

# ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА, ОБРАЗОВАННОГО БАНАНОВИДНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

*Н. М. Штыков, М. И. Барник, С. П. Палто\*, Л. М. Блинов*

*Институт кристаллографии Российской академии наук  
117333, Москва, Россия*

*Г. Пельцл\*\*, В. Вайсфлог\*\**

*Institut für Physikalische Chemie, Martin Luther Universität  
06108 Halle (S), Germany*

Поступила в редакцию 13 сентября 2001 г.

Исследованы диэлектрические свойства антисегнетоэлектрической  $B_2$ -фазы гомолога ( $n = 14$ ) серии 4-хлоро-1.3-фенилен бис[4-(4- $n$ -алкилфенилимино)бензоатов] с банановидной формой молекул. Измерена температурная зависимость времени диэлектрической релаксации и определена соответствующая энергия активации. Кинетика изменения диэлектрической проницаемости была изучена в процессе изменения вектора поляризации под действием медленно меняющегося электрического поля треугольной формы во всем диапазоне существования  $B_2$ -фазы. Вид зависимости диэлектрической проницаемости от величины этого поля (смещения) определяется наличием двух полярных подсистем, образующих  $B_2$ -фазу.

PACS: 61.30.Gd, 61.30.Cz

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы были синтезированы и исследованы полярные [1], антисегнетоэлектрические [2–5] и сегнетоэлектрические [6] жидкие кристаллы, которые, в отличие от известных хиральных жидкокристаллических сегнето- и антисегнетоэлектриков [7, 8], образуются нехиральными (зеркально-симметричными) молекулами и обладают большой спонтанной поляризацией [9]. С фундаментальной точки зрения привлекают к себе внимание новые жидкие кристаллы с банановидной формой молекул [2, 3, 5, 6, 10], которые демонстрируют спонтанное образование макроскопических доменов с хиральной структурой вследствие локального нарушения зеркальной симметрии [11]. Кроме того, быстрое изменение

вектора поляризации и прозрачности под действием электрического поля в антисегнетоэлектрической фазе  $B_2$  банановидных жидких кристаллов делает их перспективными материалами для применения в дисплейной технологии.

В смектическом слое банановидных молекул вследствие их изогнутой формы предпочтительна такая стерическая упаковка, при которой выпуклые части всех молекул ориентированы в одном направлении, являющемся полярной осью. Кроме того, преимущественное направление длинных осей молекул имеет наклон относительно нормали к смектическому слою в плоскости, перпендикулярной полярной оси. Отсутствие зеркальной симметрии, возникающее в результате этих двух факторов молекулярного упорядочения, приводит к тому, что каждый смектический слой обладает хиральными свойствами, несмотря на то что индивидуальные молекулы ахиральны. В данном случае хиральность есть следствие полярного порядка, порождаемого стери-

\*E-mail: palto@online.ru

\*\*G. Pelzl, W. Weißflog

ческой упаковкой молекул банановидной формы, в отличие от обычных сегнетоэлектрических жидких кристаллов, в которых полярный порядок является следствием молекулярной хиральности.

Фаза  $B_2$  соединений с банановидными молекулами является наклонной смектической фазой с изотропным распределением центров масс молекул в смектическом слое [5]. Согласно модели, предложенной в работе [11], в фазе  $B_2$  одновременно могут сосуществовать антисегнетоэлектрические домены трех типов: рацемические домены и хиральные домены двух типов. Причем хиральные домены с разным направлением закрученности существуют приблизительно в равной пропорции [12]. В отсутствие внешнего поля в рацемических доменах (рис. 1б), образованных смектическими слоями с противоположными типами хиральности, плоскости наклона молекул всех смектических слоев, проходящие через директор жидкого кристалла и вектор нормали к смектическому слою, имеют равные азимутальные углы (синклинная структура, подобная существующей в смектике  $C$ ), но направление спонтанной поляризации  $\mathbf{P}_S$  в соседних смектических слоях антипараллельно. В электрическом поле  $\mathbf{E}$  тип хиральности смектического слоя не изменяется и для полей выше определенного порога (рис. 1в) векторы поляризации всех смектических слоев ориентируются вдоль поля, вследствие чего азимутальные углы плоскостей наклона молекул в соседних слоях отличаются на  $\pm 180^\circ$  (антиклинная структура). Основное состояние хиральных доменов характеризуется антиклинной структурой (рис. 1з), образованной смектическими слоями с хиральностью одного типа с антипараллельным направлением спонтанной поляризации в соседних смектических слоях. В достаточно сильном электрическом поле векторы спонтанной поляризации всех смектических слоев направлены вдоль поля (рис. 1д) и структура хиральных доменов становится синклинной. Азимуты плоскости наклона молекул в доменах с хиральностью различного типа отличаются при этом на  $\pm 180^\circ$ . Теоретическое обоснование наблюдаемым доменным структурам в рамках модели Ландау дано в работе [13].

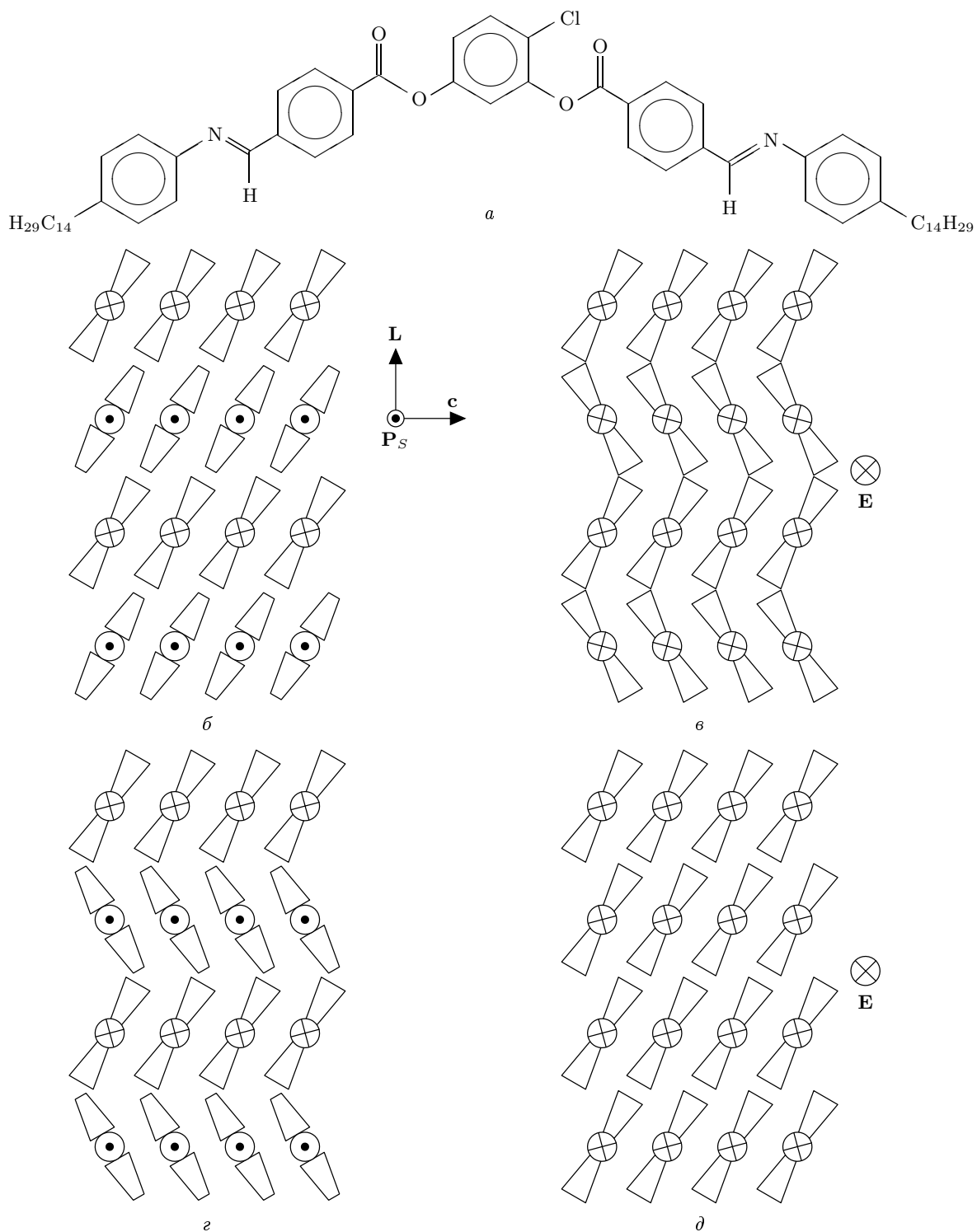
В общем случае диэлектрические свойства доменов различных типов должны отличаться друг от друга и характеризоваться различными зависимостями диэлектрической проницаемости от частоты и напряжения смещения. Целью представленной работы является изучение диэлектрических свойств жидкокристаллического соединения с молекулами банановидной формы в широком диапазоне температур существования  $B_2$ -фазы.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

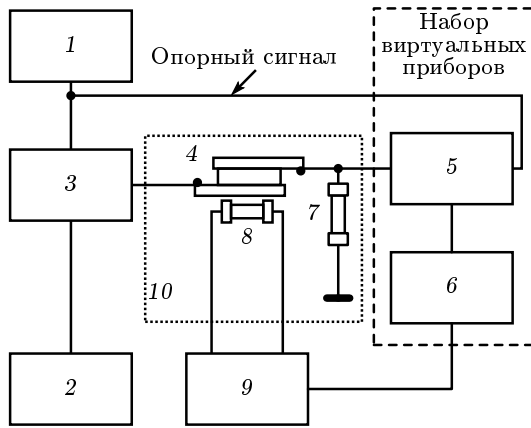
В представленной работе исследовался один из гомологов серии 4-хлоро-1.3-фенилен бис[4-(4-*n*-алкилфенилимино)бензоатов], структурная формула которого изображена на рис. 1а. Это соединение находится в антисегнетоэлектрической фазе  $B_2$  в диапазоне температур  $75\text{--}127^\circ\text{C}$  [14]. Переход из фазы  $B_2$  в изотропную фазу является фазовым переходом первого рода. Вид текстур, наблюдаемых в  $B_2$ -фазе в поляризационном микроскопе, зависит от способа обработки граничных поверхностей ячейки и от предыстории температурных или полевых воздействий на образец. Фаза  $B_2$  характеризуется высокой спонтанной поляризацией порядка  $500\text{ нКл/см}^2$  [14] (порядка  $400\text{ нКл/см}^2$  было получено в нашей работе [15]).

Жидкокристаллические ячейки изготавливались традиционным методом из стеклянных пластин с прозрачным электродом. Планарная ориентация жидкого кристалла достигалась натиранием нанесенной на электрод полиимидной пленки. Из двух стеклянных пластин, приготовленных таким образом, собиралась ячейка типа плоского конденсатора, расстояние между электродами которого задавалось тефлоновыми прокладками толщиной  $10\text{ мкм}$ . Площадь пересечения верхнего и нижнего электродов ячейки составляла  $4.5 \times 4.5\text{ мм}^2$ .

Схема измерения диэлектрических параметров жидкого кристалла показана на рис. 2. Измерительное синусоидальное напряжение частотой от  $100\text{ Гц}$  до  $10\text{ кГц}$  с генератора 1 и напряжение треугольной формы (в случае измерений с напряжением смещения) частотой  $0.01\text{ Гц}$  с функционального генератора 2 подаются на входы суммирующего усилителя 3, с выхода которого напряжение треугольной формы с размахом  $\pm 95\text{ В}$ , просуммированное с синусоидальным напряжением амплитудой  $0.25\text{ В}$ , прикладывается к образцу 4. Измерительная система представляет собой набор виртуальных приборов, реализованных в программном продукте PhysLab, созданном для различных целей [16]. С помощью виртуального синхронного детектора 5 и самописца 6 регистрируются амплитудные и фазовые соотношения гармонических составляющих токового отклика на нагрузочном сопротивлении 7 равном  $3\text{ кОм}$ . Синхронный детектор PhysLab позволяет одновременно регистрировать действительную и мнимую компоненты тока через образец. Именно возможность разделения этих компонент тока положена в основу метода измерения диэлектрической проницаемости и потерь изучаемого жидкого кристалла. Измерение



**Рис. 1.** а) Структурная формула исследуемого банановидного жидкого кристалла. Схематическое изображение молекулярного упорядочения в рацемическом (б) и хиральном (в) доменах в основном состоянии при  $E = 0$  и в электрическом поле, превышающем пороговое значение, соответственно (г) и (д). Для второго смектического слоя рацемического домена показана тройка векторов, определяющая его хиральные свойства:  $L$  — нормаль к смектическому слою,  $c$  — проекция директора на плоскость смектического слоя и  $P_s$  — вектор спонтанной поляризации слоя



**Рис. 2.** Блок-схема экспериментальной установки для измерения диэлектрических свойств жидких кристаллов с использованием фазочувствительного детектирования: 1 — генератор синусоидального напряжения, 2 — генератор напряжения треугольной формы, 3 — суммирующий усилитель напряжения, 4 — жидkokристаллическая ячейка, 5 — фазочувствительный детектор, 6 — самописец, 7 — сопротивление нагрузки, 8 — платиновый термометр сопротивления, 9 — мультиметр и 10 — термокамера

температуры образца проводится с помощью платинового сопротивления 8 в качестве датчика температуры и мультиметра 9, передающего результаты измерения через последовательный порт компьютера на самописец PhysLab.

### 3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЯ

В общем случае плотность тока в образце определяется известным соотношением

$$j(t) = \sigma E(t) + \frac{\partial D(t)}{\partial t}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  — удельная электропроводность, а  $E(t)$  и  $D(t)$  обозначают соответственно электрическое поле и смещение. Для определения величины вклада спонтанной поляризации в диэлектрическую проницаемость полярных жидких кристаллов запишем электрическое смещение в виде

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_1 E(t) + P(t), \quad (2)$$

где  $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м — диэлектрическая проницаемость вакуума,  $\varepsilon_1$  — диэлектрическая проницаемость жидкого кристалла без вклада со стороны

спонтанной поляризации и  $P(t)$  обозначает вклад спонтанной поляризации смектических слоев в направлении электрического поля. В этом выражении  $\varepsilon_1$  и  $P(t)$  являются макроскопическими средними по множеству смектических слоев с различными направлениями вектора спонтанной поляризации. Согласно модели [11] для фазы  $B_2$  в отсутствие электрического поля  $P = 0$ , при увеличении поля поляризация возрастает и затем достигает значения насыщения  $P \approx P_S$  при полях, существенно превышающих пороговое значение.

Для исследования зависимости диэлектрических параметров жидкого кристалла от напряжения к образцу прикладывалось медленно меняющееся со временем поле смещения треугольной формы  $E_b(t) = E_m F(t)$  с большой амплитудой  $E_m$ , вызывающее переориентацию векторов спонтанной поляризации смектических слоев вдоль направления поля, и синусоидальное измерительное поле  $E_i(t) = E_{i0} \sin \omega t$  с малой амплитудой. Таким образом, полное поле, приложенное к образцу, равняется сумме этих полей  $E(t) = E_b(t) + E_i(t)$ . Представим зависимость поляризации  $P$  образца от величины электрического поля в виде

$$P(E(t)) \approx P(E_b(t)) + \left( \frac{dP}{dE} \right)_{E_i} E_i(t) = P(E_b(t)) + \varepsilon_0 \chi(E_b(t)) E_i(t), \quad (3)$$

или с учетом частотной дисперсии диэлектрической восприимчивости  $\chi$ :

$$P(t) = P_{E_b} + \varepsilon_0 (\chi' E_{i0} \sin \omega t - \chi'' E_{i0} \cos \omega t). \quad (4)$$

Здесь величины  $\chi'$  и  $\chi''$  зависят от величины поля смещения  $E_b(t)$  и обозначают соответственно действительную и мнимую части диэлектрической восприимчивости  $\chi$ . Подставляя выражения (4) и (2) в формулу (1), получаем выражение для плотности тока через образец. Мы пренебрегаем дисперсией диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_1$ , так как ее частота релаксации находится в области высоких частот (порядка 1 МГц и выше), а также изменением  $\varepsilon_1$  в поле смещения вследствие ее малости по сравнению с изменением  $\chi$ , обусловленным наличием спонтанной поляризации.

Напряжение, измеряемое на нагрузочном сопротивлении на частоте  $\omega$ , представляется в виде

$$U(t) = U_x(t) + U_y(t) = AR_L E_{i0} [(\sigma + \omega \varepsilon_0 \chi'') \times \sin \omega t + \omega \varepsilon_0 (\varepsilon_1 + \chi') \cos \omega t], \quad (5)$$

где  $A$  есть площадь пересечения электродов ячейки, а  $R_L$  — сопротивление нагрузки (рис. 2). Используя фазочувствительное детектирование на частоте  $\omega$  опорного синусоидального напряжения, можно измерять компоненты напряжения  $U_y(t)$  и  $U_x(t)$ , пропорциональные соответственно диэлектрической проницаемости и потерям образца. Эти составляющие легко разделяются синхронным детектором, так как имеют взаимный фазовый сдвиг равный  $90^\circ$ .

Измеряемые диэлектрические параметры определяются с помощью формул

$$\begin{aligned} \varepsilon'' + \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} &\equiv \chi'' + \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} = \frac{\overline{U_x}}{AR_L E_{i0} \omega \varepsilon_0}, \\ \varepsilon' &\equiv \chi' + \varepsilon_1 = \frac{\overline{U_y}}{AR_L E_{i0} \omega \varepsilon_0}, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  — соответственно действительная и мнимая компоненты эффективной диэлектрической проницаемости жидкого кристалла, а  $\overline{U_x}$  и  $\overline{U_y}$  являются эффективными (rms) напряжениями, измеряемыми фазочувствительным детектором.

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon'$  и потери  $\varepsilon'' + \sigma/\omega\varepsilon_0$  в изотропной и  $B_2$ -фазах, измеренные без напряжения смещения ( $E_b = 0$ ), в зависимости от температуры при охлаждении образца представлены на рис. 3 для частот измерительного поля 1 и 10 кГц. Резкое увеличение  $\varepsilon'$  в  $B_2$ -фазе по сравнению с изотропной фазой слишком велико

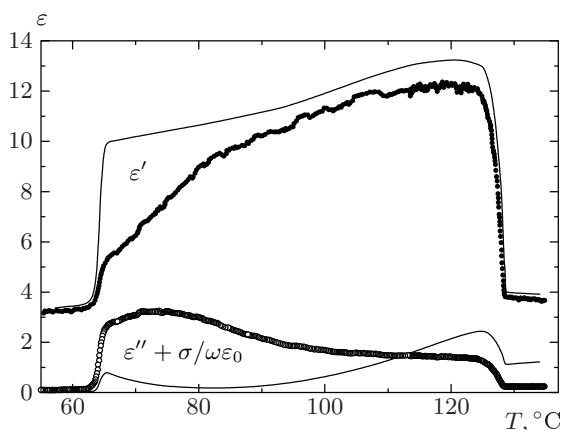


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'$  и потерь  $\varepsilon'' + \sigma/\omega\varepsilon_0$  при охлаждении образца, измеренные на частотах 1 кГц (сплошные линии) и 10 кГц (точки  $\bullet$  и  $\circ$ ) без поля смещения

для вклада от отдельных молекул, вызванного просто изменением молекулярной упорядоченности при фазовом переходе. Очевидно, что только коллективные движения молекул в смектических слоях, обладающих спонтанной поляризацией, могут являться причиной такого увеличения  $\varepsilon'$ . Однако и в рамках модели [11], предполагающей антисегнетоэлектрическую структуру рацемических и хиральных доменов (и, следовательно, высокий порог появления поляризации), также нельзя объяснить большую величину  $\varepsilon'$  в  $B_2$ -фазе при малых полях. Поэтому требуется дальнейшая проверка и уточнение основных положений упомянутой модели. При понижении температуры  $B_2$ -фазы  $\varepsilon'$  монотонно уменьшается вследствие понижения частоты релаксации и при кристаллизации жидкого кристалла резко убывает до величины, соответствующей кристаллической фазе. Вклад электропроводности в диэлектрические потери ( $\sigma/\omega\varepsilon_0$ ) уменьшается обратно пропорционально частоте  $\omega$  измерительного поля и становится пренебрежимо малым по сравнению с мнимой частью диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''$  на высоких частотах. Это уменьшение видно, если сравнить величины диэлектрических потерь для частот 1 и 10 кГц в изотропной фазе.

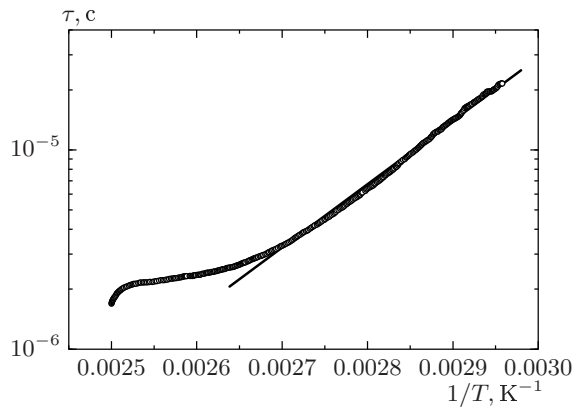
В приближении Дебая комплексная диэлектрическая проницаемость в области релаксации описывается формулой

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_{\omega 0} - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau}, \quad (7)$$

где  $\varepsilon_{\omega 0}$  является статической проницаемостью,  $\varepsilon_\infty$  — проницаемость на высоких частотах и  $\tau$  — время диэлектрической релаксации. Из этой формулы можно легко выразить время релаксации через действительную и мнимую части диэлектрической проницаемости и частоту измерительного поля  $\omega$ :

$$\tau = \frac{\varepsilon''}{\omega(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)}. \quad (8)$$

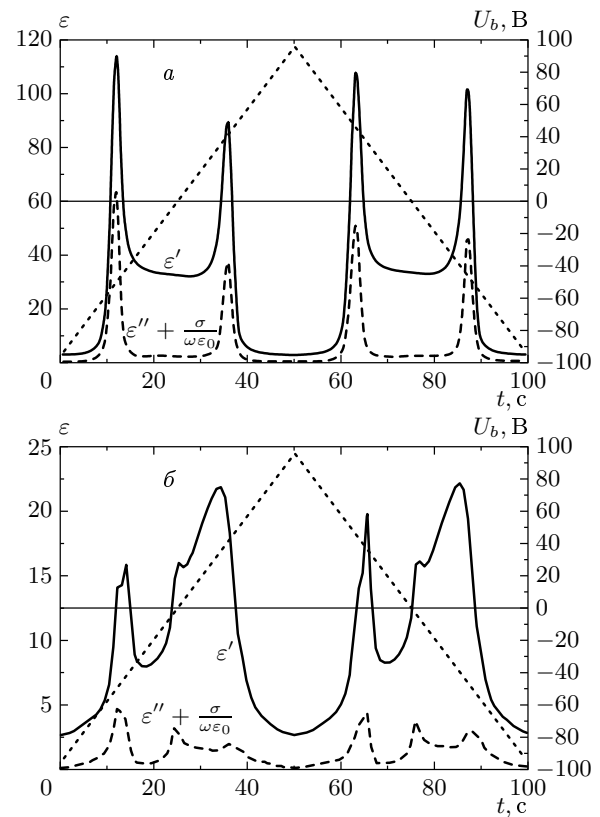
На рис. 4 представлены времена диэлектрической релаксации в  $B_2$ -фазе в зависимости от обратной величины абсолютной температуры, рассчитанные с помощью формулы (8) из температурной зависимости  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  на частоте измерительного поля 10 кГц (рис. 3) в предположении, что на частоте 10 кГц диэлектрические потери определяются главным образом мнимой частью диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''$ . В области низких температур существования  $B_2$ -фазы от  $100^\circ\text{C}$  и практически до температуры кристаллизации



**Рис. 4.** Зависимость времени диэлектрической релаксации  $\tau$  от величины, обратной абсолютной температуре ( $1/T$ ). Результат подгонки экспериментальных данных зависимостью  $\tau = \tau_0 \exp(W/k_B T)$  представлен сплошной линией,  $W = 0.65$  эВ

(около  $65^\circ\text{C}$ ) зависимость времени релаксации от температуры хорошо описывается уравнением Аррениуса  $\tau = \tau_0 \exp(W/k_B T)$  с энергией активации  $W = 0.65$  эВ (60 кДж/моль). В работе [12] для аналогичного соединения было получено несколько меньшее значение энергии активации ( $W = 0.55$  кДж/моль). Однако это расхождение может объясняться наличием латерального атома хлора в центральном бензольном кольце молекул исследуемого нами соединения, что приводит к большей заторможенности вращения молекул вокруг продольной оси. Отклонение экспериментальной зависимости времени релаксации от закона Аррениуса в области высоких температур существования  $B_2$ -фазы вероятно означает, что доминирующим становится другой механизм диэлектрической релаксации. Такой механизм, связанный с вращением директора по конусу вокруг нормали к смектическому слою, хорошо известен в хиральных сегнетоэлектриках [17]. Он характеризуется меньшим значением энергии активации [12], т.е. более пологой зависимостью времени релаксации от температуры, что согласуется с представленными экспериментальными данными. Температурная зависимость времени переполяризации образца, измеренная в нашей предыдущей работе [15] по токовому отклику на напряжение в форме меандра, характеризуется энергией активации  $W = 0.49$  эВ, т.е. почти в 1.5 раза меньше энергии активации за счет механизма вращения молекул вокруг продольной оси.

На рис. 5 показаны зависимости диэлектриче-



**Рис. 5.** Зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и потерь  $\epsilon'' + \sigma/\omega\epsilon_0$  от времени для одного периода напряжения смещения треугольной формы  $U_b$  (пунктирная линия), измеренные при температурах  $108^\circ\text{C}$  (а) и  $122^\circ\text{C}$  (б)

ской проницаемости  $\epsilon'$  и потерь  $\epsilon'' + \sigma/\omega\epsilon_0$  от времени для одного периода напряжения смещения треугольной формы. Частота напряжения смещения составляет 0.01 Гц при амплитуде  $\pm 95$  В. При низкой температуре в  $B_2$ -фазе (рис. 5а) на обеих зависимостях наблюдаются по два узких пика за полупериод поля смещения, расположенных почти симметрично относительно точки  $U_b = 0$ . Такой отклик на напряжение треугольной формы характерен для токов переполяризации образца в антисегнетоэлектрической фазе. В области высоких температур  $B_2$ -фазы (рис. 5б) также можно говорить о наличии двух пиков  $\epsilon'$  за полупериод поля смещения. Однако в этом случае они располагаются несимметрично относительно точки  $U_b = 0$ , и доминирующим по высоте и площади является двойной пик, возникающий при увеличении (по модулю) поля смещения. Кроме того, отклик  $\epsilon'$  на поле смещения является беспороговым, так как возрастание  $\epsilon'$  при увеличении смещения начинается уже при малых значениях поля.

Беспороговое увеличение  $\epsilon'$  при небольших напряжениях смещения наблюдается в хиральной сегнетоэлектрической фазе  $\text{SmC}^*$  при напряжениях до порога раскрутки геликоида. Наличие узкого пика  $\epsilon'$  при  $|U_b| \approx 40$  В, наблюдаемого при уменьшении поля смещения, и широкого пика, наблюдаемого при увеличении смещения и достигающего максимума приблизительно при том же напряжении смещения, приводит к предположению, что в  $B_2$ -фазе сосуществуют две полярные подсистемы — сегнетоэлектрическая и антисегнетоэлектрическая. Следует отметить, что при исследовании поведения  $B_2$ -фазы банановидных жидких кристаллов методом токов переполаризации были получены неоднозначные результаты. В ряде работ [12, 14] токовый отклик демонстрировал типичное антисегнетоэлектрическое поведение  $B_2$ -фазы, однако в работах [2, 18] наблюдался отклик, характерный для сегнетоэлектрических фаз. На основе анализа особенностей диэлектрических спектров вывод о наличии сегнетоэлектрических кластеров в  $B_2$ -фазе сделан и в работе [3]. По нашим данным [15] тип токового отклика зависит от амплитуды напряжения треугольной формы. При амплитудах напряжения ниже порога переключения поляризации ( $U_b < 40$  В) наблюдается сегнетоэлектрический тип отклика, т. е. один пик тока за полупериод напряжения, возникающий при увеличении  $|U_b|$ . Если амплитуда напряжения выше порога, возникают два токовых пика за полупериод напряжения, расположенных приблизительно симметрично относительно точки  $U_b = 0$ , что характерно для антисегнетоэлектрического типа отклика.

Зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  от величины поля смещения  $E_b$  для различных температур в фазе  $B_2$ , измеренные в поле смещения треугольной формы, приведены на рис. 6. В области низких температур существования  $B_2$ -фазы (рис. 6а) диэлектрическая проницаемость слабо меняется при изменении поля смещения вплоть до порогового значения, при котором происходит полевой переход из антисегнетоэлектрического в сегнетоэлектрическое состояние. При этом проницаемость сначала резко возрастает до максимума, а затем уменьшается до минимального значения характерного для неполярных жидких кристаллов. Такое подавление диэлектрической проницаемости большим полем смещения наблюдается и в обычных хиральных сегнетоэлектрических жидких кристаллах [17]. В области высоких температур существования  $B_2$ -фазы диэлектрическая проницаемость  $\epsilon'$  увеличивается с возрастанием поля смещения, начиная с малых значений  $E_b$ , достигает максимума и

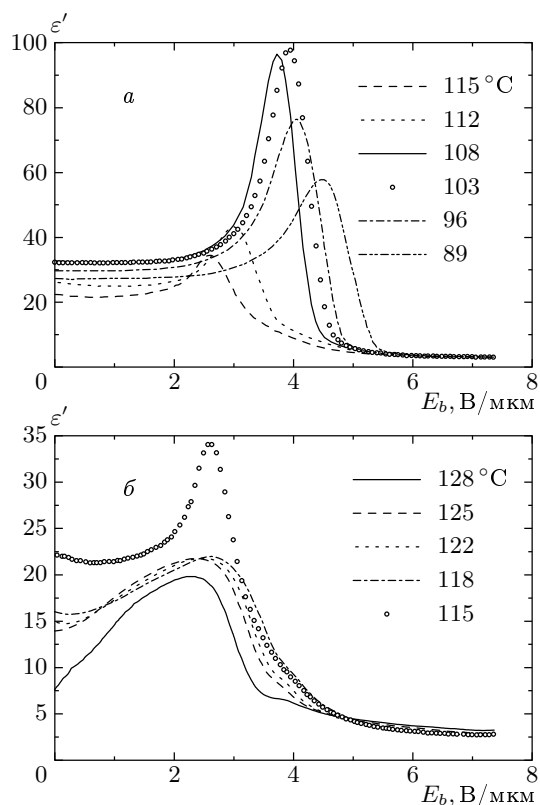


Рис. 6. Зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  от величины поля смещения в области низких (а) и высоких (б) температур для  $B_2$ -фазы

затем уменьшается при больших полях смещения. Характер зависимости  $\epsilon'$  от поля смещения изменяется в диапазоне температур 118–115 °С. В этом же диапазоне наблюдается перегиб на температурной зависимости спонтанной поляризации  $P_S$ , который сопровождается некоторыми изменениями в текстуре образца [15].

Из приведенных зависимостей  $\epsilon'$  от поля смещения (рис. 6) следует, что значение порогового поля перехода в сегнетоэлектрическое состояние монотонно увеличивается при понижении температуры от 2.3 В/мкм до 4.5 В/мкм, причем в области высоких температур изменение порогового поля незначительно (от 2.3 В/мкм до 2.6 В/мкм).

Модель для описания антисегнетоэлектрической структуры хиральных доменов, предложенная в [11] для  $B_2$ -фазы, не может объяснить сегнетоэлектрических свойств  $B_2$ -фазы, проявляющихся в большой величине  $\epsilon'$  и ее зависимости от поля смещения в области высоких температур. Однако некоторая модификация этой модели могла бы устранить возникшие расхождения. Селективное отражение и цир-

кулярный дихроизм в банановидных жидких кристаллах [19] свидетельствуют о наличии хиральной структуры с большим шагом спирали. Такая структура образуется, если плоскость наклона молекул в смектическом слое при переходе к соседнему слою поворачивается не на  $\pm 180^\circ$ , как в хиральных доменах модели [11], а на угол  $\pm 180^\circ + \alpha$ . При этом не происходит полной компенсации спонтанной поляризации в соседних смектических слоях, а возникает остаточная поляризация  $\delta P_S \approx \alpha P_S$ , прецессирующая с периодом  $H \approx (360/\alpha)d$  вдоль нормали к смектическим слоям, где  $d \approx 50 \text{ \AA}$  — толщина слоя. Для  $\alpha = 1^\circ$  получаем оценки остаточной поляризации  $\delta P_S = 0.017 \cdot 500 \text{ нКл/см}^2 = 8.5 \text{ нКл/см}^2$  и шага спирали  $H = 1.8 \text{ мкм}$ . Таким образом, можно говорить о хиральной сегнетоэлектрической подсистеме в рамках хиральных доменов антисегнетоэлектрической фазы  $B_2$ , которая и является ответственной за проявление сегнетоэлектрических свойств у (в основном антисегнетоэлектрической)  $B_2$ -фазы.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы диэлектрические свойства антисегнетоэлектрической фазы  $B_2$  гомолога ( $n = 14$ ) серии соединений 4-хлоро-1,3-фенилен бис[4-(4- $n$ -алкилфенилимино)бензоатов], обладающих молекулами банановидной формы. Сложная структура диэлектрического отклика на напряжение смещения треугольной формы, обнаруженная в области высоких температур существования  $B_2$ -фазы, объясняется сосуществованием двух полярных подсистем, сегнето- и антисегнетоэлектрической. Эти подсистемы характеризуются различным видом зависимости диэлектрической проницаемости от поля смещения и различными пороговыми полями перехода в сегнетоэлектрическое состояние с однородным направлением спонтанной поляризации. Измерена температурная зависимость времени диэлектрической релаксации в фазе  $B_2$  и определена соответствующая энергия активации. Предложена модификация существующей модели для описания антисегнетоэлектрической  $B_2$ -фазы, объясняющая особенности полученных экспериментальных результатов.

Работа поддержана РФФИ (проекты 99-02-16484 и 01-02-16287), Deutsche Forschungsgemeinschaft und Deutsche Fond der Chemischen Industrie.

## ЛИТЕРАТУРА

1. F. Tournilhac, L. M. Blinov, J. Simon, and S. V. Yablonsky, *Nature* **359**, 621 (1992).
2. T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, and H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **6**, 1231 (1996).
3. H. Schmalfuss, W. Weissflog, A. Hauser, and H. Kresse, *Proc. SPIE* **4147**, 109 (2000).
4. E. Soto Bustamante, S. V. Yablonskii, B. I. Ostrovskii, L. A. Beresnev, L.M. Blinov, and W. Haase, *Liq. Cryst.* **21**, 829 (1996).
5. W. Weissflog, Ch. Lischka, T. Benne, T. Scharf, G. Pelzl, S. Diele, and H. Kruth, *Proc. SPIE* **3319**, 14 (1997).
6. D. M. Walba, E. Körblova, R. Shao, J. E. MacLennan, D. R. Link, and N. A. Clark, *Science* **288**, 2181 (2000).
7. R. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, and P. Keller, *J. de Phys. Lett.* **36**, L69 (1975).
8. A. Fukuda, Y. Takanishi, T. Isozaki, K. Ishikawa, and H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **4**, 997 (1994).
9. L. M. Blinov, *Liq. Cryst.* **24**, 143 (1998).
10. I. Dozov, *Europhys. Lett.* **56**, 247 (2001).
11. D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. MacLennan, N. A. Clark, E. Körblova, and D. M. Walba, *Science* **278**, 1924 (1997).
12. G. Heppke, A. Jakli, S. Rauch, and H. Sawade, *Phys. Rev. E* **60**, 5575 (2000).
13. Е. И. Кац, Ж. Лажерович, *ЖЭТФ* **117**, 951 (2000).
14. W. Weissflog, Ch. Lischka, S. Diele, G. Pelzl, and I. Wirth, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **328**, 101 (1999).
15. M. I. Barnik, L. M. Blinov, N. M. Shtykov, S. P. Palto, G. Pelzl, and W. Weissflog, submitted to *Liq. Cryst.*
16. С. П. Палто, *Эффекты молекулярного поля в пленках Ленгмюра-Блоджетт: оптика и штарк-спектроскопия*, Дисс. докт. физ.-матем. наук, Институт кристаллографии РАН, Москва (1998).
17. S. T. Lagerwall, *Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim (1999).
18. T. Sekine, Y. Takanishi, T. Niori, J. Watanabe, and H. Takezoe, *Jap. J. Appl. Phys.* **36**, L1201 (1997).
19. T. Sekine, T. Niori, M. Sone, J. Watanabe, S.-W. Choi, Y. Takanishi, and H. Takezoe, *Jap. J. Appl. Phys.* **36**, 6455 (1997).