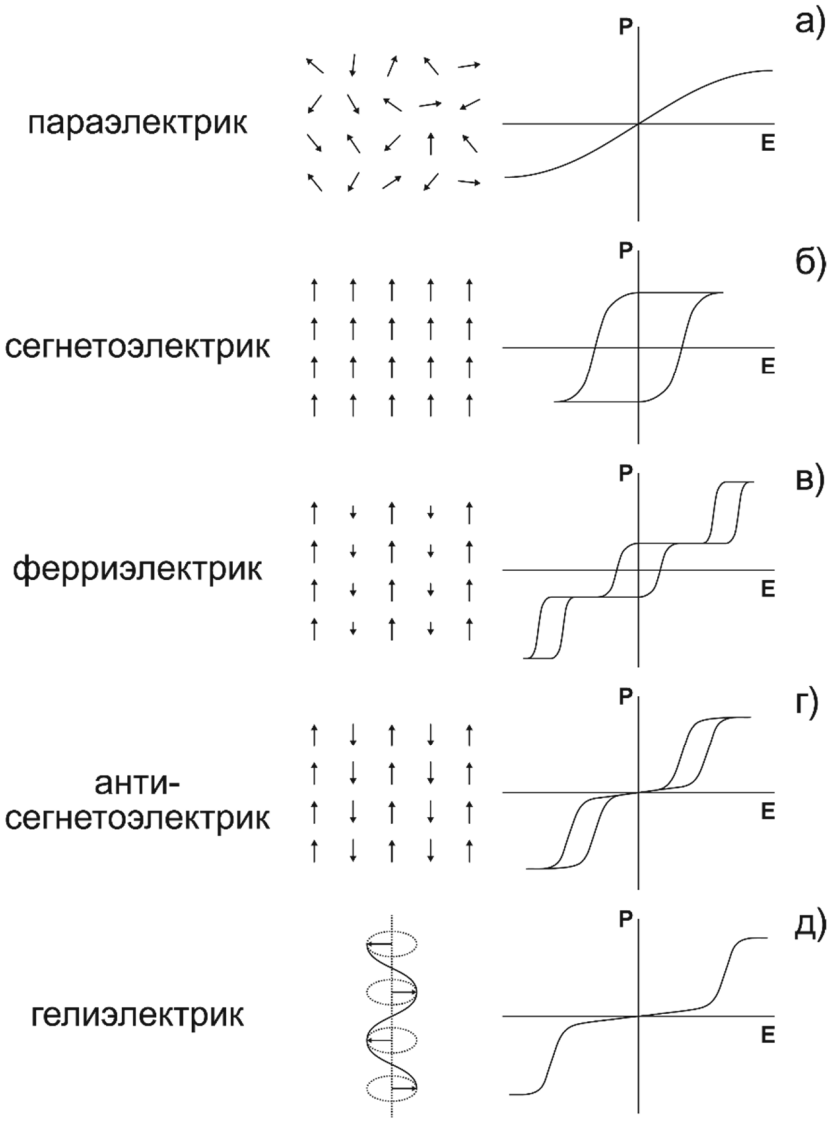


Рисунок 1.3. (Из книги [36]). Зависимости макроскопической поляризации от электрического поля для диэлектриков с различными типами дипольного упорядочения.

На рисунке 1.3(а) показана зависимость поляризации параэлектрика во внешнем поле. В малых полях E макроскопическая поляризация P прямо пропорциональна полю [42].

Однако при увеличении электрического поля зависимость поляризации перестаёт быть линейной и имеет тенденцию к насыщению (рисунок 1.3(а)), которая проявляется, когда большая часть диполей выстраивается по электрическому полю. Стоит отметить, что зачастую диэлектрический пробой происходит раньше, чем упорядочение большей части диполей.

Рассмотрим теперь полярные диэлектрики, имеющие макроскопическую поляризацию в отсутствии внешнего электрического поля – пироэлектрики. Сразу отметим, что этим свойством не могут обладать изотропные газы и жидкости в виду того, что в них распределение диполей по углам равновероятно.

Для иллюстрации рассмотрим следующий вопрос: если мы сделаем коллоидный раствор сегнетоэлектрика, например, $BaTiO_3$, будет ли он сегнетоэлектриком? Ответ – нет, не будет. Это будет параэлектрическая жидкость с очень высокой диэлектрической восприимчивостью, которую можно назвать суперпараэлектрик (аналогичным заблуждением являются так называемые «ферромагнитные жидкости», которые на самом деле являются суперпарамагнетиками – коллоидным раствором ферромагнитных наночастиц в воде или органическом растворителе). Изотропная жидкость не может обладать поляризацией в каком-то ни было направлении, потому что разрешены любые вращения и повороты, поэтому не важно, являются растворённые частицы хиральными или нет, центросимметричны ли они или нет. Для того, чтобы обладать спонтанной поляризацией, среда должна иметь направление, которое нельзя обратить, используя разрешенные симметрией операции.

Таким образом, пироэлектриками могут быть только ионные кристаллы. Если у таких кристаллов решётка положительных ионов в термодинамическом равновесии смещена относительно решётки отрицательных ионов, то кристаллы оказываются электрически поляризованными даже в отсутствии электрического поля. Такая макроскопическая поляризация называется спонтанной. Среди пироэлектриков существует подкласс кристаллов, в которых направление поляризации может быть изменено на противоположное сравнительно

небольшими электрическими полями. Такие диэлектрические кристаллы называются сегнетоэлектриками.

Рассмотрим рисунок 1.3(б), на котором изображена петля гистерезиса сегнетоэлектрика. Если $\vec{E} = 0$, то $\vec{P} = \pm\vec{P}_s$, то есть в отсутствии внешнего электрического поля образец поляризован самопроизвольно и однородно.

В антисегнетоэлектрике (рисунок 1.3(в)) существуют две пространственные подрешётки самопроизвольно упорядоченных диполей, спонтанные поляризации которых одинаковы по модулю, но противоположны по направлению. В результате при $\vec{E} = 0$ и $\vec{P} = 0$, а зависимость $P(E)$ состоит из двух петель, каждая из которых соответствует переориентированию вектора спонтанной поляризации одной из подрешеток вдоль направления внешнего электрического поля.

В ферриэлектрике (рисунок 1.3(г)), также существует две пространственные подрешётки, векторы спонтанных поляризаций которых не только противоположны по направлению, но и отличаются по модулю. В результате макроскопическая поляризация равна разности поляризаций подрешёток при $\vec{E} = 0$ и сумме поляризаций в сильных полях.

В гелиэлектрике (рисунок 1.3(д)) направление спонтанного дипольного упорядочения прецессирует вдоль некоторого выделенного направления. В результате макроскопическая поляризация равна нулю при $\vec{E} = 0$.

Перейдём теперь к классификации жидких кристаллов по диэлектрическим свойствам.

Стоит для начала отметить, что практически все известные жидкие кристаллы состоят из полярных молекул. Однако полярными жидкими кристаллами принято считать только те, у которых есть полярная ось, описание которой будет дано в следующем параграфе. А нематические жидкие кристаллы и смектические А жидкие кристаллы, хотя и состоят из полярных молекул, являются неполярными фазами, то есть в них направления директора $\vec{n}$ и $-\vec{n}$ физически (энергетически) неразличимы.

Неполярные жидкие кристаллы являются параэлектриками (рисунок 1.3(а)), а полярные могут принадлежать ко всем остальным классам, показанным на рисунке 1.3(б-д). Среди этих классов первоначально были открыты сегнетоэлектрические жидкие кристаллы (по-английски ferroelectric liquid crystals) [1]. Со временем стало ясно, что в жидких кристаллах существуют все те же типы дипольного упорядочения, что и в твёрдых [36].

Несмотря на установившуюся современную классификацию типов дипольного упорядочения в полярных жидких кристаллах, их по-прежнему часто называют сегнетоэлектрическими жидкими кристаллами, имея в виду самое существенное свойство всех перечисленных структур: наличие спонтанного дипольного упорядочения.

Для полярных диэлектриков (которые являются нелинейными) удобно записать макроскопическую поляризацию как сумму двух компонентов:

$$\vec{P}(\vec{E}) = \chi_\infty \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}_{\mathrm{M}}(\vec{E}), \qquad (1.1)$$

где $\vec{P}_{\mathrm{M}}(\vec{E})$ – макроскопическая поляризация упорядоченной структуры полярного диэлектрика, являющаяся проекцией спонтанной поляризации на направление электрического поля. По сути, именно зависимости $\vec{P}_{\mathrm{M}}(\vec{E})$ изображены на рисунках 1.3(б-д). Максимальное значение модуля $\vec{P}_{\mathrm{M}}(\vec{E})$ есть ни что иное, как спонтанная поляризация P_{s} полярного диэлектрика.

1.4. Сегнетоэлектричество в хиральном смектике C*

Впервые гипотеза о возможности существования сегнетоэлектрического состояния в жидких кристаллах была высказана сотрудником Института кристаллографии АН СССР А. Г. Хачатуряном в 1975 году [43]. Хачатурян теоретически показал, что геликоидальное закручивание может существовать в нематических жидких кристаллах вследствие диполь-дипольных взаимодействий, в том случае, если величина диполей молекул нематика составляет около 50 Дебай.

Это закручивание также должно приводить к появлению спонтанной поляризации. Однако, нематический жидкий кристалл со столь высоким дипольным моментом до сих пор не удалось синтезировать.

Вторая гипотеза, выдвинутая в том же 1975 году Робертом Мейером (см. введение), на полгода позже Хачатуряна, оказалась успешной [1]: все созданные жидкокристаллические сегнетоэлектрики являются наклонными хиральными смектиками.

Третья гипотеза была предложена и реализована группой японских исследователей [44] в 1996 году, а уточнение и более ясное обоснование опубликовано в 1997 году в журнале Science американскими физиками [45]. В этих работах спонтанная поляризация наблюдалась в ахиральных жидких кристаллах, жёсткие молекулярные сердечники которых имеют банановидную форму. В англоязычной литературе такие структуры называются bow-shaped или bent-core. Недостатками таких структур являются сложный химический синтез, высокая температура существования сегнетоэлектрических фаз (обычно более 70°C), проблемы с формированием однородных монодоменных образцов.

Таким образом, на сегодняшний день, из предложенных трёх гипотез две допускают формирование сегнетоэлектрического состояния без наличия полярной оси в смектическом слое. Однако автор настоящего исследования полагает, что в упомянутых выше структурах без полярной оси наблюдается проявление флексоэлектрического эффекта: то есть возникновение макроскопической поляризации вследствие неоднородной деформации поля директора. И в работе Хачатуряна, и в работе японской группы в образце возникает геликоидальная структура за счёт межмолекулярных взаимодействий. Такая структура приводит к спонтанному нарушению центросимметричности и возникновению полярной оси. Если эту структуру удастся подавить (например, поверхностью или электрическим полем), то макроскопическая поляризация образца исчезнет.

Подход Мейера кардинально отличается от предложенных Хачатуряном и японской группой. В своей работе [1] Мейер показал, что если смектик С состоит

из хиральных молекул (в этом случае он обозначается как C*), то каждый смектический слой характеризуется наличием полярной оси второго порядка, вдоль которой возникает спонтанная поляризация (рисунок 1.4), так как среднее значение проекции дипольного момента на полярную ось ненулевое. Причём вектор спонтанной поляризации $\vec{P_s}$ лежит в плоскости этого слоя (рисунок 1.5).

В соседних смектических слоях векторы спонтанной поляризации развернуты друг относительно друга на некоторый угол $\Delta\varphi$ вследствие хиральности молекул, что приводит к образованию геликоидальной структуры, рисунок 1.6. Таким образом, значения азимутального угла φ периодически изменяются вдоль координаты z (ось спирали) по закону:

$$\varphi = \frac{2\pi}{p_0} z = q_0 z \,, \tag{1.2}$$

где p_0 – шаг геликоида, а q_0 – волновое число.

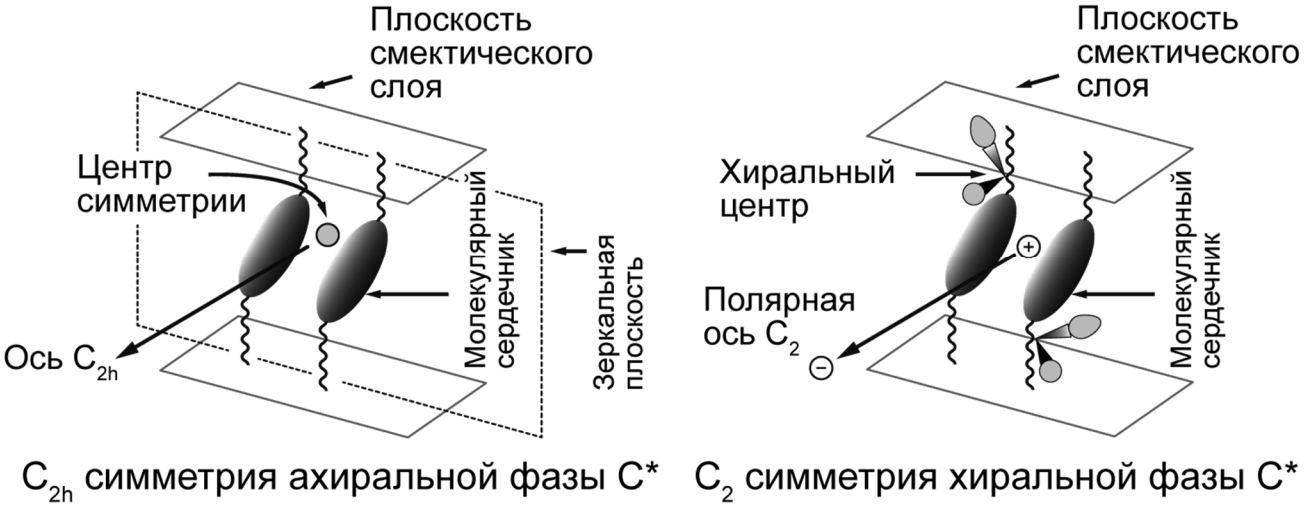


Рисунок 1.4. Иллюстрация возникновения полярной оси: (слева) в случае ахиральных молекул существует центр симметрии и возможно обращение оси на 180° – тогда система переходит сама в себя; (справа) в случае наличия асимметрического атома углерода с 4-мя различными заместителями (хирального центра) молекулы становятся хиральными, центр симметрии исчезает и ось становится полярной – система не может быть переведена сама в себя путём обращения оси на 180° [36].

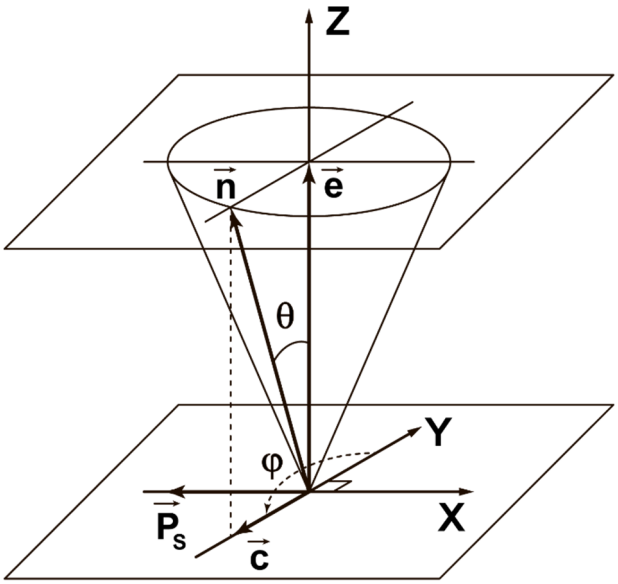


Рисунок 1.5. Взаимное расположение векторов: спонтанной поляризации $\vec{P}_s$, директора $\vec{n}$, нормали $\vec{e}$ к плоскости смектического слоя и проекции $\vec{c}$ директора на плоскость смектического слоя фазы С*. Полярной осью является ось X. Ось Z – нормаль к плоскостям смектических слоёв, θ – угол наклона молекул в смектических слоях, φ – азимутальный угол [46].

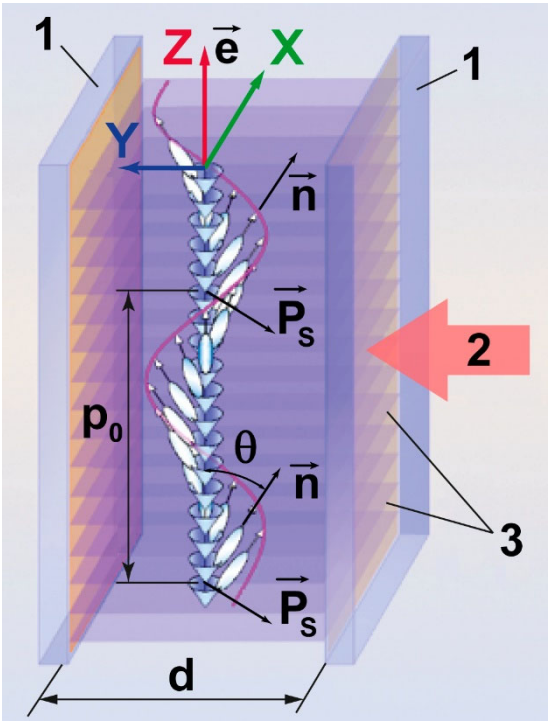


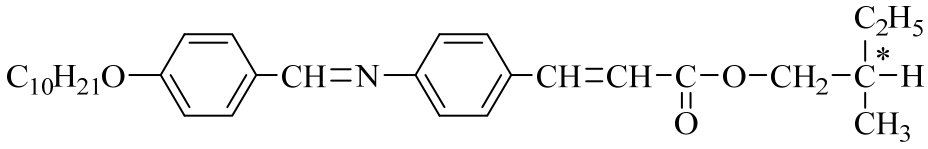
Рисунок 1.6. Геликоидальная структура хирального смектического С* кристалла: 1 – стеклянные подложки, 2 – падающий свет, 3 – слои ориентанта. На рисунке приведена планарная ориентация жидкого кристалла – в этом случае ось геликоида находится в плоскости ячейки. Если же ось геликоида перпендикулярна подложкам, то такая ориентация жидкого кристалла называется гомеотропной. [47]

Отметим, что в данном случае правильнее называть смектик C* не сегнетоэлектриком, а гелиэлектриком (рисунок 1.3(д)), как справедливо заметили авторы работы [48].

1.5. Геликоидальное закручивание хирального смектика C

1.5.1 Шаг геликоида: от ИК к УФ

Сегнетоэлектричество в жидких кристаллах было обнаружено в соединении ДОБАМБЦ, которое относится к химическому классу оснований Шиффа:



Сегнетоэлектрическая фаза C* ДОБАМБЦ наблюдается в интервале 74 – 93 C° [1]. При этих температурах основания Шиффа постепенно разлагаются, что затрудняет проведение длительных экспериментальных исследований. Спонтанная поляризация ДОБАМБЦ не превышает 5 нКл/см^2, поэтому время электрооптического отклика не удавалось получить менее, чем 200-300 мкс при напряженности электрического поля 10 В/мкм. Шаг геликоида ДОБАМБЦ находится в диапазоне от 5 до 10 мкм [49], что приводит к ухудшению оптического качества образцов вследствие дифракции. Таким образом, первый сегнетоэлектрический жидкий кристалл рассматривался только в качестве объекта научных исследований. Отдельно упомянем, что поверхностные силы в жидкокристаллической ячейке могут подавлять геликоидальное закручивание хирального смектика C* [4]. В этом случае структура смектика C* становится пространственно-однородной и такой жидкий кристалл называют поверхностно-стабилизированным смектическим C* жидким кристаллом (SSFLC – surface stabilized ferroelectric liquid crystal).

Начиная со второй половины 80-ых годов, когда количество разработанных жидкокристаллических сегнетоэлектриков начало быстро расти (рисунок 1.7), стали появляться работы, посвященные анализу возможностей их практического

применения. Отметим, что в конце 70-ых и начале 80-ых под разработкой новых жидкокристаллических сегнетоэлектриков понимался синтез новых индивидуальных сегнетоэлектрических веществ. Однако ни один известный однокомпонентный сегнетоэлектрический жидкий кристалл не может обеспечить весь набор параметров, необходимых для практического использования в дисплейных и фотонных устройствах [50].

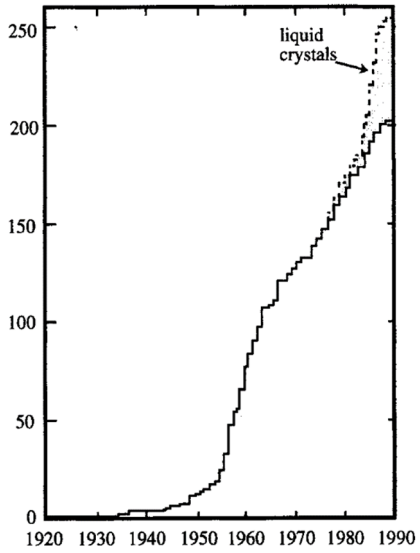


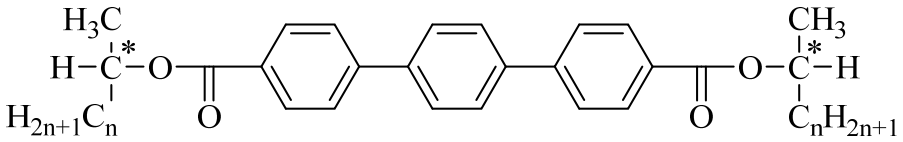
Рисунок 1.7. Количество открытых сегнетоэлектрических соединений. Сплошная линия – твёрдые сегнетоэлектрики. Пунктир – все сегнетоэлектрики, включая жидкокристаллические. Виден резкий рост с 1984 года по 1990 год [36].

В 1980 Кучинским и Штегемейером [51] был предложен принцип создания жидкокристаллических сегнетоэлектриков из несегнетоэлектрических компонентов. В их работе сегнетоэлектрический смектик С* индуцировался в смеси ахирального смектика С и немезогенной хиральной добавки. Спонтанная поляризация полученной смеси составляла всего 1 нКл/см^2.

Однако уже в 1982 году в работе Л.А. Береснева с соавторами [52] с помощью метода Кучинского-Штегемейера была получена спонтанная поляризация смеси 22 нКл/см^2, рекордная на тот момент. То есть было показано, что в смесевых материалах величину спонтанной поляризации можно получить даже больше, чем у лучших индивидуальных хиральных смектиков С*. К 1990 году было

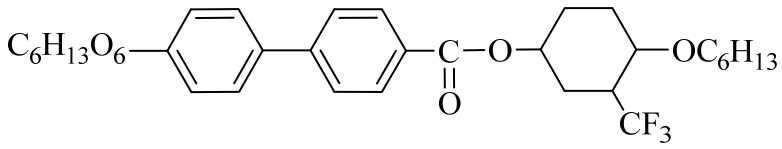
подтверждено [50], что этот метод является наиболее оптимальным для получения жидкокристаллических сегнетоэлектриков. Помимо существенного уменьшения потребности в химическом синтезе метод позволяет разделить задачу разработки смесевых жидкокристаллических сегнетоэлектриков на две независимые подзадачи. Первая заключается в поиске ахиральной матрицы, которая обладает низкой вращательной вязкостью, подходящим углом наклона молекул в слоях, требуемой последовательностью фазовых переходов и широким температурным интервалом смектической С фазы. Вторая состоит в выборе термодинамически совместимых с ахиральной матрицей хиральных добавок, обеспечивающих высокую спонтанную поляризацию смеси и необходимую величину шага геликоида.

В конце 80-ых годов российскими химиками и физиками был синтезирован и исследован класс соединений (производные терфенилдикарбоновой кислоты) [53, 54], закручивающая способность которого позволила уменьшить шаги геликоида до 350-450 нм:



Однако такие шаги геликоида, приводят к нежелательным эффектам: селективному дифракционному отражению [55] и светорассеянию в видимом спектре. Поэтому возникла задача дальнейшего уменьшения шага геликоида до значений, при которых вышеуказанные эффекты не проявляются в видимом диапазоне спектра.

Впервые жидкокристаллический сегнетоэлектрик с шагом геликоида менее 100 нм был получен в 1997 году японской группой [56]. Ахиральная матрица состояла из пяти производных фенилпиримидина, а хиральные добавки представляли собой производные трифторметилированной пиранозы:



Однако полученные смеси отличались высокой температурой сегнетоэлектрической фазы (свыше 50°C) и плохим оптическим качеством. Дальнейшего развития использование производных пиранозы не получило.

Следующим наиболее значимым шагом в материаловедении субволновых сегнетоэлектрических жидких кристаллов стала замена $–CH_3$ группы на $–CF_3$ [57] в производных терфенилдикарбоновой кислоты, что позволило увеличить закручивающую способность хиральных добавок почти в 2 раза. Это позволило довести шаг геликоида до 200 нм, одновременно расширив температурный интервал сегнетоэлектрической фазы C* от +5°C до +60°C.

1.5.2 Знаки спонтанной поляризации и закручивающей способности в смесевых жидкокристаллических сегнетоэлектриках

Хиральные добавки могут «закручивать» геликоидальную структуру как в левую, так и в правую сторону, причем, принято говорить, что правый геликоид вращает плоскость поляризации по часовой стрелке, а левый – против часовой стрелки, рисунок 1.8.

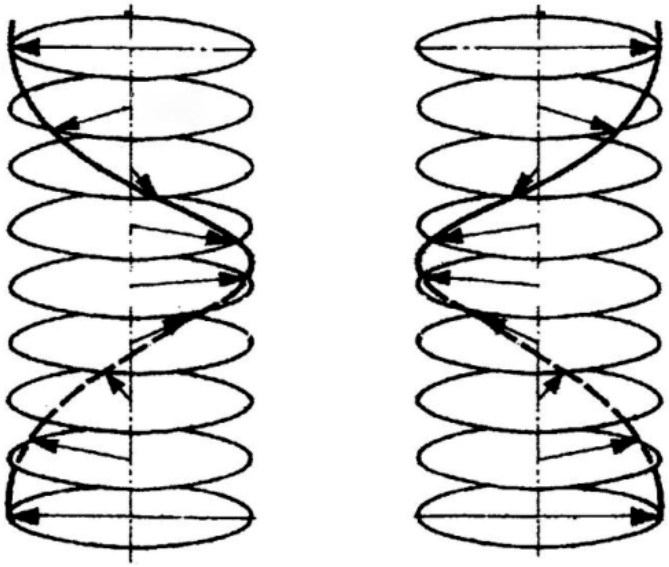


Рисунок 1.8. Иллюстрация левозакрученного геликоида (слева) и правозакрученного геликоида (справа).

Помимо знака геликоидального закручивания, определен также и знак спонтанной поляризации [53], который считается положительным, если вектора $\vec{z}$ (вектор нормали к смектическим слоям при условии, что вектор $\vec{E}$ коллинеарен оси x), $\vec{n}$ и $\vec{P}_s$ образуются правую тройку векторов (рисунок 1.9(а)); и отрицательным, если левую (рисунок 1.9(б)).

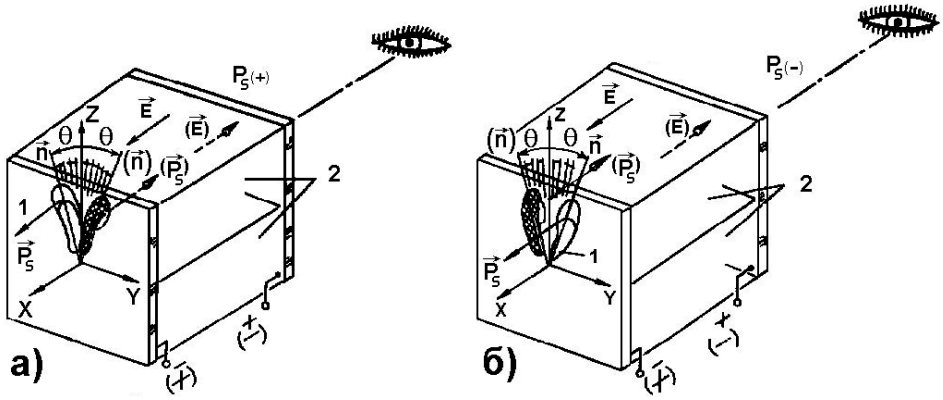
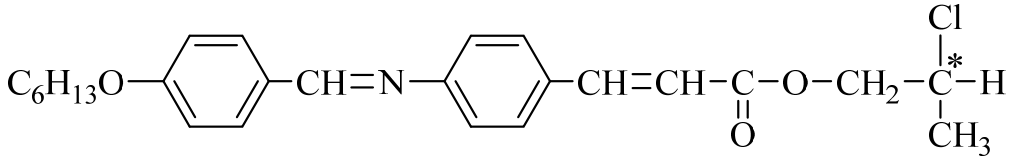


Рисунок 1.9. Положительный (а) и отрицательный (б) знаки спонтанной поляризации жидкокристаллического сегнетоэлектрика. 1 – молекула жидкого кристалла, 2 – смектические слои. Вектора в скобках () соответствуют противоположным знакам электрического поля. [53]

Знаки закручивающей способности и спонтанной поляризации могут не совпадать. Поэтому возможна ситуация, когда геликоидальная закрутка компенсируется, а спонтанная поляризация существует. Впервые такой негеликоидальный сегнетоэлектрик был получен в работе российских физиков [3] в смеси L-ДОБАМБЦ и D-ГОБАХПЦ, структура которого приведена ниже:



В этой же работе продемонстрирована и обратная ситуация: геликоидальная закрутка существует, а спонтанной поляризации нет. Такая смесь уже не является сегнетоэлектриком: наличие полярной оси второго порядка – необходимое условие для появления сегнетоэлектричества, но недостаточное.

Также известны химические структуры однокомпонентных хиральных смектиков C*, в которых не наблюдается спонтанная поляризация [58].

1.6. Оптика и электрооптика геликоидальных структур жидкокристаллических сегнетоэлектриков

*1.6.1 Эффективные показатели преломления смектика C**

Рассмотрим прохождение света через планарно-ориентированную геликоидальную структуру смектика C* (рисунок 1.6), находящуюся между скрещенными поляризатором и анализатором. В работе [59] было показано, что в случае планарной геометрии при нормальном падении света для светопропускания справедлива известная формула кристаллооптики:

$$T = \sin^2 2\left(\beta \pm \Delta\alpha(E)\right) \sin^2 \frac{\Delta\Phi(E)}{2}, \tag{1.3}$$

где β – угол между плоскостью поляризации падающего на жидкокристаллическую ячейку света и осью недеформированного геликоида (под недеформированным геликоидом понимается геликоид в отсутствии электрического поля и поля поверхностных сил), $\Delta\alpha$ – отклонение главной оптической оси от оси недеформированного геликоида, $\Delta\Phi(E)$ – фазовая задержка:

$$\Delta\Phi(E) = \frac{2\pi d \Delta n_{\text{eff}}(E)}{\lambda}, \tag{1.4}$$

где d – толщина слоя жидкого кристалла, λ – длина волны падающего света, Δn_{eff} – эффективный показатель двулучепреломления геликоидальной структуры.

Впервые теоретическое описание Δn_{eff} геликоидальной структуры было дано в работе Абдулхалима [14]. В ней было сделано предположение, что, если длина волны света много больше толщины смектического слоя (около 30Å), то физически правильно будет послойно усреднить тензор диэлектрической проницаемости и получить выражение для Δn_{eff} и $\Delta\alpha$ для всего слоя сегнетоэлектрического смектического жидкого кристалла, используя подход Беремана [60].

После процедуры усреднения было получено выражение для эффективного показателя двулучепреломления:

$$\Delta n_{\text{eff}} = \sqrt{\varepsilon_{\perp} + \Delta\varepsilon \cos^2\theta} - \sqrt{\varepsilon_{\perp} + \frac{\Delta\varepsilon}{2}\sin^2\theta} \cong \Delta n_{\text{mol}}\left[1 - \frac{3}{2}\sin^2\theta\right], \quad (1.5)$$

где $\Delta n_{\text{mol}} = \sqrt{\varepsilon_{\parallel}} - \sqrt{\varepsilon_{\perp}}$ – молекулярный показатель двулучепреломления. Здесь и в дальнейшем под молекулярным показателем преломления или двулучепреломления понимается показатель для случая пространственно-однородной структуры, то есть, когда геликоид раскручен электрическим полем или поверхностью.

Таким образом, наличие геликоидальной структуры уменьшает показатель двулучепреломления среды по сравнению с молекулярным. Этот обстоятельство будет использовано в третьей главе данного диссертационного исследования.

В отличие от Абдулхалима, в работе [59] Киселёв использовал подход блоховских волн для решения той же задачи. В более наглядном виде использование этого подхода продемонстрировано в работе Сильвестри [61], где приводится более сложная по сравнению с (1.5) формула для эффективного показателя двулучепреломления:

$$\Delta n_{\text{eff}} = \sqrt{\varepsilon_{\perp} + \Delta\varepsilon \cos^2\theta} - \sqrt{\frac{\varepsilon_{\perp}}{2}\left(1 + \frac{\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\perp} + \Delta\varepsilon \cos^2\theta}\right)}. \quad (1.6)$$

Отдельно отметим, что геликоидальная структура получается макроскопически одноосной, даже в случае двуосного эллипсоида молекулярных показателей преломления.

Упомянем также и тот факт, что геликоидальная структура вращает плоскость поляризации света. В случае планарной ориентации удельное вращение на единицу толщины [62] описывается соотношением:

$$\rho_{\perp} \sim \Delta\varepsilon^2 \sin^2 2\theta \frac{1}{\left(1 - \tilde{\varepsilon}_{\perp}\left(\frac{p}{\lambda}\right)^2\right)} \frac{p}{\lambda}, \quad (1.7)$$

где:

$$\tilde{\varepsilon}_{\perp} = \frac{\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp}}{2} - \frac{\Delta\varepsilon}{2}\cos^2\theta\,. \quad (1.8)$$

Как видно из 1.7, удельное вращение при малых шагах геликоида пропорционально отношению шага геликоида к длине волны света, причём при $p = \frac{\lambda}{\sqrt{\tilde{\varepsilon}_{\perp}}}$ должна

наблюдаться расходимость – селективное отражение, речь о котором пойдёт в следующей главе.

В случае гомеотропной ориентации выражение для удельного вращения имеет вид:

$$\rho_{\parallel} \sim \Delta\varepsilon^2 \frac{\tilde{n}^3 p^3}{\lambda^2(\tilde{n}^2 p^2 - \lambda^2)}, \tag{1.9}$$

где:

$$\tilde{n}^2 = \varepsilon_{\perp}\left[1 + \frac{1}{2}\frac{\Delta\varepsilon \sin^2\theta}{\varepsilon_{\perp} + \Delta\varepsilon \cos^2\theta}\right]. \tag{1.10}$$

При больших шагах геликоида $\rho_{\parallel} \sim \frac{p}{\lambda^2}$, при малых – $\rho_{\parallel} \sim \frac{p^3}{\lambda^4}$, а при $p = \frac{\lambda}{\tilde{n}}$ – селективное отражение.

Вращение плоскости поляризации оказывается ещё одной причиной необходимости уменьшения шага геликоида, так как при $p \ll \lambda$ вращение не наблюдается, рисунок 1.10.

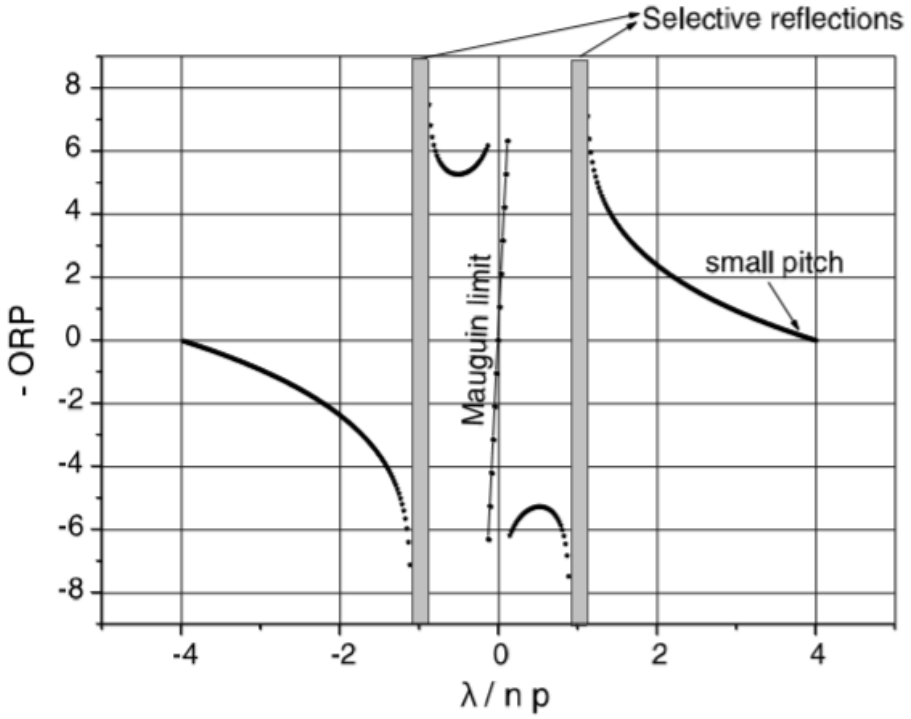


Рисунок 1.10 (из работы [63]). Зависимость удельного вращения для гомеотропно-ориентированного слоя жидкокристаллического сегнетоэлектрика. Вертикальная ось – логарифмическая.

*1.6.2 Цвета двулучепреломления в смектиках C**

Если на ячейку с планарно-ориентированным слоем геликоидального смектика C* подавать напряжение прямоугольной формы, а её саму поместить между скрещенными поляризатором и анализатором таким образом, что оптическая ось на один из знаков управляющего напряжения будет направлена вдоль оси поляризатора или анализатора, то светопропускание (для монохроматического света) такой системы будет описываться формулой:

$$T(\lambda) = \sin^2 4\,\alpha_{\text{eff}} \sin^2 \frac{\pi \cdot \Delta n_{\text{eff}}(\lambda) \cdot d}{\lambda}\,, \tag{1.11}$$

где α_{eff} – отклонение главной оптической оси от невозмущенного состояния (смотри раздел 1.6.1), d – толщина слоя жидкого кристалла. Очевидно, условием максимума пропускания является соотношение:

$$\sin^2 \frac{\pi \Delta n_{\text{eff}} d}{\lambda} = 1\,, \tag{1.12}$$

откуда следует, что в максимуме пропускания:

$$\frac{\Delta n_{\text{eff}} d}{\lambda} = \frac{l}{2}\,, \tag{1.13}$$

где l – целое число.

Если $l = 1$, то такая толщина слоя жидкого кристалла называется толщиной полуволновой пластинки:

$$d_{\lambda/2} = \frac{\lambda}{2\Delta n}\,. \tag{1.14}$$

Как видно из формулы (1.11), функция светопропускания системы из скрещенных поляризаторов и жидкокристаллической ячейки между ними осциллирует по длине волны. Если толщина d соответствует $l = 1$, то в видимый спектр попадает меньше одного периода этих осцилляций и светопропускание ячейки практически не зависит от длины волны света.

В работе [64] было показано, что если толщина слоя жидкокристаллического сегнетоэлектрика в ячейке d в (1.11) соответствует $l > 7$, то проходящий свет также получается ахроматическим, так как в видимом спектре пропускания более трёх максимумов. При этом теряется 50% от интенсивности падающего света.

В случае $2 < l < 6$ в видимый диапазон попадают 1 или 2 максимума пропускания. Такой спектр светопропускания воспринимается зрительно как определенный цвет, который назван цветом двулучепреломления [65].

Также цветами двулучепреломления можно управлять с помощью электрического поля, как это будет показано в разделе 1.6.4, рисунок 1.11.

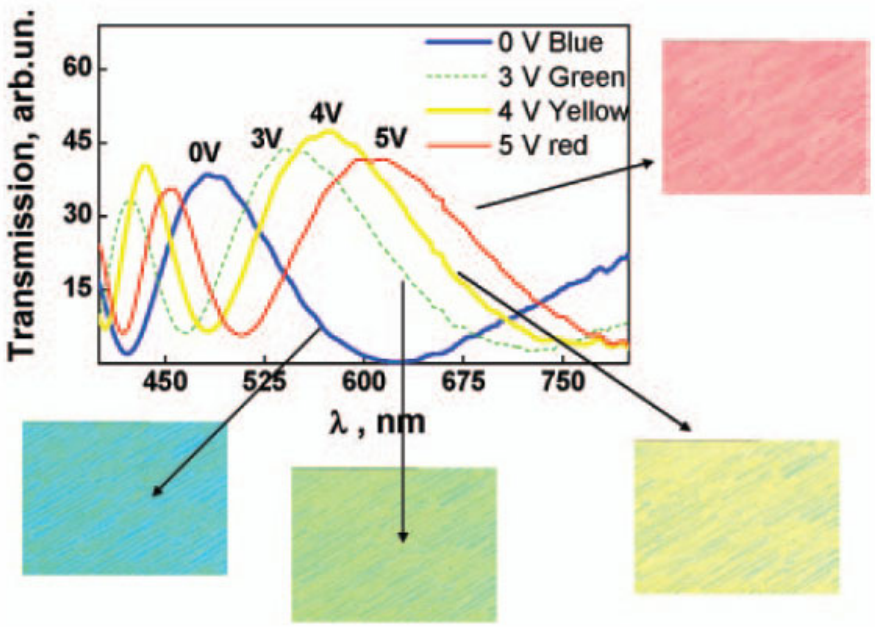


Рисунок 1.11 (из работы [65]). Спектры светопропускания слоя смектического C* жидкого кристалла (толщиной 6 мкм), в зависимости от приложенного напряжения.

*1.6.3 Проблема высокого показателя двулучепреломления смектиков C**

Показатель двулучепреломления жидкокристаллических сегнетоэлектриков, как правило, составляет от 0.15 до 0.25 [66], поэтому для того, чтобы удовлетворить условию (1.14) на длине волны 540 нм (максимальная спектральная чувствительность человеческого глаза), толщина полуволнового слоя жидкокристаллических сегнетоэлектриков в электрооптических ячейках должна составлять от 1.0 до 1.7 мкм. Однако изготовление электрооптических ячеек с толщиной до 1.7 мкм является технологически сложным процессом с выходом

годных менее 50% даже в специализированных чистых комнатах (класс чистоты ISO 3 и выше).

Увеличение толщины полуволновой пластинки жидкокристаллических сегнетоэлектриков до 2.6–3 мкм благодаря снижению показателя двулучепреломления значительно упростило бы технологию изготовления ячеек на основе жидкокристаллических сегнетоэлектриков, поскольку частицы пыли, которые могут попасть между подложками ячеек, не смогут нарушить однородность зазора и создать электрический контакт между электродами. Также с уменьшением показателя двулучепреломления происходит увеличением степени ахроматизма электрооптического модулятора на основе жидкокристаллических сегнетоэлектриков [67-70].

Тем не менее к моменту начала данной диссертационной работы жидкокристаллические сегнетоэлектрики с низким показателем двулучепреломления ($\Delta n \leq 0.1$) не были известны. Были опубликованы всего две статьи [71, 72], в которых низкий показатель двулучепреломления был одной из характеристик разработанных сегнетоэлектрических жидкокристаллических материалов, которую авторы приводили как справочный материал.

Авторы работы [71] создали смесевой жидкокристаллический сегнетоэлектрик с показателем двулучепреломления $\Delta n = 0.062$, но имеющий существенный недостаток: очень низкую спонтанную поляризацию $P_s = 2.5$ нКл/см^2, при которой времена отклика жидкокристаллического сегнетоэлектрика становятся сопоставимы с таковыми для нематических жидких кристаллов. В работе [72] предложен метод получения отрицательной дисперсии показателя двулучепреломления композитного материала на основе смектического жидкого кристалла и мономерных молекул. Полученный материал обладал показателем двулучепреломления $\Delta n \cong 0.06$, но в работе не исследовались типы смектических фаз. Также в обеих статьях [71, 72] не была исследована электрооптика разработанных материалов.

1.6.4 Взаимодействие геликоидальной структуры смектика C с внешним электрическим полем*

В отсутствии электрического поля невозмущенный геликоид можно описать зависимостью азимутального угла φ от координаты вдоль её оси (рисунок 1.12(а)):

$$\varphi = q_0 z\ , \tag{1.15}$$

где q_0– волновой вектор геликоида.

Слабое внешнее электрическое поле деформирует структуру геликоида, распределение азимутального угла принимает вид (рисунок 1.12(б, в)) [73]:

$$\varphi \cong q_0 z + a_E \sin q_0 z\ , \tag{1.16}$$

где $a_E = \frac{\pi^2}{16}\frac{E}{E_\mathrm{c}}$, E_c – поле раскрутки геликоида.

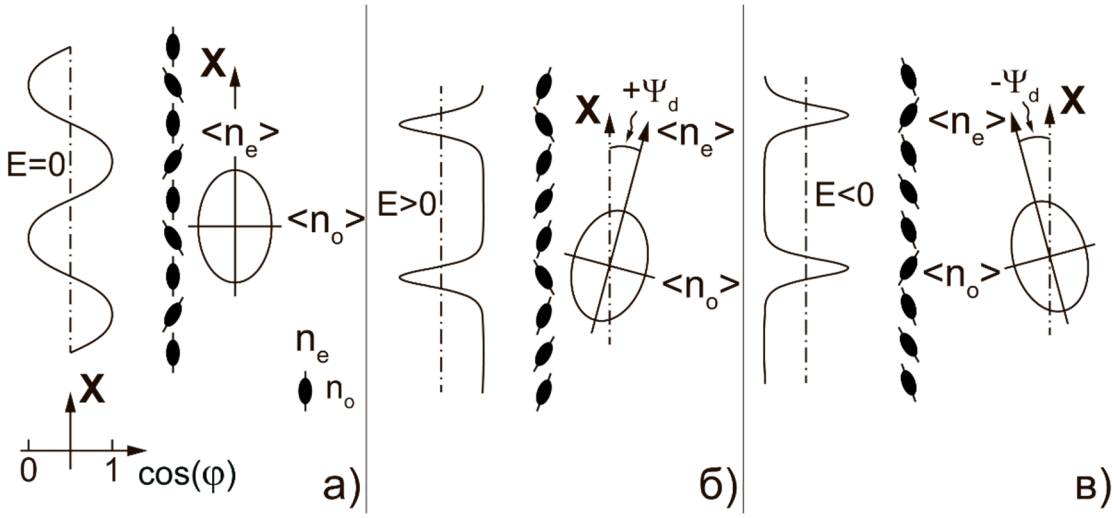


Рисунок 1.12 (из работы [12]). Распределение азимутального угла φ плоскости наклона директора в смектическом C* жидком кристалле и локальное распределение оптической индикатрисы, усреднённой по апертуре светового потока: а) при $E = 0$; б) и в) – при слабых полях $E \ll E_\mathrm{c}$.

В этом случае выражение для эффективного показателя двулучепреломления с учетом преобразований работы [15] приобретает вид:

$$\Delta n_\mathrm{eff} \cong \Delta n_\mathrm{mol}\left[1 - \frac{3}{2}\sin^2\theta + \frac{\sin^2 2\theta}{1-\frac{3}{2}\sin^2\theta}\left(\frac{{a_E}^2}{4}\right)\right]. \tag{1.17}$$

Также в работе [15] было показано, что можно заменить:

$$a_E = 2\varepsilon_0\frac{\chi_\mathrm{G}}{P_\mathrm{s}}E, \quad \chi_\mathrm{G} = \frac{{P_\mathrm{s}}^2}{K\sin^2\theta q_0^2}\,. \tag{1.18}$$

Такая замена позволяет перейти от критического поля раскрутки к материальным параметрам жидкого кристалла, а также установить связь между показателем двулучепреломления и диэлектрической восприимчивостью геликоидальной структуры.

Помимо изменения показателей преломления в электрическом поле происходит и поворот главной оптической оси:

$$\Psi(E) = \frac{\sin 2\theta}{2\left(1-\frac{3}{2}\sin^2\theta\right)}\frac{a_E}{2} = \frac{\sin 2\theta}{2\left(1-\frac{3}{2}\sin^2\theta\right)}\left(\varepsilon_0 \frac{\chi_G}{P_s}\right) E \ . \qquad (1.19)$$

Этот эффект получил название DHF (deformed helix ferroelectric) – эффект деформированного электрическим полем геликоида в жидкокристаллическом сегнетоэлектрике [13].

Следует отметить, что в отличие от случая невозмущенного геликоида эллипсоид эффективных показателей преломления в электрическом поле оказывается в общем случае двуосным. Величина индуцированной двуосности может достигать $5{\cdot}10^{-3}$ [18], чем можно пренебречь при планарной ориентации, но необходимо учитывать при гомеотропной [17].

1.6.5 Раскрутка геликоида в электрическом поле

Теории Абдулхалима [14] и Киселёва [59] работают в малых полях, при условии $a_E \ll 1$ ($E < \frac{E_c}{3}$, $\Psi < \frac{\theta}{3}$). По мере увеличения напряженности электрического поля E и приближения его к критическому полю раскрутки геликоида E_c расхождение теории и эксперимента увеличивается.

Согласно теории полевого фазового перехода, предложенной Урбанц и Жэкшем в 1991 году [74] в малых полях зависимости шага геликоида p и макроскопической поляризации $\langle P \rangle$ от приведённого поля ε имеют вид:

$$\frac{p}{p_0} = 1 + \frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{4}\right)^4 \varepsilon^2 \ , \qquad (1.20)$$

$$\frac{\langle P \rangle}{E} = \chi_G \left[1 + \frac{5}{8}\left(\frac{\pi}{4}\right)^4 \varepsilon^2\right], \qquad (1.21)$$

где $\varepsilon = \frac{E}{E_c}$ – приведённое поле, p_0 – шаг геликоида в отсутствие электрического поля.

При стремлении E к E_c вышеуказанные зависимости испытывают резкое увеличение с расходимостью в точке $E = E_c$ (рисунок 1.13). Однако в экспериментах плавной раскрутки геликоида не наблюдается, а по достижении электрическим полем некоторой критической величины геликоидальная структура распадается на отдельные домены, на которых наблюдается интенсивное рассеяние света [75].

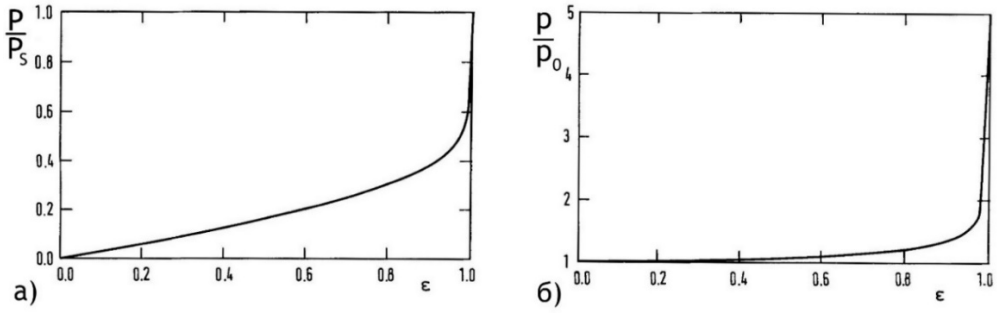


Рисунок 1.13. Зависимости поляризации (а) и шага геликоидальной структуры (б) от электрического поля. В точке $E = E_c$, ($\varepsilon = 1$) наблюдается расходимость. [74]

Отметим, что E_c является константой при низких частотах управляющего напряжения, менее 1 Гц, а при увеличении частоты начинает возрастать, рисунок 1.14 [76]. На сегодняшний день не существует теорий, объясняющих зависимость $E_c(f)$, которая всегда наблюдается в эксперименте.

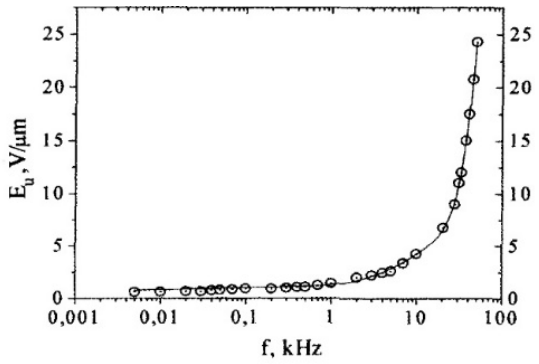


Рисунок 1.14 (из работы [76]). Зависимость критического поля раскрутки геликоида от частоты для кристалла СЖК-388. Толщина слоя жидкого кристалла в ячейке – 2 мкм, шаг геликода – 220 нм, температура – 20°С.

1.6.6 Подавление геликоида в электрическом поле

Если к слою смектического C* жидкого кристалла приложить напряжение $U > U_c$ такое, что напряженность электрического поля превысит критическое $E > E_c$, то геликоидальная структура перейдёт в пространственно-однородную. Если же подавать на ячейку управляющее напряжение прямоугольной формы (меандр) амплитудой $U > U_c$, то геликоид будет оставаться раскрученным электрическим полем. Такой режим получил название ESH – electrically suppressed helix [5, 6, 77].

В режиме ESH директор жидкого кристалла переключается по смектическому конусу так же, как и в SSFLC эффекте. Диссипация энергия в процессе такого переключения определяется величиной так называемой вращательной вязкости γ_φ смектической C фазы жидких кристаллов, которая была введена в работе Пожидаева с соавторами [46].

Помимо вращательной вязкости γ_φ в смектической C* фазе существует также и коэффициент вращательной вязкости γ_θ, который характеризует диссипацию энергии при возмущениях угла наклона молекул в смектических слоях. При одной и той же температуре коэффициент γ_θ обычно на два порядка больше коэффициента γ_φ [46]. Это означает, что энергетически выгодными являются повороты директора по углу φ, а по углу θ (смотри рисунок 1.5) повороты осуществляются только в том случае, когда степень свободы по углу φ каким-либо способом (например, с помощью электрического поля) блокирована.

В той же работе были получены соотношения, связывающие γ_φ и γ_θ с углом наклона молекул в смектических слоях при $\theta^2 \ll 1$:

$$\gamma_\varphi = a_\varphi \theta^2 \cdot \exp(U_\varphi / kT)\,, \tag{1.22}$$

$$\gamma_\theta = a_\varphi \exp(U_\varphi / kT) + a_\theta \theta^2 \exp(U_\theta / kT)\,, \tag{1.23}$$

где a_φ и a_θ – постоянные величины, а U_φ и U_θ являются потенциальными барьерами:

$$U_\varphi = J_0\theta^2 + J_2\theta^4\,, \qquad U_\theta = J_0/4 + 0.25J_2\theta^4\,. \tag{1.24}$$

Из (1.22) и (1.23) видно, что U_φ и U_θ имеют смысл активационных барьеров при движении директора по соответствующей координате.

Экспериментально коэффициент вращательной вязкости γ_φ можно определить, измерив спонтанную поляризацию P_S и время переориентации директора по смектическому конусу τ_φ под действием электрического поля с напряжённостью E [46]:

$$\tau_\varphi = \frac{\gamma_\varphi}{P_S E}. \qquad (1.25)$$

1.7 Антисегнетоэлектрические жидкие кристаллы

Первый жидкокристаллический антисегнетоэлектрик был обнаружен в 1982 году [23] группой советских физиков в смеси двух жидкокристаллических сегнетоэлектриков. Однако предположение об обнаружении антисегнетоэлектричества в жидких кристаллах было сделано весьма скромно в одном из разделов статьи. В результате большинство ссылок на открытие антисегнетоэлектрических жидких кристаллов относятся к более поздним работам зарубежных авторов, опубликованным в 1988-1989 годах [24-26].

Отметим, что под жидкокристаллическим антисегнетоэлектриком понимается материал, у которого существует антисегнетоэлектрическая фаза. При нагревании этот же материал может перейти в сегнетоэлектрическую фазу.

Антисегнетоэлектрическая фаза (обозначается C_A^*) так же, как и сегнетоэлектрическая, рисунок 1.15(а), является наклонной фазой, но, по существующей на сегодняшний день модели, вектор спонтанной поляризации в каждом следующем слое меняет азимутальное направление на π, рисунок 1.15(б).

Соответственно, различаются упаковки негеликоидальных смектиков С*: синклинная в сегнетоэлектрической фазе (рисунок 1.15(а)) и антиклинная в антисегнетоэлектрической (рисунок 1.15(б)). Элементарная ячейка сегнетоэлектрической фазы состоит из одного смектического слоя (угол φ мало меняется между соседними слоями). В антисегнетоэлектрической же фазе

элементарная ячейка уже состоит из двух слоев, азимутальный угол φ между которыми скачком меняется на π.

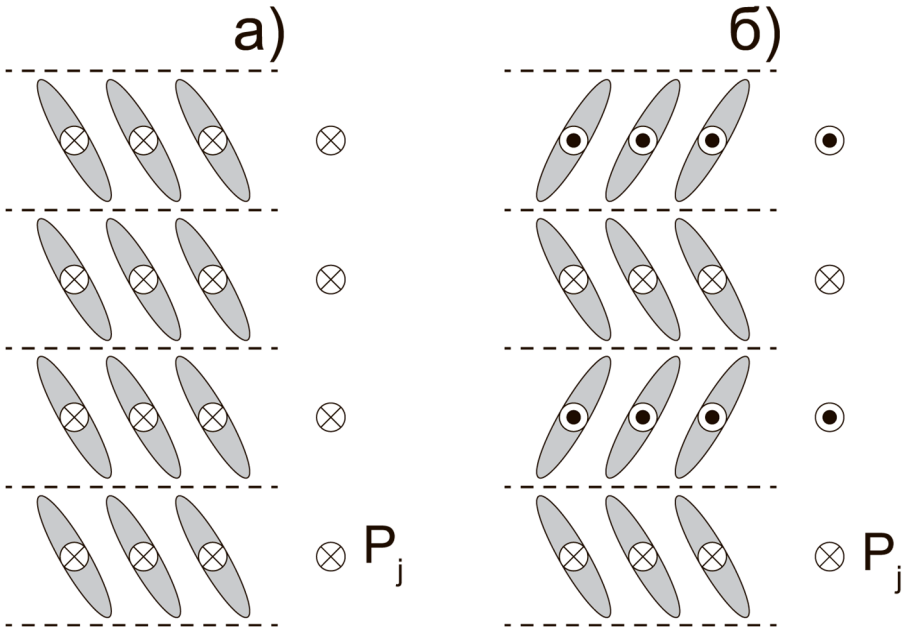


Рисунок 1.15. Сравнение сегнетоэлектрической упаковки (а) и антисегнетоэлектрической (б).

Помимо сегнетоэлектрической и антисегнетоэлектрической фаз существуют ещё и ферриэлектрические. Элементарная ячейка жидкокристаллических ферриэлектриков состоит из трёх и более слоёв. Однако их рассмотрение выходит за рамки данной работы.

Несмотря на то, что антисегнетоэлектрические жидкие кристаллы использовались для разработки прототипов дисплеев уже давно [78-80], и несмотря на большие успехи в области материаловедения антисегнетоэлектрических жидких кристаллов в последующие годы [27, 81-85], дисплеи, в которых используются эти материалы, все еще далеки от возможности коммерческого применения [27, 86]. Основными недостатками антисегнетоэлектрических жидких кристаллов являются неустойчивость однородной ориентации к механическому воздействию, ярко выраженная двойная W-образная петля гистерезиса и плохое оптическое качество жидкокристаллических ячеек на их основе [27, 28]. «Шок-проблема»

антисегнетоэлектрических жидких кристаллов решалась путём их стабилизации полимером [83, 87-90].

Вместе с тем так называемые ортоконические антисегнетоэлектрические жидкие кристаллы [84, 85, 91, 92] обеспечивают превосходное оптическое качество электрооптических модуляторов благодаря углу наклона 45°, при котором обеспечивается переключение между макроскопически оптически-изотропным и анизотропным состояниями. Но антисегнетоэлектрическая фаза C_A^* таких жидких кристаллов при комнатной температуре характеризуется большими временами отклика порядка 1 мс [93-97]. При этом компенсация гистерезиса в электрооптическом отклике может быть достигнута для такого типа антисегнетоэлектрических жидких кристаллов только с использованием сложной формы управляющего напряжения [86] или асимметричного переключения при различных граничных условиях [98].

Следует также отметить, что большинство устройств на основе жидкокристаллических антисегнетоэлектриков используют SSFLC-эффект, для реализации которого необходим шаг геликоида порядка нескольких микрометров [27, 91, 93]. Вместе с тем типичные значения шага геликоида большинства жидкокристаллических антисегнетоэлектриков составляют около 1 мкм [93]. Напротив, указанные значения шага слишком велики для применения в электрооптических режимах, основанных на эффекте деформации геликоидальной структуры [10]. Таким образом, прикладной потенциал антисегнетоэлектрических жидких кристаллов с ультракоротким (субволновым) шагом геликоида не рассматривался до сих пор по причине отсутствия таковых жидких кристаллов.

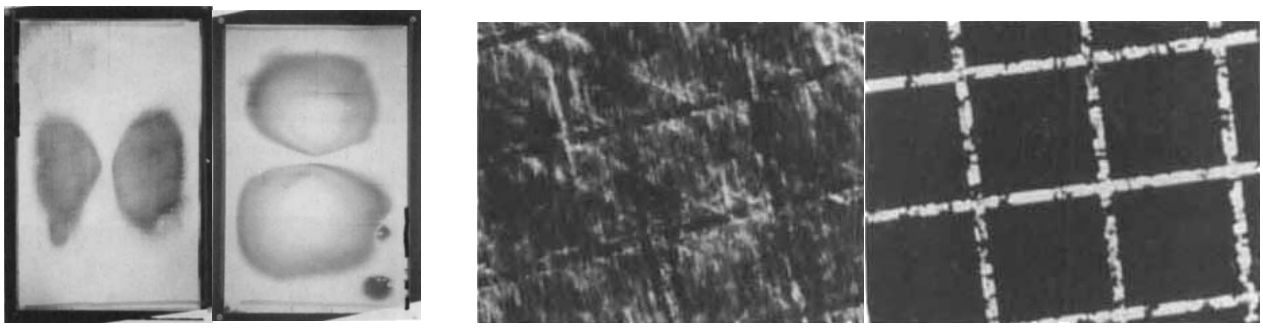
1.8. "Шок-проблема" смектических жидких кристаллов

Главным недостатком смектических жидких кристаллов является то, что их монодоменные слои необратимо разрушаются при механических воздействиях, поскольку течения не наблюдается, если деформации превышают некоторую

критическую величину. Такое механическое разрушение монодоменной структуры получило название "шок-проблема".

Впервые "шок-проблема" была сформулирована японскими физиками в 1993 году [28]. Суть "шок-проблемы" иллюстрируется рисунком 1.16.

После 1993 года решить "шок-проблему" пыталась группа профессора Хаазе из университета г. Дармштадт (Германия), для чего разрабатывались смеси несоразмерных по длине молекул. В результате в 2010 году Хаазе и белорусские физики [99] предложили смеси, которые «текут» значительно лучше, чем типичные смектические жидкие кристаллы. Однако они всё равно «текут» недостаточно хорошо: восстанавливаются, только если толщина слоя жидкого кристалла под давлением уменьшается не более, чем в 2 раза; контраст падает до 3 раз после деформации; время отклика у них 150 мкс при напряженности поля 10 В/мкм.



I II(а) II(б)

Рисунок 1.16. "Шок-проблема". (I) в результате механического давления на ячейку на основе жидкокристаллического сегнетоэлектрика возникают необратимые дефекты ориентации; (II) высокий контраст черного и белого до деформации (а) и серое поле после деформации (б). [28]

В 2011 году Пожидаевым и соавторами [100] была предложена многокомпонентная ахиральная смесь, в которую входили нематические жидкие кристаллы и ахиральные смектики в качестве смектической С матрицы и немозогенное хиральное вещество. Эта смесь показывала хорошие времена отклика: 130 мкс при напряженности поля 1 В/мкм, однако время восстановления ориентации после деформации составляло десятки секунд при заметном ухудшении оптического качества.

Заключение к главе 1 и общая постановка задач исследования

Приведенный анализ литературных данных показал, что, хотя сегнетоэлектрические смектические С* жидкие кристаллы с субволновым шагом геликоида создают принципиально новые возможности для развития фотоники, некоторые вопросы их физического материаловедения ещё не решены:

- не созданы «shock-free» жидкокристаллические сегнетоэлектрики, оптическое качество которых восстанавливалось бы после механического воздействия;
- подход к созданию сегнетоэлектрического смектического С* жидкого кристалла из смеси несегнетоэлекрических компонентов и хиральных немезогенных добавок не распространён на антисегнетоэлектрические жидкие кристаллы, в том числе с субволновым шагом геликоидальной структуры;
- не созданы жидкокристаллические сегнетоэлектрики с низким показателем двулучепреломления, менее 0.1.

Экспериментальная проработка перечисленных выше вопросов стала основой данной диссертационной работы. Стоить отметить, что решение этих вопросов может устранить препятствия для коммерческого использования сегнетоэлектрических жидких кристаллов. Это необходимое условие, но недостаточное. Разработанные материалы, очевидно, должны обладать параметрами не хуже, чем у жидкокристаллических сегнето- и антисегнетоэлектриков, известных на сегодняшний день: поляризацией хотя бы в несколько десятков нКл/см^2, углом наклона смектических слоев свыше 30 градусов для DHF-эффекта или близким к 22.5 градусам для SSFLC-эффекта, широким температурным интервалом сегнетоэлектрической (антисегнетоэлектрической) фазы.

Глава 2. Методы исследования жидкокристаллических сегнетоэлектриков

2.1. Технологические аспекты сборки жидкокристаллических ячеек и приготовления жидкокристаллических смесей

2.1.1. Сборка жидкокристаллических ячеек

Для изготовления жидкокристаллических ячеек использовалось дисплейное стекло размером 1×20×15 мм с предварительно нанесенным на одну поверхность прозрачным токопроводящим покрытием ITO (indium thin oxide), рисунок 2.1. Поверх слоя ITO по технологии spin-coating наносился слой ориентанта, представляющий собой анизотропную полимерную плёнку, обеспечивающую планарную или гомеотропную ориентацию жидкого кристалла. Кроме того, при необходимости, между ITO и ориентантом наносился диэлектрический слой Al_2O_3 для уменьшения вероятности электрического пробоя.

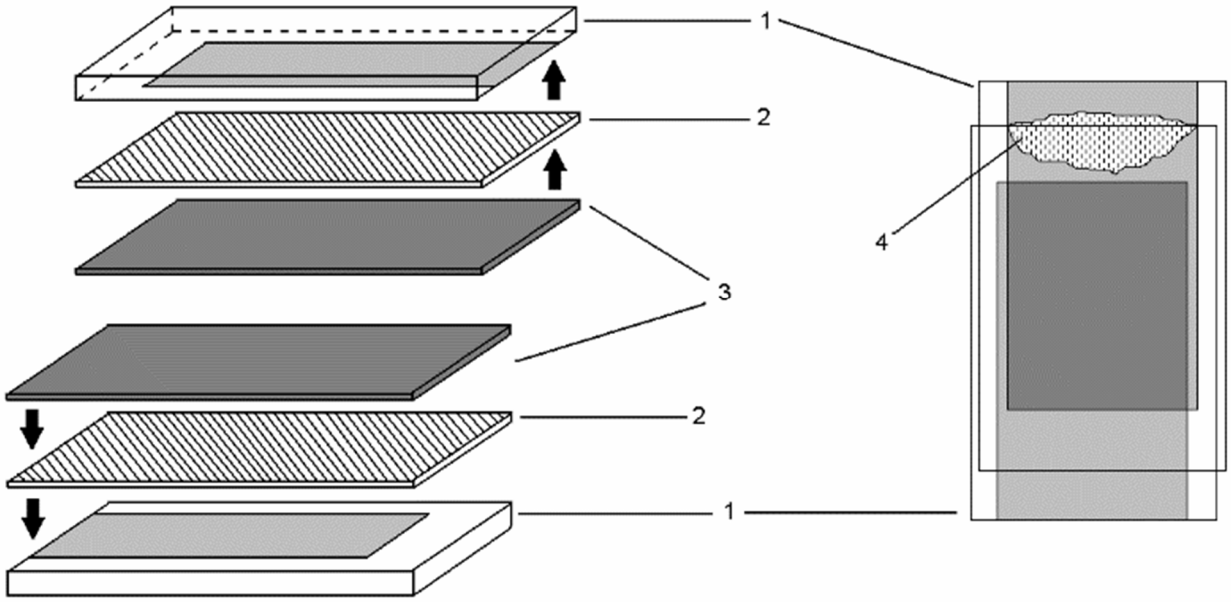
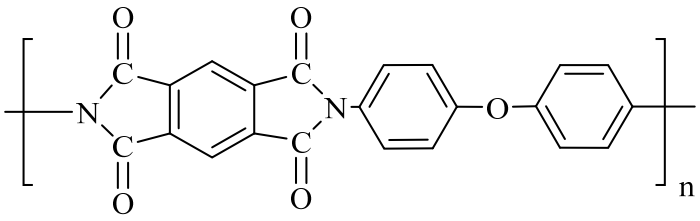


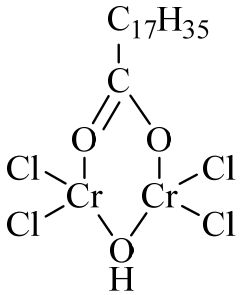
Рисунок 2.1. Общая схема сборки жидкокристаллической ячейки. 1 – стеклянная пластина со слоем ITO, 2 – диэлектрический слой Al_2O_3, 3 – слой ориентанта, 4 – жидкий кристалл.

В данном диссертационном исследовании для планарной ориентации использовался ориентант ПМДА-ОДА (пиромеллитовый диангидрид - 4,4’ оксидианилина):



Для получения слоя ориентанта на ITO 0.5% раствор полиамидокислоты в ДМФА (диметилформамид) наносился спин-коатером при 3000 оборотах на стекло с ITO. После чего производилась сушка (для испарения растворителя) при 180°C в течение 1 часа и иммидизация (циклизация амидокислоты в полиимид) при 290°C в течение 1 часа.

Гомеотропная ориентация в ячейках обеспечивалась хромоланом (хромстеарилхлоридом) [16].



Для создания пленки 0.25% раствор хромолана в изопропаноле наносился спин-коатером при 3000 оборотах. Сушка производилась при 130°C в течение 1 часа.

Необходимый зазор между стеклянными пластинами задавался спейсерами, рисунок 2.2 – калиброванными стеклянными шариками (номиналом от 1.7 до 18 мкм), равномерно распределёнными по всей площади пластин. Для обеспечения зазора свыше 20 мкм вместо спейсеров использовались тефлоновые плёнки калиброванной толщины.

Зазор d в ячейке измерялся как расстояние между пластинами плоского конденсатора (ёмкость пустой ячейки измерялась LCR-метром HB14 на частоте 1кГц):

$$d = \frac{\varepsilon_0 S}{C}, \tag{2.1}$$

где C – измеренная ёмкость пустой ячейки, S – площадь перекрытия электродов.

Для более точных исследований зазор контролировался интерферометрическим методом с помощью спектрометра OceanOptics USB-4000. Для этого пустая ячейка освещалась лампой накаливания: луч, прошедший через ячейку, и луч, дважды отразившийся от поверхностей стекол, интерферировали друг с другом. По интерференционной картине можно определить зазор между стеклами с погрешностью менее 1 мкм:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_2 - \lambda_1)}, \quad (2.2)$$

где λ_1 и λ_2 – соседние максимумы или минимумы спектральной интерференционной картины, а d – толщина слоя жидкого кристалла.

Возможен также расчет толщины по пикам λ_1 и λ_2, которые не находятся рядом:

$$d = \frac{(k+1)\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_2 - \lambda_1)}, \quad (2.3)$$

где k – количество пиков между λ_1 и λ_2.

Для фиксации зазора ячейка склеивалась эпоксидным или УФ отверждаемым клеем по её длинным сторонам. Заполнение собранной ячейки производилось на ИК-печи AOYUE Int853A, при температуре, соответствующей изотропной фазе жидкого кристалла. При помощи шпателя небольшое количество жидкокристаллического вещества наносилось на стык стеклянных пластин, после чего под действием капиллярных сил жидкий кристалл затекал в ячейку.

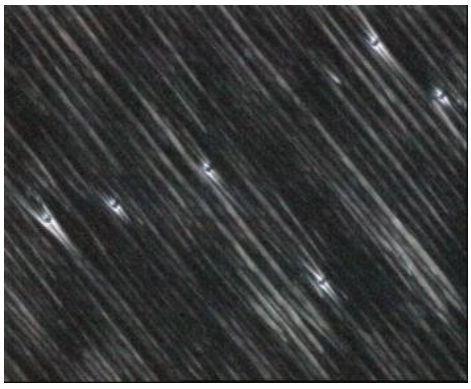


Рисунок 2.2. Текстура 1.7 мкм слоя жидкого кристалла С*ЖК-408. Точечные дефекты – нарушения ориентации вокруг спейсеров. Размер микрофотографии – 135×165 мкм. [66]

2.1.2. Приготовление многокомпонентных жидкокристаллических смесей

После синтеза все химические соединения проверялись самими химиками-синтетиками методами хроматографии и ядерного магнитного резонанса (ЯМР). После получения индивидуальных химических соединений от синтетиков, эти вещества дополнительно исследовались методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), чтобы убедиться, что все температуры фазовых переходов и энтальпии переходов для уже известных соединений совпадают с литературными данными. Проверялась также и ионная проводимость: для чистых соединений она должна быть порядка 10^{-10}-10^{-11} ом.

Для приготовления смесей компоненты взвешивались на аналитических весах CAS CAUW-120D с точностью 0.02 мг. Отметим, что при комнатной температуре в 22-23°C все используемые индивидуальные компоненты находились в кристаллической фазе, поэтому при взвешивании они переносились лабораторным шпателем. Все компоненты засыпались в одну бюксу, в которую затем заливался ацетон с целью полного перемешивания всех компонентов в растворе. Затем ацетон медленно выпаривался при температуре 60°C на ИК-печи.

Для проверки повторяемости результатов каждая приготовленная смесь заправлялась в три ячейки, которые измерялись независимо, затем полученные результаты усреднялись. Через 3 дня на этих же ячейках проводились повторные измерения. В том случае, если отличие измеренных параметров составляло менее 10%, то результаты шли в работу.

2.2. Общая блок-схема эксперимента

Общая блок-схема экспериментальной установки представлена на рисунке 2.3. Предварительно подготовленная ячейка, заправленная жидким кристаллом, помещалась на поворотный столик микроскопа, напряжение на нее подавалось либо непосредственно с генератора напряжений Agilent 33220A, рисунок 2.3, либо через усилитель. Усилитель требуется для исследования толстых слоёв жидкого

кристалла в ячейках: например, при толщине слоя жидкого кристалла в 50 мкм требуются управляющие сигналы амплитудой 400 вольт для создания напряженности поля до 8 В/мкм. Схема усилителя разработана автором работы на основе микросхемы Apex PA94. Усилитель позволяет управлять высокоемкостными нагрузками до 50 нФ с нарастанием фронта не хуже 100 В/мкс.

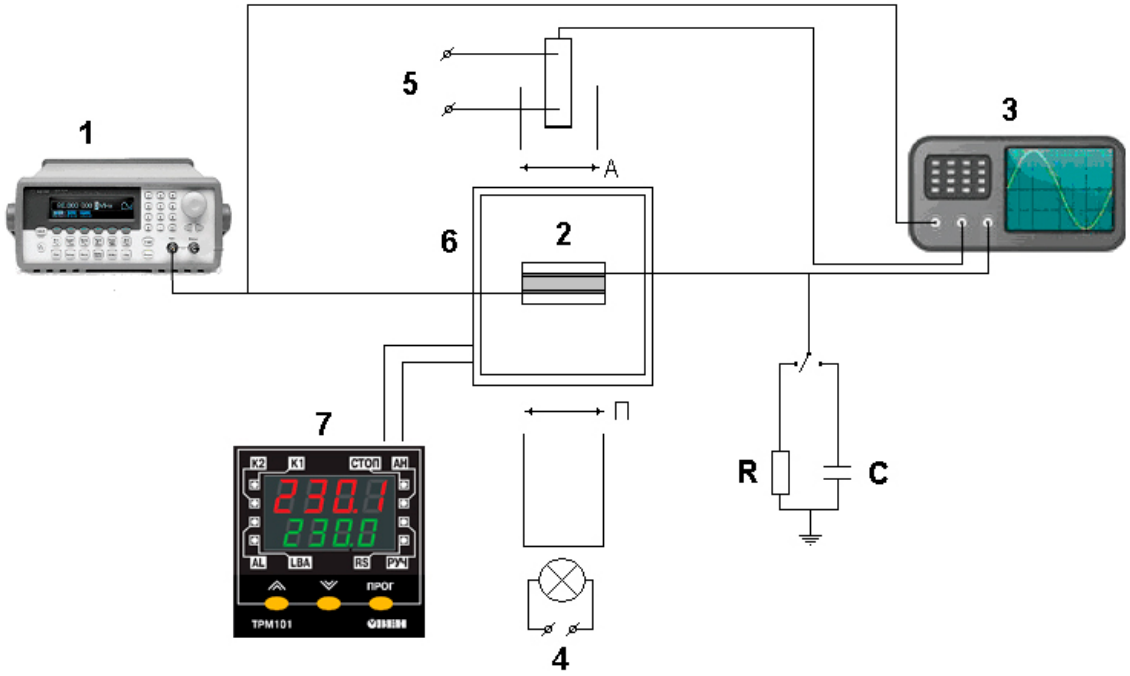


Рисунок 2.3. Общая блок-схема эксперимента. 1 – генератор импульсов управляющего напряжения, 2 – электрооптическая жидкокристаллическая ячейка, 3 – осциллограф, 4 – источник света, 5 – ФЭУ или фотодиод, 6 – термостат, 7 – блок управления термостатом.

При проведении электрооптических исследований в качестве источника света применялись лампа подсветки микроскопа, светодиоды серии CREE XP-E и CREE XP-E2 или полупроводниковые лазеры.

Осциллограф, рисунок 2.3, использовался для наблюдения и измерения параметров сигнала, который снимался не напрямую с ячейки, а с включенных последовательно с ней резистора или конденсатора в зависимости от вида проводимых измерений. При проведении электрооптических измерений сигнал с ФЭУ-68 или фотодиода OPT-101 поступал на осциллограф Lecroy WaveJet 324, а при проведении температурных экспериментов ячейка помещалась в термостат,

рисунок 2.4, изготовленный автором работы, который поддерживает заданную температуру с точностью ±0.1°C. Калибровка контроллера температуры проводилась по тающему льду и кипящей воде.

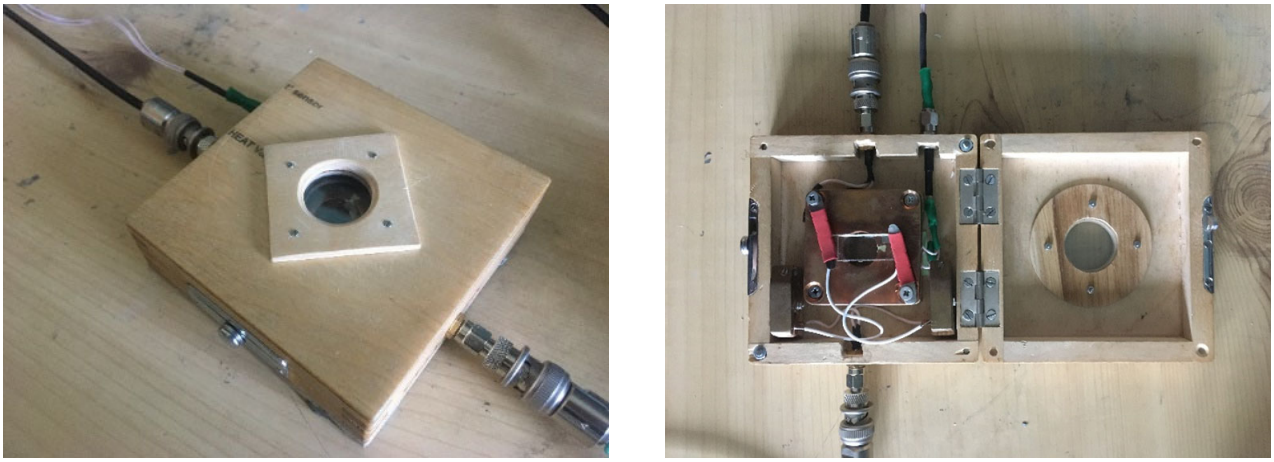


Рисунок 2.4. Термостат для измерения температурных зависимостей. В качестве нагревательных элементов используются два керамических резистора сопротивлением 15 Ом. В качестве теплопроводника – медная пластина толщиной 5 мм. Максимальная мощность нагревателя – 10 Вт, максимальная температура нагрева – 120°C. В качестве датчика используется платиновое термосопротивление Pt100 класса AA (допуск $\pm(0.1 + 0.0017\cdot|T|)$). Контроль температуры выполнен по ПИД схеме с помощью контроллера ОВЕН ТРМ101.

2.3. Методика электрооптических измерений

Под электрооптическим откликом жидкого кристалла понимается изменение светопропускания жидкокристаллической ячейки при изменении напряжения, приложенного к слою жидкого кристалла. Существуют стандартные приёмы регистрации электрооптического отклика [34], которые были использованы и в данной работе.

Для регистрации отклика ячейка помещалась между скрещенными поляризатором и анализатором на поворотном столике микроскопа. Такая схема позволяет измерять как светопропускание и контрастное отношение, так и угол наклона молекул в смектических слоях путем поворота ячейки относительно поляризаторов [36, 73].

Для этого необходимо измерить зависимость $\alpha(E)$ поворота главной оптической оси смектического жидкого кристалла от приложенного электрического поля на прямоугольных импульсах управляющего напряжения. При измерениях столик микроскопа с закрепленной ячейкой для каждого значения приложенного напряжения поворачивается в положение минимума светопропускания на один из знаков электрического поля и снимается отсчёт α_1 по нониусу поворотного механизма (с точностью 0.1 градуса). Затем столик поворачивается до минимума светопропускания на противоположный знак электрического поля и вновь снимается отсчёт α_2. Угол отклонения главной оптической оси вычисляется по формуле:

$$\alpha = \frac{1}{2}(\alpha_2 - \alpha_1) \, . \tag{2.4}$$

Стоит отметить, что поворот из положения α_1 к α_2 выполняется через положение, соответствующее совпадению оси невозмущенного геликоида (первоначальное положение оси геликоида, без приложенного электрического поля) и оси поляризатора или анализатора.

Угол θ измеряется в пространственно-однородном случае распределения директора, то есть при $E > E_{\mathrm{c}}$. Однако в этом случае прямое измерение спонтанного угла наклона $\theta_0(T)$ (т.е. угла наклона молекул в смектических слоях в отсутствие электрического поля) не представляется возможным из-за значительного вклада электроклинного эффекта [101] как в фазе SmC*, так и в SmA* вблизи фазового перехода. В дополнение к спонтанному углу наклона молекулы $\theta_0(T)$ в SmC* фазе электрическое поле индуцирует некоторый дополнительный наклон $\theta_{\mathrm{ind}}(T, E)$:

$$\theta(T, E) = \theta_0(T) + \theta_{\mathrm{ind}}(T, E) \, . \tag{2.5}$$

Для того, чтобы найти спонтанный угол наклона θ_0, необходимо экстраполировать зависимость $\alpha(E)$, измеренную в эксперименте, к нулевому полю. Экстраполяцию необходимо выполнять по той части кривой, когда геликоид

уже полностью раскрутился, то есть при $E > E_c$. Экстраполяция производилась линейной зависимостью, рисунок 2.5.

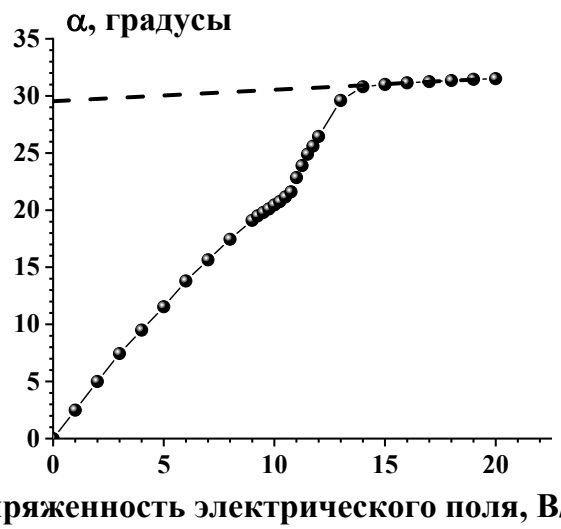


Рисунок 2.5. Полевая зависимость угла отклонения главной оптической оси в DHF-эффекте. Экстраполяция линейной зависимостью нанесена пунктиром.

2.4. Методика диэлектрических измерений

Ток, протекающий через жидкокристаллическую ячейку при переориентации вектора спонтанной поляризации под действием внешнего электрического поля, можно регистрировать, измеряя падения напряжения, которое он создаёт на резисторе с сопротивлением, много меньшим сопротивления жидкокристаллической ячейки. В общем случае этот ток состоит их трёх компонент:

$$I_\Sigma = I_\mathrm{D} + I_\Omega + I_\mathrm{P} = C_{\text{яч}} \frac{dV}{dt} + \frac{V}{R} + S \frac{dP}{dt}, \qquad (2.6)$$

где I_Ω – омический ток, вызываемый свободными носителями заряда, I_D – емкостной ток, I_P – ток переполяризации, обусловленный переориентацией вектора спонтанной поляризации после смены знака управляющего напряжения V, R – сопротивление ячейки, $C_{\text{яч}}$ – ёмкость ячейки, P – поляризация ячейки. На рисунке 2.6 показана форма суммарного тока через жидкокристаллическую ячейку и форма трех его составляющих.

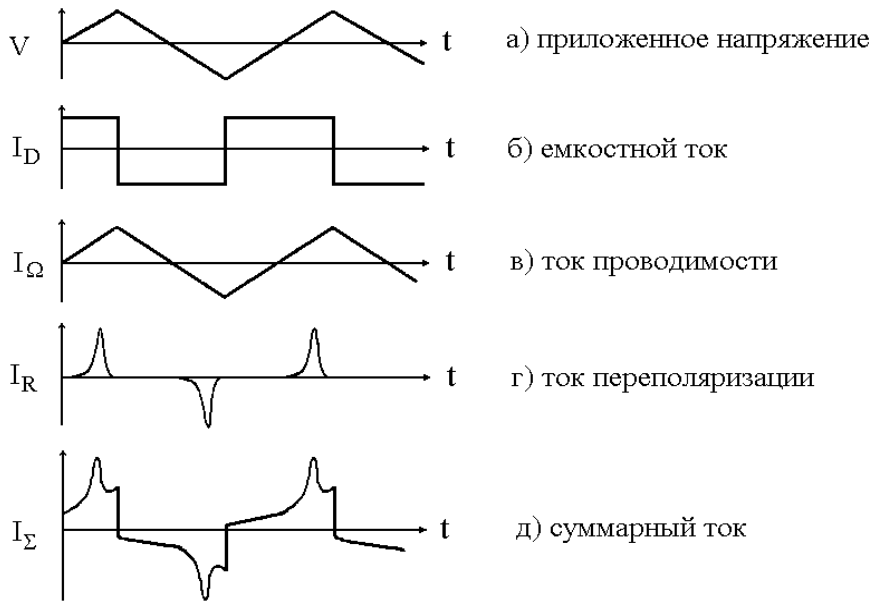


Рисунок 2.6. Типичная форма составляющих тока (б, в, г), протекающих через ячейку, заправленную сегнетоэлектрическим жидким кристаллом, под действием приложенного напряжения (а), и суммарный ток через ячейку (д). [66]

Для получения зависимостей поляризации от приложенного электрического поля $P(E)$ необходимо проинтегрировать зависимости $I_{\mathrm{P}}(E)$. Самым удобным способом интегрирования является использование конденсатора, включённого последовательно с ячейкой [102]. Блок-схема такого эксперимента представлена на рисунке 2.7. Снимаемый в этом случае с конденсатора сигнал содержит две составляющие, рисунок 2.8. Быстрая составляющая U_{D} представляет собой отклик, связанный с высокочастотной частью диэлектрической проницаемости, а медленная U_{P} – с поляризацией надмолекулярной структуры.

Суммарная поляризация P ячейки жидкокристаллического сегнетоэлектрика (см. выражение (1.1)), измеренная с помощью метода интегрирования тока переполяризации, выражается так:

$$P = \chi_\infty E + P_{\mathrm{M}}(T,E) = \chi_\infty E + P_{\mathrm{s}}(T) + P_{\mathrm{ind}}(T,E)\,, \qquad (2.7)$$

где χ_∞ – составляющая диэлектрической восприимчивости, которая характеризует поляризуемость молекул и присутствует во всех типах диэлектриков и $P_{\mathrm{ind}}(T,E)$ – поляризация, обусловленная электроклинным эффектом.

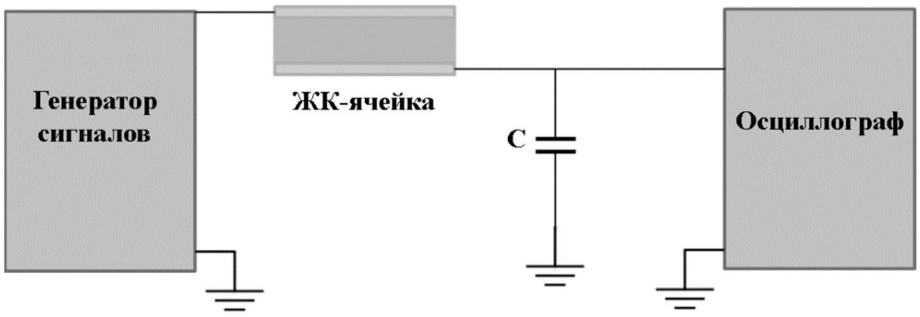


Рисунок 2.7. Блок-схема установки интегрирования токов переполяризации жидкокристаллического сегнетоэлектрика.

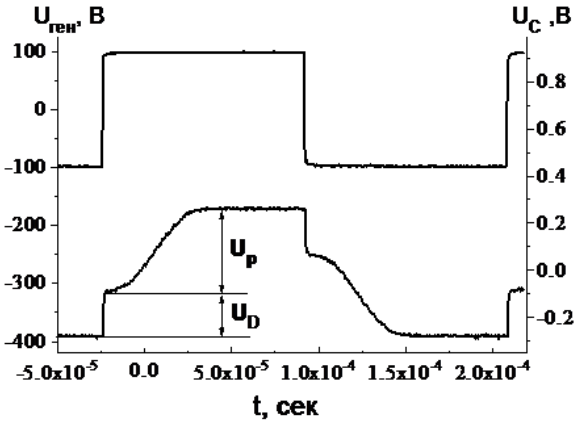


Рисунок 2.8. Зависимости напряжения от времени на экране осциллографа. Верхняя кривая – напряжение, приложенное к ячейке, нижняя кривая – напряжение на конденсаторе *C*. [66]

Аналогичные соотношения справедливы и для диэлектрической восприимчивости:

$$\chi(E) = \chi_\infty + \chi_\mathrm{s}(E)\,, \tag{2.8}$$

где

$$\chi_\mathrm{s}(E) = \frac{\partial P_\mathrm{M}(E)}{\partial E}\,. \tag{2.9}$$

Здесь χ_∞ характеризует способность молекул поляризоваться под действием электрического поля, а $\chi_\mathrm{s}(E)$ – способность спонтанно поляризованной структуры переориентироваться во внешнем электрическом поле, изменяя проекцию поляризации на направление полярной оси. Если $E > E_\mathrm{c}$, то есть геликоид раскручен, то $\chi_\mathrm{s}(E) \equiv \chi_\theta(E)$ – диэлектрическая восприимчивость «мягкой» моды (которая связана с флуктуациями угла наклона θ молекул в смектических слоях).

Если же $E \to 0$, то $\chi_{\mathrm{s}}(E) \equiv \chi_{\mathrm{G}}$ – диэлектрическая восприимчивость геликоидальной структуры.

Спонтанная поляризация вычисляется по формуле [102]:

$$P_{\mathrm{s}} = \frac{CU_{\mathrm{P}}}{2S}, \tag{2.10}$$

где S – площадь поверхности жидкого кристалла, ограниченная проводящими электродами ячейки, а C – ёмкость интегрирующего конденсатора.

При уменьшении ёмкости конденсатора, амплитуда сигнала U_P увеличивается, однако слишком низкая ёмкость ведёт к разрядке конденсатора через внутреннее сопротивление осциллографа (1 Мом). В данной работе использовались конденсаторы ёмкостями 1 и 2.2 мкФ, которые позволяют работать на частотах управляющего напряжения от 1 Гц и выше.

Площадь слоя жидкого кристалла между электродами, к которому прикладывалось электрическое поле, первоначально измерялась линейкой с полумиллиметровыми рисками (Vogel Blue line). Для более точных измерений ячейка фотографировалась через 1.5x объектив микроскопа, после чего её площадь вычислялась в графическом редакторе.

Зависимость $U_{\mathrm{P}}(t)$ (рисунок 2.8) также позволяет вычислить вращательную вязкость γ_φ из соотношения [102]:

$$\tau_{10-90} = 2.2\frac{\gamma_\varphi}{P_{\mathrm{s}}E}, \tag{2.11}$$

где τ_{10-90} – время изменения значения напряжения $U_{\mathrm{P}}(t)$ от 10% до 90% от уровня насыщения.

2.5. Методика оптических и рефрактометрических измерений

2.5.1 Определение величины шага геликоида смектических жидких кристаллов

Для определения величины шага геликоида экспериментально измерялся спектр светопропускания гомеотропно-ориентированного слоя жидкого кристалла без поляризаторов. Для сегнетоэлектрических жидких кристаллов в спектре есть

хорошо различимый минимум пропускания на некоторой длине волны λ_1, соответствующей селективному отражению света полушагом геликоида [103]:

$$p_0 = \frac{\lambda_1}{\langle n \rangle}, \tag{2.12}$$

где $\langle n \rangle$ – среднеквадратичное значение показателя преломления жидкого кристалла.

Вообще говоря, под $\langle n \rangle$ должно пониматься:

$$\langle n \rangle = \left\langle \left(\left(\frac{\cos\varphi}{n_{ee}}\right)^2 + \left(\frac{\sin\varphi}{n_o}\right)^2 \right)^{-1} \right\rangle = \frac{2}{\pi} n_{ee} K\left(1 - \frac{{n_o}^2}{{n_{ee}}^2}\right), \tag{2.13}$$

где $n_{ee} = \frac{n_e n_o}{\sqrt{{n_e}^2 \cos\theta + {n_o}^2 \sin\theta}}$, n_e и n_o – показатели преломления пространственно-однородной структуры смектического жидкого кристалла, $K(k)$ – полный нормальный эллиптический интеграл Лежандра 1-го рода. Однако в существующих смектических жидких кристаллов отличие (2.13) от среднеквадратичного значения показателя преломления $\langle n \rangle = \sqrt{\frac{{n_{ee}}^2 + {n_o}^2}{2}}$ менее 1%.

В фазе SmC* при наклонном падении света на ячейку наблюдается второй минимум на длине волны λ_2, соответствующий селективному отражению света полным шагом геликоида (рисунок 2.9) [103]:

$$p_0 = \frac{\lambda_2}{2\langle n \rangle}. \tag{2.14}$$

При измерении шага геликоида при наклонном падении необходимо учитывать смещение пика в коротковолновую область, рисунок 2.9:

$$p_0 = \frac{\lambda_2}{2\langle n \rangle \cos\delta}, \tag{2.15}$$

где $\cos\delta$ – косинус угла падения в слое жидкого кристалла, который связан с углом наклона ячейки $\alpha_{\text{яч}}$ законом Снеллиуса:

$$\langle n \rangle \sin\delta = \sin\alpha_{\text{яч}}. \tag{2.16}$$

Стоит отметить, что полноволновый пик на длине волны λ_2 не наблюдается в антисегнетоэлектрической фазе [26], что является одним из способов её идентификации.

Пики селективного отражения свете являются по сути проявлением кругового дихроизма (отражение циркулярно-поляризованного света того же знака, что и знак геликоида, и пропускание противоположного знака). Поэтому введением поляризатора и пластинки λ/4 возможно увеличить амплитуду поглощения в пике в 2 раза, что полезно в эксперименте, особенно для полноволнового пика при небольших углах падения.

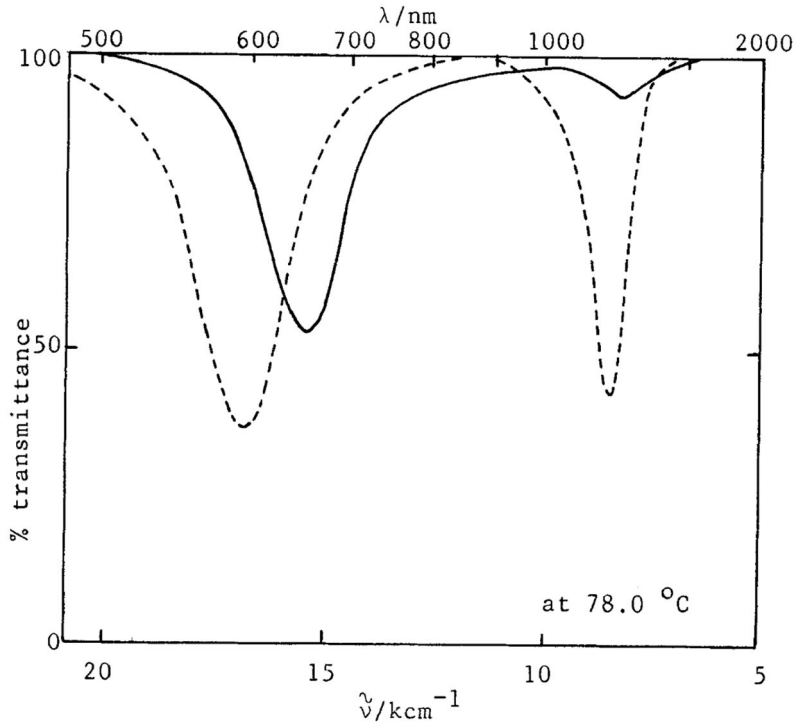


Рисунок 2.9. Спектр светопропускания гомеотропно-ориентированного хирального смектика С*. Сплошная кривая – нормальное падение, пунктирная – падание под углом в 40° [104]

2.5.2 Определение показателей преломления жидких кристаллов

Показатели преломления жидкого кристалла измерялись в монохроматическом свете с помощью рефрактометра Аббе (рисунок 2.10). Шкала рефрактометра откалибрована на длину волны D-линии натрия $\lambda = 589.3$ нм. Для измерений показателей преломления на других длинах волн необходима калибровка рефрактометра по юстировочной пластинке и воде для последующей компенсации собственной дисперсии рефрактометра.

В начале измерения жидкий кристалл наносится на поверхность призмы, на которую предварительно нанесены ориентирующие слои. В случае планарной ориентации измеряется показатель n_{e}, в случае же гомеотропной – n_{o}. Затем вычисляются истинные значения показателей преломления с учетом дисперсии призмы рефрактометра.

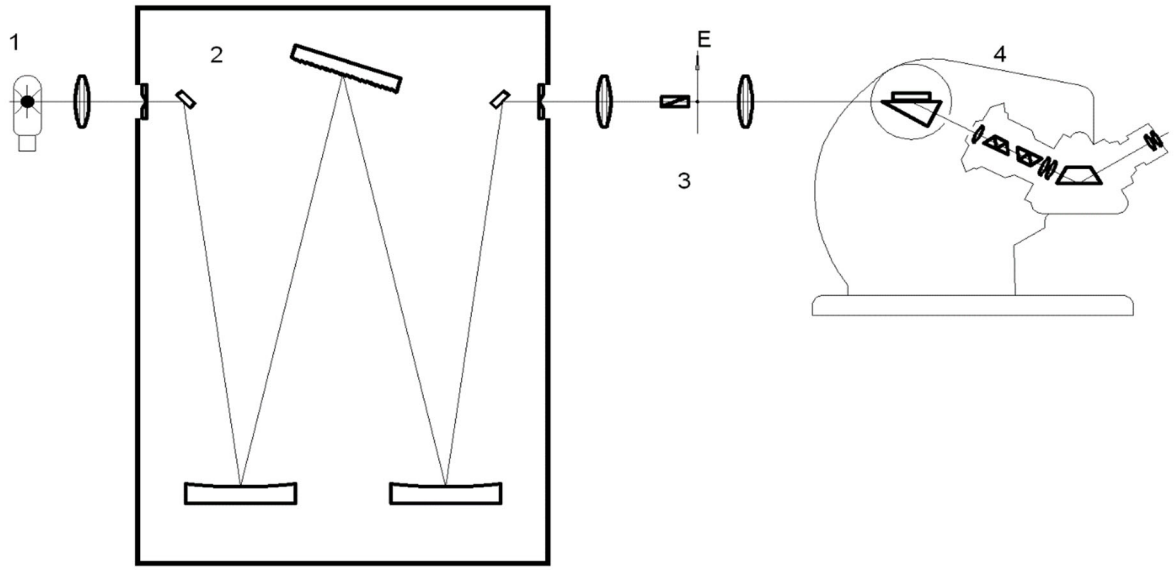


Рисунок. 2.10. Схема измерительной установки. 1 – источник света с протяженным спектром, 2 – монохроматор, 3 – поляризатор, 4 – рефрактометр ИРФ-22.

2.5.3 Определение дисперсии показателя двулучепреломления жидких кристаллов

Помимо прямого измерения показателей преломления жидкого кристалла на разных длинах волн и построения зависимости $\Delta n(\lambda)$ по отдельным точкам возможно измерение этой зависимости с помощью спектрометра согласно формуле, полученной из (1.3):

$$T(\lambda) = S(\lambda)G(\lambda)A(\lambda)\sin^2 2\alpha \sin^2 \frac{\pi\Delta n(\lambda)d}{\lambda}, \qquad (2.17)$$

где $T(\lambda)$ – спектр светопропускания слоем жидкого кристалла, $S(\lambda)$ – нормированный спектр источника излучения, $G(\lambda)$ – нормированная чувствительность фотоприемника, $A(\lambda)$ – аппаратная функция оптической системы, α – угол между осью поляризатора и главной оптической осью жидкого

кристалла, $\Delta n(\lambda)$ – показатель двулучепреломления жидкого кристалла, d – толщина слоя жидкого кристалла, λ – длина волы падающего света.

Формула (2.17) записана для случая скрещенных поляризаторов. Если в качестве опорного спектра записать спектр светопропускания жидкого кристалла в параллельных поляризаторах, а угол α выставить равным 45°, то итоговое светопропускание запишется, как:

$$\frac{T_{\perp}(\lambda)}{T_{\parallel}(\lambda)} = \tan^2 \frac{\pi \Delta n d}{\lambda}. \qquad (2.18)$$

Откуда при известной толщине слоя жидкого кристалла находится зависимость $\Delta n(\lambda)$ с точностью до главного значения арктангенса, которое можно получить, предварительно измерив показатель двулучепреломления с помощью рефрактометра на одной длине волны.

По сравнению с рефрактометрическим этот метод позволяет измерять зависимость $\Delta n(\lambda)$ при приложенном к слою жидкого кристалла электрическом поле, а также при различных температурах, однако имеет меньшую точность: если на рефрактометре показатели преломления снимаются с точностью 0.001, то при спектральном методе точность не превышает 0.01.

Заключение к главе 2

1. Описаны использованные в работе методики исследования жидкокристаллических сегнетоэлектриков: диэлектрические, оптические и электрооптические. Все они подробно изложены в литературе и неизменно применяются в исследованиях жидких кристаллов на протяжении уже более 20 лет.

2. Описаны технологии приготовления жидкокристаллических смесей и сборки ячеек, а также приведена блок-схема эксперимента. В эксперименте использовано современное оборудование, обеспечивающее достоверность результатов.

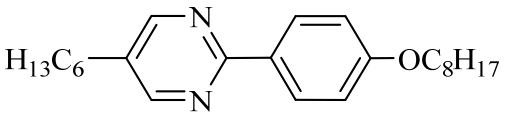
Глава 3. Жидкокристаллический сегнетоэлектрик, индуцированный в бинарной смеси нематического жидкого кристалла и немезогенного хирального вещества

В данной главе описаны жидкокристаллические сегнетоэлектрики, индуцированные в смеси нематического жидкого кристалла и немезогенного хирального соединения. Существование смектической C* фазы было подтверждено рентгеноструктурным анализом, а также калориметрическими, диэлектрическими и оптическими измерениями. Жидкокристаллические сегнетоэлектрики, полученные таким образом, могут восстанавливать структуру слоя в электрооптических ячейках после механического воздействия так же, как нематические жидкие кристаллы. Предлагаемый подход к созданию жидкокристаллических сегнетоэлектриков позволяет изготавливать электрооптические ячейки, сочетающие в себе преимущества нематических жидких кристаллов (устойчивость к механическому воздействию) и жидкокристаллических сегнетоэлектриков (высокая скорость электрооптического переключения).

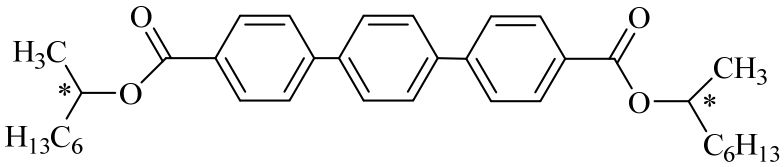
3.1 Индуцирование смектических фаз в бинарной смеси нематического жидкого кристалла и немезогенного хирального соединения

Целью этой главы является поиск новых физико-химических принципов решения «шок-проблемы». Для достижения этой цели была предпринята попытка индуцировать смектическую фазу из нематического вещества (так как низкая сдвиговая вязкость – свойство нематических жидких кристаллов). Предполагалось использовать такой нематик, в гомологическом ряду которого при небольшом удлинении алифатических хвостов возникают ахиральные SmC, и немезогенное хиральное соединение, которое обеспечивало бы большую спонтанную поляризацию в смеси с ахиральными SmC, одновременно расширяя температурный интервал SmC* фазы смеси.

В итоге в качестве компонентов смеси были выбраны нематический жидкий кристалл 2-(4’-октилоксифенил)-5-гексилпиримидин (соединение I) и немезогенный хиральный диэфир оптически активного 2-гептанола и терфенилдикарбоновой кислоты (соединение II).



(I)



(II)

Оба вещества хорошо изучены. Нематический жидкий кристалл имеет следующие параметры перехода из кристалла в нематическую фазу: $T = 30.3$°C, $\Delta H_{\mathrm{m}} = 21.7$ кДж/моль; перехода из нематика в изотропную фазу: $T = 65.1$°C, $\Delta H_{\mathrm{m}} = 0.63$ кДж/моль. Хиральная добавка не образует жидкокристаллических фаз, переход из кристалла в изотропную фазу: $T = 79$°C, $\Delta H_{\mathrm{m}} = 16.3$ кДж/моль [54].

В смесях нематика (соединение (I)) и немезогенного хирального соединения (II) индуцируются SmA* и SmC* фазы, что видно из фазовой диаграммы, рисунок 3.1

Все бинарные смеси, которые использовались для построения фазовой диаграммы (рисунок 3.1), исследовались методом дифференциальной сканирующей калориметрии, позволяющей измерить энтальпии фазовых переходов, но не позволяющей достоверно идентифицировать фазы. Калориметрические исследования выполнялись к.х.н. С.И. Торговой на приборе Perkin-Elmer DSC-7.

Далее с помощью поляризационной микроскопии, диэлектрических и электрооптических методов (разделы 2.3 и 2.4) были уточнены фазовые границы.

При концентрации хиральной добавки менее 4 мольных процентов и температуре выше 28°C единственная существующая фаза – холестерическая N*

фаза. При более высоких концентрациях индуцируются смектические SmC* и SmA* фазы.

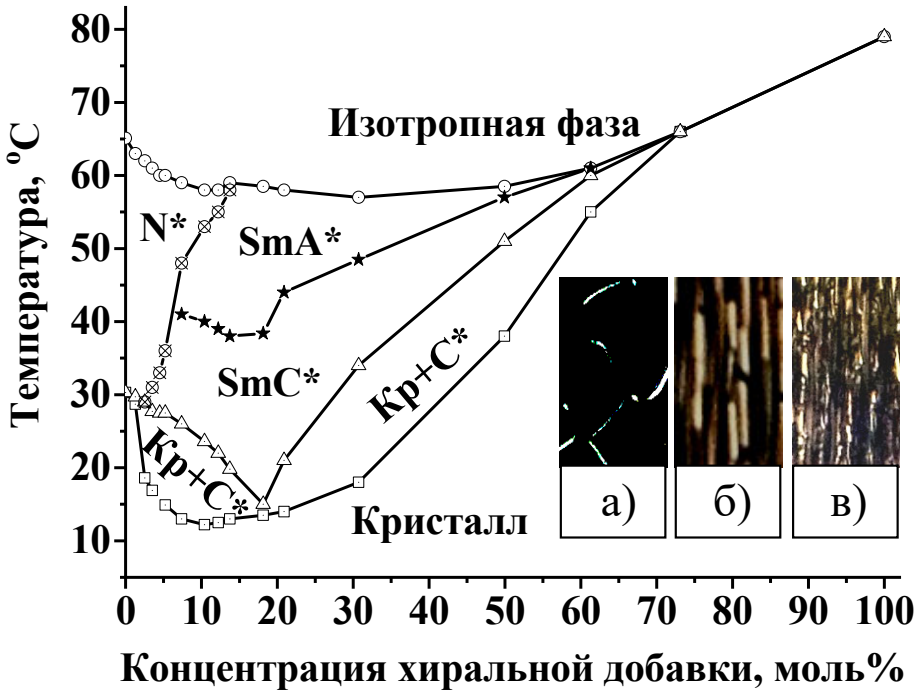
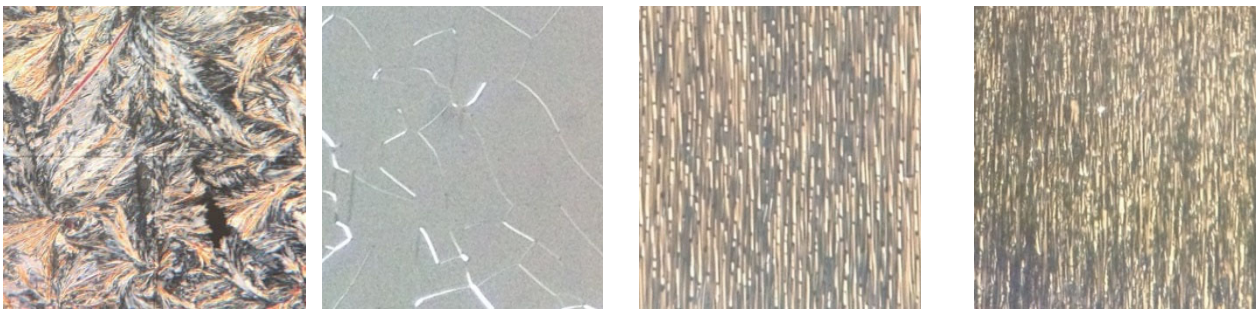


Рисунок 3.1. Фазовая диаграмма бинарной смеси нематического жидкого кристалла (I) и немезогенного хирального соединения (II). По горизонтальной оси отложены мольные проценты, по вертикальной – температура в градусах Цельсия. Температуры фазовых переходов указаны при нагревании. На вставках показаны жидкокристаллические текстуры (100×180 мкм) в ячейке толщиной 1.7 мкм, помещённой между скрещенными поляризаторами: а) холестерическая (N*) фаза при 3 моль% хиральной добавки, $T = 50$°C; б), в) SmA* фаза, $T = 50$°C и SmC* фаза, $T = 30$°C, при 18.1 моль% хиральной добавки соответственно.

При концентрации хирального соединения (II) 18.1 мольных процентов существует эвтектическая смесь, где нет признаков двухфазных областей, а последовательность фазовых переходов следующая: Кр$\rightarrow^{12°C}\rightarrow$SmC*$\rightarrow^{38°C}\rightarrow$ $\rightarrow$SmA*$\rightarrow^{59°C}\rightarrow$Изо («Кр» обозначает кристаллическую фазу, а «Изо» – изотропную фазу, соответственно).

Остановимся подробнее на идентификации фаз по наблюдению характерных текстур в поляризационном микроскопе. В кристаллической фазе в поляризационном микроскопе хорошо различимы центры кристаллизации, рисунок 3.2(а). Кристаллическая фаза смеси не является электрооптической при напряжённостях приложенного электрического поля до 10 В/мкм.

Холестерическая фаза N* легко идентифицируется по «червеобразным» дефектам текстур, рисунок 3.2(б). Текстуры смектических фаз отличаются от холестерических, рисунки 3.2(в, г), однако визуально различить фазы SmA и SmC между собой довольно сложно. Поэтому для построения линии фазовых переходов SmC – SmA необходимо использовать диэлектрические (раздел 2.4) или электрооптические (раздел 2.3) методы. Строгим критерием фазового перехода SmC – SmA является максимум диэлектрической восприимчивости мягкой моды χ_θ (смотри соотношение (2.9)) [66].



а) Кр (13.7%, 10°C) б) N* (7.4%, 40°C) в) SmA* (13.7%, 50°C) г) SmC* (18.1%, 30°C)

Рисунок 3.2. Текстуры различных жидкокристаллических фаз в поляризационном микроскопе (масштаб фотографий 200х200 мкм).

Этот критерий, однако, требует длительных измерений. В диссертации Пожидаева Е.П. [66] показано, что вместо экстремума диэлектрической восприимчивости в качестве критерия фазового перехода SmC – SmA можно использовать экстремум пирокоэффициента γ (рисунок 3.3(б)), для нахождения которого требуются более простые измерения температурной зависимости спонтанной поляризации, рисунок 3.3(а):

$$\gamma = \frac{\partial P_s}{\partial T}\,. \qquad (3.1)$$

Температуры фазового перехода SmC – SmA, определённые по упомянутым выше критериям, различается между собой в пределах ±0.2°C [66].

Для проверки индуцирования сегнетоэлектрических фаз также было выполнен рентгеноструктурный анализ (XRD), который является наиболее надежным методом идентификации различных жидкокристаллических фаз.

Рентгеновские исследования были выполнены нашими коллегами, Б.И. Островским, С.Н. Сульяновым и П.В. Доровотовским на установке «Белок» в Курчатовском синхротронном центре [105]. Двумерные (2D) картины рассеяния рентгеновских лучей были записаны с помощью детектора Marresearch CCD (Rayonix SX165) [106]. Измерения проводились для различных составов смеси, представленных на рисунке 3.1 (в диапазоне от 3 до 30 мольных процентов) и во всем диапазоне температур до изотропной фазы.

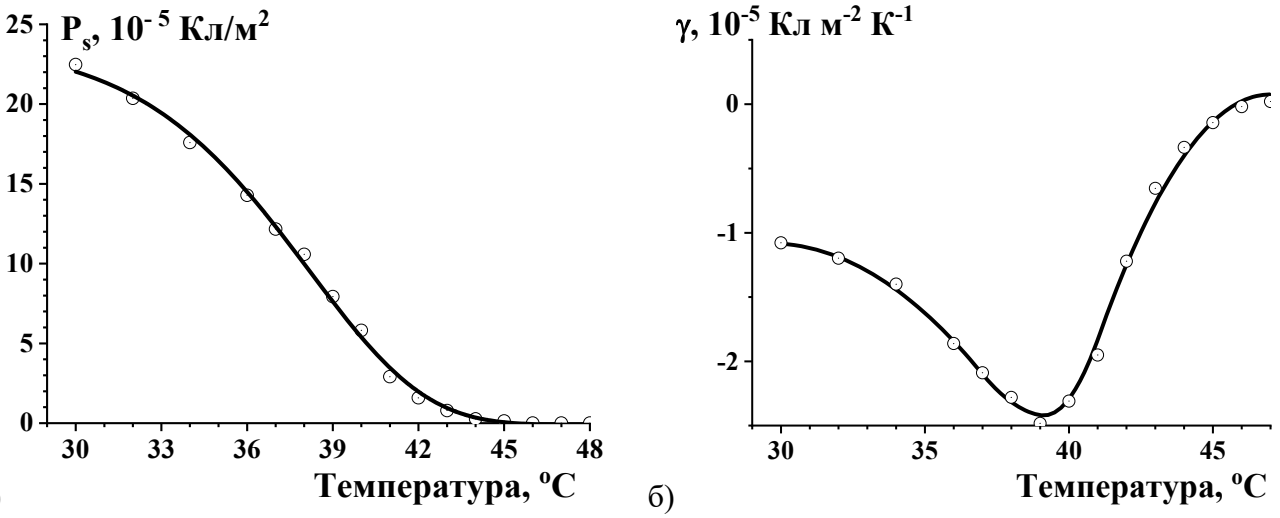


Рисунок 3.3. а) Температурная зависимость спонтанной поляризации смеси 13.7%; б) температурная зависимость пирокоэффициента жидкокристаллической смеси 13.7%; $d_{\text{СЖК}} = 1.7$ мкм, $f = 687$ Гц, напряжённость электрического поля 4 В/мкм.

В слоистых (SmA* и SmC*) фазах наблюдалось два кольца рассеяния на структурах с различными волновыми векторами. Резко очерченное кольцо в области малого угла соответствует рассеянию от смектических слоев с периодичностью около 3 нм (в зависимости от состава смеси). Второе широкое кольцо наблюдается под большими углами (соответствующее расстояние составляет около 0.46 нм) и связано со средним расстоянием между молекулами в плоскости слоев.

Для хорошо ориентированных смектических образцов регистрировались двумерные дифрактограммы, рисунок 3.4(а) [107]. Переход от SmA к SmC качественно не изменяет дифрактограмму. Однако положение резко очерченного

внутреннего кольца начинает смещаться в сторону больших углов, что соответствует уменьшению толщины слоёв из-за наклона молекул. Соответственно, выражение для среднего угла наклона $\theta_{\mathrm{XR}}(T)$ молекул в смектических слоях, оцененное по методу XRD, имеет вид:

$$\theta_{\mathrm{XR}}(T) = \arccos[d_{\mathrm{C}}(T)/d_{\mathrm{A}}(T_{\mathrm{A}})],\ T_{\mathrm{A}} > T_{\mathrm{C^*A^*}}\ , \qquad (3.2)$$

где $d_{\mathrm{C}}(T)$ и $d_{\mathrm{A}}(T_{\mathrm{A}})$ – межслоевые расстояния в SmC* и SmA* фазе соответственно, а T_{A} – температура в фазе SmA*. При образовании кристаллической фазы наблюдается большое число разрешенных пиков в широкоугольной области рассеяния. Признаком двухфазных областей (Кр+SmC*) является сосуществование диффузного кольца, характерного для смектической фазы, с кристаллическими пиками.

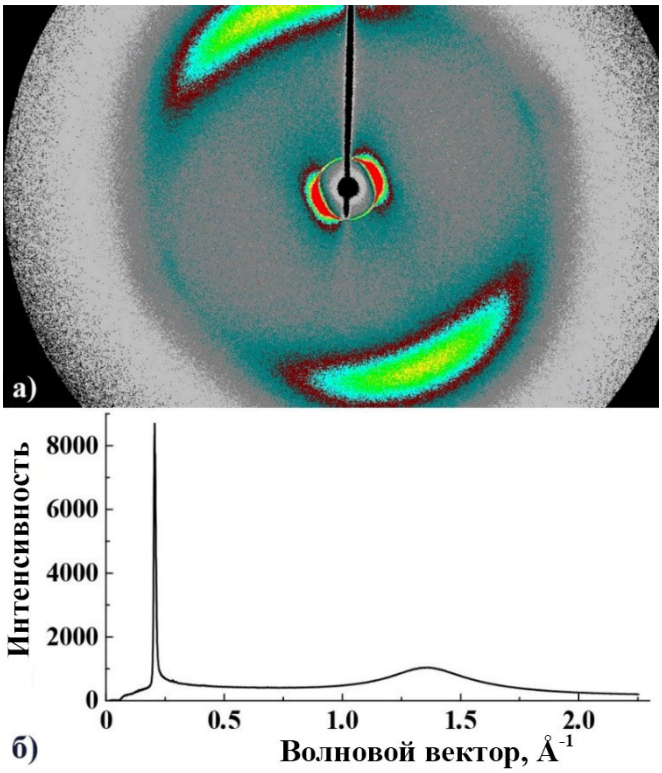


Рисунок 3.4. (а) Двумерный профиль XRD в SmA* фазе для эвтектической смеси при $T = 50$°C; (б) профиль интенсивности дифрактограммы.

Наконец, отметим, что существование фазы N* подтверждается значительным уширением пика малоуглового рассеяния. На рисунке 3.4(б) показаны два пика,

характеризующих SmC* фазу: острый пик для малых волновых векторов $q = 2\pi/d$ (d – характерный размер структуры) соответствует средней толщине смектического слоя, а широкий пик – среднему расстоянию между молекулами в плоскости слоев.

3.2 Изучение температурных зависимостей угла наклона молекул в смектических слоях

Были измерены (см. рисунок 3.5) температурные зависимости угла наклона $\theta_{\mathrm{XR}}(T)$ по методу XRD, используя уравнение (3.2), и спонтанный угол наклона $\theta_0(T)$ с использованием электрооптического метода (раздел 2.3). Также были измерены зависимости $\theta_{\mathrm{ind}}(T, E)$ при различных значениях температуры. Данные для $\theta_{\mathrm{ind}}(T, E)$ при $E = 6.67$ В/мкм показаны на рисунке 3.5.

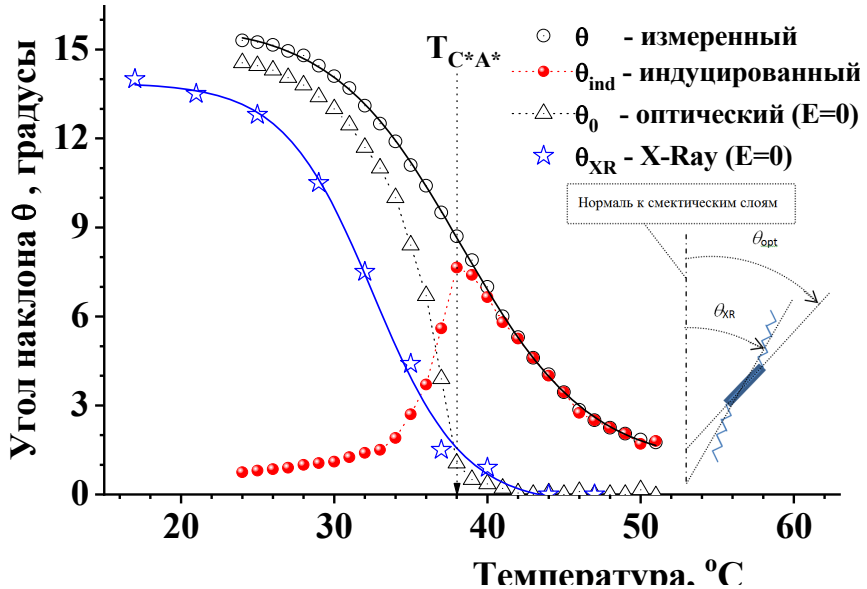


Рисунок 3.5. Температурные зависимости углов наклона молекул в смектических слоях для эвтектической смеси. На вставке проиллюстрирована модель зигзага [108].

Температура перехода $T_{\mathrm{C^*A^*}}$ из фазы SmC* в фазу SmA* была оценена из анализа электроклинного эффекта [101]. Точка фазового перехода соответствует максимуму температурных зависимостей диэлектрической восприимчивости мягкой моды [109] или максимуму электрически-индуцированного угла наклона θ_{ind}. Из зависимости $\theta_{\mathrm{ind}}(T, E)$ (рисунок 3.5) видно, что $T_{\mathrm{C^*A^*}}$ = 38°C.

Отметим, что углы наклона, измеренные методом XRD, меньше углов, измеренных электрооптическим методом (рисунок 3.5). Этот результат хорошо согласуется с моделью «зигзага» [108]. Согласно этой модели, разница в углах наклона, измеренных методом XRD и оптическими методами, возникает из-за гибкости молекулярных алкильных хвостов: в методе XRD регистрируются межслойные расстояния, тогда как оптический метод чувствителен к наклону жесткого молекулярного сердечника. Применимость модели «зигзага» к эвтектической смеси подтверждает, что ее слоистая структура такая же, как в классических фазах SmC и SmC*.

Рассмотрим температурную зависимость угла наклона молекул в смектических слоях в окрестности фазового перехода SmC* – SmA* для 14% смеси. Если взять выражение для свободной энергии Ландау для смектического C* жидкого кристалла во внешнем электрическом поле и минимизировать его, то получим следующие теоретические зависимости углов наклона молекул от температуры [73]:

$$\theta_0(T)|_{T<T_c} \sim \sqrt{T_c - T}\,, \tag{3.3}$$

$$\theta_{\mathrm{ind}}(T,E)|_{T>T_c} = 2\theta_{\mathrm{ind}}(T,E)|_{T<T_c}\,. \tag{3.4}$$

То есть теория предсказывает корневую (см. (3.3)) зависимость для $\theta_0(T)$. Однако в эксперименте, как для электрооптических измерений, так и рентгеноструктурных, рисунок 3.5, мы видим явные отклонения экспериментальных кривых от теории Ландау. Не выполняется также и закон «двойки» (3.4), рисунок 3.6. Это значит, что: либо (i) в системе сильно развиты флуктуации, либо (ii) поверхность вносит существенный энергетический вклад в формирование сегнетоэлектрической фазы, либо (iii) свободная энергия фазы сравнима с энергией взаимодействия поляризации с электрическим полем. Однако эксперименты со светорассеянием показали, что флуктуаций в системе не наблюдается. Что же касается влияния поля, то спонтанный угол наклона молекул по определению – угол в нулевом поле, а значит, поле не должно оказывать на него

влияния, однако из рисунка 3.5 видно, что и для него не выполняется приближение среднего поля. Таким образом, приоритетной является (ii) версия.

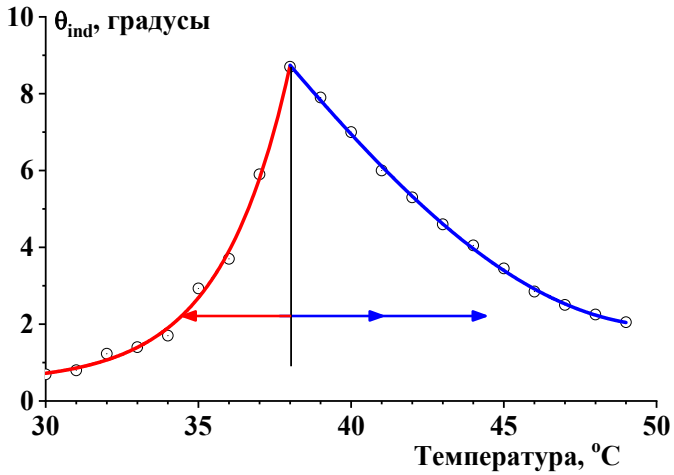


Рисунок 3.6. Температурная зависимость индуцированного угла наклона молекул смеси 13.7% в фазах SmC* (красный) и SmA* (синий).

3.3 Спонтанная поляризация и шаги геликоида полученных смесей

Спонтанная поляризация эвтектической смеси была измерена с помощью методов, описанных в разделе 2.4. На рисунке 3.7 представлены зависимости $P_{\mathrm{M}}(T,E)$ и $P_{\mathrm{S}}(T)$.

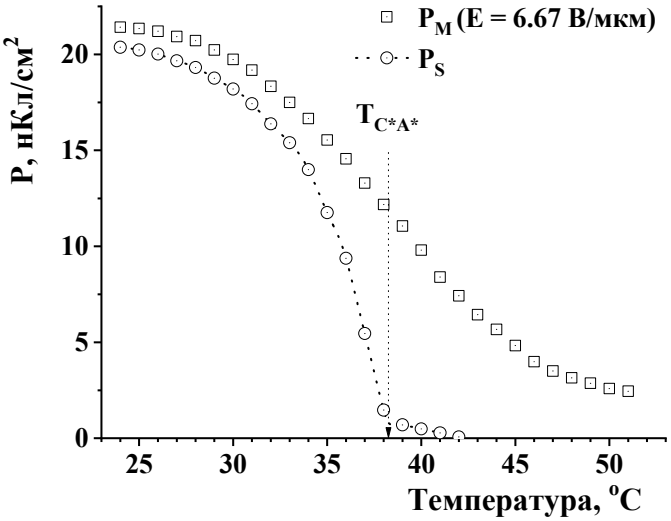
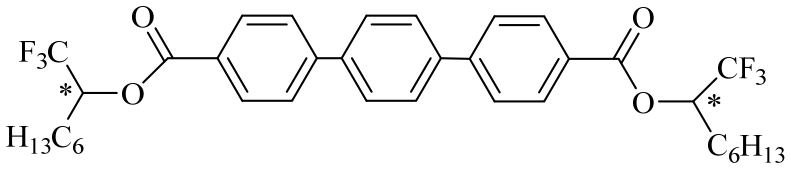


Рисунок 3.7. Температурные зависимости спонтанной поляризации P_{S} (кружки) и поляризации надмолекулярной структуры жидкокристаллического сегнетоэлектрика P_{M} в электрическом поле (квадраты) для эвтектической смеси.

Помимо анализа электроклинного эффекта (раздел 3.2) можно дать оценку температуры фазового перехода [110] SmC* – SmA* с помощью экстремума пироэлектрического коэффициента γ (см. формулу 3.1). Температура перехода $T_{C^*A^*} = 38.0°C$ (±0.2°C) получена обоими методами.

Также был измерен шаг геликоида полученных смесей при температуре 35°C в зависимости от мольной концентрации хиральной добавки, рисунок 3.8. Полученная зависимость $1/p_0(C_{ch})$ в сегнетоэлектрической фазе является пороговой и линейной, и в этом полученный результат согласуется с результатом работы [57], где SmC* фаза была получена при смешивании ахирального SmC и немезогенного хирального соединения:



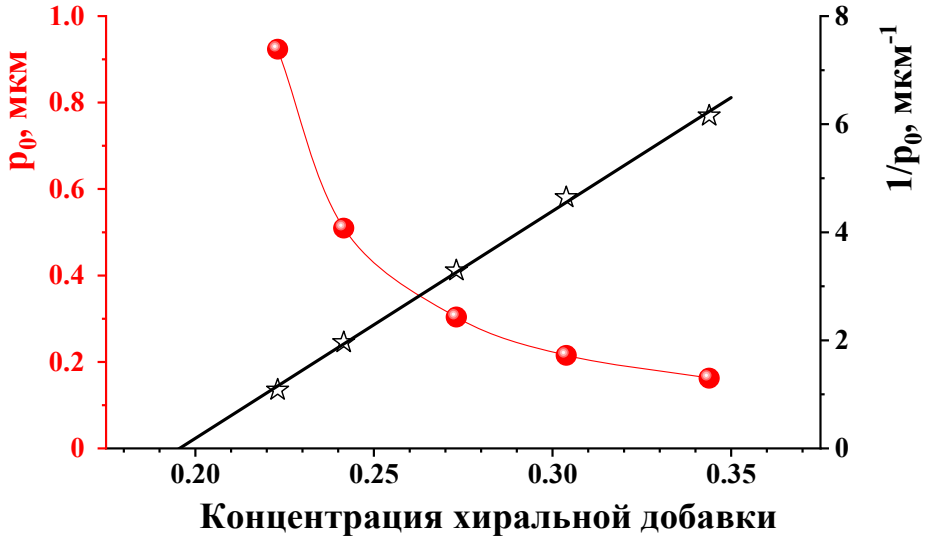


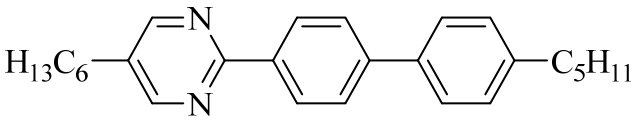
Рисунок 3.8. Зависимость шага геликоида p_0 (красные шары) и обратного шага геликоида $1/p_0$ (черные звёздочки) смесей от концентрации хиральной добавки, $T = 35°C$.

Из рисунка 3.8 видно, что эвтектическая смесь представляет собой негелигоидальный жидкокристаллический сегнетоэлектрик. Отметим также, что закручивающая способность (HTP – helical twisting power) для добавки (II) в данной смеси $HTP = 42.1$ мкм$^{-1}$, где:

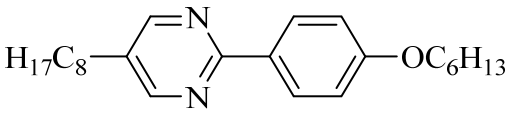
$$\frac{1}{p_0} = \frac{HTP}{2}\left[\left(C_{\text{ch}} - C_{\text{ch}}^{\text{th}}\right) + \left|C_{\text{ch}} - C_{\text{ch}}^{\text{th}}\right|\right], \quad (3.5)$$

где $C_{\text{ch}}^{\text{th}}$ – пороговая концентрация хиральной добавки, при которой возникает геликоидальная закрутка.

Для сравнения, в диссертации Молькина В.Е. [75] для этой же добавки (II) в матрице из двух смектических жидких кристаллов:



и



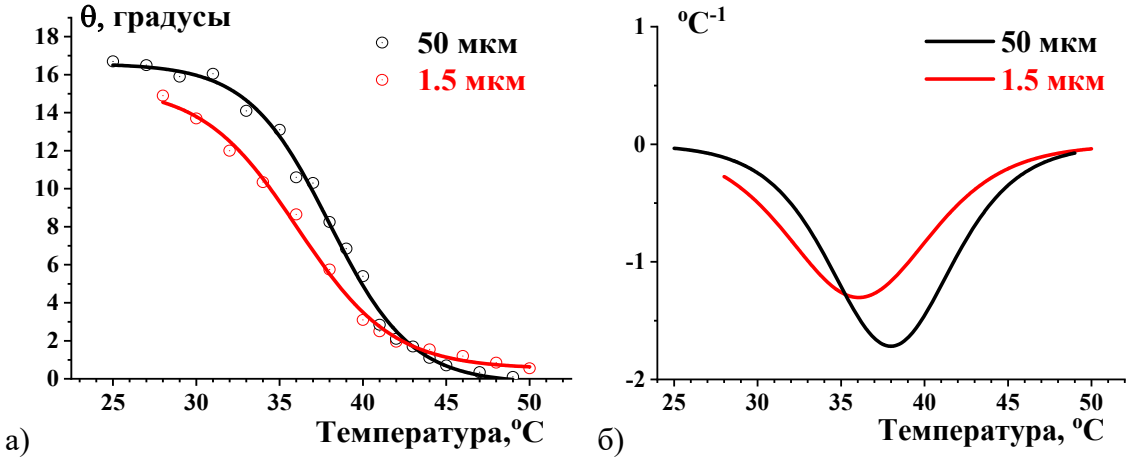
закручивающая способность была $HTP = 16.9$ мкм$^{-1}$.

3.4 Влияние поверхности на фазовый переход смектик C* – смектик A*

3.4.1 Смещение температуры фазового перехода под действием поверхности

Энергия сцепления с поверхностью входит в функционал плотности свободной энергии как граничное условие, что означает, что её вклад будет зависеть от толщины слоя жидкого кристалла.

Сравним смеси одинаковой концентрации – 13.7%, но заправленные в ячейки разной толщины – 1.5 мкм и 50 мкм. Измерим угол наклона в зависимости от температуры; температуру фазового перехода определим по максимуму модуля производной угла по температуре (рисунок 3.9(б)). Как видно из рисунка 3.9, происходит смещение температуры фазового перехода на 2 градуса (рисунок 3.9(б)) и увеличение самого значения угла наклона молекул в смектических слоях с увеличением толщины (рисунок 3.9(а)), что позволяет сделать вывод, что энергетический вклад поверхности сопоставим с энергией формирования угла наклона молекул.



а) б)

Рисунок 3.9. а) Температурные зависимости полного угла наклона молекул смеси 13.7% для ячеек двух толщин: 1.5 мкм (красная) и 50 мкм (черная); б) их производные по температуре.

3.4.2 Свободная энергия формирования смектической C фазы*

Для спонтанного наклона молекул на угол θ_0 единица объёма смектического C* жидкого кристалла расходует некоторую энергию F_θ. Эту энергию можно рассчитать по формуле из диссертации Пожидаева Е.П. [66] (в системе СИ):

$$\frac{\partial^2 F_\theta}{\partial T^2} = \frac{1}{\varepsilon_0}\left(\frac{\partial P_s}{\partial T}\right)^2 \cdot \chi_\theta^{-1} \ . \qquad (3.6)$$

Нам известно, что F_θ и все её производные в фазе SmA стремятся к нулю. Таким образом, мы можем численно проинтегрировать зависимость (3.6) и получить значения свободной энергии наклона молекул $F_\theta(T)$, зная только температурные зависимости спонтанной поляризации и диэлектрической восприимчивости мягкой моды.

Это было сделано для смесей 13.7% и 18.1% по измеренным параметрам, см. рисунок 3.10 (чёрная для 18.1% и красная для 13.7%). Для сравнения приведена зависимость $F_\theta(T)$ для классического жидкокристаллического сегнетоэлектрика ДОБАМБЦ. Как видно, F_θ наших смесей на порядок меньше, чем у ДОБАМБЦ. Это позволяет сделать предположение, что вследствие небольшой F_θ структура слоёв не такая жесткая, как в обычных смектиках, поэтому наша смесь течёт (как это было показано в разделе 1.4), а слои в ней не ломаются при деформации.

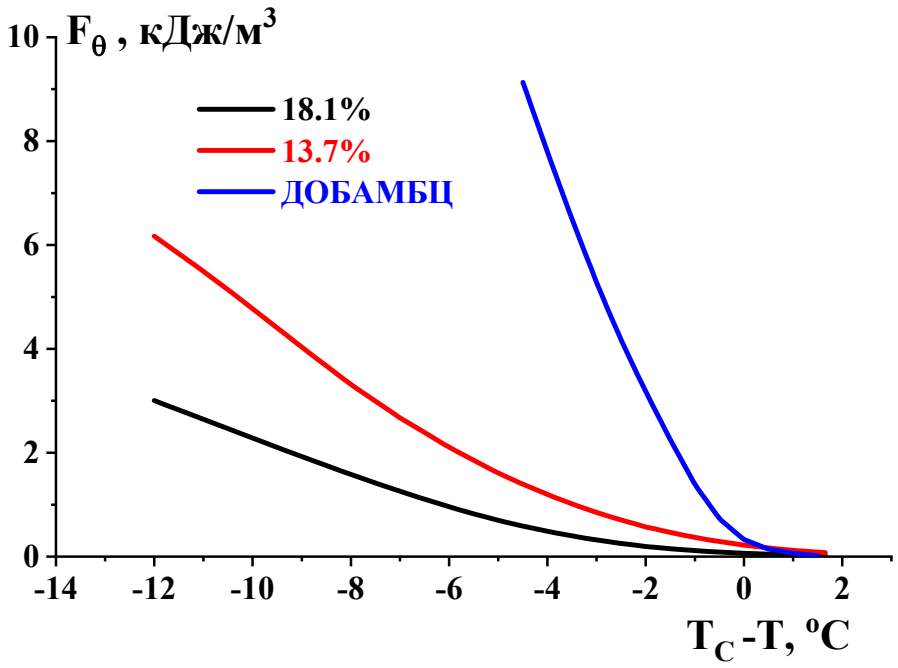
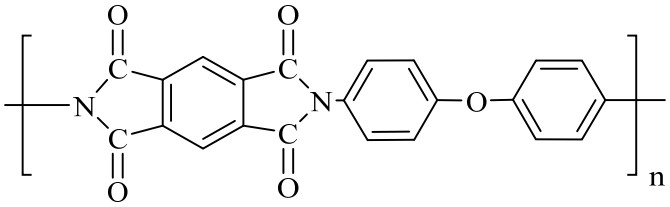


Рисунок 3.10. Температурные зависимости свободной энергии смектического C* жидкого кристалла от температуры для двух смесей: 13.7% (красная) и 18.1% (черная); и для типичного жидкокристаллического сегнетоэлектрика ДОМАМБЦ (синяя). Для удобства сравнения по горизонтальной оси отложено удаление $T_c - T$ от фазового перехода SmC* – SmA*.

Сравним полученную свободную энергию формирования угла наклона молекул со свободной поверхностной энергией, нормированной на толщину слоя жидкого кристалла. В ячейках использовался ориентант ПМДА-ОДА.



Для него свободная поверхностная энергия 44.9 мДж/м^2 [111]. Нормируя свободную поверхностную энергию ориентанта на толщину ячейки 1.8 мкм, получаем значение 25.3 кДж/м^3, что больше F_θ. Следовательно, есть основание полагать, что поверхность вносит существенный вклад в формирование SmC* фазы жидкого кристалла.

3.5 Вращательная вязкость и текучесть смесей нематического жидкого кристалла и немезогенного хирального соединения

3.5.1 Вращательная вязкость смесей

В разделах 1.6.6 и 2.4 было показано, что для нахождения коэффициента вращательной вязкости γ_φ необходимо измерить спонтанную поляризацию P_s и время $\tau_{0.1-0.9}$ (2.11).

Эти измерения были проделаны для пяти смесей: 7.4%, 13.7%, 18.1%, 20.9% и 26.8%. Однако, прежде чем оценивать вращательную вязкость, необходимо убедиться, что происходит пространственно-однородное переключение директора, то есть переключение по поверхности смектического конуса одновременно в любой точке слоя жидкокристаллического сегнетоэлектрика. Критерием такого переключения является экстраполяция формулы (2.11) $\tau_{0.1-0.9}^{-1} \to 0$ при $E \to 0$ (рисунок 3.11). Отметим, что этот критерий можно использовать в качестве критерия определения температуры фазового перехода SmC* – SmA*.

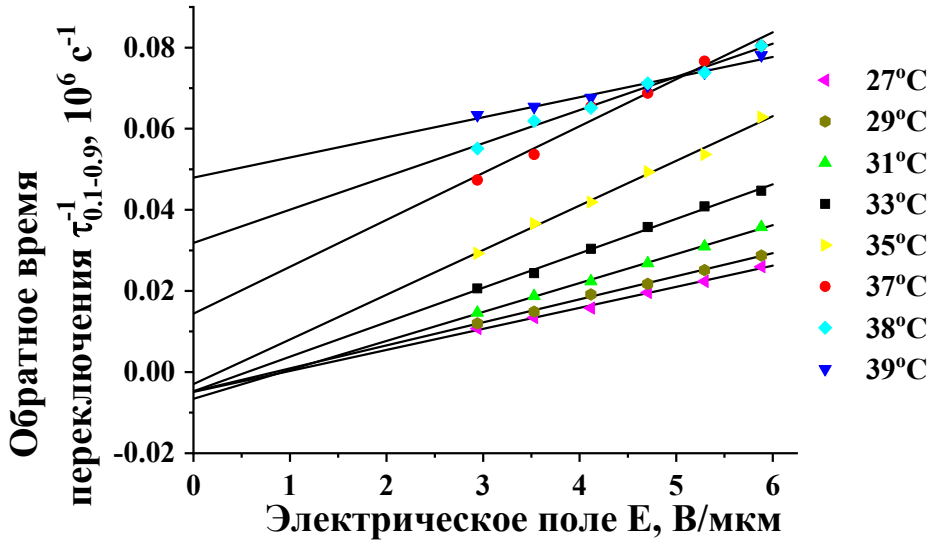


Рисунок 3.11. Полевые зависимости обратного времени электрооптического переключения для смеси 13.7% при различных температурах.

На рисунке 3.12 показаны зависимости коэффициентов вращательной вязкости для пяти смесей от удаления $T_c - T$ до фазового перехода SmC* – SmA*. В смесях 7.4% и 26.8% получены типичные значения вращательной вязкости

хирального смектика C* [112]: около 0.1 Па·с при $T_c - T \cong 10$°C. А вот для смеси, близкой к эвтектике, коэффициент вращательной вязкости на порядок меньше, чем для смеси 7.4%.

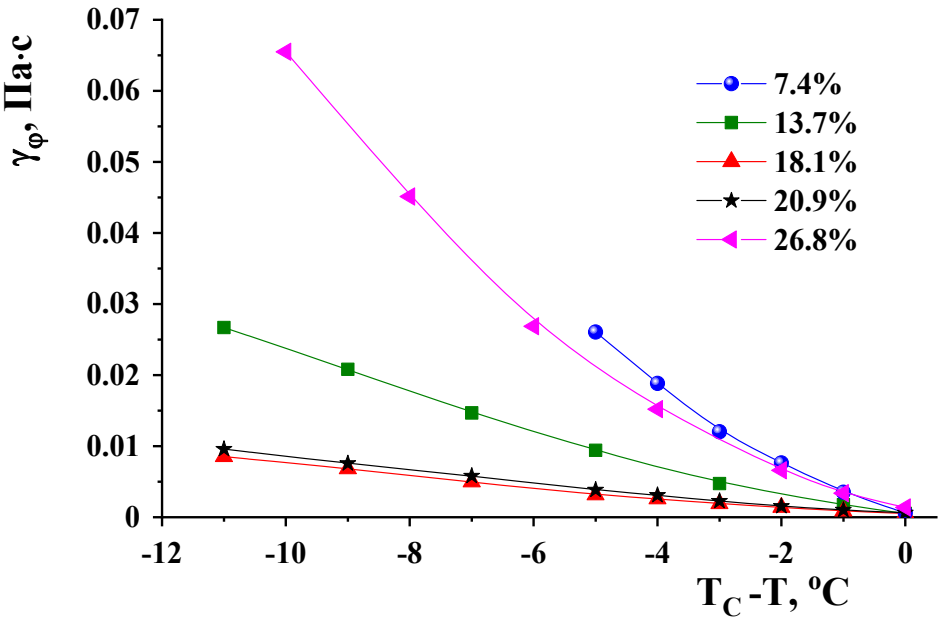


Рисунок 3.12. Температурные зависимости коэффициентов вращательной вязкости γ_φ для пяти смесей: 7.4% – синяя кривая (шары), 13.7% –зелёная кривая (квадраты), 18.1% – красная кривая (треугольники), 20.9% – чёрная кривая (звёздочки), 26.8% –фиолетовая кривая (наклонные треугольники). Для удобства сравнения по горизонтальной оси отложено удаление $T_c - T$ от фазового перехода SmC* – SmA*.

Теперь оценим коэффициенты a_φ и J_0 из формул (1.22) и (1.23) в предположении, что $\theta^4 << \theta^2$. Для этого построим зависимость $ln(\gamma_\varphi \theta^{-2})$ от θ^2. Для тех точек, для которых выполнено условие переключения по конусу, построим прямые, рисунок 3.13. Находим: для смеси 7.4% $a_\varphi = 0.178$ Па·с, $J_0 = 18.6kT$; для 13.7% $a_\varphi = 0.095$ Па·с, $J_0 = 20.4kT$; для 18.1% $a_\varphi = 0.033$ Па·с, $J_0 = 16.5kT$; для 20.9% $a_\varphi = 0.077$ Па·с, $J_0 = 13.9kT$; для 26.8% $a_\varphi = 0.211$ Па·с, $J_0 = 22.3kT$.

Отметим, что активационный барьер J_0 для всех пяти смесей получился одного порядка: $18 \pm 4kT$. А вот коэффициент a_φ получился наименьший из вычисленных для эвтектической смеси 18.1%. Таким образом, как вращательная вязкость

(рисунок 3.12), так и свободная энергия (рисунок 3.10) для эвтектики минимальны вследствие почти полного взаимного растворения компонентов.

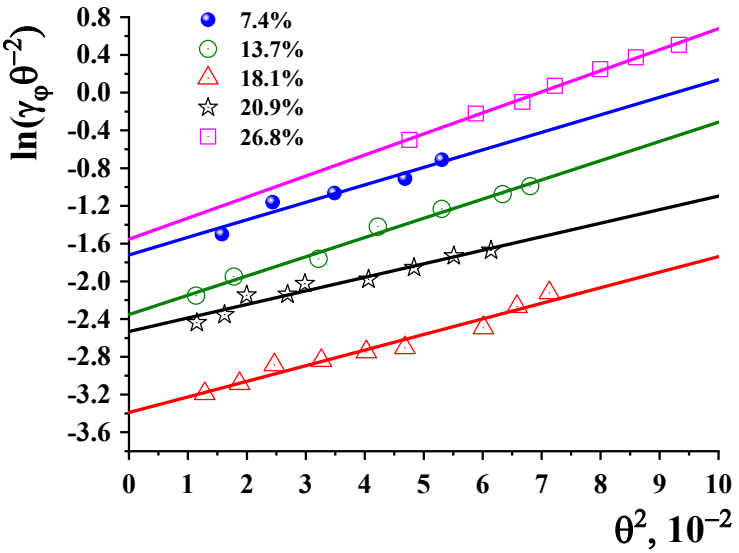


Рисунок 3.13. Зависимости $ln(\gamma_\varphi \theta^{-2})$ от θ^2 для пяти смесей: 7.4% – синяя (шары), 13.7% – зелёная (полые кружки), 18.1% – красная (треугольники), 20.9% – чёрная (звёздочки), 26.8% – фиолетовая (квадраты).

Для всех исследованных смесей зависимости вращательной вязкости от угла наклона молекул в смектических слоях описываются теми же формулами (1.22) и (1.24), что и для обычных смектиков C*. Это наблюдение можно рассматривать как ещё одно свидетельство в пользу того, что смектическая C* фаза, индуцированная при смешивании нематика и немезогенного хирального соединения, феноменологически ничем не отличается от однокомпонентного смектика C*, полученного путём химического синтеза.

3.5.2 Анизотропная текучесть

В ходе выполнения описанных выше экспериментов была обнаружена повышенная устойчивость ориентации эвтектической смеси в жидкокристаллической ячейке к механическим воздействиям. После чего было принято решение более детально рассмотреть изменение текстуры эвтектической смеси при кратковременном механическом воздействии (рисунок 3.14).

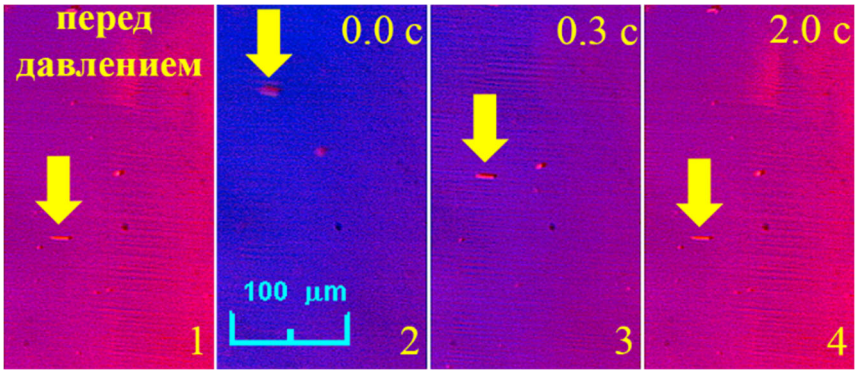
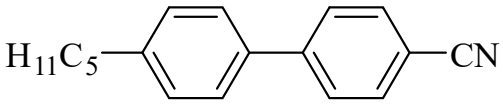


Рисунок 3.14. Иллюстрация релаксационного процесса в ячейке, заполненной эвтектической смесью, после механического давления. Стрелка, указывающая положение специально вставленного маркера, направлена вдоль смектических слоёв, плоскости которых составляют угол 45° с осью поляризатора. Фотография 1 соответствует исходному состоянию, до приложения импульса давления. Начальное и конечное состояния (фотографии 1 и 4, соответственно) идентичны.

Фотографии текстур соответствуют случаю, когда жидкокристаллическая ячейка расположена между скрещенными поляризаторами, а смектические слои ориентированы перпендикулярно твердым подложкам. На фотографии 1 (рисунок 3.14) представлена хорошо ориентированная ячейка с эвтектической смесью, толщина слоя которой 7 мкм, до приложения импульса давления. На фотографии 2 – та же область в ячейке во время воздействия, вследствие чего толщина ячейки уменьшается до 4.7 мкм, как следует из анализа цветов двулучепреломления в соответствии с работой [65].

После воздействия в ячейке начинается процесс релаксации (фотография 3, рисунок 3.14) с движением жидкого кристалла в направлении, параллельном плоскостям смектических слоев. Через 2 секунды ячейка возвращается в исходное состояние (фотография 4). Никаких дефектов монодоменной ориентации жидкокристаллического сегнетоэлектрика не наблюдалось даже в процессе течения (фотографии 2 и 3).

Подобный эксперимент был выполнен и для известного нематического жидкого кристалла 5CB:



На рисунке 3.15(б) показана кинетика обратного затекания в ячейку для нематика 5CB, которая является экспоненциальным процессом с постоянной времени 0.45 секунды. Кинетика обратного затекания сегнетоэлектрической смеси нематика с немезогенным хиральным веществом тоже экспоненциальная, как видно на рисунке 3.15(а), но постоянная времени в данном случае 0.23 секунды. Таким образом, в рассматриваемом случае жидкокристаллический сегнетоэлектрик внутри электрооптической ячейки течёт даже быстрее нематического жидкого кристалла.

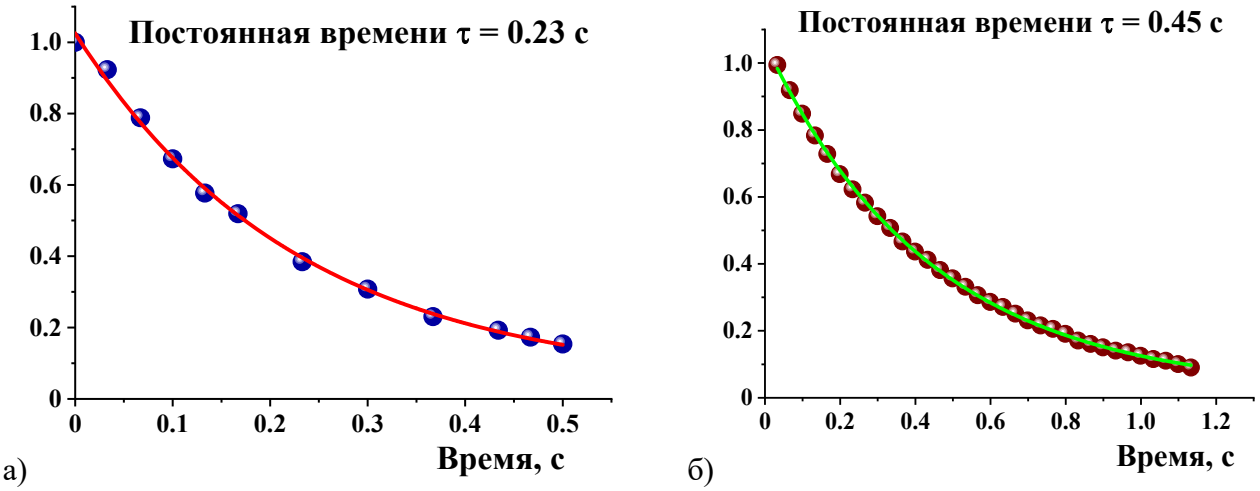


Рисунок 3.15. а) Кинетика обратного затекания эвтектической смеси 18.1% при $T = 25°C$; б) кинетика обратного затекания типичного нематика 5CB при $T = 25°C$. По оси ординат отложена доля жидкого кристалла, вытекшая из поля наблюдения из-за деформации.

При хорошей текучести жидкокристаллического сегнетоэлектрика в фазе SmC* в интервале температур от 23°C до 38°C сохраняются быстрые времена отклика (менее 70 мкс), типичные для жидкокристаллических сегнетоэлектриков, как это видно на рисунке 3.16(б). Минимум времени электрооптического переключения достигается при концентрации хиральной добавки вблизи эвтектической, рисунок 3.16(а).

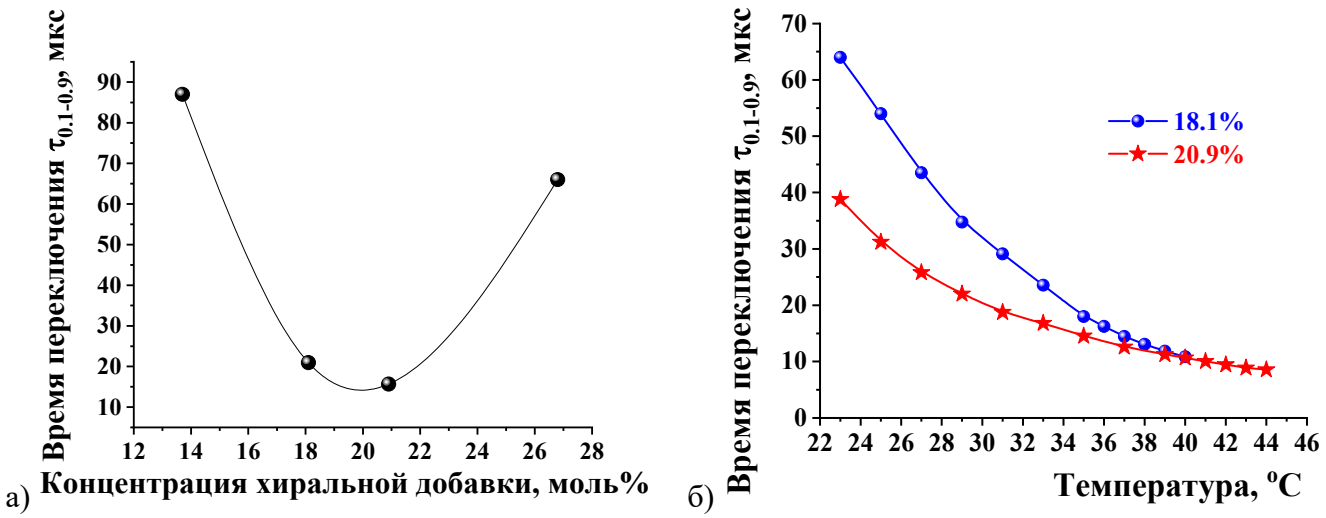
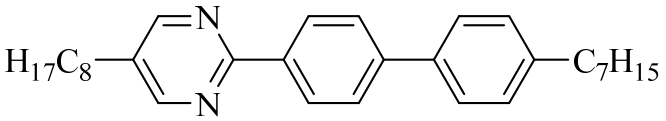


Рисунок 3.16. а) Концентрационная зависимость времени электрооптического переключения $\tau_{0.1-0.9}$ на удалении 10 градусов от фазового перехода SmC* – SmA* ($T_c - T = 10°C$) при напряжённости электрического поля 4 В/мкм; б) температурная зависимость времени электрооптического переключения $\tau_{0.1-0.9}$ для смесей 18.1% и 20.9% при напряжённости электрического поля 4 В/мкм.

3.6 Смектические C* фазы с субволновым шагом геликоида

Существенным недостатком полученного жидкокристаллического сегнетоэлектрика является возможность работы только в SSFLC и ESH режимах, так как шаг геликоида превышает 1 мкм.

Для работы в режиме DHF необходимо было создать подобный материал с субволновым шагом геликоида. Для решения этой задачи вначале необходимо было расширить интервал нематической фазы. С этой целью к уже упомянутому в разделе 3.1 2-(4'-октилоксифенил)-5-гексилпиримидину, соединение (I), был добавлен 2–(4'-гептилбифенил-4-ил)-5-октилпиримидин (III):



(III)

Была построена фазовая диаграмма полученной бинарной нематической матрицы, рисунок 3.17.

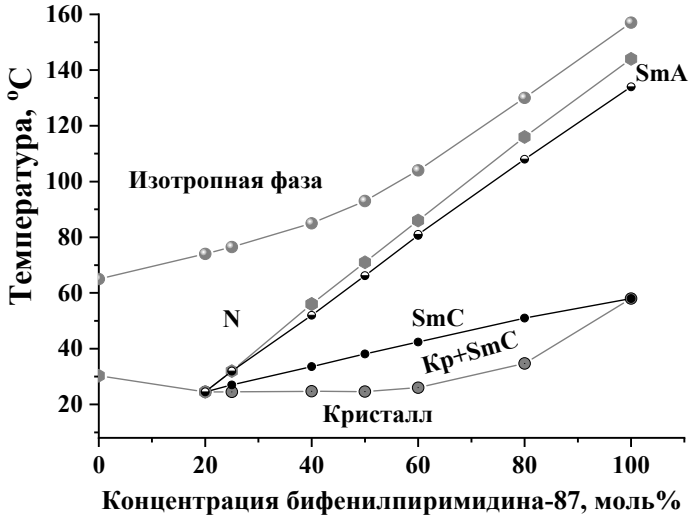


Рисунок 3.17. Фазовая диаграмма бинарной нематической матрицы веществ (I) и (III). По горизонтальной оси отложены мольные проценты концентрации соединения (III), по вертикальной – температура в градусах Цельсия.

При концентрации бифенилпиримидина (III) 20 мольных процентов существует эвтектическая нематическая матрица, где последовательность фазовых переходов: Кр→$^{24.5°C}$→N→$^{74°C}$→Изо.

В эту матрицу вместо хирального соединения (II) было решено добавлять немезогенные соединения из класса диастереомерных хиральных лактатов, рисунок 3.18.

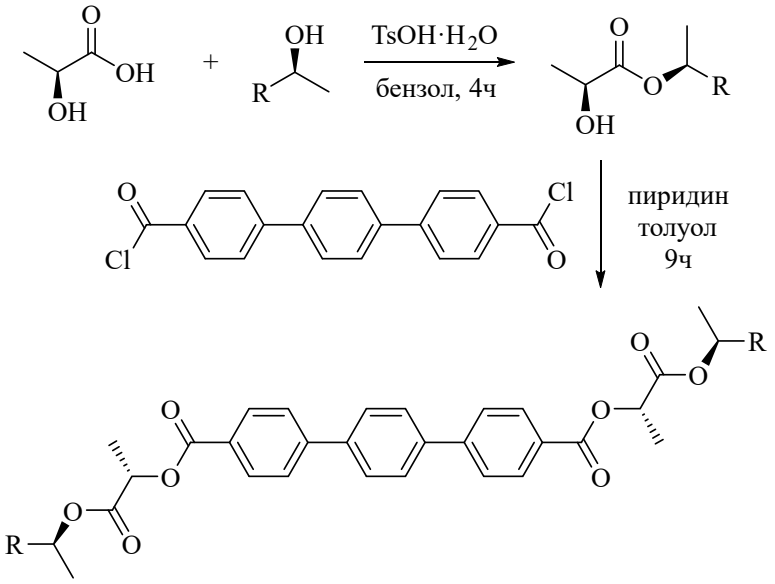
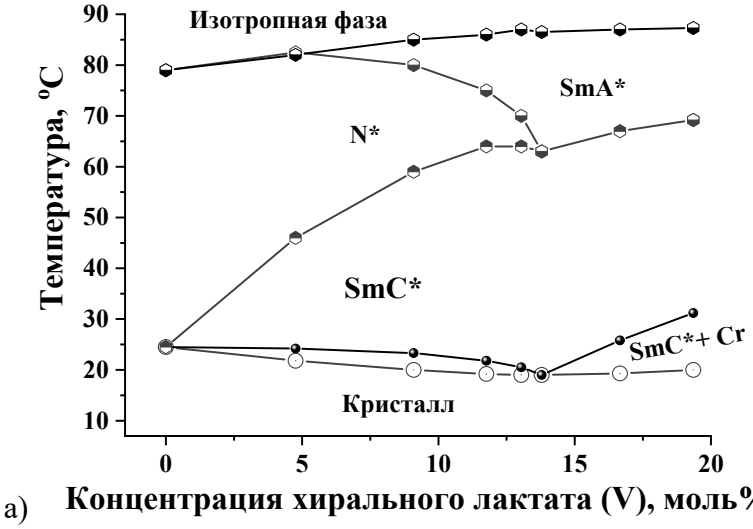


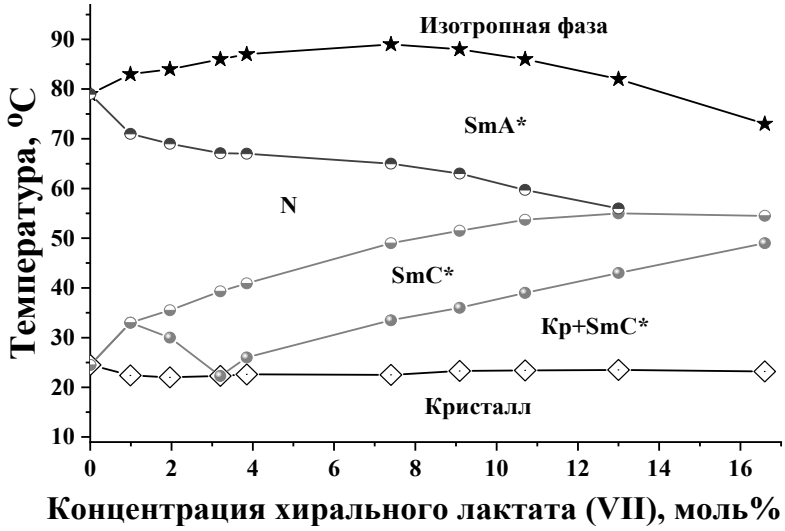
Рисунок 3.18. Схема синтеза хиральных лактатов. Для исследований были синтезированы лактаты с радикалами R: C_3H_7, C_4H_9, C_6H_{13}, C_7H_{15}.

С этой целью к.х.н. Е.М. Будыниной были синтезированы 4 гомолога из указанного ряда: бис[(1S)-1-метил-2- {[(1S)-1-метил-бутил]окси}-2-оксоэтил]1,1':4',1"-терфенил-4,4"-дикарбоксилат (R = **C_3H_7**, соединение **(IV)**), бис[(1S)-1-метил-2- {[(1S)-1-метил-пентил]окси}-2-оксоэтил]1,1':4',1"-терфенил-4,4"-дикарбоксилат (R = **C_4H_9**, соединение **(V)**), бис[(1S)-1-метил-2-{[(1S)-1-метил-гептил]окси}-2-оксоэтил]1,1':4',1" -терфенил-4,4"-дикарбоксилат (R = **C_6H_{13}**, соединение **(VI)**) и бис[(1S)-1-метил-2-{[(1S)-1-метил-октил]окси}-2-оксоэтил]1,1':4',1"-терфенил-4,4"-дикарбоксилат (R = **C_7H_{15}**, соединение **(VII)**).

Далее, для смесей с соединениями (V) и (VII) были построены фазовые диаграммы, рисунок 3.19.



а)



б)

Рисунок 3.19. Фазовые диаграммы смесей нематической матрицы (эвтектики смеси соединений (I) и (III)) и хиральных лактатов: а) с R = C_4H_9, б) с R = C_7H_{15}.

Как видно из рисунка 3.19, эвтектические отношения составляют 3.2% для смеси с лактатом (VII) – соотношение компонентов (III) и (VII) 6:1; и 13.8% для смеси с лактатом (V) – соотношение компонентов (III) и (V) 5:4. После построения двух фазовых диаграмм удалось сразу подобрать эвтектическое соотношение для смеси нематической матрицы с лактатом (VI): 9.1% или соотношения компонентов (III) и (VI) 2:1.

Таким образом, показано, что длина алифатического фрагмента сильно влияет на эвтектическую концентрацию смеси. Было сделано предположение, что этот же фактор будет влиять на величину спонтанной поляризации, что и подтвердил эксперимент, рисунок 3.20(а). Показано также, что для соединения (V) удельная спонтанная поляризация (P_s/c_{mol}) наибольшая в рассматриваемом гомологическом ряду, рисунок 3.20(б).

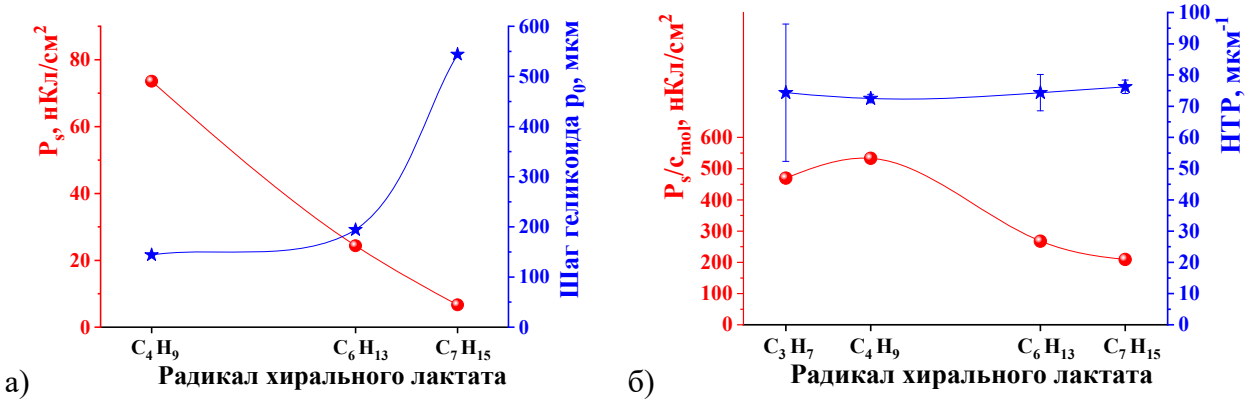
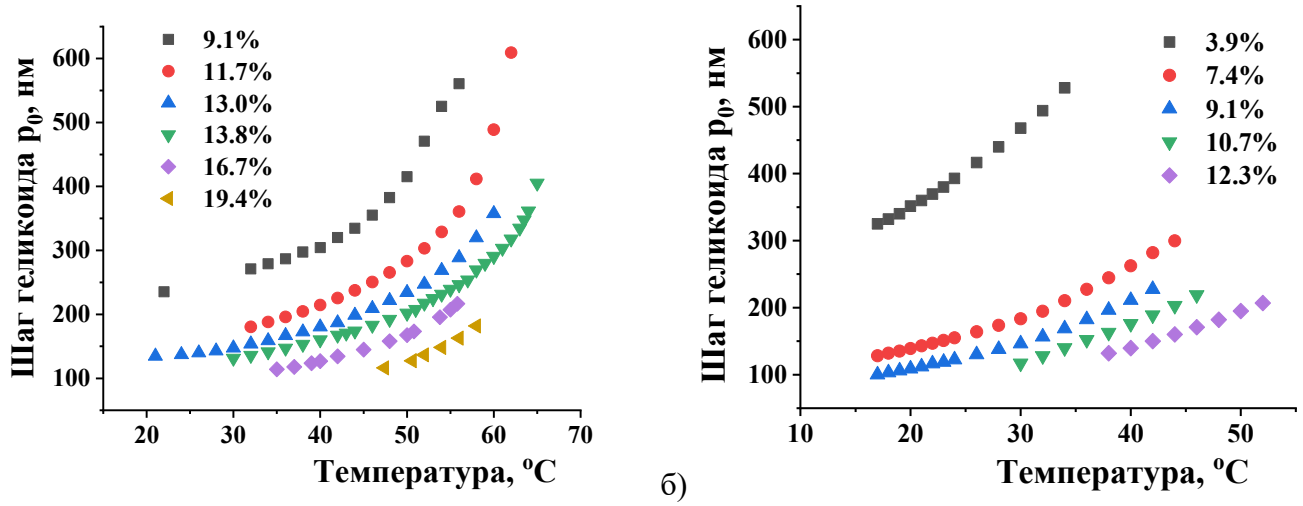


Рисунок 3.20. а) Шаги геликоида p_0 (синие звёздочки) и спонтанная поляризация P_s (красные шары) эвтектических смесей различных хиральных гомологов, $T = 35°C$; б) закручивающая способность HTP (согласно соотношению (3.5)) – синие звёздочки, и удельная спонтанная поляризация P_s/c_{mol} (красные шары) в зависимости от радикала хирального гомолога, $T = 35°C$.

Помимо спонтанной поляризации, для минимизации шага спирали необходимо было исследовать и закручивающую способность разных гомологов. Для этого были измерены шаги геликоида смесей с соединениями (V) и (VII), рисунок 3.21. После чего построены зависимости обратных шагов геликоида от концентраций хиральных лактатов, рисунок 3.22, по которым были найдены (по формуле (3.5)) закручивающие способности гомологов в их смесях с эвтектической

нематической матрицей, рисунок 3.20(б). На рисунке 3.20(а) видно, что именно 4-ый гомолог позволил уменьшить шаг геликоида трёхкомпонентной эвтектики (то есть, эвтектической смеси нематической матрицы с соединением (V) до субволновой области: менее 150 нм (при 35°C) и около 125 нм при комнатной температуре.



а) б)

Рисунок 3.21. Зависимость шагов геликоида для различных концентрация в смесях хирального гомолога: а) с R = C_4H_9, б) с R = C_7H_{15}.

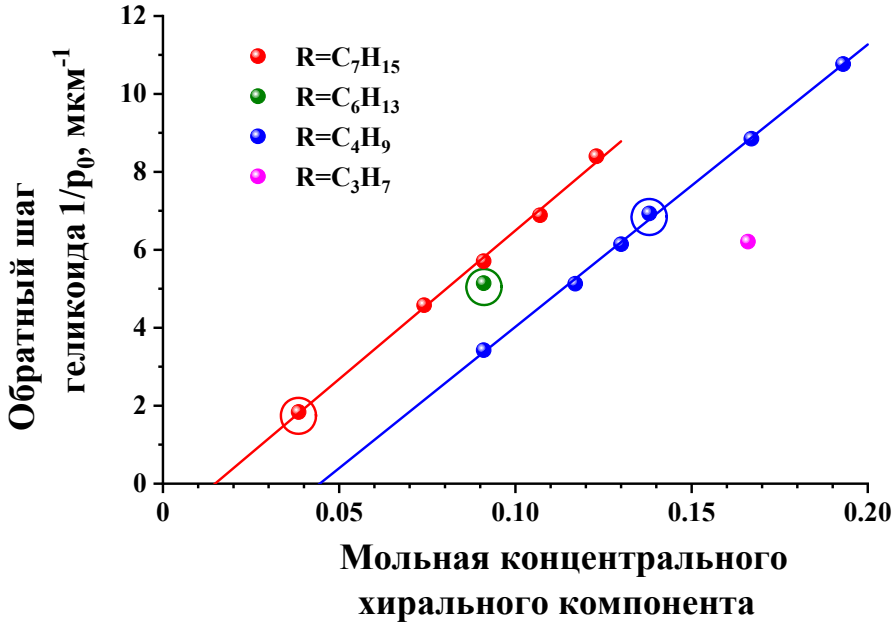
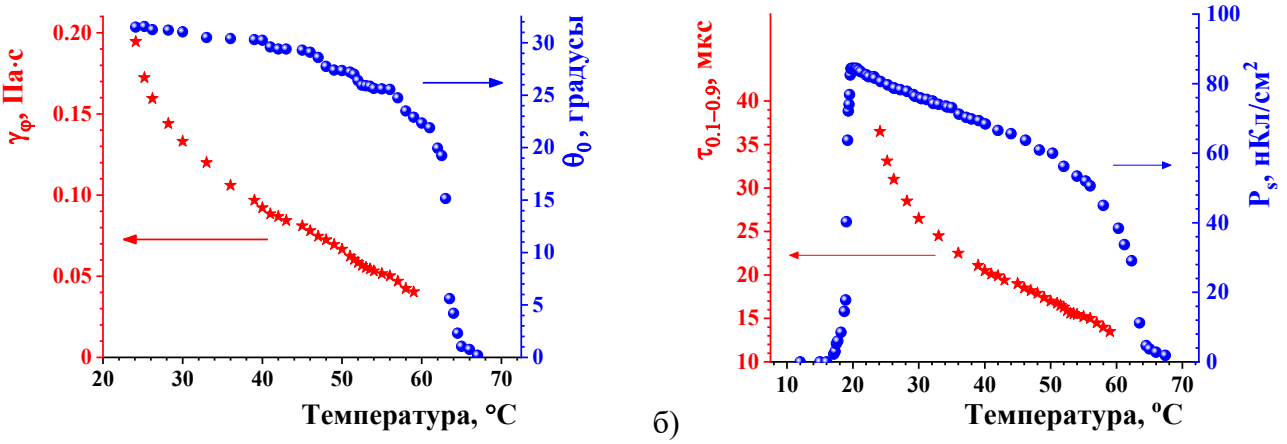


Рисунок 3.22. Зависимости обратных шагов геликоида от концентраций хиральных лактатов с различными радикалами. Окружностями выделены эвтектические концентрации.

На рисунке 3.23 представлены характеристики эвтектической смеси самого перспективного четвёртого гомолога (с R = C_4H_9). Видно, что при комнатной температуре угол наклона молекул θ превышает 30 градусов, спонтанная поляризация $P_s \cong 82$ нКл/см^2, что вкупе с субволновым шагом геликоида ($p_0 \cong 125$ нм) позволяют использовать эту смесь как электрооптическую среду для модуляторов на основе DHF-эффекта с частотой до 10 кГц, рисунок 3.24.



а) б)

Рисунок 3.23. Температурные зависимости для эвтектической смеси нематической матрицы с соединением (V): а) угла наклона молекул θ и вращательной вязкости γ_φ; б) спонтанной поляризации P_s и времени электрооптического отклика $\tau_{0.1-0.9}$. Измерения проведены при $f = 20$ Гц и $E = 11.64$ В/мкм.

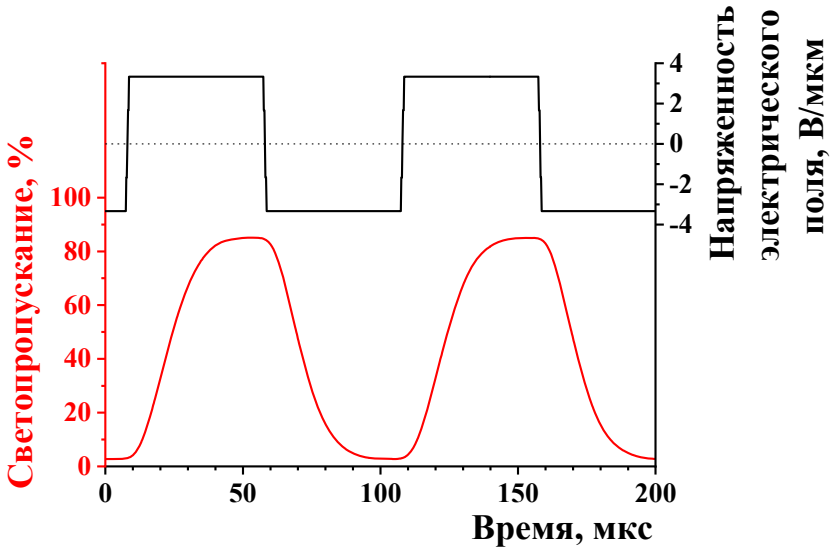


Рисунок 3.24. Осциллограммы управляющего напряжения (сверху) и электрооптического отклика на это напряжение эвтектической смеси с соединением (V) в режиме DHF-эффекта (снизу); напряженность поля $E = 3.33$ В/мкм, частота управляющего напряжения $f = 10$ кГц.

Помимо высоких показателей быстродействия, рассматриваемая эвтектическая смесь демонстрирует и улучшенную способность к восстановлению ориентации после механического воздействия. Она уступает в «текучести» бинарной смеси, описанной в предыдущих параграфах данной главы, поэтому экспериментальное исследование течения несколько изменилось: во-первых, оно проводилось при повышенных температурах: 35°C и 50°C, а во-вторых, изменилась схема эксперимента – механическому воздействию подвергалась тонкая ячейка, она продавливалась до контакта стёкол друг с другом (тёмные области на фотографиях) и затем регистрировался релаксационный процесс, рисунок 3.25.

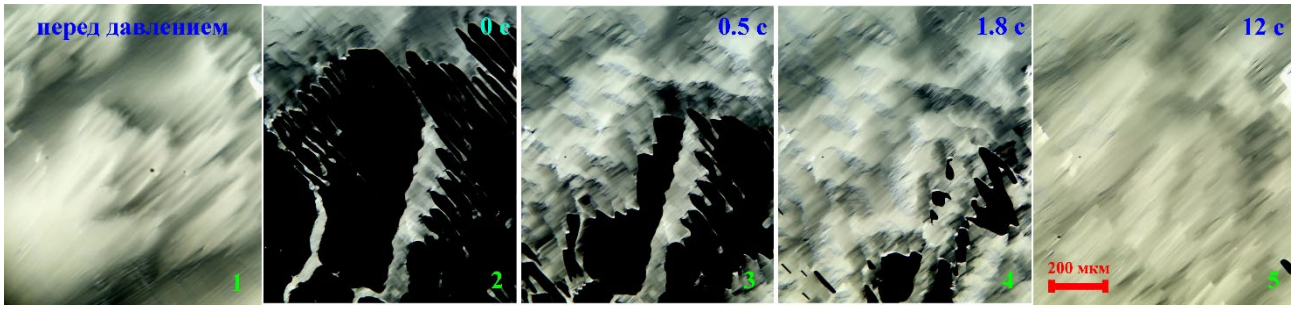


Рисунок 3.25. Иллюстрация релаксационного процесса в ячейке, заполненной эвтектической смесью с соединением (V), после механического давления при температуре 50°C. Ячейка помещена на нагревательный столик между скрещенными поляризаторами. Плоскости смектических слоёв составляют угол 45° с осью поляризатора. Фотография 1 соответствует исходному состоянию, до приложения импульса давления. Начальное и конечное состояния (фотографии 1 и 5, соответственно) близки по текстуре.

Как видно из рисунка 3.26(а) (красная кривая соответствует релаксационному процессу, показанному на рисунке 3.25) за 3 секунды жидкокристаллическая ячейка полностью заполняется кристаллом обратно, а ориентация восстанавливается (см. рисунок 3.25). Однако при уменьшении температуры до 35°C ячейка быстро уже не восстанавливает ориентацию полностью, и наблюдается медленный релаксационный процесс. Стоит также отметить, что, если при 50°C релаксационный процесс описывается экспонентой с постоянной времени 0.94 с, рисунок 3.26(б), то при 35°C экспонентой можно описать лишь быстрый начальный этап (постоянная времени 1.97 с), что говорит об ухудшении текучести смеси с уменьшением температуры. Однако даже в этом

случае смесь превосходит типичные смектики по способности восстанавливать свою ориентацию после механического давления [28].

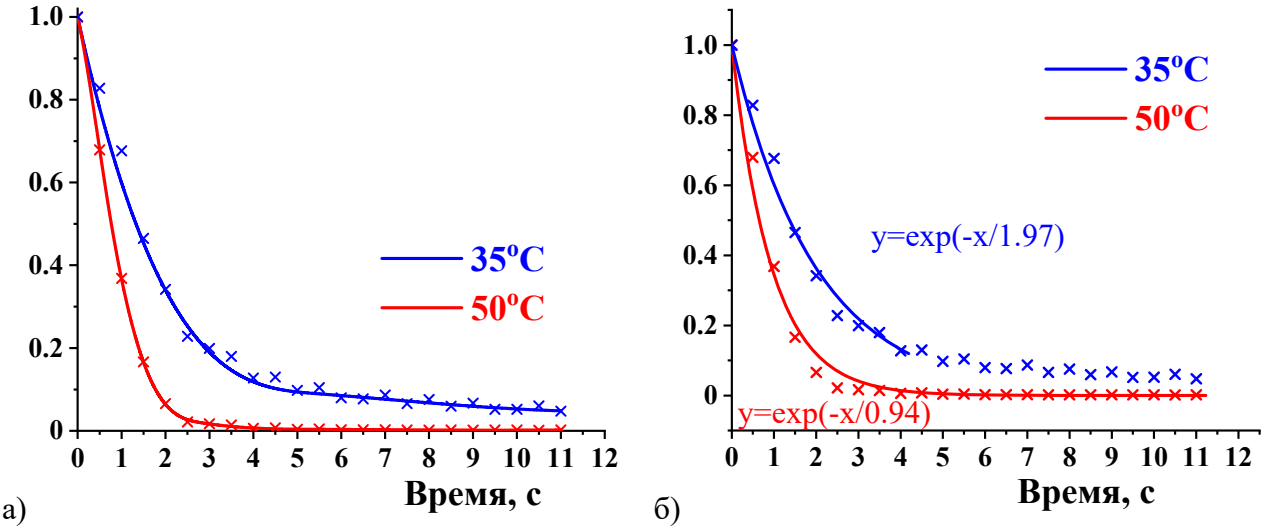


Рисунок 3.26. Кинетика обратного затекания эвтектической смеси с соединением (V) при двух температурах 50°C (красные кривые) и 35°C (синие кривые): а) интерполяция по экспериментальным точкам; б) аппроксимация экспоненциальной функцией. По оси ординат отложена доля жидкого кристалла, вытекшая из поля наблюдения из-за деформации.

3.7 Результаты главы 3

1. Впервые индуцирована сегнетоэлектрическая смектическая C* фаза в смеси нематического жидкого кристалла и немезогенного хирального соединения. Возможность использовать коммерчески доступные нематические жидкокристаллические материалы для создания жидкокристаллических сегнетоэлектриков позволяет не прибегать к трудоемкому химическому синтезу.

2. Разработан жидкокристаллический сегнетоэлектрик, сочетающий в себе лучшие качества нематических и смектических жидких кристаллов: микросекундные времена отклика (80 мкс при комнатной температуре при напряжённости электрического поля 4 В/мкм) и устойчивость к механическим деформациям (постоянная времени обратного затекания 0.23 секунды при комнатной температуре), тем самым решена "шок-проблема" в сегнетоэлектрических жидких кристаллах.

3. Впервые разработан «текучий» жидкокристаллический сегнетоэлектрик с субволновым шагом геликоидальной структуры (менее 125 нм при комнатной температуре). Время электрооптического отклика лучшей жидкокристаллической смеси в режиме DHF составляет 20 мкс при комнатной температуре.

Глава 4. Жидкокристаллический антисегнетоэлектрик с субволновым шагом геликоидальной структуры

В данной главе описано создание и исследование антисегнетоэлектрических жидких кристаллов с субволновым шагом геликоида (менее 100 нм), полученных в смесях ахиральных смектических C жидких кристаллов из класса бифенилпиримидинов с немезогенными хиральными добавками из класса производных терфенилдикарбоновой кислоты.

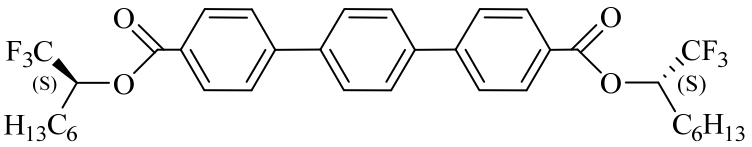
4.1 Структурный дизайн хиральных добавок

Структурные требования к химическим соединениям, демонстрирующим антисегнетоэлектрическое жидкокристаллическое упорядочение, сформулированы только в общих чертах, и в основном для отдельных мезогенных соединений [27, 93, 113, 114]. Антиклинная упаковка часто формируются благодаря изогнутым молекулярным сердечникам, или так называемым бимезогенам [83, 90, 115]. Однако из-за их высокой вращательной вязкости (десятки пуаз) такие структуры не представляют интереса в качестве электрооптических сред.

К антиклинной упаковке склонны жидкокристаллические вещества, в сердечнике которых присутствуют по меньшей мере три бензольных кольца [114, 116]. Кроме того, вероятность образования антиклинной упаковки обычно возрастает с увеличением межслойных взаимодействий, что может быть достигнуто путем модификации алифатических хвостов специально взаимодействующими группами, часто сильно полярными, которые отделены от ядра несколькими метиленовыми звеньями. Среди этих «специфических групп» часто встречаются эфиры или сложные эфиры [82, 84, 85, 117], силоксаны [81, 116, 118], частично фторированные алкилы [95, 119, 120] и трифторметильные радикалы [10, 84, 85, 121].

В структурном поиске в качестве основного направления были выбраны известные хиральные диэфиры p-терфенилдикарбоновой кислоты [53]. В

частности, был использован недавно описанный (S,S)-бис-(1,1,1-трифтороокт-2-ил)-4,4’’-терфенилдикарбоксилат (S-FOTDA-6) [57]:



который является немезогенным соединением, но индуцирует хиральную смектическую C* фазу со спонтанной поляризацией $P_s = 110–160$ нКл/см^2 и субволновым шагом геликоида $p_0 = 150–220$ нм [16, 17, 57] в смесях с ахиральными смектическими C соединениями.

Трифторметильная группа в терминальной цепи часто способствует образованию антиклинной упаковки. Но антисегнетоэлектрическая фаза в жидкокристаллических смесях, содержащих отдельные (индивидуальные) добавки S-FOTDA-6 не наблюдалась [16, 17, 122].

Мы полагаем, что в сочетании с высокой закручивающей способностью высокая спонтанная поляризация является дополнительным фактором появления антиклинной упаковки вследствие минимизации избытка электростатической энергии. Также следует использовать несколько хиральных соединений с одинаковыми знаками спонтанной поляризации и закручивающей способности для уменьшения концентраций каждой из хиральных добавок, что также позволяет расширить температурный интервал полярной смектической фазы.

Таким образом, логично выбрать S-FOTDA в качестве одной из хиральных добавок, а второй добавкой увеличить P_s, объединив группу –CF_3 с хиральной S-лактатной группой, которая также часто встречается в структуре хиральных добавок в жидкокристаллических сегнетоэлектриках, в частности в S-лактатных эфирах терфенилдикарбоновой кислоты (LACT) [17, 54, 123]. Структурная формула новой хиральной добавки, синтезированная в нашей работе [124], приведена ниже (см. рисунок 4.1). Предложенные структуры новых хиральных соединений соответствуют общей тенденции появления антиклинной упаковки из-

за смещения фторированного заместителя из жесткого терфенильного сердечника в заместители в алифатических хвостах.

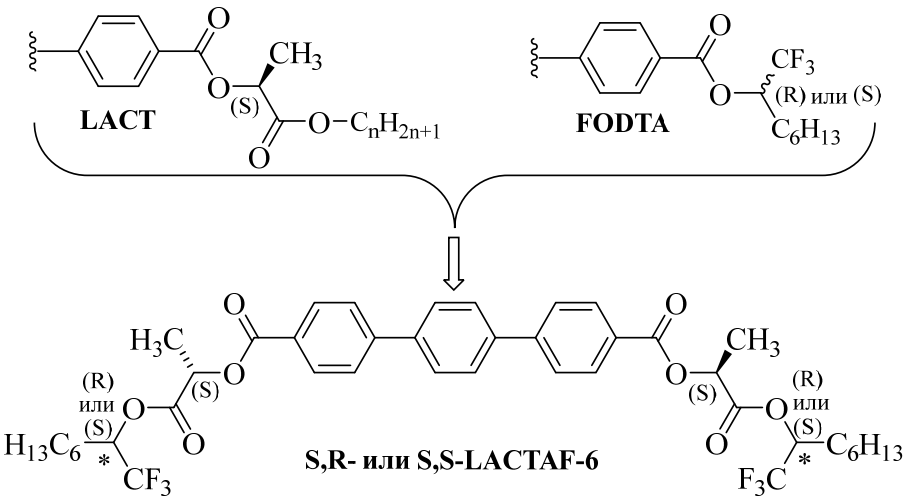


Рисунок 4.1. Новая хиральная добавка LACTAF-6, синтезированная группой В.В. Ващенко.

Следует отметить, что наличие двух хиральных центров в каждом боковом заместителе молекулы LACTAF приводит к появлению четырех возможных диастереомеров (S,S R,R R,S S,R). В данной работе были исследованы сочетания «природного» S-лактата с синтетическими S- или R-трифторметилалканолами (S,R-LACTAF-6, S,S-LACTAF-6).

В качестве жидкокристаллической матрицы была выбрана смесь (М1) двух бифенилпиримидинов [125], являющаяся ахиральным SmC с широким температурным интервалом существования фазы (рисунок 4.2).

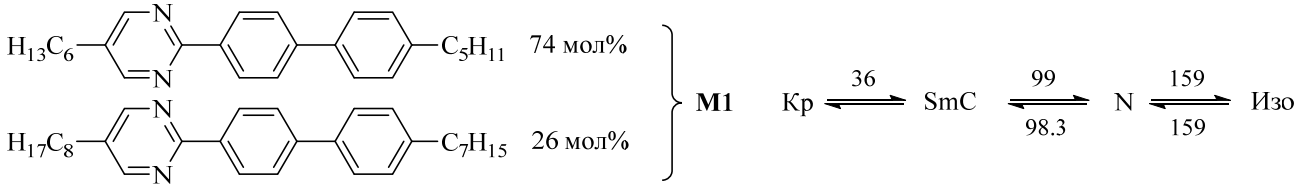


Рисунок 4.2. Химические структуры компонентов ахиральной SmC матрицы М1 и их фазовые переходы (температуры приведены в °С).

Оба диастереомера LACTAF-6, как и S-FOTDA-6, являются немезогенными, однако они легко растворяются в ахиральной матрице М1 и даже оказывают

стабилизирующее действие на смектические фазы при низких концентрациях, а именно способствует переходу от синклинной упаковки к антиклинной при концентрациях хиральных добавок 20-25 моль%.

Исследование сегнетоэлектрических свойств новых хиральных добавок серии LACTAF показало, что только S,R-диастереомер имеет те же знаки спонтанной поляризации и закрутки геликоида, что и S-FODTA-6, тогда как у S,S-LACTAF-6 знаки этих параметров противоположны.

4.2 Исследование антисегнетоэлектрических жидкокристаллических смесей

При добавлении в матрицу М1 соединения S,R-LACTAF-6 возникает сегнетоэлектрическая смектическая С* фаза, а антисегнетоэлектрическая фаза не индуцируется. То же самое верно и для смесей S-FOTDA-6 с матрицей М1. Однако, как было обнаружено, при добавлении в матрицу М1 как S-FOTDA-6, так и S,R-LACTAF-6, в мольных соотношениях 4:3 (близких к их эвтектике), возникает антиклинная упаковка. Предложенная бинарная хиральная добавка также легко растворяется в М1 без какого-либо существенного подавления смектической фазы при концентрациях до 36 моль% (смесь АСЖК-036), причём появление антиклинной упаковки происходит уже при 15 моль% (смесь АСЖК-015). Антисегнетоэлектрическая фаза в этой смеси (АСЖК-015) наблюдается ниже 70°С, а для АСЖК-036 – ниже 76.5°С; последовательности фазовых переходов приведены ниже:

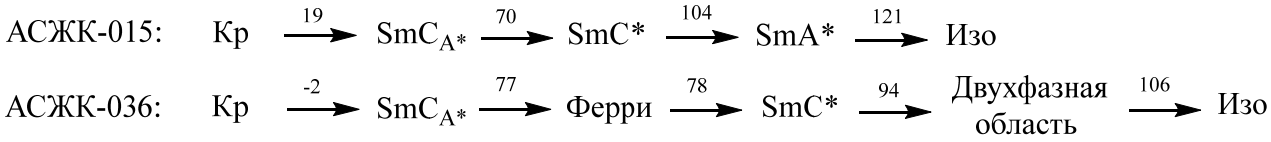


Рисунок 4.3. Последовательности фазовых переходов разработанных смесей АСЖК-015 и АСЖК-036.

Антиклинная упаковка АСЖК-036 в температурном диапазоне 0 – 77°С надежно подтверждается петлёй гистерезиса $P(E)$ (рисунок 4.4). Уровни

насыщения петли соответствуют величине спонтанной поляризации $P_s \cong 400$ нКл/см^2. Однако, в отличие от типичных петель гистерезиса антисегнетоэлектрических жидких кристаллов, где величина поляризации меняется скачкообразно, в смеси АСЖК-036 поляризация изменяется непрерывно при изменении электрического поля. В этом случае критическому электрическому полю (E_c) антисегнетоэлектрического жидкого кристалла будет соответствовать максимум зависимости $\chi_G(E)$ см. рисунок 4.5.

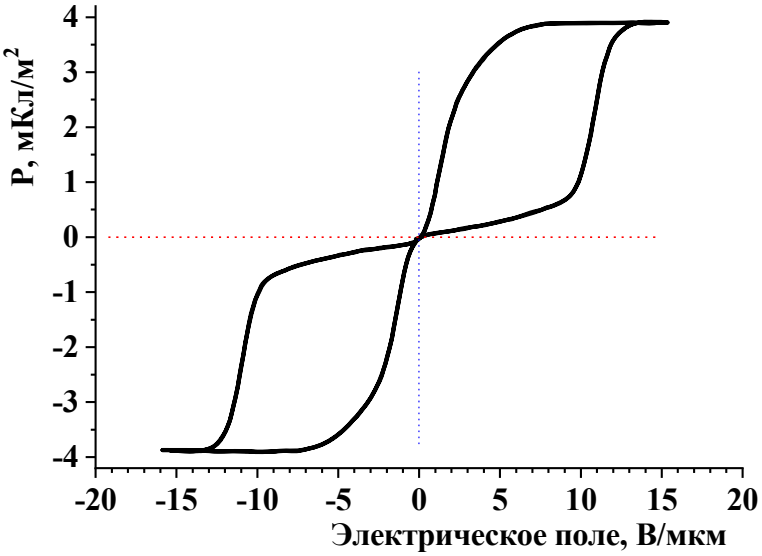


Рисунок 4.4. Диэлектрическая петля гистерезиса смеси АСЖК-036 при приложении треугольного напряжения с частотой $f = 1$ Гц. (Измерения выполнены при температуре 23°C).

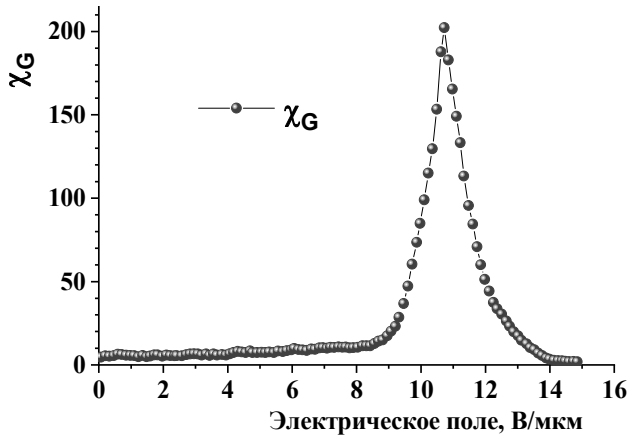


Рисунок 4.5. Диэлектрическая восприимчивость χ_G смеси АСЖК-036 при возрастании поляризации от нулевого значения до насыщения.

Переход в электрическом поле между геликоидальными и пространственно-однородными структурами для АСЖК-036 происходит вблизи E_c, где наблюдается резкое изменение эффективного значения показателя двулучепреломления $\Delta n_{\text{eff}}(E)$ (примерно в 1.7 раза) и угла отклонения главной оптической оси $\Psi(E)$ (рисунок 4.6). Отметим, что при насыщении угол $\Psi(E)$ соответствует углу наклона θ молекул в смектических слоях.

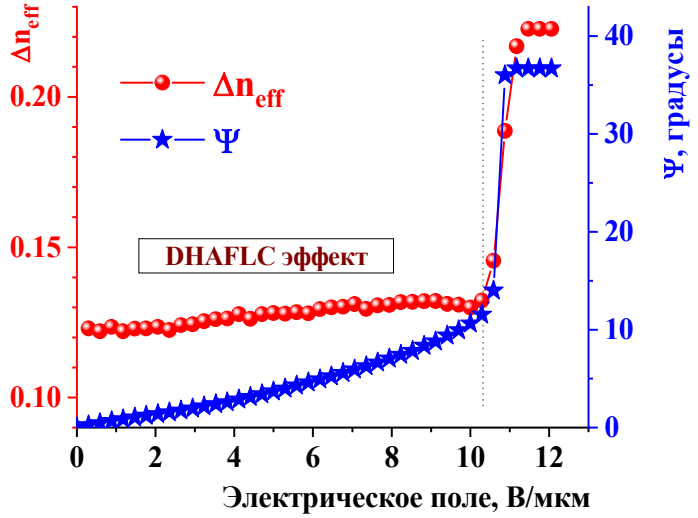


Рисунок 4.6. Угол отклонения $\Psi(E)$ главной оптической оси (синие звёздочки) и эффективный показатель двулучепреломления $\Delta n_{\text{eff}}(E)$ (красные шары) смеси АСЖК-036 на длине волны $\lambda = 632.8$ нм в зависимости от приложенного электрического поля.

Спонтанная поляризация АСЖК-036 монотонно уменьшается при увеличении температуры в интервале $0°\text{C} \leq T \leq 95°\text{C}$, см. рисунок 4.7, где резкий скачок значения P_s в пределах от минус 10°C до 0°C соответствует плавлению АСЖК-036.

Также было измерено значение шага геликоида p_0 для смеси АСЖК-015 с помощью метода селективного отражения (раздел 2.5.1), см. рисунок 4.8(а). Температурная зависимость шага геликоида для этой смеси показана на рисунке 4.8(б); при комнатной температуре шаг составляет около 140 нм.

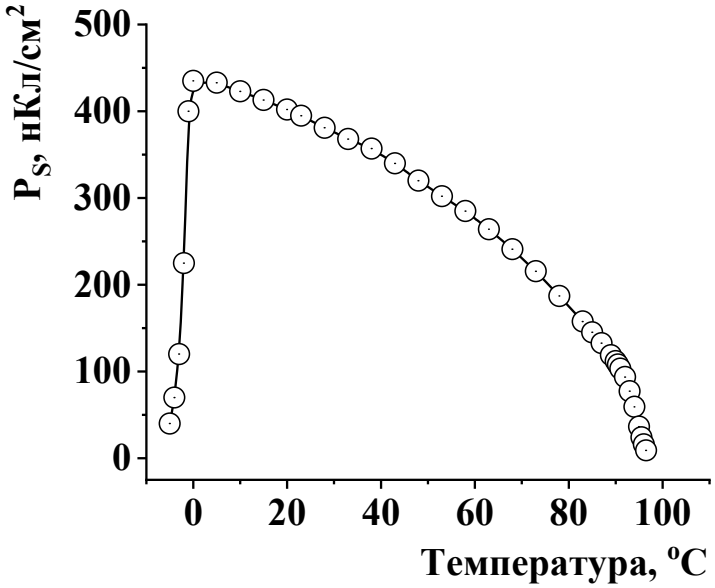


Рисунок 4.7. Температурная зависимость спонтанной поляризации P_s смеси АСЖК-036, измеренная при нагревании из кристаллического состояния.

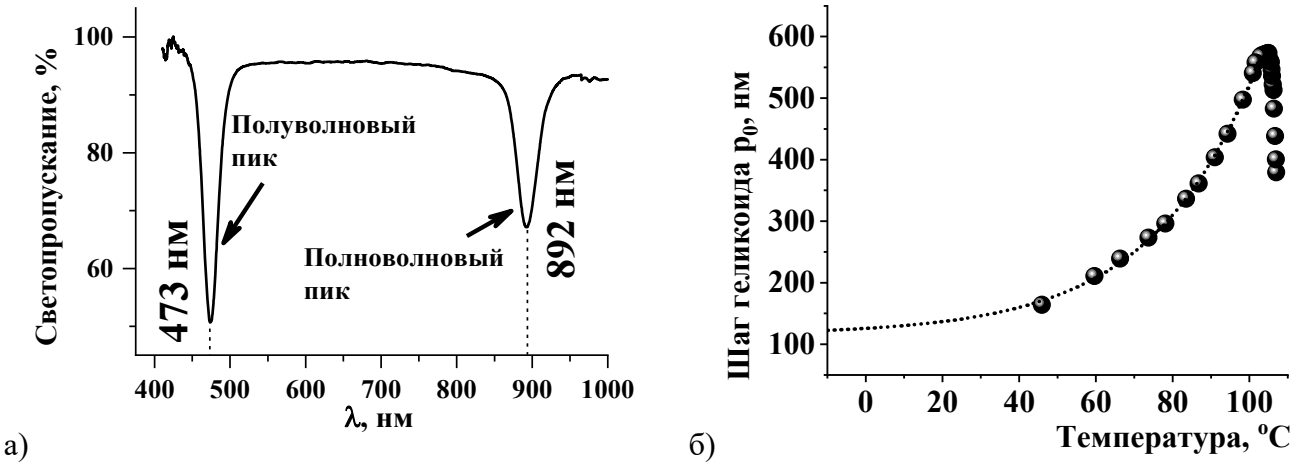


Рисунок 4.8. а) Спектр светопропускания гомеотропно-ориентированной ячейки на основе смеси АСЖК-015 при наклонном падении света (угол падения составляет 70°), измеренный при температуре 78.1°C. б) Температурная зависимость шага геликоида смеси АСЖК-015. Пунктирная линия экстраполирует измеренные значения p_0 в низкотемпературную область.

Выбранные хиральные соединения обладают высокой закручивающей способностью, и поэтому измерение шага геликоида при увеличении концентрации хиральных добавок с помощью селективного отражения становится нетривиальной задачей. Полосы селективного отражения уходят в УФ-диапазон, где локализована электронная полоса поглощения. Поэтому для оценки шага геликоида смеси с

высоким содержанием хиральных соединений были измерены времена релаксации τ_{off} малых деформаций геликоида, которые задаются формулой [126]:

$$\tau_{\text{off}} = \frac{\gamma_\varphi}{K_\varphi q_0^2}, \tag{4.1}$$

где K_φ – постоянная упругости геликоида, а q_0 – волновой вектор геликоида. В работе [127] экспериментально установлено, что K_φ почти не зависит от концентрации хиральной добавки, соответственно, предполагается, что изменение K_φ для АСЖК-015 и АСЖК-036 несущественно. Таким образом, измерив τ_{off} (при малых деформациях геликоида) и γ_φ (для пространственно-однородного случая, см. раздел 2.4) обеих смесей и шаг геликоида p_0 (см. раздел 2.5.1) одной из смесей, можно из (4.1) оценить значение шага геликоида второй смеси, значения которого не удается измерить оптическим методом.

При температуре 40°C γ_φ смеси АСЖК-036 составляет ≅ 0.2 Па·с (рисунок 4.9); а для смеси АСЖК-015 при тех же условиях γ_φ ≅ 0.095 Па·с. Времена свободной релаксации τ_{off} смесей АСЖК-036 и АСЖК-015 составляют 20 и 150 мкс соответственно. Таким образом, шаг геликоида для смеси АСЖК-036 можно оценить величиной около 36 нм при 40°C.

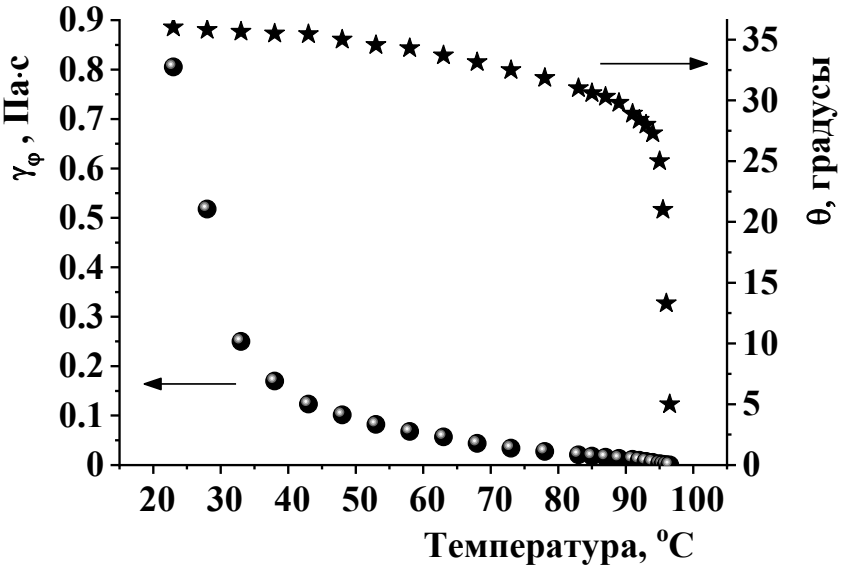


Рисунок 4.9. Температурные зависимости угла наклона θ молекул в смектических слоях (звёздочки) и вращательной вязкости γ_φ (шары) смеси АСЖК-036.

АСЖК-036 характеризуется слабой температурной зависимостью угла наклона $\theta(T)$ для температуры ниже 60°C (рисунок 4.9), что удобно для практического применения. Кроме того, оптическое качество ячеек на основе антисегнетоэлектрических жидких кристаллов улучшается при уменьшении шага геликоида, см. рисунок 4.10.

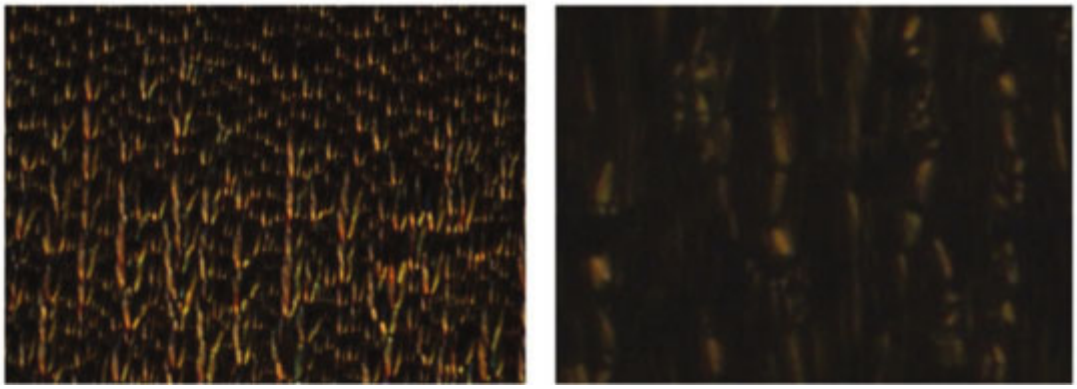


Рисунок 4.10. Текстуры планарно-ориентированных АСЖК-015 (слева) и АСЖК-036 (справа) соответственно, толщиной 1.7 мкм, расположенных между скрещенными поляризаторами. Размер фотографий составляет 200x250 мкм, напряжение не приложено.

4.3. DHAFLC эффект

Вернемся к рисункам 4.5 и 4.6 и отметим, что главная оптическая ось геликоидальной структуры смеси АСЖК-036 непрерывно и почти линейно по электрическому полю отклоняется на угол $\Psi(E)$ до 11° (рисунок 4.6), а диэлектрическая восприимчивость χ_{G} почти не зависит от E при $E \leq 0.8E_{\mathrm{c}}$ (рисунок 4.5). Такое поведение $\Psi(E)$ и $\chi_{\mathrm{G}}(E)$ характерно для известного DHF-эффекта в геликоидальной структуре смектика C* (см. раздел 1.6.4).

Сходство электрооптического поведения смеси АСЖК-036 при $E \leq E_{\mathrm{c}}$ и DHF-эффекта в смектической C* фазе иллюстрируется также рисунком 4.11. Видно, что характерные времена релаксации резко возрастают в непосредственной близости от E_{c} и слабо зависят от приложенного электрического поля при $E \ll E_{\mathrm{c}}$.

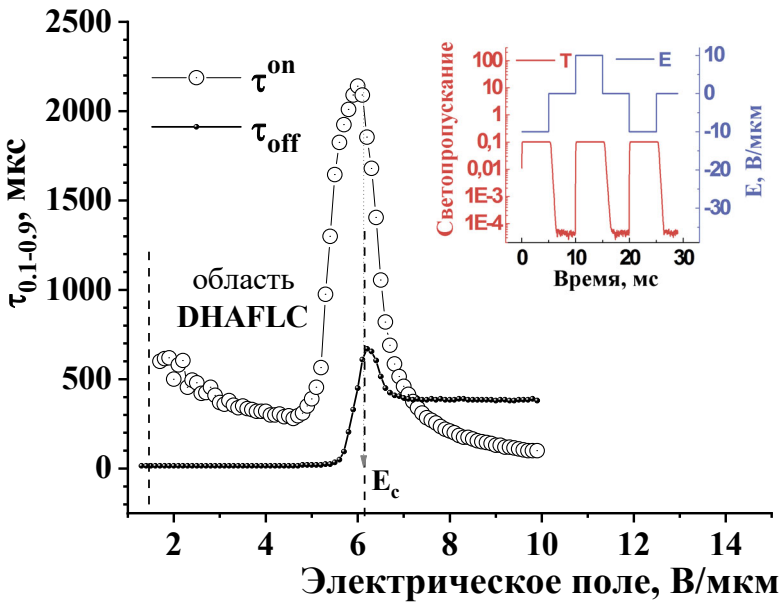


Рисунок 4.11. Зависимости времён (включения τ_{on} и выключения τ_{off}) электрооптического переключения АСЖК-036. Температура $T = 30$°C, длина волны падающего света $\lambda = 632.8$ нм, частота приложенного электрического поля $f = 100$ Гц, ось недеформированного геликоида совпадает с осью поляризатора. На вставке показано электрооптическое переключение при приложенном напряжении типа «+0-», толщина слоя жидкого кристалла составляет 1.5 мкм.

Таким образом, можно утверждать, что электрооптическое поведение ячеек на основе жидкокристаллических антисегнетоэлектриков для $E < E_c$ аналогично DHF эффекту в жидкокристаллических сегнетоэлектриках, поэтому можно его назвать электрооптическим эффектом деформированного геликоида в антисегнетоэлектрических жидких кристаллах (DHAFLC).

Использование напряжения типа «+0-» (см. вставку на рисунке 4.11) позволяет одновременно и независимо измерять время включения (τ_{on}) и время выключения (τ_{off}). В отличие от электрооптических эффектов в нематических жидких кристаллах, где обычно $\tau_{on} \ll \tau_{off}$, в эффекте DHAFLC $\tau_{on} \gg \tau_{off}$, причём время включения на 1 – 2 порядка меньше, чем в нематических жидких кристаллах. Значения времени переключения: $\tau_{on} \cong 400$ мкс, $\tau_{off} \cong 20$ мкс (рисунок 4.11).

При $\beta = \Psi$ (см. формулу (1.3)) время электрооптического отклика $\tau_{0.1-0.9}$, измеренное при приложении напряжения прямоугольной формы, и значение светопропускания T, оба практически не зависят от температуры в диапазоне

20 – 45°C в режиме DHAFLC, при этом светопропускание $T \cong 40\%$, а $\tau_{0.1-0.9} \cong$ 65 – 70 мкс (рисунок 4.12). Эта особенность не характерна для жидких кристаллов, но весьма полезна и удобна в практических применениях.

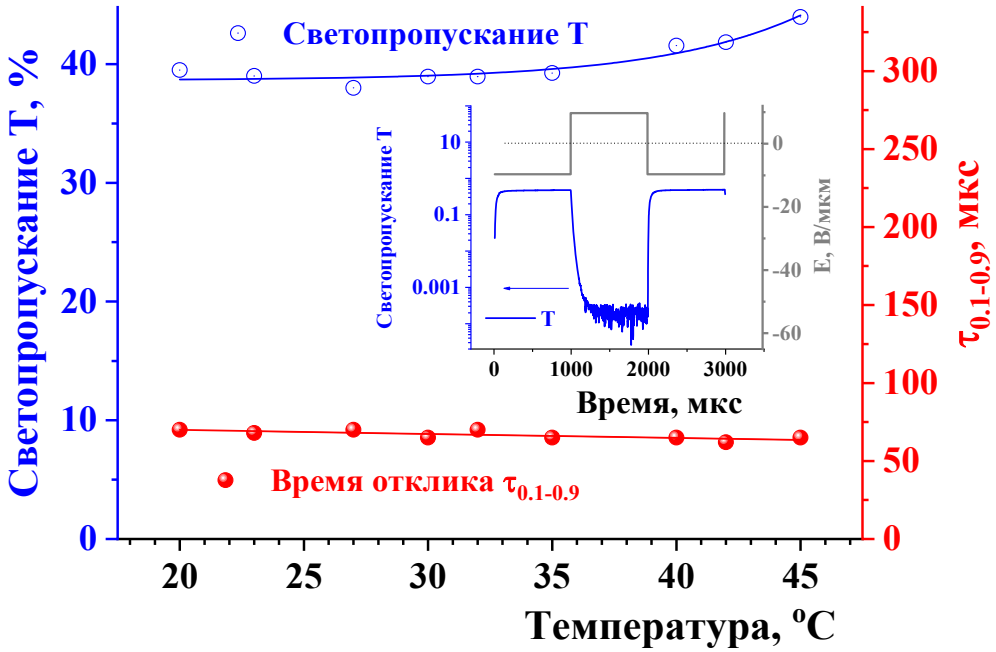


Рисунок 4.12. Температурные зависимости времени электрооптического отклика $\tau_{0.1-0.9}$ в режиме DHAFLC и светопропускания T (по сравнению с пропусканием пустой ячейки, помещенной между параллельными поляризаторами) жидкокристаллической ячейки на основе смеси АСЖК-036 толщиной 1.5 мкм, расположенной между скрещенными поляризаторами при $\beta = \Psi$, $f = 1$ кГц, $\lambda = 632.8$ нм. Напряженность электрического поля равна $E = 10$ В/мкм, см. вставку.

Кроме того, контрастное отношение ($CR = T_{max}/T_{min}$) в электрооптическом отклике DHAFLC-эффекта достигает значения 1000:1 в монохроматическом свете (см. вставки на рисунках 4.11 и 4.12), что не хуже контрастного отношения существующих дисплеев на основе нематических жидких кристаллов.

4.4. Безгистерезисное U-образное переключение

При $E > E_c$ и $\beta = 0$ коэффициент пропускания света ячейками резко увеличивается и быстро выходит на насыщение, образуя типичные электрооптические петли гистерезиса для жидкокристаллического

антисегнетоэлектрика, причём форма петель сильно зависит от формы приложенного напряжения (рисунок 4.13). Кроме того, характеристики деформированного геликоида существенно зависят от частоты приложенного напряжения [20, 128]; поэтому были исследованы дисперсии коэрцитивной силы петель гистерезиса. Ширина петли гистерезиса на полувысоте, измеренная при приложении треугольного напряжения ($V_{1/2}^{\text{Т}}$), всегда больше, чем при напряжении типа «+0-» ($V_{1/2}^{\text{П}}$), а частотные дисперсии $V_{1/2}^{\text{Т}}(f)$ и $V_{1/2}^{\text{П}}(f)$ совершенно противоположны (рисунок 4.14). Отметим также, что профиль зависимости $V_{1/2}^{\text{Т}}(f)$ точно такой же, как и в случае смектической C* фазы из-за момента сил вязкого трения [128, 129].

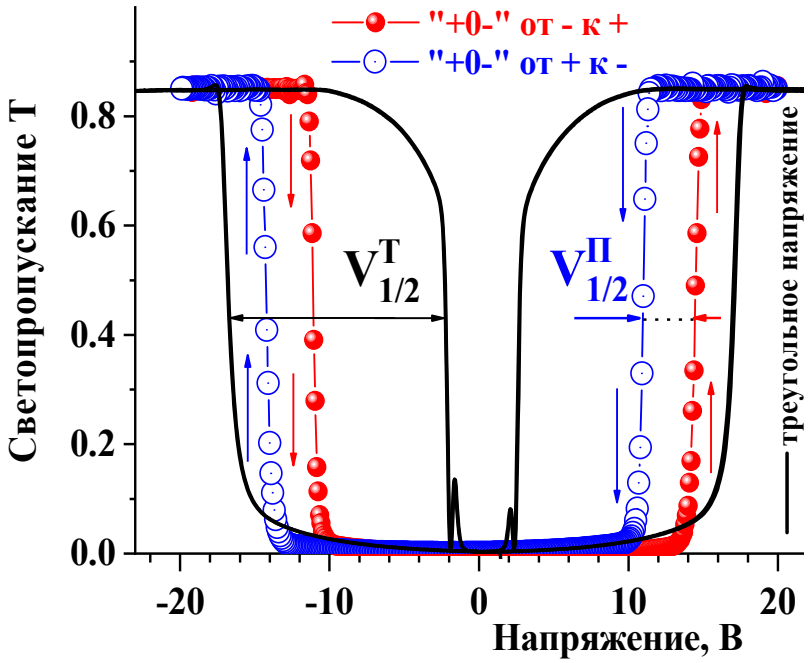


Рисунок 4.13. Электрооптические петли гистерезиса смеси АСЖК-036, измеренные на треугольном и ступенчатом («+0-») напряжении при $T = 50°\text{C}$, $\beta = 0$, $\lambda = 632.8$ нм, толщина слоя жидкого кристалла 1.5 мкм, частота приложенного напряжения $f = 5$ Гц.

Вместе с тем $V_{1/2}^{\text{П}}(f)$ уменьшается почти до нуля по мере увеличения частоты, см. рисунок 4.14. Вследствие этого возможно применение двухчастотного ступенчатого управляющего напряжения (как при управлении двухчастотными

нематическими жидкими кристаллами, см. раздел 1.2) для обеспечения U-образного электрооптического отклика без гистерезиса (см. рисунок 4.15).

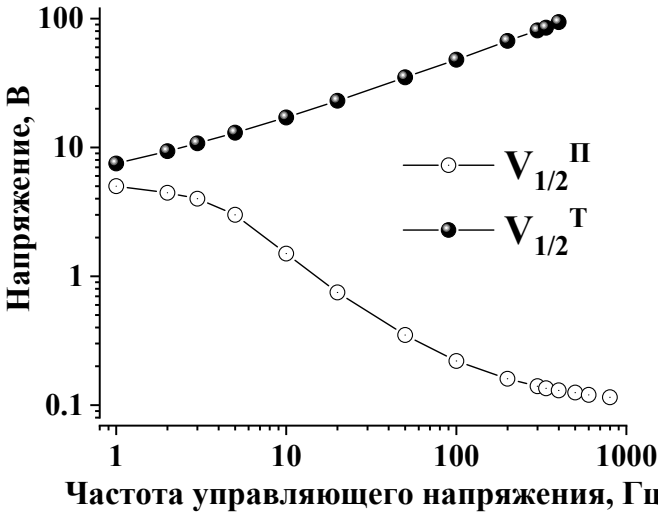


Рисунок 4.14. Частотные зависимости $V_{1/2}^{\text{Т}}(f)$ и $V_{1/2}^{\text{П}}(f)$ для смеси АСЖК-036, измеренные при условиях, идентичных таковым на рисунке 4.13.

В области напряжения от 0 и до порогового значения электрооптический отклик наблюдался и ранее [130], но был сочтён предпереходным явлением, не заслуживающим внимания, и, как следствие, не был исследован. Однако сущность этого электрооптического режима заключается именно в деформации геликоида, что является первым этапом U-образного переключения. Для уменьшения светопропускания в допороговом состоянии соблюдалось условие $\beta = 0$ (см. формулу (1.3)), а кроме того, использовался режим управления знакопеременными прямоугольными импульсами высокой частоты (рисунки 4.13 и 4.15). Однако использование такой формы напряжения приводит к снижению контрастного отношения по сравнению с DHAFLC-режимом до значения 150:1 из-за усреднения малых, но не нулевых отклонений главной оптически оси геликоидальной структуру от плоскости поляризации падающего света.

Ещё раз подчеркнём, что смену режима электрооптической модуляции можно осуществить путём простых изменений в форме и амплитуде управляющего

напряжения, а также поворота ячейки для изменения угла β. Таким образом возможно использование обоих электрооптических режимов в одном устройстве.

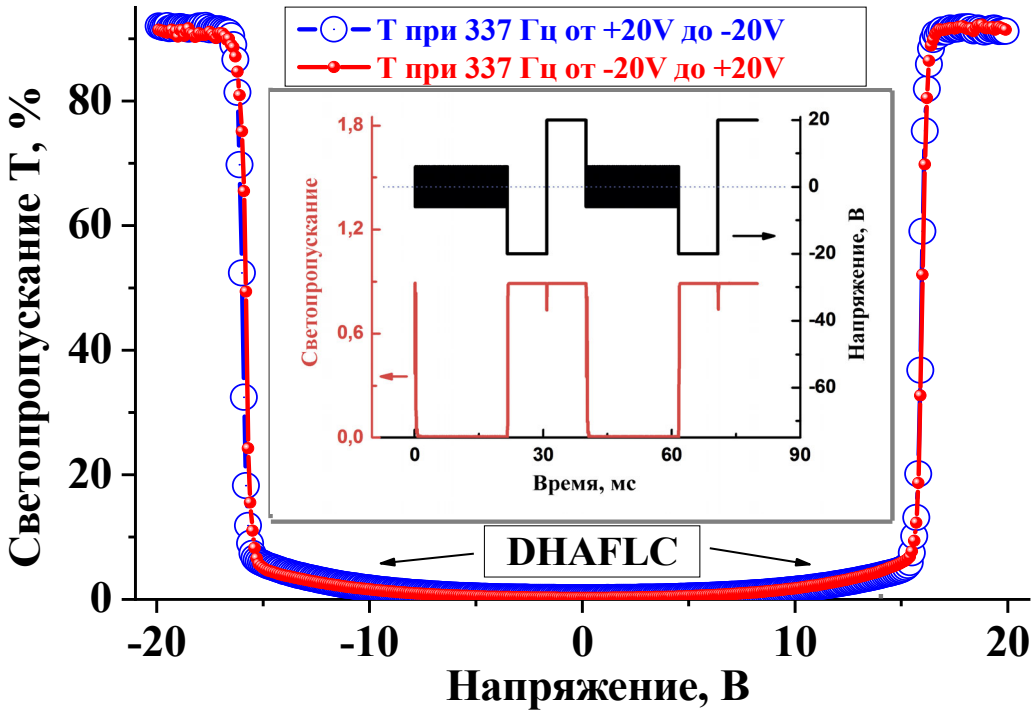


Рисунок 4.15. Безгистерезисное U-образное электрооптическое переключение при приложенном ступенчатом напряжении при $T = 60°C$, $\beta = 0$, $\lambda = 632.8$ нм, толщине слоя смеси АСЖК-036 1.5 мкм и частоте приложенного напряжения $f = 337$ Гц. На вставке показан электрооптический отклик ячейки (снизу) при приложении двухчастотного напряжения (сверху).

4.5 Результаты главы 4

1. Впервые созданы антисегнетоэлектрические жидкие кристаллы при смешивании компонентов, ни один из которых сам по себе не образует полярную фазу.

2. Впервые разработаны антисегнетоэлектрические жидкие кристаллы с субволновым шагом геликоидальной структуры для всего диапазона видимого излучения. Шаг геликоида при комнатной температуре составил 140 нм для смеси АСЖК-015 и около 40 нм для смеси АСЖК-036.

3. Впервые в антисегнетоэлектрических жидких кристаллах обнаружен электрооптический эффект деформированного геликоида (DHAFLC). В разработанной смеси данный эффект характеризуется температурной

независимостью времени отклика (~ 70 мкс) и светопропускания (~ 40%) в интервале от 25°C до 50°C.

4. Впервые в антисегнетоэлектрических жидких кристаллах обнаружено безгистерезисное U-образное переключение, при котором электрооптический отклик аналогичен таковому для нематических жидких кристаллов с двухчастотным управлением, но на 1-2 порядка быстрее.

Глава 5. Жидкокристаллические сегнетоэлектрики с низким показателем двулучепреломления

В данной главе описан физико-химический подход к созданию смесевых жидкокристаллических сегнетоэлектриков с низким показателем двулучепреломления. Этот подход основан на смешивании нематических и смектических жидких кристаллов с короткой электронной цепью сопряжения, каждый из которых по отдельности не склонен к формированию сегнетоэлектрической фазы C*. В результате проведённых исследований показано, что возможно индуцирование в широком интервале температур смектической фазы C*, характеризующейся низким показателем двулучепреломления (не выше 0.1).

5.1 Подход к созданию жидкокристаллических сегнетоэлектриков с низким показателем двулучепреломления

Наиболее простым, дешевым и эффективным методом получения смесевых жидкокристаллических сегнетоэлектриков с заданными свойствами является добавление хирального соединения в ахиральную матрицу, смотри раздел 1.5.1. В некоторых случаях хиральная немезогенная добавка может расширить температурный интервал смектической C фазы смеси, или даже индуцировать её из нематической матрицы (глава 3). Тем не менее высокое содержание хиральных немезогенных добавок в смеси ведёт к сужению смектической фазы [36]. Этим методом создания жидкокристаллических сегнетоэлектриков автор руководствовался и в данной главе, с одной поправкой: все компоненты смесей были с низким двулучепреломлением. Предполагалось, что показатель двулучепреломления смеси будет складываться из суммы показателей двулучепреломления компонентов с учетом молярной доли каждого компонента в смеси.

$$\Delta n_{\mathrm{sum}} = \Delta n_1 c_{\mathrm{mol1}} + \Delta n_2 c_{\mathrm{mol2}} \,, \qquad (5.1)$$

где Δn_{sum} – показатель двулучепреломления смеси, Δn_1 и Δn_2 – показатели преломления компонентов, c_{mol1}, c_{mol2} – молярные доли компонентов в смеси, $c_{\text{mol1}} + c_{\text{mol2}} = 1$.

Двулучепреломление органических веществ определяется их поляризуемостью, которая в свою очередь зависит от длины электронной цепи сопряжения. Задача подбора компонентов с низким двулучепреломлением сводится к выбору соединений с насыщенными связями в центральных фрагментах молекул, к замене ароматических колец циклогексановыми, либо к прерыванию цепи сопряжения вставкой алифатических спейсеров.

У подавляющего большинства известных смектиков С $\Delta n > 0.14$ [131]. В базе данных LiqCryst 5.1 среди 14260 смектических соединений было найдено 1506, содержащих, по меньшей мере, одно насыщенное кольцо, и только одно соединение, не содержащее ароматических колец [132]. Но это единственное соединение является смектиком Е, который не имеет практического интереса из-за очень высокой вязкости и, как следствие, больших времён электрооптического переключения.

Показатель двулучепреломления жидких кристаллов, молекулы которых содержат два сопряженных ароматических кольца, обычно составляет около 0.15. Введение сложноэфирной группы между ароматическими кольцами позволяет понизить Δn до 0.12, тогда как одиночному ароматическому кольцу соответствует Δn в диапазоне 0.07 – 0.08; схема приведена на рисунке 5.1. Следовательно, для получения смесевых жидкокристаллических сегнетоэлектриков с низким Δn следует исключить компоненты, состоящие из двух или более сопряженных ароматических или гетероароматических колец.

В качестве одного из классов соединений были выбраны фенациловые эфиры циклогексанкарбоновых кислот (ФЭ) [133], обладающие высоким потенциалом для приготовления смесевых жидкокристаллических сегнетоэлектриков с низким показателем двулучепреломления: широким диапазоном смектической С фазы, с 60 – 70°С и до 100°С, причем Δn циклогексан-содержащих ФЭ не превышает 0.1.

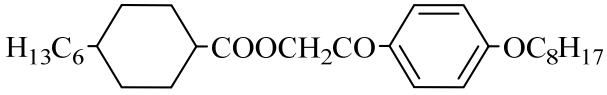
Рисунок 5.1. Схема соответствия количества ароматических колец в соединении и вероятности существования смектической фазы С. Также приведена толщина полуволновых жидкокристаллических пластинок, соответствующих различным значениям показателя двулучепреломления.

Кроме фенациловых эфиров, для создания жидкокристаллических смесей с низким двулучепреломлением был выбран сложный эфир транс-4-бутилциклогексанкарбоновой кислоты и п-этоксифенола, который также известен как эфир Демуса [134]. Это соединение имеет только нематическую фазу в широком интервале температур, а его показатель двулучепреломления $\Delta n \cong 0.07 - 0.08$. При указанном выше выборе компонентов возникает задача подавления нематической фазы и индуцирования смектической С фазы в широком температурном интервале при сохранении низкого двулучепреломления.

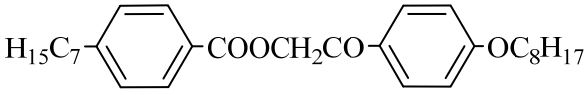
Наиболее важной целью этой главы является повышение толщины полуволновой пластинки (благодаря снижению двулучепреломления) на основе сегнетоэлектрических жидких кристаллов до значения 3 мкм, которое обеспечивает приемлемый процент (не менее 70%) годных образцов при сборке электрооптических ячеек. В то же время необходимо удовлетворить требованию $\theta \cong 22.5°$ (как для SSFLC, так и для ESH режимов электрооптического переключения) в достаточно широком температурном интервале, чтобы обеспечить максимально возможное светопропускание в соответствии с соотношением (1.11). Кроме того, спонтанная поляризация разработанных смесей должна быть сравнима с поляризацией коммерчески доступных сегнетоэлектрических жидких кристаллов (хотя бы 20 нКл/см^2), чтобы обеспечить электрооптическую модуляцию в килогерцовом диапазоне частот управляющих напряжений.

5.2 Разработка смесевых жидкокристаллических сегнетоэлектриков с низким показателем двулучепреломления

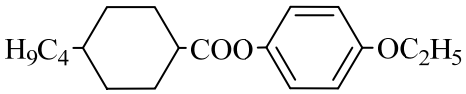
В качестве ахиральной матрицы была разработана трехкомпонентная смесь, состоящая из двух фенациловых эфиров (I) и (II) и эфира Демуса (III):



(I)



(II)



(III)

Были исследованы бинарные смеси эфира Демуса (III) и фенацилового эфира (I), построена фазовая диаграмма смесей (рисунок 5.2) методами, уже описанными в главе 3. Целью этих экспериментов был поиск эвтектики этих двух компонентов.

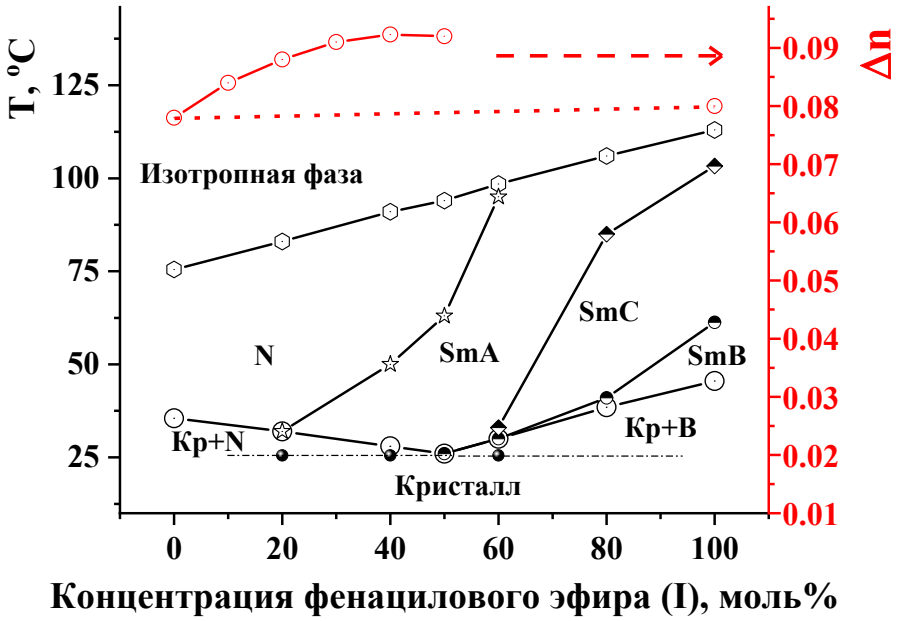


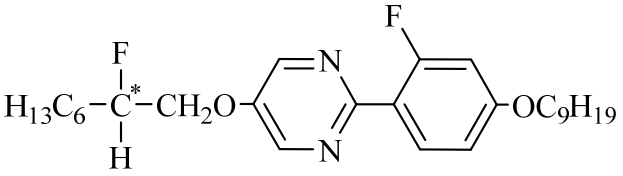
Рисунок 5.2. Фазовая диаграмма бинарной смеси (I) и (III). Сверху приведена концентрационная зависимость показателя двулучепреломления Δn (правая боковая шкала), измеренного в нематической фазе на расстоянии от перехода в изотропную фазу $\Delta T_{\mathrm{IN}} = 10$°C.

Из рисунка 5.2 видно, что формула (5.1) не подтверждается экспериментально. Вероятно, это связано с уменьшением свободного объема

компонентов в смесях по сравнению со свободным объемом отдельных компонентов.

Недостатком фенацилового эфира (I) является наличие ортогональной смектической B фазы, см. рисунок 5.2. Эта фаза не является электрооптической, поэтому её было необходимо подавить, что и было достигнуто в эвтектической смеси компонентов. Показатель двулучепреломления эвтектической смеси Δn = 0.092 при $T = 30$°C.

В эвтектической смеси не наблюдалась смектическая фаза C. Для её индуцирования был добавлен еще один фенациловый эфир (II) в два раза меньшей мольной концентрации, чем фенациловый эфир (I). Далее, в полученную трёхкомпонентную смесь в качестве хирального компонента был добавлен 5-(2-фтороктоокси)-2-[2-фтор-4-(нонокси)фенил]пиримидин (IV) [135] для получения необходимых значений спонтанной поляризации и шага геликоида.



(IV)

Таким образом, был получен четырёхкомпонентный жидкокристаллический сегнетоэлектрик НДН-13 (НДН означает «низкое двулучепреломление») с показателем двулучепреломления Δn равным 0.097 на длине волны $\lambda = 589.3$ нм. Последовательность фазовых переходов этой смеси при нагревании из кристаллического состояния следующая: Кр$\rightarrow^{18°C}\rightarrow$SmC*$\rightarrow^{53°C}\rightarrow$SmA*$\rightarrow^{86°C}\rightarrow$Изо, в то время как при охлаждении из смектической фазы C* смесь кристаллизуется при температуре около 7°C. Таким образом, смектическая фаза C* с низким двулучепреломлением существует в довольно широком температурном интервале, включая комнатные температуры.

Геликоидальную структуру смеси НДН-13 можно наблюдать в поляризационном микроскопе (см. рисунок 5.3), даже если толщина слоя жидкого кристалла составляет от 2 до 5 мкм. Шаг геликоида $p_0 \cong 2.5$ мкм можно оценить по

микрофотографии на рисунке 5.3. Возможность существования геликоидальной структуры в слоях жидкого кристалла, толщина которого меньше, чем шаг геликоида, была ранее подтверждена экспериментально [122] и объяснена теоретически [136]. Теперь получено еще одно подтверждение этого факта, но возникает вопрос: какой электрооптический эффект наблюдается, когда $p_0 \cong d$?

Очевидно, что эффекта SSFLC в этом случае не может быть, поскольку наблюдается геликоидальная структура (рисунок 5.3). Эффект мультистабильности [9] также не наблюдался, его отсутствие было подтверждено экспериментально. Скорее всего, в электрооптическом отклике наблюдается эффект подавленного электрическим полем геликоида (ESH), поскольку электрическое поле подавляет геликоидальную структуру уже при напряженности менее 0.2 В/мкм. В то же время характерные электрооптические проявления этого эффекта, подробно описанные в [77], не наблюдаются в экспериментах с НДН-13. Возможно, имеет место особый тип электрооптического поведения для случая $p_0 \cong d$, который еще не описан. Предстоит дальнейшая работа по идентификации этого эффекта пространственно-неоднородной структуры.

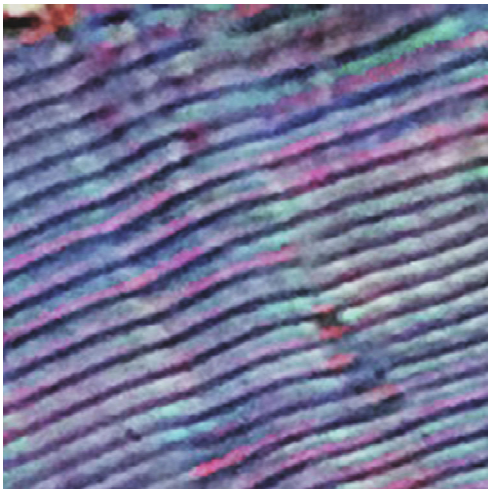
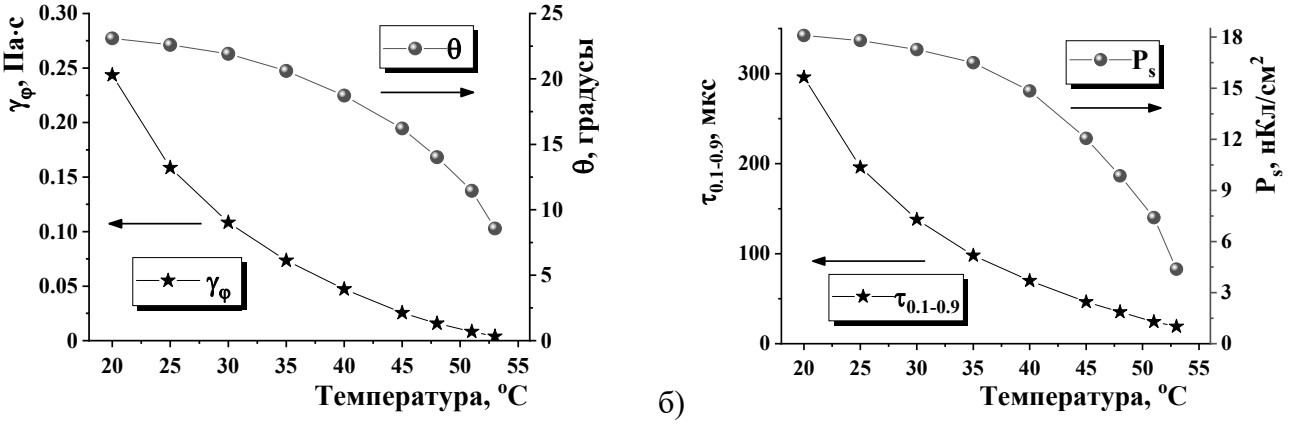


Рисунок 5.3. Микрофотографии текстур смеси НДН-13 в планарной ячейке, помещенной между скрещенными поляризаторами, толщина слоя жидкого кристалла $d = 5.0$ мкм. Размер изображения 40×40 мкм.

5.3 Исследование свойств жидкокристаллических сегнетоэлектриков смесей с низким показателем двулучепреломления

Так как в смеси НДН-13, вероятно, реализуется преимущественно ESH-эффект, то для обеспечения максимального светопропускания значение угла наклона молекул в смектических слоях должно составлять около 22.5°, которое для данной смеси достигается при комнатной температуре (рисунок 5.4(а)). Спонтанная поляризация P_s НДН-13 достигает 18 нК/см^2, как можно видеть на рисунке 5.4(б). Таким образом, перечисленные параметры вполне сопоставимы с таковыми для коммерчески доступных жидкокристаллических сегнетоэлектриков. В то же время недостатком смеси НДН-13 является довольно высокая вращательная вязкость γ_φ, которая увеличивается до 0.25 Па·с при 20°C (рисунок 5.4(а)), что приводит к значительному (до нескольких сотен микросекунд) увеличению времени электрооптического отклика при понижении температуры, см. рисунок 5.4(б). Причина такой высокой вращательной вязкости заключается в том, что ахиральная матрица смеси НДН-13 состоит из сложных эфиров (I), (II), (III), а высокое значение γ_φ является неотъемлемым свойством любых соединений, относящихся к этому химическому классу [137].



а) б)

Рисунок 5.4. Температурные зависимости смеси НДН-13: (а) вращательной вязкости γ_φ и угла наклона молекул θ; (б) времени электрооптического отклика $\tau_{0.1-0.9}$ и спонтанной поляризации при приложенном электрическом поле $E = 10$ В/мкм.

Смесь НДН-13 обеспечивает существенное снижение отклонения фазовой задержки от заданной при изменении длины волны света и одновременно значительное увеличение параметра $d_{\lambda/2}$ по сравнению с известными жидкокристаллическими сегнетоэлектриками. Чтобы проиллюстрировать это утверждение, на рисунке 5.5(а) показано сравнение дисперсий показателя двулучепреломления смеси НДН-13 и типичных сегнетоэлектрических жидких кристаллов СЖК-224 и СЖК-587, которые хорошо изучены и подробно описаны [7, 16].

Причиной столь сильного различия в показателях двулучепреломления трёх жидкокристаллических сегнетоэлектриков, упомянутых выше, является то, что смесь СЖК-587 содержит соединения только с длинными цепями сопряжения, смесь СЖК-224 – соединения как с длинными цепями сопряжения, так и с короткими, а смесь НДН-13 не содержит соединений с тремя ароматическими кольцами. Отметим, что зависимость $\Delta n(\lambda)$ для смеси НДН-13 заметно слабее, чем для смесей СЖК-224 и СЖК-587 (рисунок 5.5(а)). Соответственно, и зависимость коэффициента светопропускания от длины волны для жидкокристаллической ячейки на основе смеси НДН-13 слабее, чем для ячеек с СЖК-224 и СЖК-587 (рисунок 5.5(б)).

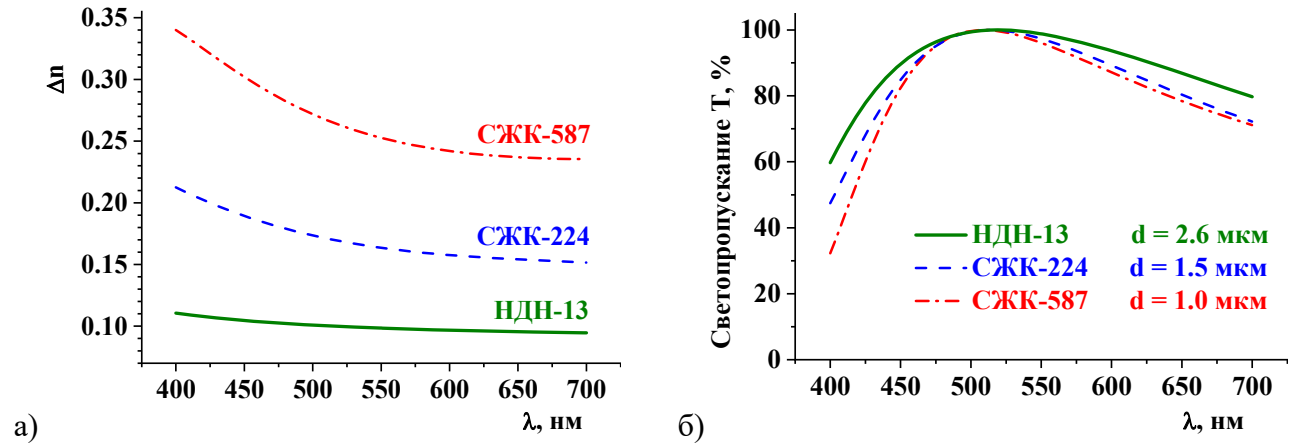
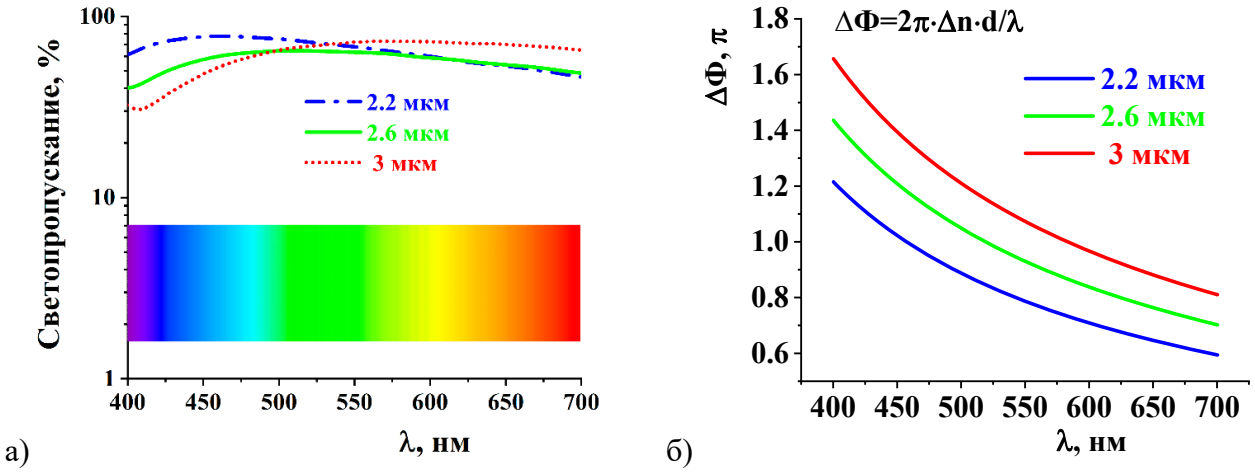


Рисунок 5.5. (а) Дисперсии показателей двулучепреломления $\Delta n(\lambda)$ смесей НДН-13, СЖК-224 и СЖК-587, измеренные при 23°C; (б) Спектры светопропускания $T(\lambda)$ планарно-ориентированных жидкокристаллических ячеек, помещенных между скрещенными поляризаторами, с толщиной слоя НДН-13 $d = 2.6$ мкм, СЖК-224 $d = 1.5$ мкм и СЖК-587 $d = 1.0$ мкм.

Используя экспериментальные данные, приведенные на рисунке 5.5(а), можно рассчитать толщину полуволновой пластинки для каждого из трех рассматриваемых жидких кристаллов и для любой длины волны света в диапазоне видимого излучения. В частности, для длины волны 520 нм толщина полуволновой пластинки будет составлять 2.6 мкм для НДН-13, 1.5 мкм для СЖК-224 и 1.0 мкм для СЖК-587, как показано на рисунке 5.5(б). Также отметим, что при увеличении толщины полуволновой пластинки светопропускание жидкокристаллических ячеек между скрещенным поляризаторами становится более ахроматическим из-за ослабления дисперсии показателя двулучепреломления (рисунок 5.5(б)).

Толщина полуволновой пластинки, очевидно, зависит от длины волны падающего света. Рисунок 5.6 позволяет оценить эту толщину для смеси НДН-13 для разных длин волн: в 2.2 мкм для синего света ($\lambda = 460$ нм), в 2.6 мкм для зеленого ($\lambda = 520$ нм) и в 3.3 мкм для красного ($\lambda = 632$ нм). Из рисунка 5.6(а) видно, что жидкокристаллическая ячейка на основе смеси НДН-13 с толщиной слоя жидкого кристалла 2.6 мкм обеспечивает светопропускание, наиболее близкое к ахроматическому. Также эта толщина обеспечивает минимальное отклонение фазовой задержки от заданной (в данном случае от π) в диапазоне видимого излучения, рисунок 5.6(б).

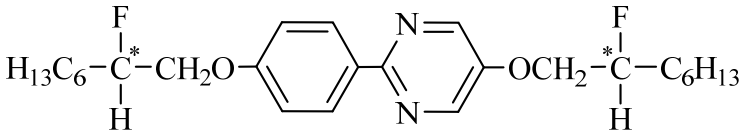


а) б)

Рисунок 5.6. Сравнение оптических параметров жидкокристаллических ячеек на основе планарно-ориентированной смеси НДН-13 с разными толщинами слоя жидкого кристалла: 2.2 мкм, 2.6 мкм и 3.3 мкм. (а) спектры светопропускания, ячейки расположены между скрещенными поляризаторами; (б) дисперсии фазовых задержек $\Delta\Phi = 2\pi\Delta nd/\lambda$ в единицах π.

Как было упомянуто выше, параметры четырёхкомпонентной смеси НДН-13 (угол наклона θ, близкий к 22.5°, шаг геликоида $p_0 = 2.5$ мкм и спонтанная поляризация $P_s = 18$ нК/см^2 при 20°C) вполне приемлемы для использования смеси в режиме ESH-эффекта. Чтобы модифицировать этот материал для возможного использования в режиме DHF, необходимо уменьшить шаг геликоида до субволнового и увеличить спонтанную поляризацию и угол наклона.

С этой целью к смеси НДН-13 добавили хиральный смектик C* из класса фенилпиримидинов: 5-(2-фтороктилокси)-2-[4-(2-фтороктилокси)фенил] пиримидин (V) [138]:

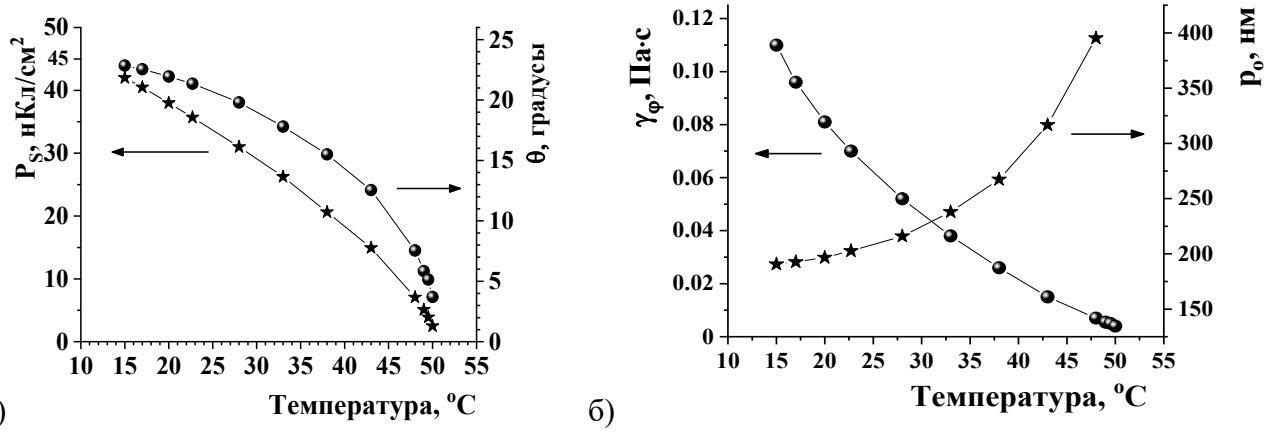


(V)

Соединение (V) характеризуется следующими температурами фазовых переходов: Кр$\rightarrow^{83.5°C}\rightarrow$SmC*$\rightarrow^{98.3°C}\rightarrow$SmA*$\rightarrow^{103.6°C}\rightarrow$Изо. Основные параметры этого соединения при температуре $T = 85$°C: $P_s = 250$ нКл/см^2, $\theta = 30.0°$, $\Delta n = 0.154$ и $p_0 = 180$ нм.

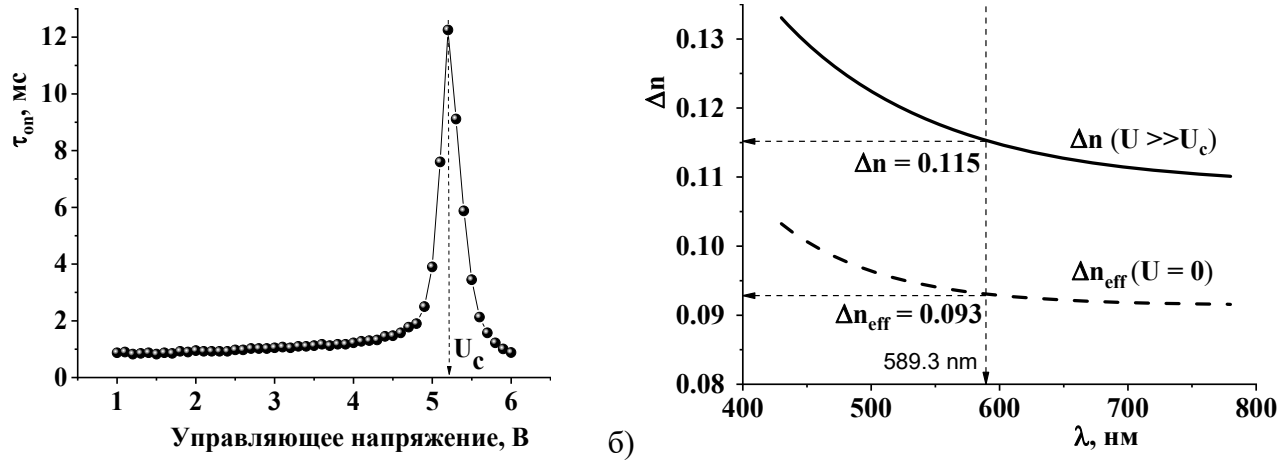
Таким образом, при добавлении соединения (V) к смеси НДН-13 была получена пятикомпонентная смесь НДН-14. Параметры НДН-14 при температуре $T = 23$°C представлены в таблице 5.1: спонтанная поляризация $P_s = 38$ нКл/см^2, угол наклона $\theta = 21.4°$ (рисунок 5.7(а)), а шаг геликоида p_0 менее 200 нм при комнатной температуре (рисунок 5.7(б)). Уменьшение шага геликоида p_0 смеси НДН-14 по сравнению со смесью НДН-13 было достигнуто благодаря совпадению знаков вращения (см. раздел 1.5.2)) соединений (IV) и (V).

Эта смесь работает в режиме DHF, о чём свидетельствует отсутствие зависимости времени электрооптического отклика τ_{on} от приложенного напряжения U (см. рисунок 5.8(а)) при $U < U_c$ (см. раздел 1.7.6 и [13, 57]). Для смеси НДН-14 τ_{on} в режиме DHF составляет около 1 мс.



а) б)

Рисунок 5.7. (а) Температурные зависимости спонтанной поляризации P_s и угла наклона θ смеси НДН-14, измеренные при охлаждении; (б) температурные зависимости вращательной вязкости γ_φ и шага геликоида p_0 смеси НДН-14, измеренные при охлаждении.



а) б)

Рисунок 5.8. а) Зависимость времени электро-оптического отклика от приложенного напряжения $\tau_{on}(U)$ для планарной ячейки, помещенной между скрещенными поляризаторами, на основе смеси НДН-14, толщина слоя жидкого кристалла $d = 5.0$ мкм; б) дисперсии показателей двулучепреломления $\Delta n(\lambda)$ и $\Delta n_{\text{eff}}(\lambda)$ смеси НДН-14, измеренные при 23°C.

Одним из основных свойств DHF эффекта является электрически управляемое двулучепреломление (см. раздел 1.7.4). Пределы изменения электрически управляемого двулучепреломления показаны на рисунке 5.8(б). Нижний предел соответствует дисперсии $\Delta n_{\text{eff}}(\lambda)$, когда $U = 0$ (нижняя кривая на рисунке 5.8(б)). Верхний предел $\Delta n(\lambda)$ достигается, когда $U > U_{\text{c}}$ (верхняя кривая на рисунке 5.8(б)). В частности, при $\lambda = 589.3$ нм $\Delta n_{\text{eff}} = 0.093$, а $\Delta n = 0.115$. Разница между Δn и Δn_{eff} составляет около $0.020 - 0.030$ в диапазоне видимого излучения вследствие усреднения локальных показателей преломления по

геликоидальной структуре сегнетоэлектрического смектического C* жидкого кристалла.

Смесь НЖН-14 характеризуется хорошим качеством планарной ориентации (рисунок 5.9): контрастное отношение при электрооптической модуляции для монохроматического света ($\lambda = 632.8$ нм) достигает 300:1 при $U > U_c$, и 100:1 при $U < U_c$.

Значение угла наклона $\theta = 21.4°$ является основным недостатком этого материала для его использования в режиме DHF, поскольку угол отклонения главной оптической оси Ψ (формула (1.19)) возрастает при увеличении угла θ при одном и том же значении электрического поля, что приводит к увеличению светопропускания. Поэтому для режима DHF желательны углы наклона молекул в слоях $\theta > 30°$.Таким образом, оптимальным электрооптическим режимом для использования смеси НДН-14 так же, как и для смеси НДН-13, является ESH-режим.

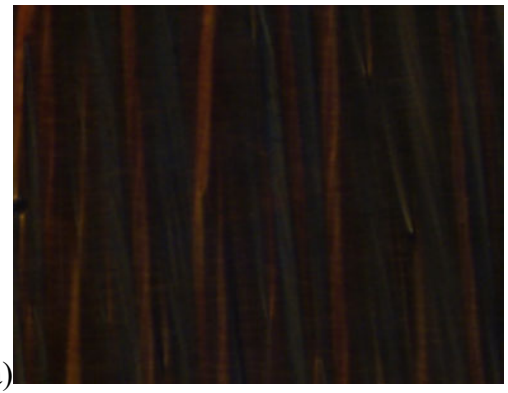
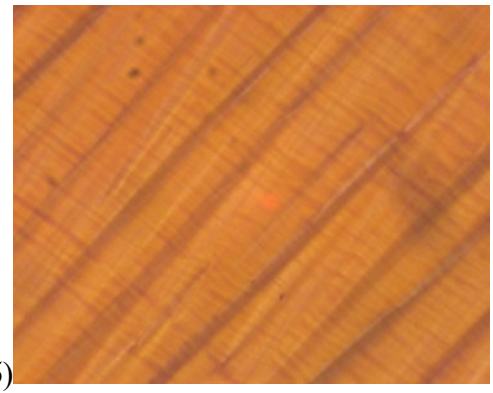
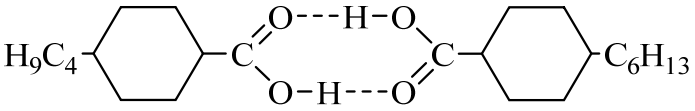
а)  б) 

Рисунок 5.9. Микрофотографии текстур смеси НДН-14 в планарной ячейке, помещенной между скрещенными поляризаторами, толщина слоя жидкого кристалла $d = 5.0$ мкм: а) ось геликоида жидкого кристалла находится вдоль плоскости поляризатора – минимум светопропускания, б) ось геликоида образует угол 45° с плоскостью поляризатора – максимум светопропускания. Размеры изображений – 200×250 мкм.

Для дальнейшего уменьшения показателя двулучепреломления одновременно с увеличением угла наклона θ были выбраны 4-н-бутил- и 4-н-гексилциклогексанкарбоновые кислоты (VI) в качестве компонента с очень низким

показателем двулучепреломления $\Delta n = 0.035$ (при температуре $T = 23$°C, на длине волны $\lambda = 589.3$ нм). Компонент (VI) – это эвтектическая смесь димеров, образованная за счет водородных связей, с последовательностью фазовых переходов: Кр$\rightarrow^{-25°C}$N$\rightarrow^{94°C}$Изо [139].



(VI)

При использовании этого компонента в смесях с эфиром Демуса (III) сокращается температурный интервал сегнетоэлектрической фазы, поэтому было решено заменить им эфир Демуса (III). Из смеси НДН-13 при такой замене была получена четырёхкомпонентная смесь НДН-38, её характеристики приведены в Таблице 5.1: спонтанная поляризация $P_s = 20$ нКл/см^2, угол наклона $\theta = 30.6°$, а шаг геликоида p_0 около 3 мкм при комнатной температуре.

Компонент (VI) с низким двулучепреломлением в нематической фазе практически не уменьшает двулучепреломление смеси НДН-38 в смектической C* фазе, в то время как угол наклона значительно увеличивается (с 22.5° до 30.6°). Увеличение же угла наклона θ, согласно формуле (1.17), не только расширяет диапазон изменения показателя электроуправляемого двулучепреломления, но и уменьшает эффективный показатель двулучепреломления геликоидальной структуры.

Чтобы уменьшить шаг геликоида ($p_0 \leq 1$ мкм) и работать с Δn_{eff} в режиме DHF, мы добавили хиральную добавку (V) к смеси НДН-38. Получили пятикомпонентный жидкокристаллический сегнетоэлектрик НДН-41, его характеристики приведены в Таблице 5.1, а температурные зависимости спонтанной поляризации P_s и угла наклона θ на рисунке 5.10(а). Поскольку шаг геликоида этой смеси $p_0 \cong 0.7$ мкм (при температуре $T = 23$°C), то смесь работает в режиме DHF-эффекта, рисунок 5.10(б).

Угол наклона θ достигает значения 31.8° при температуре $T = 23$°C (рисунок 5.10(а)), вследствие чего эффективный показатель двулучепреломления Δn_{eff} в 1.5

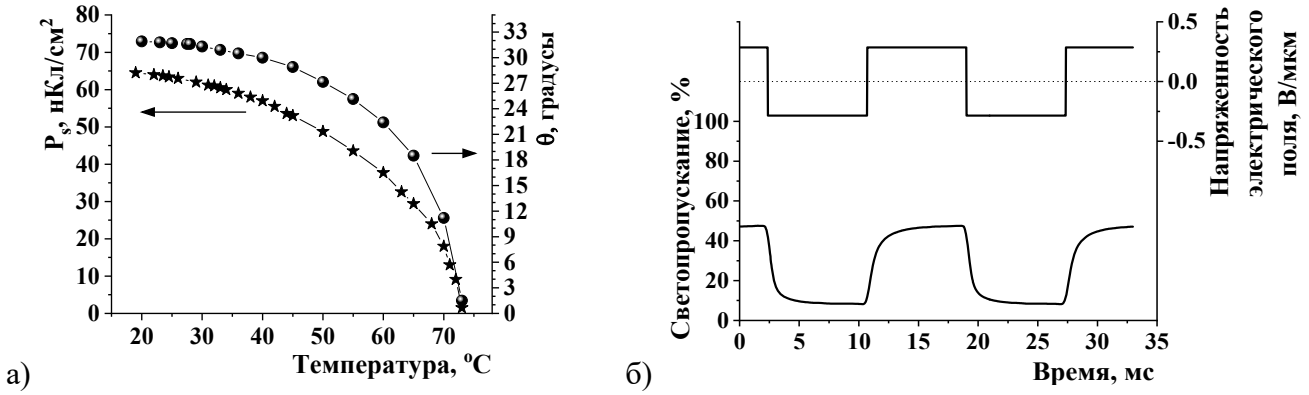
раза ниже, чем Δn (рисунок 5.11(а)) (как это следует из соотношения (1.17)). Показатель двулучепреломления Δn смеси НДН-41 увеличивается при охлаждении (рисунок 5.11(а)), что является ожидаемым. В то же время эффективный показатель двулучепреломления Δn_{eff} уменьшается при охлаждении вследствие увеличения угла наклона θ и достигает величины 0.074 на длине волны $\lambda = 589.3$ нм при температуре $T = 23°\text{C}$. Необходимо подчеркнуть, что это наименьшее значение Δn_{eff}, когда-либо достигнутое для жидкокристаллических сегнетоэлектриков с углом наклона $\theta > 30°$ и спонтанной поляризацией $P_{\text{s}} > 50$ нК/см^2.

Таблица 5.1. Характеристики разработанных смесей.

	НДН-13	**НДН-14**	**НДН-38**	**НДН-41**
Концентрация компонентов в смеси (молярный %)	(I) – 30% (II) – 22% (III) – 30% (IV) – 18%	(I) – 27.7% (II) – 20.3% (III) – 27.7% (IV) – 16.6% (V) – 7.7%	(I) – 36.4% (II) – 18.2% (IV) – 27.2% (VI) – 18.2%	(I) – 36.4% (II) – 18.2% (IV) – 18.2% (V) – 18.2% (VI) – 9.0%
Температуры фазовых переходов (°C)	Кр$\rightarrow^{18°\text{C}}\rightarrow$ SmC*$\rightarrow^{53°\text{C}}\rightarrow$ SmA*$\rightarrow^{86°\text{C}}\rightarrow$ Изо	Кр$\rightarrow^{18.5°\text{C}}\rightarrow$ SmC*$\rightarrow^{50°\text{C}}\rightarrow$ SmA*$\rightarrow^{84°\text{C}}\rightarrow$ Изо	Кр$\rightarrow^{23°\text{C}}\rightarrow$ SmC*$\rightarrow^{75°\text{C}}\rightarrow$ SmA*$\rightarrow^{84°\text{C}}\rightarrow$ Изо	Кр$\rightarrow^{20°\text{C}}\rightarrow$ SmC*$\rightarrow^{73°\text{C}}\rightarrow$ SmA*$\rightarrow^{92°\text{C}}\rightarrow$ Изо
Двулуче-преломление Δn, Δn_{eff} при 23°C	Δn = 0.097	Δn = 0.115 Δn_{eff} = 0.093	Δn = 0.10	Δn = 0.128 Δn_{eff} = 0.074
Шаг геликоида p_o(мкм) при 23°C	2.50	< 0.20	3.00	0.7
Спонтанная поляризация P_{s} (нКл/см^2) при 23°C	18	38	20	64
Угол наклона θ(°) при 23°C	22.5	21.4	30.6	31.8

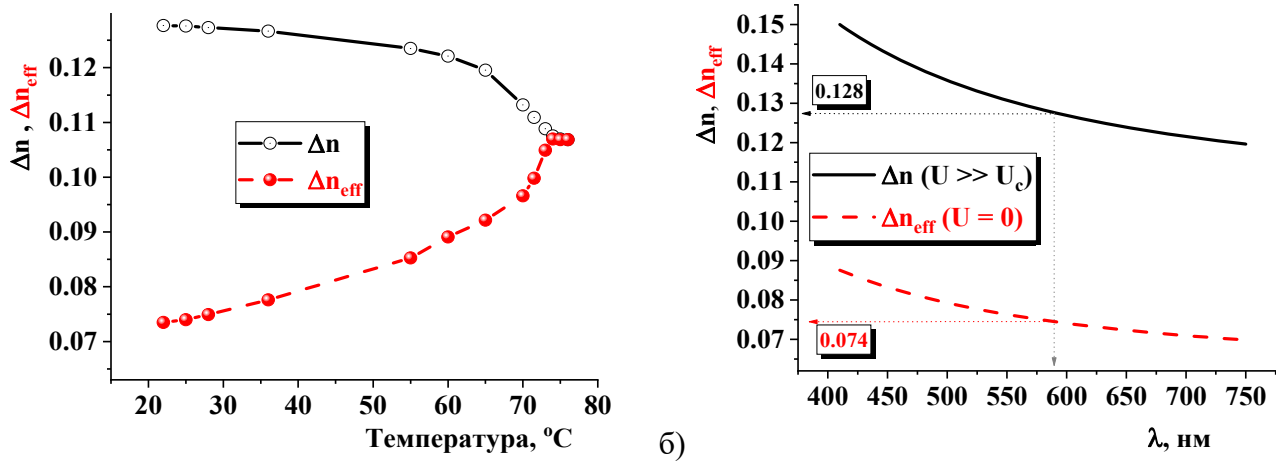
Кроме того, смесь НДН-41 характеризуется малой величиной дисперсии показателей двулучепреломления, как эффективного Δn_{eff}, так и молекулярного Δn

(рисунок 5.11(б)): 0.011 для Δn_{eff} в диапазоне стандартных F- и C-линий водорода 486.1 и 656.3 нм.



а) б)

Рисунок 5.10. а) Температурные зависимости угла наклона θ и спонтанной поляризации P_s смеси НДН-41, измеренные при охлаждении. (б) Осциллограммы управляющего напряжения (сверху) и электрооптического отклика на это напряжение смеси НДН-41 в режиме DHF-эффекта (снизу); напряженность поля $E = 0.3$ В/мкм, частота управляющего напряжения $f = 60$ Гц, толщина слоя жидкого кристалла $d = 2.8$ мкм.



а) б)

Рисунок 5.11. Зависимости показателя двулучепреломления $\Delta n(\lambda)$ при $U > U_c$ и эффективного показателя двулучепреломления $\Delta n_{\text{eff}}(\lambda)$ при $U = 0$ для смеси НДН-41: а) температурная на длине волны $\lambda = 589.3$ нм; б) дисперсионная при температуре $T = 23$°C.

Из функциональных зависимостей угла поворота главной оптической оси $\Psi(E)$ и эффективного показателя двулучепреломления $\Delta n_{\text{eff}}(\lambda, E)$ однозначно вычисляются толщина полуволновой пластинки $d_{\lambda/2}$ и величина управляющего поля E такие, что выполняются условия максимума светопропускания:

$$\begin{cases} \Psi(E) = 22.5^\circ \\ \Delta n_{\text{eff}}(\lambda, E) d_{\lambda/2} = \lambda/2 \end{cases}. \quad (5.2)$$

Для смеси НДН-41 при температуре $T = 23°C$ получаем значения $E = 0.46$ В/мкм (рисунок 5.12а), из которого для длины волны $\lambda = 520$ нм получаем $\Delta n_{\text{eff}} = 0.091$ и, следовательно, $d_{\lambda/2} = 2.86$ мкм, рисунок 5.12б.

Угол наклона смеси НДН-41 ($\theta = 31.8°$ при температуре $T = 23°C$, рисунок 5.10(а)) значительно больше, чем угол наклона смеси НДН-14 ($\theta = 21.4°$ при температуре $T = 23°C$, рисунок 5.7(а)). Разница между этими двумя материалами заключается в замещении эфира Демуса (III) (в НДН-14) смешанными димерами 4-н-бутил- и 4-н-гексилциклогексанкарбоновых кислот (VI) (в НДН-41), концентрация (VI) в последнем в два раза меньше, чем в НДН-38. Таким образом, нематическое соединение (VI), содержащее два циклогексановых кольца, способствует увеличению угла наклона θ в смектической С* фазе.

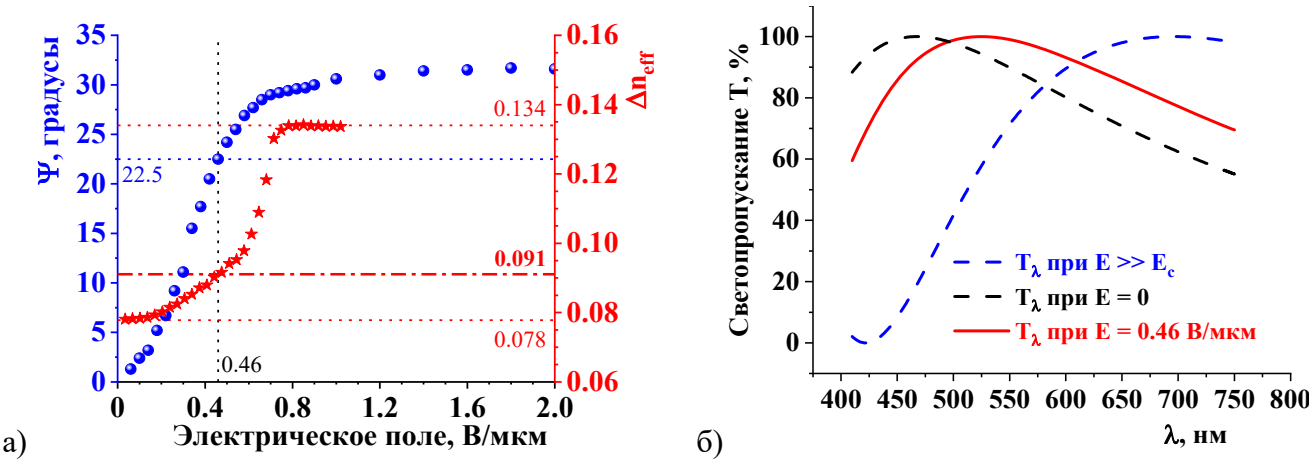


Рисунок 5.12. а) Полевые зависимости поворота главной оптической оси $\Psi(E)$ (синие шары) и показателя двулучепреломления $\Delta n_{\text{eff}}(E)$ на длине волны $\lambda = 520$ нм (красные звёздочки) для смеси НДН-41 при комнатной температуре, $f = 60$ Гц; б) нормированные спектры пропускания света $T(\lambda)$ планарно-ориентированных жидкокристаллических ячеек, расположенных между скрещенными поляризаторами, с толщиной слоя смеси НДН-41 $d_{\lambda/2} = 2.86$ мкм.

5.4 Результаты главы 5

1. Продемонстрированы два принципа уменьшения показателя двулучепреломления жидкокристаллических сегнетоэлектриков. Первый заключается в использовании в ахиральной матрице компонентов с короткой цепью сопряжения, что уменьшает показатель двулучепреломления смеси и, как

следствие, его дисперсию за счёт сдвига электронной полосы поглощения в более коротковолновую область. Второй принцип сводится к увеличению угла наклона молекул в смектических слоях итоговой смеси, что уменьшает эффективный показатель двулучепреломления за счёт геликоидальной структуры.

2. Показано, что за счёт геликоидальной структуры показатель преломления жидкокристаллического материала может возрастать при увеличении температуры.

3. Впервые созданы широкотемпературные смесевые жидкокристаллические сегнетоэлектрики с низким показателем двулучепреломления Δn ($0.07 < \Delta n < 0.10$ на длине волны D-линии натрия $\lambda = 589.3$ нм) и малой дисперсией (0.011 в диапазоне стандартных F- и C-линий водорода 486.1 и 656.3 нм). Разработанные материалы могут использоваться для всех основных электрооптических эффектов в жидкокристаллических сегнетоэлектриках, таких как: SSFLC, ESH и DHF, – обеспечивая при этом увеличение толщины полуволновой пластинки от 1.5 мкм до 2.9 мкм, что позволяет существенно упростить технологию изготовления электрооптических модуляторов.

Заключение

Основные результаты данного диссертационного исследования:

1. Впервые индуцирована сегнетоэлектрическая смектическая фаза C* в смеси нематического жидкого кристалла и немезогенного хирального соединения.

2. Разработан жидкокристаллический сегнетоэлектрик, сочетающий в себе лучшие качества нематических и смектических жидких кристаллов: микросекундные времена отклика (80 мкс при комнатной температуре при напряжённости электрического поля 4 В/мкм) и устойчивость к механическим деформациям (постоянная времени обратного затекания 0.23 секунды при комнатной температуре), тем самым решена "шок-проблема" в сегнетоэлектрических жидких кристаллах.

3. Впервые разработан «текучий» жидкокристаллический сегнетоэлектрик с субволновым шагом геликоидальной структуры (менее 125 нм при комнатной температуре). Время электрооптического отклика лучшей жидкокристаллической смеси в режиме DHF составляет 20 мкс при комнатной температуре.

4. Впервые созданы антисегнетоэлектрические жидкие кристаллы при смешивании компонентов, ни один из которых сам по себе не образует полярную фазу.

5. Впервые разработаны антисегнетоэлектрические жидкие кристаллы с субволновым шагом геликоидальной структуры. Шаг геликоида при комнатной температуре составил 140 нм для смеси АСЖК-015 и ~ 40 нм для смеси АСЖК-036.

6. Впервые в антисегнетоэлектрических жидких кристаллах обнаружен электрооптический эффект деформированного геликоида (DHAFLC). В разработанной смеси данный эффект характеризуется температурной независимостью времени отклика (~ 70 мкс) и светопропускания (~ 40%) в интервале от 25°C до 50°C.

7. Впервые в антисегнетоэлектрических жидких кристаллах обнаружено безгистерезисное U-образное переключение, при котором электрооптический отклик аналогичен таковому для нематических жидких кристаллов с двухчастотным управлением, но на 1-2 порядка быстрее.

8. Продемонстрированы два принципа уменьшения показателя двулучепреломления жидкокристаллических сегнетоэлектриков. Первый заключается в использовании в ахиральной матрице компонентов с короткой цепью сопряжения, что уменьшает показатель двулучепреломления смеси и, как следствие, его дисперсию за счёт сдвига электронной полосы поглощения в более коротковолновую область. Второй принцип сводится к увеличению угла наклона молекул в смектических слоях итоговой смеси, что уменьшает эффективный показатель двулучепреломления за счёт геликоидальной структуры.

9. Впервые созданы широкотемпературные смесевые жидкокристаллические сегнетоэлектрики с низким показателем двулучепреломления Δn ($0.07 < \Delta n < 0.10$ на длине волны D-линии натрия $\lambda = 589.3$ нм) и малой дисперсией (0.011 в диапазоне стандартных F- и C-линий водорода 486.1 и 656.3 нм).

Благодарности

Выражаю глубокую благодарность моему научному руководителю, доктору физико-математических наук Евгению Павловичу Пожидаеву за руководство моей работой, за многочисленные ценные обсуждения и указания, за справедливую критику и за внимание к моей работе.

Глубоко признателен Максиму Владиленовичу Минченко и Владимиру Валерьевичу Кесаеву за ценные советы, помощь в решении методических вопросов и полезные обсуждения.

Искренне благодарен Юрию Петровичу Бобылеву за технологическую поддержку эксперимента.

Приношу свою искреннюю благодарность кандидату химических наук Софии Исааковне Торговой за синтез фенациловых эфиров, проведение калориметрических измерений и за многочисленные полезные консультации по химии жидких кристаллов.

Я благодарен сотрудникам Харьковского НИИ монокристаллов кандидатам химических наук Валерию Владимировичу Ващенко и Александру Ивановичу Кривошею, а также ведущему научному сотруднику химического факультета МГУ, кандидату химических наук Екатерине Михайловне Будыниной за синтез новых хиральных структур, использованных в данной работе.

Выражаю благодарность доктору физико-математических наук Игорю Николаевичу Компанцу за внимание к моей работе.

Отдельно благодарю профессора политехнического университета г. Турина Альфредо Стригацци за полезное обсуждение результатов работы и помощь в написании статей.

Список сокращений и условных обозначений

DHAFLC – Deformed helix antiferroelectric liquid crystal – Деформированный электрическим полем геликоид в жидкокристаллическом антисегнетоэлектрике

DHF – Deformed helix ferroelectric – Деформированный электрическим полем геликоид в жидкокристаллическом сегнетоэлектрике

CR – Contract ratio – Контрастное отношение

ESH – Electrically suppressed helix – Раскрученный электрическим полем геликоид

HTP – Helical twisting power – Закручивающая способность

ITO – Indium tin oxide – Оксид индия-олова

SSFLC – Surface stabilized ferroelectric liquid crystal – Поверхностно-стабилизированные сегнетоэлектрические жидкие кристаллы

XRD – X-ray diffraction – Рентгеноструктурный анализ

ДСК – Дифференциальная сканирующая калориметрия

ИК – Инфракрасный

УФ – Ультрафиолетовый

Список литературы

1. Meyer R.B., Libert L., Strzelecki L., Keller P. Ferroelectric Liquid Crystals // *Journal de Physique Lettres*. – 1975. – Vol. 36. – № 3. – P. 69-71. – URL: https://doi.org/10.1051/jphyslet:0197500360306900.

2. Lagerwall S.T. Ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals // *Ferroelectrics*. – 1997. – Vol. 301. – № 1. – P. 15-45. – URL: https://doi.org/10.1080/00150190490464827.

3. Береснев Л.А, Байкалов В.А., Блинов Л.М, Пожидаев Е.П., Пурванецкас Г.В. Первый негеликоидальный сегнетоэлектрический жидкий кристалл // *Письма в ЖЭТФ*. – 1981. – Т. 33. – № 10. – С. 553-557. – URL: http://www.jetpletters.ac.ru/ps/453/article_7173.pdf.

4. Clark N.A., Lagerwall S.T., Sub-microsecond switching in ferroelectric liquid crystals // *Applied Physics Letters*. – 1980. – Vol. 36. – № 11. – P. 899-901. – URL: https://doi.org/10.1063/1.91359.

5. Pozhidaev E.P., Minchenko M., Molkin V., Torgova S., Srivastava A.K., Chigrinov V., Kwok H.S., Vashenko V., Krivoshey A. High Frequency Low Voltage Shock-Free Ferroelectric Liquid Crystal: A New Electro-Optical Mode with Electrically Suppressed Helix // 31st International Display Research Conference «EuroDisplay 2011». – 2011. – Arcachon, France. – URL: http://repository.ust.hk/ir/bitstream/1783.1-67308/1/612310-ConfP-3-fulltext-pre.pdf.

6. Guo Q., Srivastava A.K., Pozhidaev E.P., Chigrinov V.G., Kwok H.S. Optimization of alignment quality of ferroelectric liquid crystals by controlling anchoring energy // *Applied Physics Express*. – 2014. – Vol. 7. – № 2. – P. 021701. – URL: https://dx.doi.org/10.7567/APEX.7.021701.

7. Kaznacheev A., Pozhidaev E., Rudyak V., Emelyanenko A.V., Khokhlov A. Biaxial potential of surface-stabilized ferroelectric liquid crystals // *Phys. Rev. E*. – 2018.

– Vol. 97. – № 4. – P. 042703. – URL: https://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.97.042703.

8. Pozhidaev E.P., Chigrinov V.G., Bobilev Yu.P., Shoshin V.M., Zhukov A.A., Andreev A.L., Kompanets I.N., Xihua Li, Gukasjan E.E., Komarov P.S., Shadura O.A., Kwok H.S. Passively addressed FLC display possessing an inherent gray scale and memory // *Journal of the SID*. – 2012. – Vol. 14. – № 7. – P. 633-641. – URL: https://doi.org/10.1889/1.2235695.

9. Pozhidaev E.P., Chigrinov V.G. Bistable and multistable states in ferroelectric liquid crystals // *Crystallography Reports*. – 2006. – Vol. 51. – P. 1030-1040. – URL: https://doi.org/10.1134/S1063774506060149.

10. Srivastava A.K., Chigrinov V.G., Kwok H.S. Ferroelectric liquid crystals: excellent tool for modern displays and photonics // *Journal of the SID*. – 2015. – Vol. 23. – № 6. – P. 253-272. – URL: https://doi.org/10.1002/jsid.370.

11. Shi L., Srivastava A.K., Cheung A., Hsieh C.-T., Hung C.-L., Lin C.-H., Lin C.-H., Sugiura N., Kuo C.-W., Chigrinov V.G., Kwok H.S. Active matrix field sequential color electrically suppressed helix ferroelectric liquid crystal for high resolution displays // *Journal of the SID*. – 2018. – URL: https://doi.org/10.1002/jsid.664.

12. Береснев Л.А., Блинов Л.М., Дергачёв Д.И., Кондратьев С.Б. Электрооптический эффект в сегнетоэлектрическом жидком кристалле с малым шагом геликоида и высокой величиной спонтанной поляризации // *Письма в ЖЭТФ*. – 1987. – Т. 46. – № 8. – С. 328-330. – URL: http://www.jetpletters.ac.ru/ps/162/article_2792.pdf.

13. Beresnev L.A., Chigrinov V.G., Dergachev D.I., Pozhidaev E.P., Funfshilling J., Shadt M. Deformed helix ferroelectric liquid crystal display – a new electrooptic mode in ferroelectric smectic C* liquid crystals // *Liquid Crystals*. – 1989. – Vol. 5. – № 4. – P. 1171-1177. – URL: https://doi.org/10.1080/02678298908026421.

14. Abdulhalim I., Moddel G. Electrically and optically controlled light modulation and color switching using helix distortion of ferroelectric liquid crystals // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1991. – Vol. 200. – № 1. – P. 79-101. – URL: https://doi.org/10.1080/00268949108044233.

15. Pozhidaev E., Torgova S., Minchenko M., Refosco Yednak C.A., Strigazzi A., Miraldi E. Phase modulation and ellipticity of the light transmitted through a smectic C* layer with short helix pitch // *Liquid Crystals.* – 2010. – Vol. 37. – № 8. – P. 1067-1081. – URL: https://doi.org/10.1080/02678292.2010.486482.

16. Pozhidaev E.P., Kiselev A.D., Srivastava A.K., Chigrinov V.G., Kwok H.S., and Minchenko M.V. Orientational Kerr effect and phase modulation of light in deformed-helix ferroelectric liquid crystals with subwavelength pitch // *Phys. Rev. E.* – 2013. – Vol. 87. – № 5. – P. 052502. – URL: https://doi.org/10.1103/PhysRevE.87.052502.

17. Pozhidaev E.P., Srivastava A.K., Kiselev A.D., Chigrinov V.G., Vashchenko V.V., Krivoshey A.I., Minchenko M.V., Kwok H.S. Enhanced orientational Kerr effect in vertically aligned deformed helix ferroelectric liquid crystals // *Optics Letters.* – 2014. – Vol. 39. – № 10. – P. 2900-2903. – URL: https://doi.org/10.1364/OL.39.002900.

18. Kotova S.P., Samagin S.A., Pozhidaev E.P., and Kiselev A.D. Light modulation in planar aligned short-pitch deformed-helix ferroelectric liquid crystals // *Phys. Rev. E.* – 2015. – Vol. 92. – № 6. – P. 062502. – URL: https://doi.org/10.1103/PhysRevE.92.062502.

19. Svetlana Kotova, Aleksandra Mayorova, Evgeny Pozhidaev, Sergey Samagin. Spatial phase light modulator based on the ferroelectric liquid-crystals: possibility of the device construction // *EPJ Web Conf.*. – 2017. – Vol. 161. – P. 01007. – URL: https://doi.org/10.1051/epjconf/201716101007.

20. Pozhidaev E., Chigrinov V., Murauski A., Molkin V., Tao D., Kwok H.S. V-shaped electro-optical mode based on deformed-helix ferroelectric liquid crystal with

subwavelength pitch // *Journal of the SID*. – 2012. – Vol. 20. – № 5. – P. 273-278. – URL: https://doi.org/10.1889/JSID20.5.273.

21. Yan-Song Zhang, Chun-Yen Liu, Alexander V. Emelyanenko, Jui-Hsiang Liu. Synthesis of Predesigned Ferroelectric Liquid Crystals and Their Applications in Field-Sequential Color Displays // *Adv. Funct. Mater.* – 2018. – Vol. 28. – № 14. – P. 1706994. – URL: https://doi.org/10.1002/adfm.201706994.

22. Abhishek K. Srivastava, Evgeni P. Pozhidaev, Vladimir G. Chigrinov, Hoi Sing Kwok. Vertically aligned ferroelectric liquid crystals with high Kerr constant for field sequential color displays // *Journal of Molecular Liquids.* – 2019. – P. 111054. – URL: https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111054.

23. Beresnev L.A., Blinov L.M., Baikalov V.A., E.P. Pozhidayev, Purvanetskas G.V. & Pavluchenko A.I. Ferroelectricity in Tilted Smectics Doped with Optically Active Additives // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 1982. – Vol. 89. – № 1-4. – P. 327-338. – URL: https://doi.org/10.1080/00268948208074488.

24. Chandani A.D.L., Hagiwara T., Suzuki Y.I., Ouchi Y., Takezoe H., Fukuda A. Tristable switching in surface stabilized ferroelectric liquid crystals with a large spontaneous polarization // *Japanese Journal of Applied Physics.* – 1988. – Vol. 27. – № 5A. – P. L729. – URL: https://doi.org/10.1143/JJAP.27.L729.

25. Chandani A.D.L., Ouchi Y., Takezoe H., Fukuda A., Terashima K., Furukawa K., Kishi A. Novel phases exhibiting tristable switching // *Japanese journal of applied physics.* – 1989. – Vol. 28. – № 7A. – P. L1261. – URL: https://doi.org/10.1143/JJAP.28.L1261.

26. Chandani A.D.L., Gorecka E., Ouchi Y., Takezoe H., Fukuda A. Antiferroelectric chiral smectic phases responsible for the trislable switching in MHPOBC // *Japanese Journal of Applied Physics.* – 1989. – Vol. 28. – № 7A. – P. L1265. – URL: https://doi.org/10.1143/JJAP.28.L1265.

27. Takezoe H, Gorecka E, Cepic M. Antiferroelectric liquid crystals: interplay of simplicity and complexity // *Reviews of Modern Physics.* – 2010. – Vol. 82. – № 1. – P. 897. – URL: https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.897.

28. Wakita N., Uemura T., Ohnishi H., Mizuno H., Yamazoe H. Shock-problem free FLCDS and mechanism of alignment destruction by mechanical shock // *Ferroelectrics.* – 1993. – Vol. 149. – № 1. – P. 229-238. – URL: https://doi.org/10.1080/00150199308217295.

29. Gauza S., Zhu, X., Piecek W., Dabrowski R., and Wu S.-T. Fast Switching Liquid Crystals for Color-Sequential LCDs // *Journal of Display Technology.* – 2007. – Vol. 3. – № 3. – P. 250-252. – URL: https://doi.org/10.1109/JDT.2007.900909.

30. Lee J.-H., Zhu X., and Wu S.-T. Novel Color-Sequential Transflective Liquid Crystal Displays // *Journal of Display Technology.* – 2007. – Vol. 3. – № 1. – P. 2-8. – URL: https://doi.org/10.1109/JDT.2006.890700.

31. Srivastava A.K., Ma Y., Chigrinov V.G., Kwok H.S. Field sequential color ferroelectric liquid crystal display cell. – US 9366934B2. – Oct 01, 2013. – URL: https://patents.google.com/patent/US9366934B2/en

32. G. Friedel. The mesomorphic states of matter // *Ann. Phys.* – 1922. – Vol. 9. – № 18. – P. 273-474. – URL: https://doi.org/10.1051/anphys/192209180273.

33. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. – М.: Мир, 1977. – 400 с.

34. Andrienko D. Introduction to liquid crystals // *Journal of Molecular Liquids.* – 2018. – Vol. 267. – № 1. – P. 520-541. – URL: https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.175.

35. De Gennes, P. G. Ferroelectricity in Tilted Smectics Doped with Optically Active Additives Some Remarks on the Polymorphism of Smectics. Molecular Crystals and Liquid Crystals // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 1973. – Vol. 21. – № 1-2. – P. 49-76. – URL: https://doi.org/10.1080/15421407308083313.

36. Goodby J., Demus D., Gray G., Spiess H-W., Vill V. – Non-Chiral Smectic Liquid Crystals: Synthesis of Non-Chiral Smectic Liquid Crystals, in Handbook of Liquid Crystals Set. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, Germany. – 1998. – URL: http://doi.org/10.1002/9783527619276.

37. Schadt, M., & Helfrich, W. Voltage-dependent optical activity of a twisted nematic liquid crystal // *Applied Physics Letters.* – 1971. – Vol. 18. – № 4. – P. 127-128. – URL: https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111054.

38. Golovin, A.B., Shiyanovskii, S.V., & Lavrentovich, O.D. Voltage-dependent optical activity of a twisted nematic liquid crystal // *Applied Physics Letters.* – 2003. – Vol. 83. – № 19. – P. 3864–3866. – URL: https://doi.org/10.1063/1.1625114.

39. Pozhidaev, E., Bobrovsky, A., Shibaev, V., Elyashevich, G., & Minchenko, M. Ferroelectric liquid crystal composites based on the porous stretched polyethylene films // *Liquid Crystals.* – 2010. – Vol. 37. – № 5. – P. 517-525. – URL: https://doi.org/10.1080/02678291003681386.

40. Oh-e M., Kondo K. Electro-optical characteristics and switching behavior of the in-plane switching mode // *Applied physics letters*. – 1995. – Vol. 67. – №. 26. – P. 3895-3897. – URL: https://doi.org/10.1063/1.115309.

41. Takeda A., Kataoka S., Sasaki T., Chida H., Tsuda H., Ohmuro K., Sasabayashi T., Koike Y., Okamoto, K. 41.1: A Super-High Image Quality Multi-Domain Vertical Alignment LCD by New Rubbing-Less Technology // SID Symposium Digest of Technical Papers. – Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd, 1998. – Vol. 29. – №. 1. – P. 1077-1080. – URL: https://doi.org/10.1889/1.1833672.

42. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. – М.: Наука, 1982. – 621 с.

43. Khachaturyan A.G. Development of helical cholesteric structure in a nematic liquid crystal due to the dipole-dipole interaction // *Journal of Physics and Chemistry of*

Solids. – 1975. – Vol. 36. – № 10. – P. 1055-1061. – URL: https://doi.org/10.1016/0022-3697(75)90044-X.

44. Niori T., Sekine T., Watanabe J., Furukawa T., Takezoe H. Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules // *Journal of Materials Chemistry*. – 1996. – Vol. 6. – № 7. – P. 1231-1233. – URL: https://doi.org/10.1039/JM9960601231.

45. Link D.R., Natale G., Shao R., Maclennan J.E., Clark N.A., Korblova E., Walba D.M. Spontaneous Formation of Macroscopic Chiral Domains in a Fluid Smectic Phase of Achiral Molecules // *Science*. – 1997. – Vol. 278. – № 5345. – P. 1924-1927. – URL: https://doi.org/10.1126/science.278.5345.1924.

46. Пожидаев Е.П., Осипов М.А., Чигринов В.Г., Байкалов В.А., Блинов Л.М., Береснев Л.А. Вращательная вязкость смектической фазы С* сегнетоэлектрических жидких кристаллов // *ЖЭТФ*. – 1988. – Vol. 94. – № 2. – P. 125-132. – URL: http://www.jetp.ac.ru/cgi-bin/dn/e_067_02_0283.pdf

47. Kesaev V. V., Kiselev A. D., Pozhidaev E. P. Modulation of unpolarized light in planar-aligned subwavelength-pitch deformed-helix ferroelectric liquid crystals // *Physical Review E.* – 2017. – Vol. 95. – №. 3. – P. 032705. – URL: https://doi.org/10.1103/PhysRevE.95.032705.

48. Mukherjee, P. K., Pleiner, H. and Brand, H. R. A phenomenological theory of the isotropic to chiral smectic-C phase transition // *The European Physical Journal E*. – 2005. – Vol. 17. – № 4. – P. 501-506. – URL: https://doi.org/10.1140/epje/i2004-10153-6.

49. Różański S.A. Determination of Pitch in Chiral Smectic C DOBAMBC // *Physica Status Solidi (a)*. – 1983. – Vol. 79. – № 1. – P. 309-312. – URL: https://doi.org/10.1002/pssa.2210790134.

50. М. В. Лосева, Е. П. Пожидаев, А. З. Рабинович, Н. И. Чернова, А. В. Иващенко. Сегнетоэлектрические жидкие кристаллы, *ВИНИТИ, итоги науки и техники, серия "Физическая химия"*, том 3, Москва, (1990).

51. Kuczynski W., Stegemeyer H. Ferroelectric properties of smectic C liquid crystals with induced helical structure // *Chemical Physics Letters.* – 1993. – Vol. 70. – № 1. – P. 123-126. – URL: https://doi.org/10.1016/0009-2614(80)80075-3.

52. Береснев Л.А, Пожидаев Е.П, Блинов Л.М, Павлюченко А.И, Этинген Н.Б. Жидкокристаллический сегнетоэлектрик с рекордной спонтанной поляризацией // *Письма в ЖЭТФ.* – 1982. – Т. 35. – № 10. – С. 430-432. – URL: http://www.jetpletters.ac.ru/ps/389/article_6120.pdf.

53. Rabinovich A.Z., Loseva M.V., Chernova N.I., Pozhidaev E.P., Petrachevich O.S., Narkevich J. S. Manifestation of chiral asymmetry of ferroelectric liquid crystals induced by optically active dipole dopants in a linear electrooptic effect // *Liquid Crystals.* – 1989. – Vol. 6. – № 5. – P. 533-543. – URL: https://doi.org/10.1080/02678298908034173.

54. Loseva M., Chernova N., Rabinovich A., Pozhidaev E., Narkevich Yu., Petrashevich O., Kazachkov E., Korotkova N., Schadt M., Buchecker R. Structure of optically active compounds and ferroelectric properties of liquid crystals // *Ferroelectrics.* – 1991. – Vol. 114. – № 1. – P. 357–377. – URL: https://doi.org/10.1080/00150199108221598.

55. Dreher R., Meier G., Saupe A. Selective reflection by cholesteric liquid crystals // Molecular crystals and liquid crystals. – 1971. – Vol. 13. – №. 1. – P. 17-26. – URL: https://doi.org/10.1080/15421407108083534.

56. Itoh, K., Takanishi, Y., Yokoyama, J., Ishikawa, K., Takezoe, H., & Fukuda, A. Helicoid-Stabilized Tristable Switching in Ferroelectric Liquid Crystal Mixtures with Ultrashort Pitch // *Ferroelectrics.* – 1997. – Vol. 36(2). – № 6B. – P. L784–L787. – URL: https://doi.org/10.1143/JJAP.36.L784.

57. Pozhidaev E.P, Torgova S.I., Molkin V.E., Minchenko M.V., Vashchenko V.V., Krivoshey A.I., Strigazzi A. New Chiral Dopant Possessing High Twisting Power // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2009. – Vol. 509. – № 1. – P. 1042-1050. – URL: https://doi.org/10.1080/15421400903054667.

58. Блинов Л. М., Береснев Л. А. Сегнетоэлектрические жидкие кристаллы // *Успехи физических наук.* – 1984. – Т. 143. – №. 7. – С. 391-428. – URL: https://doi.org/10.3367/UFNr.0143.198407b.0391.

59. Kiselev A.D., Pozhidaev E.P., Chigrinov V.G., Kwok H.S. Polarization-gratings approach to deformed-helix ferroelectric liquid crystals with subwavelength pitch // *Physical Review E: Covering Statistical, Nonlinear, Biological, And Soft Matter Physics.* – 2011. – Vol. 83. – № 3. – P. 031703. – URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.83.031703.

60. Berreman D. W. Optics in Stratified and Anisotropic Media: 4×4-Matrix Formulation // *Journal of the Optical Society of America*. – 1972. – Vol. 62. – № 4. – P. 502. – URL: https://doi.org/10.1364/JOSA.62.000502.

61. Silvestri L., Srinivas H. and Ladouceur F. Effective dielectric tensor of deformed-helix ferroelectric liquid crystals with subwavelength pitch and large tilt angle // *Physical Review E*. – 2018. – Vol. 98. – № 5. – P. 052707. – URL: https://doi.org/10.1103/PhysRevE.98.052707.

62. Dhaouadi, H., Trabelsi, F., Riahi, O. and Othman, T. Calculation of gyrotropy coefficients in media with low-pitch helical structures // *Physical Review E*. – 2018. – Vol. 97. – № 5. – P. 042704. – URL: https://doi.org/10.1103/PhysRevE.97.042704.

63. Beaubois F., Marcerou J.P., Nguyen H.T and Rouillon J. C. Optical rotatory power in tilted smectic phases // *The European Physical Journal E*. – 2018. – Vol. 3. – № 3. – P. 273–281. – URL: https://doi.org/10.1007/s101890070019.

64. Pozhidaev E.P., Panarin Yu.P., Barnik M.I. Achromatic bistable FLC light modulator. // *Journal of the Sosiety for information Display*. – 1991. – Vol. 32. – № 4. – P. 393-394.

65. Hegde G., Xu P., Pozhidaev E., Chigrinov V., Kwok H.S. Electrically controlled birefringence colours in deformed helix ferroelectric liquid crystals // *Liquid Crystals.* – 2008. – Vol. 35. – № 9. – P. 1137-1144. – URL: https://doi.org/10.1080/02678290802398226.

66. Пожидаев Е.П. Физические свойства смектической С* фазы жидких кристаллов и принципы создания жидкокристаллических сегнетоэлектриков с заданными электрооптическими свойствами: диссертация … д-р физ.-мат. наук: 01.04.07. – Москва, 2006. – 375 с.

67. Petrov V.F. Liquid crystals for AMLCD and TFT-PDLCD applications // *Liquid Crystals.* – 1995. – Vol. 19. – № 6. – P. 729-741. – URL: http://doi.org/10.1080/02678299508031092.

68. Kirsch P., Poetsch E. Novel Polar Liquid Crystals with Very Low Birefringence Based on trans-1,3-Dioxane Building Blocks // *Advanced Materials*. – 1998. – Vol. 10. – № 8. – P. 602-608. URL: http://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199805)10:8<602::AID-ADMA602>3.0.CO;2-8.

69. Iwashita Y., Umezu Y., Kawakami S., Takeuchi K., Kusumoto T., Takehara S., Takatsu H. Liquid Crystal Mixtures with Low Birefringence for Active-Matrix LCD // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2004. – Vol. 411. – № 1. – P. 41-48. – URL: http://doi.org/10.1080/15421400490434559.

70. Dabrowski R., Garbat K., Urban S., Wolinski T.R., Dziaduszek J., Ogrodnik T., Siarkowska A. Low-birefringence liquid crystal mixtures for photonic liquid crystal fibres application // *Liquid Crystals*. – 2017. – Vol. 44 – № 12-13. – P. 1-18. – URL: http://doi.org/10.1080/02678292.2017.1360952.

71. Swaminathan V., Panov V.P., Panarin Yu.P., Sreenilayam S.P., Vij J.K., Panov A., Rodriguez-Lojo D., Stevenson P.J., Gorecka E.. The effect of chiral doping in achiral smectic liquid crystals on the de Vries characteristics: smectic layer thickness, electro-optics and birefringence // *Liquid Crystals*. – 2017. – Vol. 45 – № 4. – P. 513-521. – URL: http://doi.org/10.1080/02678292.2017.1359694.

72. Lee H., Lee J.-H. Negative dispersion of birefringence in two-dimensionally self-organized smectic liquid crystal and monomer thin film // *Optics Letters*. – 2014. – Vol. 39. – № 17. – P. 5146–5149. – URL: http://doi.org/10.1364/OL.39.005146.

73. Пикин С.А. Структурные превращения в жидких кристаллах. – М.: Наука, 1981. – 336 с.

74. Urbanc B., Žekš B. and Carlsson T. Nonlinear effects in the dielectric response of ferroelectric liquid crystals // *Ferroelectrics*. – 1991. – Vol. 113. – № 1. – P. 219–230. – URL: https://doi.org/10.1080/00150199108014065.

75. Молькин В.Е. Диэлектрические и электрооптические свойства сегнетоэлектрических жидких кристаллов с субмикронным шагом спиральной структуры: диссертация … канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. – Москва, 2011. – 134 с.

76. Pozhidaev E., Pikin S., Ganzke D., Shevtchenko S. and Haase W. High frequency and high voltage mode of deformed helix ferroelectric liquid crystals in a broad temperature range // *Ferroelectrics*. –2001. – Vol. 246. – № 1. – P. 235–245. – URL: https://doi.org/10.1080/00150190008230071.

77. Chigrinov V.G., Srivastava A.K., Pozhidaev E.P. Ferroelectric liquid crystals: physics and applications // *Liquid Crystals and their Application Journal.* – 2016. – Vol. 16. – № 1. – P. 9–21. – URL: https://doi.org/10.18083/LCAppl.2016.1.9.

78. Yamada Y., Yamamoto N., Mori K., Nakamura K., Hagiwara T., Suzuki Y., Kawamura I., Orihara H., Ishibashi Y. Ferroelectric Liquid Crystal Display Using Tristable Switching // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1990. – Vol. 29. – № 9. – P. 1757-1764. – URL: https://doi.org/10.1143/JJAP.29.1757.

79. Yamamoto N., Koshoubu N., Mori K., Nakamura K., Yamada Y. Full-color antiferroelectric liquid crystal display // *Ferroelectrics*. – 1993. – Vol. 149. – № 1. – P. 295-304. – URL: https://doi.org/10.1080/00150199308217301.

80. Geday M. A., Poudereux D., Crespo L., Oton J.M., Quintana X. Ultrafast AFLC passive display for true 3D images // *Ferroelectrics*. – 2016. – Vol. 495. – № 1. – P. 158-166. – URL: https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1136865.

81. Olsson N., Dahl I., Helgee B., Komitov L. Siloxane antiferroelectric liquid crystalline dimer exhibiting two field-free zero birefringent states // *Liquid Crystals.* – 2016. – Vol. 31. – № 12. – P. 1555-1568. – URL: https://doi.org/10.1080/02678290412331323130.

82. Nayek P., Ghosh S., Kundu S., Roy S.K., Majumder T.P., Bennis N., Oton J.M., Dabrowski R. Electro-optical and dielectric properties of a high tilt antiferroelectric liquid crystal mixture (W-193B) // *Journal of Physics D: Applied Physics.* – 2009. – Vol. 42. – № 22. – P. 225504. – URL: https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/22/225504.

83. Atorf B., Hoischen A., Ros M.B., Gimeno N., Tschierske C., Dantlgraber G., Kitzerow H. Switching performance of a polymer-stabilized antiferroelectric liquid crystal based on bent-core molecules // *Applied Physics Letters.* – 2012. – Vol. 100. – № 22. – P. 223301. – URL: https://doi.org/10.1063/1.4722794.

84. D'have K., Rudquist P., Lagerwall S.T., Pauwels H., Drzewinski W., Dabrowski R. Solution of the dark state problem in antiferroelectric liquid crystal displays // *Applied Physics Letters.* – 2000. – Vol. 76. – № 24. – P. 3528-3530. – URL: https://doi.org/10.1063/1.126696.

85. Lagerwall S.T., Dahlgren A., Ja¨gemalm P., Rudquist P., D'have K., Pauwels H., Dabrowski R., Drzewinski W. Unique Electro-Optical Properties of Liquid Crystals Designed for Molecular Optics // *Advanced Functional Materials*. – 2001. – Vol. 11. – № 2. – P. 87-94. – URL: https://doi.org/10.1002/1616-3028(200104)11:2<87::AID-ADFM87>3.0.CO;2-E.

86. Oton J.M., Quintana X., Castillo P.L, Lara A., Urruchi V., Bennis N. Antiferroelectric liquid crystal displays // *Opto-Electronics Review*. – 2004. – Vol. 12. – № 3. – P. 263-269. – URL: http://www.wat.edu.pl/review/optor/12(3)263.pdf.

87. Rudquist P., Elfstrom D., Lagerwall S.T., Dabrovski R. Polymer-Stabilized Orthoconic Antiferroelectric Liquid Crystals // *Ferroelectrics*. – 2006. – Vol. 344. – № 1. – P. 177-188. – URL: https://doi.org/10.1080/00150190600968116.

88. Strauss J., Kitzerow H.-S. Gray-scale in polymer-stabilized antiferroelectric liquid crystal displays // *Applied Physics Letters.* – 1996. – Vol. 69. – № 6. – P. 725-727. – URL: https://doi.org/10.1063/1.117871

89. Prasad V., Kang S.-W., Kumar S. Novel examples of achiral bent-core azo compounds exhibiting B_1 and anticlinic–antiferroelectric B_2 mesophases // *Journal of Materials Chemistry.* – 2003. – Vol. 13. – № 6. – P. 1259-1264. – URL: https://doi.org/10.1039/B302018E.

90. Dierking I. A Review of Polymer-Stabilized Ferroelectric Liquid Crystals // *Materials.* – 2014. – Vol. 7. – № 5. – P. 3568-3587. – URL: https://doi.org/10.3390/ma7053568.

91. Rudquist P. Orthoconic antiferroelectric liquid crystals // *Liquid Crystals.* – 2013. – Vol. 40. – № 12. – P. 1678-1697. – URL: https://doi.org/10.1080/02678292.2013.828331.

92. Rejmer W., Zurowska M., Dabrowski R., Czuprynski K., Raszewski Z., Piecek W. An Influence of the Fluorosubstitution and the Spacer Length on the Phase Transitions and Helical Pitch Value in High Tilted Antiferroelectric Esters // *Molecular Crystals and Liquid Crystals.* – 2009. – Vol. 509. – № 1. – P. 195-205. – URL: https://doi.org/10.1080/15421400903065648.

93. Pandey M.B., Verma R., Dhar R. Dielectric and Electro-Optical Properties of Antiferroelectric Liquid Crystalline Materials // *Israel Journal of Chemistry.* – 2012. – Vol. 52. – № 10. – P. 895-907. – URL: https://doi.org/10.1002/ijch.201200041.

94. Geday M. A., Poudereux D., Crespo L., Oton J.M., Quintana X. Ultrafast AFLC passive display for true 3D images // *Ferroelectrics*. – 2016. – Vol. 495. – № 1. – P. 158-166. – URL: https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1136865.

95. Mishra A., Zurowska M., Dabrowski R., Dhar R. Thermodynamical, electrical and electro-optical studies of a room temperature tri-component antiferroelectric liquid crystalline material // *Phase Transitions.* – 2014. – Vol. 87. – № 8. – P. 746-757. – URL: https://doi.org/10.1080/01411594.2014.893338.

96. Czerwinski M., Tykarska M. Helix parameters in bi- and multicomponent mixtures composed of orthoconic antiferroelectric liquid crystals with three ring molecular core // *Liquid Crystals.* – 2014. – Vol. 41. – № 6. – P. 850-860. – URL: https://doi.org/10.1080/02678292.2014.884248

97. Tykarska M., Czerwinski M. The inversion phenomenon of the helical twist sense in antiferroelectric liquid crystal phase from electronic and vibrational circular dichroism // *Liquid Crystals.* – 2016. – Vol. 46. – № 4. – P. 462-472. – URL: https://doi.org/10.1080/02678292.2015.1118769.

98. Oton J.M., Pena J.M.S., Quintana X., Gayo J.L., Urruchi V. Asymmetric switching of antiferroelectric liquid-crystal cells // *Applied Physics Letters.* – 2001. – Vol. 78. – № 17. – P. 2422-2424. – URL: https://doi.org/10.1063/1.1365945.

99. Lapanik V., Bezborodov V., Timofeev S., Haase W. Shock-free ferroelectric liquid crystal displays with high optical contrast // *Applied Physics Letters*. – 2010. – Vol. 97. – № 25. – P. 251913. – URL: https://doi.org/10.1063/1.3530444.

100. Pozhidaev E., Chigrinov V., Vashenko V., Minchenko M., Srivastava A., Molkin V., Krivoshey A., Torgova S. and Kwok H.S. High frequency low voltage shock-free ferroelectric liquid crystal: a new electro-optical mode with electrically suppressed helix. // *International Display Research Conference EuroDisplay*, September 19-22, 2011, Bordeaux-Arcachon, France

101. Garoff S., Meyer R.B. Electroclinic Effect at the A−C Phase Change in a Chiral Smectic Liquid Crystal // *Phys. Rev. Lett.* – 1977. – Vol. 38. – № 15. – P. 848-851. – URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.38.848

102. Vaksman V.M., Panarin Yu.P. Measurement of ferroelectric liquid crystal parameter // *Mol Mats*. – 1992. – Vol. 1. – P. 147-154. – URL: http://www.academia.edu/download/31020882/1MolMat147.pdf.

103. Berreman D.W. Twisted Smectic C Phase: Unique Optical Properties // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 1973. – Vol. 22. – № 1-2. – P. 175-184. – URL: https://doi.org/10.1080/15421407308083342.

104. Hori K. Angular Dependence of Selective Reflection from the Chiral Smectic C Phase // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 1982. – Vol. 82. – № 1. – P. 13-17. – URL: https://doi.org/10.1080/01406568208070506.

105. Kheiker D M., Kovalchuk M.V., Shilin Yu.N., Shishkov V.A, Sulyanov S.N., Dorovatovskii P.V., Rusakov A.A. The belok station for protein crystallography on the synchrotron radiation beam from the bending magnet in the Sibir-2 storage ring // *Crystallography Reports.* – 2007. – Vol. 52. – № 2. – P. 358-364. – URL: https://doi.org/10.1134/S1063774507020320.

106. Sulyanov S.N., Popov A.N., Kheiker D.M. Using a two-dimensional detector for X-ray powder diffractometry // *Journal of Applied Crystallography.* – 1994. – Vol. 27. – № 6. – P. 934-942. – URL: https://doi.org/10.1107/S002188989400539X.

107. Ostrovskii B.I. Structure and Bonding. *Liquid Crystals I,* Springer, New York/Heidelberg, 1999. – P. 199.

108. Bartolino R., Doucet J., Durand G. Molecular tilt in the smectic C phase: a zigzag model // *Annals of Physics.* – 1978. – Vol. 3. – P. 389-395. – URL: https://doi.org/10.1051/anphys/197803030389.

109. Pozhidaev E.P., Blinov L.M., Beresnev L.A., Belyaev V.V. The Dielectric Anomaly Near the Transition from the Smectic A* to Smectic C* Phase and Visco-Elastic

Properties of Ferroelectric Liquid Crystals // *Molecular Crystals and Liquid Crystals.* – 1985. – Vol. 124. – № 1. – P. 359-377. – URL: https://doi.org/10.1080/00268948508079488.

110. Blinov L.M., Barnik M.I., Baikalov V.A., Beresnev L.A., Pozhidaev E.P., Yablonsky S.V. Invited Article Experimental techniques for the investigation of ferroelectric liquid crystals // *Liquid Crystals.* – 1987. – Vol. 2. – № 2. – P. 121-130. – URL: https://doi.org/10.1080/02678298708086285.

111. Zhukov A.A., Pozhidaev E.P., Bakulin A.A., Babaevskiĭ P.G. Energy criteria for orientation of smectic C* liquid crystals in electrooptic elements // *Crystallography Reports*. – 2006. – Vol. 51. – №. 4. – P. 680-684. – URL: https://doi.org/10.1134/S1063774506040237.

112. Barnik M.I., Baikaiov V.A., Chigrinov V.G., Pozhidaev E.P. Electrooptics of a Thin Ferroeiectric Smectic C* Liquid Crystal Layer // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 1987. – Vol. 143. – №. 1. – P. 101-112. – URL: https://doi.org/10.1080/15421408708084615.

113. Hird M., Goodby J.W., Hindmarsh P., Lewis R.A., Toyne K.J. The Design, Synthesis and Structure-Property Relationships of Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystal Materials // *Ferroelectrics*. – 2002. – Vol. 276. – № 1. – P. 219-237. – URL: https://doi.org/10.1080/713716440.

114. Vill V., Peters G., Thiemann S., Galewski Z. LiqCryst Database, Ver. 5.0.28. – LCI Publisher GmbH. – 2010. – URL: http://liqcryst.lci-publisher.com/en/.

115. Eremin A., Jakli A. Polar bent-shape liquid crystals – from molecular bend to layer splay and chirality // *Soft Matter*. – 2013. – Vol. 9. – № 3. – P. 615-637. – URL: https://doi.org/10.1039/C2SM26780B.

116. Goodby J.W., Patel J.S., Chin E. Ferroelectric, ferrielectric and antiferroelectric properties in the (R)- and (S)-1-methylalkyl 4′-(4″-n-alkoxybenzoyloxy)biphenyl-4-carboxylate liquid crystals // *Journal of Materials*

Chemistry. – 1992. – Vol. 2. – № 2. – P. 197-207. – URL: https://doi.org/10.1039/JM9920200197.

117. Petrenko A., Goodby J.W. V-Shaped switching and interlayer interactions in ferroelectric liquid crystals // *Journal of Materials Chemistry.* – 2007. – Vol. 17. – № 8. – P. 766-782. – URL: https://doi.org/10.1039/B612065M.

118. Robinson W.K., Lehmann P., Coles H.J. Bi-Mesogenic Fluorinated Organosiloxanes: an Electro-Optic Study Revealing Unusual Phase Behaviour // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology*. – 1999. – Vol. 328. – № 1. – P. 229-236. – URL: https://doi.org/10.1080/10587259908026063.

119. Zurowska M., Dabrowski R., Dziaduszek J., Skrzypek K., Filipowicz M., Rejmer W., Czuprynski K., Bennis N., Oton J.M. Influence of alkoxy chain length and fluorosubstitution on mesogenic and spectral properties of high tilted antiferroelectric esters // *Journal of Materials Chemistry.* – 2011. – Vol. 21. – № 7. – P. 2144-2153. – URL: https://doi.org/10.1039/C0JM02015J.

120. Lehmann P., Robinson W.K., Coles H. Bi-Mesogenic Fluorinated Organosiloxanes: Synthesis and Mesomorphic Properties of a Novel Type of Ferro- and Antiferroelectric Liquid Crystal // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology*. – 1999. – Vol. 328. – № 1. – P. 221-228. – URL: https://doi.org/10.1080/10587259908026062.

121. Aoki Y., Nohira H. Novel antiferroelectric liquid crystals with a trifluoromethyl group at the chiral center// *Ferroelectrics.* – 1996. – Vol. 178. – № 1. – P. 213-220. – URL: https://doi.org/10.1080/00150199608008362.

122. Kumar M.V., Prasad S.K., Rao D.S.S., Pozhidaev, E.P. Confinement driven effects in a room temperature ferroelectric liquid crystal: X-ray, linear and non-linear dielectric investigations // *Phase Transitions.* – 2013. – Vol. 86. – № 4. – P. 323-338. – URL: https://doi.org/10.1080/01411594.2012.678006.

123. Popova E.V., Kopeychenko E.I., Krivoshey A.I., Vashchenko V.V., Fedoryako A.P. Piezoelectric and flexoelectric effects in ferroelectric liquid crystals // *Physical Review E.* – 2012. – Vol. 86. – № 3. – P. 031705. – URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.86.031705.

124. Pozhidaev E.P., Vashchenko V.V., Mikhailenko V.V., Krivoshey A.I., Barbashov V.A., Shi L., Srivastava A.K., Chigrinov V.G., Kwok H.S. Ultrashort helix pitch antiferroelectric liquid crystals based on chiral esters of terphenyldicarboxylic acid // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2016. – Vol. 4. – № 43. – P. 10339-10346. – URL: https://doi.org/10.1039/C6TC04087J.

125. Terashima K., Ichihashi M., Takeshita F., Kikuchi M., Furukawa K. – EP 0293763 A2. – Chisso Corporation. – Jun 01, 1987. – URL: https://encrypted.google.com/patents/EP0293763A2.

126. Levstik A., Kutnjak Z., Filipi C., Levstik I., Bregar Z., Žekš B., Carlsson T.. Dielectric method for determining the rotational viscosity in thick samples of ferroelectric chiral smectic-C* liquid crystals // *Physical Review A*. – 1990. – Vol. 42. – №. 4. – P. 2204. – URL: https://doi.org/10.1103/physreva.42.2204.

127. Kaznacheev A.V., Pozhidaev E.P. Anchoring energy and orientational elasticity of a ferroelectric liquid crystal // *Journal of Experimental and Theoretical Physics.* – 2012. – Vol. 114. – № 6. – P. 1043-1051. – URL: http://doi.org/10.1134/S1063776112040097.

128. Reynaerts C., De Vos A. Hysteresis loops of ferroelectric liquid crystal displays // *Ferroelectrics*. – 1991. – Vol. 113. – № 1. – P. 439-452. – URL: https://doi.org/10.1080/00150199108014080.

129. Kiselev A.D., Chigrinov V.G., Pozhidaev E.P. Switching dynamics of surface stabilized ferroelectric liquid crystal cells: Effects of anchoring energy asymmetry // *Physical Review E: Covering Statistical, Nonlinear, Biological, And Soft Matter Physics.*

– 2007. – Vol. 75. – № 6. – P. 061706. – URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.75.061706.

130. Johno M., Itoh K., Lee J., Ouchi Y., Takezoe H., Fukuda A., Kitazume T. Temporal and spatial behavior of the field-induced transition between antiferroelectric and ferroelectric phases in chiral smectics // *ITE Technical Report*. – 1990. – Vol. 14. – №. 11. – P. 25-28. – URL: https://doi.org/10.1143/JJAP.29.L107.

131. LiqCryst 5.1. – LCI Publisher GmbH. – 2010. – URL: http://liqcryst.lci-publisher.com/en/.

132. Frach R., Tschierske C., Zaschke H., Deutscher H.-J. Influence of molecular structure on the liquid-crystalline properties of 1,5-dihetero-spiro[5.5]undecane- and-dispiro[5.2.5.2] hexadecane derivatives // *Liquid Crystals*. – 1989. – Vol. 5. – № 1. – P. 197-207. – URL: http://doi.org/10.1080/02678298908026363.

133. Torgova S.I., Karamysheva L.A., Agafonova I.F., Narkevich Yu.S. Phenacylesters. A new class of liquid-crystalline compound // *Liquid Crystals*. – 1991. – Vol. 10. – № 6. – P. 881-886. – URL: http://doi.org/10.1080/02678299108036463.

134. Deutscher H.-J., Laaser B., Dolling W., Schubert H. Kristallin- flüssige trans-4-n-Alkylcyclohexan-carbonsäurephenylester // Journal für praktische Chemie. – 1978. – Vol. 320. – P. 191-205. – URL: http://doi.org/10.1002/prac.19783200204.

135. Wand M.D., Thurmes W.N., Vohra R.T., More K.M., Yoshizawa A. T., Hirai T. Umezawa J. New Chiral Dopants Based on the 2-Fluoro-2-Methylalkoxy Tail for Use in Ferroelectric Liquid Crystal Mixtures // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 1995. – Vol. 263. – P. 217-222. – URL: https://doi.org/10.1080/10587259508033586.

136. Kaznacheev A.V., Pozhidaev E.P. Effect of boundary surfaces on the effective dielectric susceptibility of the helical structure of a ferroelectric liquid crystal // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2015. – Vol. 121. – № 2. – P. 355-361. – URL: https://doi.org/10.1134/S1063776115080099.

137. Haase W., Ganzke D., Pozhidaev E. P. Non-display applications of ferroelectric liquid crystals // *Materials Research Society Symposium Proceedings.* – 1999. – Vol. 599. – P. 15-26. – URL: https://doi.org/10.1557/PROC-559-15.

138. Hagiwara T, Imai T, Yamada M, et al. Optically active (2- or 3-fluoroalkyl)-pyrimidine compounds and liquid crystal compositions, UK Patent Application GB 22 69817 A, 1993.

139. Molochko VA, Ivashchenko AV, Lidin PA, et al. System of mesomorphic acids: trans-4-n-butyl- and trans-4-n-hexylcyclohexane-carboxylic acids // *Zh Pr Khim*. – 1989. – Vol. 7. – P. 1605-1610.