

О ВЛИЯНИИ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ
НА ДИНАМИЧЕСКОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА МББА И ЭББА

А. Ц. САРКИСЯН, В. К. МИРЗОЯН, А. Э. ДИНГЧЯН, С. С. АРАКЕЛЯН

Проведено исследование динамического рассеяния света жидкими кристаллами МББА и ЭББА при добавлении к ним иминоксильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксил. Показано, что концентрация радикала влияет на пороги образования доменов и динамического рассеяния. Показано, что время спада динамического рассеяния в зависимости от величины внешнего поля меняется, если в жидком кристалле имеется иминоксильный радикал.

В настоящей работе проведено исследование влияния стабильных радикалов иминоксильного типа на пороговое напряжение и на времена релаксации динамического рассеяния в жидких кристаллах. В качестве объектов исследования были выбраны МББА и ЭББА. К этим веществам был добавлен 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксил (рис. 1а). Измерения проводились посредством токопроводящих сте-

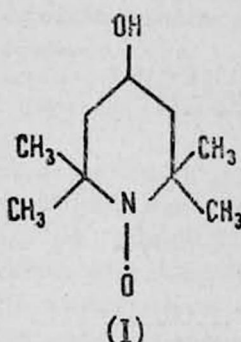


Рис. 1а.

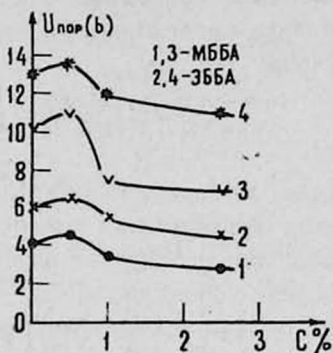


Рис. 1.

Рис. 1а. 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксил.

Рис. 1. Зависимость пороговых напряжений от концентрации радикала (I) в МББА и ЭББА: 1 — порог образования доменов в МББА (толщина слоя $d = 20$ мкм); 2 — порог образования доменов в ЭББА; 3 — порог ДРС в МББА; 4 — порог ДРС в ЭББА (толщина слоя $d = 40$ мкм).

кол, наполненных смесью жидкого кристалла с иминоксильным радикалом различной концентрации, таким образом, что $L \perp E$, где L — директор, а E — внешнее электрическое поле. Схема измерения временных характеристик динамического рассеяния аналогична схеме, приведенной в [1].

Результаты измерений зависимости порогового напряжения от концентрации радикала (I) в МББА и ЭББА приведены на рис. 1. Из рисунка следует, что с увеличением концентрации радикала (I) пороговое напряжение уменьшается.

Специальные исследования методом электронного парамагнитного резонанса показали, что в режиме динамического рассеяния ни в МББА, ни в ЭББА свободные радикалы не образуются. Это дает основание предполагать, что, по-видимому, следует исключить механизм каких-либо радикальных взаимодействий между парамагнитными центрами и молекулами жидкого кристалла.

С другой стороны, известно, что положительная анизотропия электропроводности приводит к образованию объемных зарядов в жидком кристалле. Движение этих зарядов в электрическом поле вызывает поворот молекул и течение вещества.

Вследствие одновременного воздействия этого движения и ориентирующего влияния электрического поля возникает электрогидродинамическая неустойчивость. Дальнейшее повышение напряжения нарушает упорядоченное движение вещества, возникает турбулентность, вызывающая динамическое рассеяние света [2]. Из сказанного следует, что радикал (I) увеличивает плотность объемных зарядов в жидком кристалле, что существенно влияет на эффект динамического рассеяния света и на пороговое напряжение этого эффекта.

Этот вывод согласуется с хорошо известными теоретическими представлениями проводящего режима [2, 3]. Действительно, согласно предпосылкам, приведенным в этих работах, для порогового напряжения получено:

$$U_{\text{пор}}^2(f) = U_{\text{Helf.}}^2 \left[\frac{1 + (\xi^2 - 1)(f/f_c)^2}{1 - (f/f_c)^2} \right], \quad (1)$$

$$f_c = \sqrt{\xi^2 - 1} / 2\pi\tau_0, \quad (2)$$

$$U_{\text{Helf.}} = \left[(\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}) \frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel}} + \frac{k_1}{\eta_1} \varepsilon_{\parallel} \left(\frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}} - \frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel}} \right) \right]^{-1} 4\pi^3 k_{33}, \quad (3)$$

$$\xi^2 = \left(1 - \frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel}} \frac{\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\perp}} \right) \left(1 - \frac{\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel}} \frac{1}{1 + k_1/\eta_1} \right). \quad (4)$$

В формулах (1) — (4) приняты следующие обозначения: $U_{\text{Helf.}}$ — порог возникновения неустойчивости на постоянном токе по Хельфрику [8], k_1/η_1 — отношение коэффициентов вязкости, причем $1/k_1 + 1/\eta_1 = 1/\eta$, где коэффициент эффективной вязкости η определяется при помощи времени спада сигнала ДРС из выражения [1]

$$\tau_{\text{сн}}(E) = \eta d^2 / \pi^2 k_{33}; \quad (5)$$

τ — время диэлектрической релаксации объемного заряда — определяется формулой [3]

$$\frac{1}{\tau} = \frac{4\pi\sigma_{\parallel}}{\varepsilon_{\parallel}}, \quad (6)$$

k_{33} — коэффициент упругости продольного изгиба [4].

Из приведенных формул следует, что параметр $U_{\text{Helf.}}$, определяющий пороговое напряжение, зависит от электропроводности. Так

как радикал (I) является полупроводником [5], то в смеси с жидким кристаллом он увеличивает плотность объемных зарядов в ячейке. Это, в свою очередь, приводит к увеличению σ и, следовательно, к изменению пороговых характеристик смеси по сравнению с соответствующими характеристиками чистого жидкого кристалла. Такое изменение электропроводности обсуждается в [6]. По-видимому, добавление свободного радикала к ЖК приводит также к увеличению диэлектрической проницаемости ϵ .

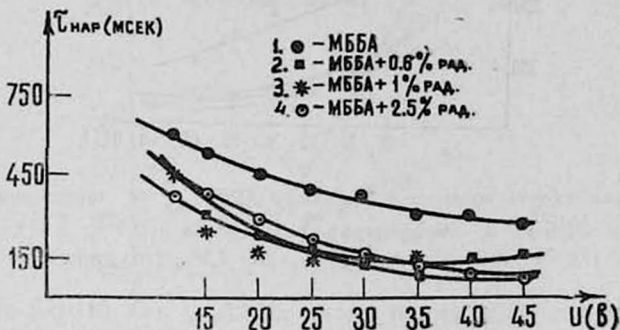


Рис. 2. Зависимость времени нарастания ДРС $\tau_{нар}$ от напряжения в МББА: 1 — чистый МББА; 2 — концентрация радикала — 0,6%; 3 — концентрация радикала — 1%; 4 — концентрация радикала — 2,5% (толщина слоя $d = 20$ мкм).

Кривые зависимости порога образования доменов от концентрации как для МББА, так и для ЭББА имеют максимум при концентрации радикала (I), равной 0,5%. При этой концентрации обнаруживается снижение электропроводности в смеси жидкого кристалла и радикала (I) по сравнению с проводимостью чистого жидкого кристалла [6]. Такое явление, вероятно, можно объяснить тем, что под влиянием электрического поля в смеси указанных веществ протекают два параллельных процесса с различными скоростями — процесс образования объемных зарядов с дальнейшим их перемещением в среде и процесс захвата, или торможение передвижения со стороны молекул радикала тех зарядов, которые образуются в жидком кристалле в режиме проводимости. Другими словами, пока концентрация стабильных свободных радикалов мала, молекулы этих радикалов препятствуют увеличению тока, обусловленного передвижением объемных зарядов, которые возникают в жидком кристалле при больших полях. А такое снижение электропроводности приводит к увеличению порога образования доменов.

Из рис. 2 видно, что добавление свободного радикала к МББА несколько снижает время нарастания $\tau_{нар}$ ДРС. Используя зависимость $\tau_{нар}$ от внутренних характеристик жидкого кристалла [1], опять можно прийти к выводу, что добавление радикала несколько увели-

чивает ϵ_1 слоя вещества, находящегося между обкладками конденсатора из токопроводящих стекол.

На рис. 3 приведены аналогичные кривые для $\tau_{нар}$ у ЭББА. В этом случае такая зависимость, как у МББА, не обнаруживается.

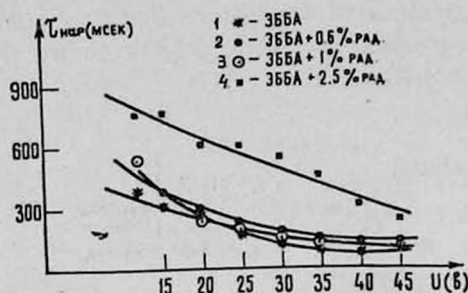


Рис. 3. Зависимость времени нарастания ДРС $\tau_{нар}$ от напряжения в ЭББА: 1 — чистый ЭББА; 2 — концентрация радикала — 0,6%; 3 — концентрация радикала — 1%; 4 — концентрация радикала — 2,5% (толщина слоя $d=40$ мкм).

Кривые зависимости времени спада ДРС $\tau_{сп}$ для МББА и ЭББА приведены соответственно на рис. 4 и 5. Кривые 1 на этих рисунках, выражающие зависимость $\tau_{сп}$ от напряжения для чистых жидких кри-

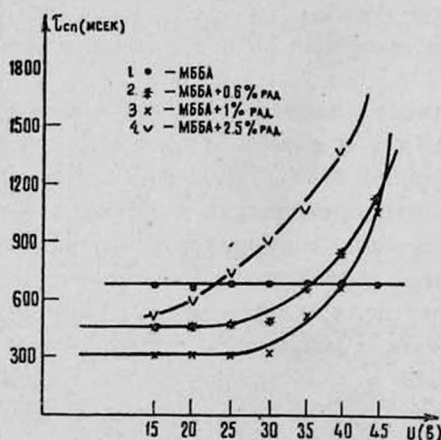


Рис. 4. Зависимость времени спада ДРС $\tau_{сп}$ от напряжения в МББА: 1 — чистый МББА; 2 — концентрация радикала — 0,6%; 3 — концентрация радикала — 1%; 4 — концентрация радикала — 2,5% (толщина слоя $d = 20$ мкм).

сталлов, соответствуют теоретическим предсказаниям [1, 3]. Остальные кривые показывают, что с увеличением напряженности электрического поля $\tau_{сп}$ в исследуемых объектах увеличивается. Такую зависимость $\tau_{сп}$ от величины поля нам представляется возможным объяснить тем, что радикал (I) обладает своеобразной скрученной конформацией, и эта особенность конформации дает возможность в создании аддукта молекулы жидкого кристалла с радикалом, как это имеет место

между радикалом и парафинами [5]. С увеличением электрического поля увеличивается интенсивность броуновского движения отдельных частиц в веществе при ДРС, что приводит к разрушению аддуктов. Этот процесс приводит к тому, что, с одной стороны, как-будто увеличи-

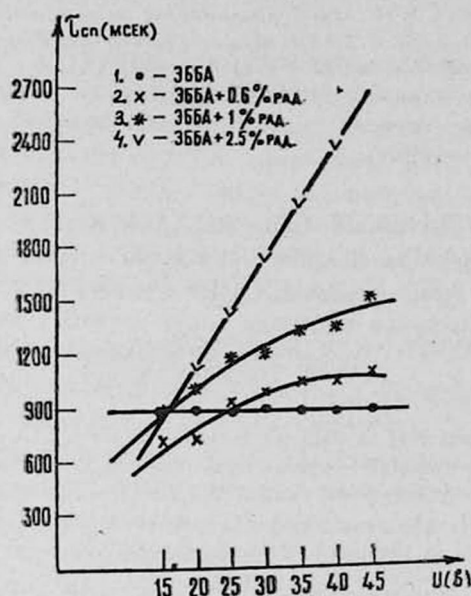


Рис. 5. Зависимость времени спада ДРС $\tau_{\text{сп}}$ от напряжения в ЭББА: 1—чистый ЭББА; 2—концентрация радикала — 0,6%; 3—концентрация радикала — 1%; 4—концентрация радикала — 2,5% (толщина слоя $d=40$ мкм).

вается запас энергии турбулентности, а, с другой стороны, увеличивается эффективная вязкость среды. А как известно, эти характеристики существенно увеличивают время спада ДРС [7].

Горисские научно-технические лаборатории
ВЦ АН АрмССР

Поступила 15.IX.1975

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Гребенкин и др. Вторая Всесоюзная научная конференция по жидким кристаллам, Сб. докладов, Иваново, 1973.
2. И. Г. Чистяков, Л. К. Вистинь. Вторая Всесоюзная научная конференция по жидким кристаллам, Сб. докладов, Иваново, 1973.
3. E. Dubois-Violette, P. G. de Gennes, O. Parodi. J. de Physique, 32, 305 (1971).
4. F. C. Frank. Disc. Farad. Soc., 25, 19 (1958).
5. Э. Г. Розанцев. Свободные иминоксильные радикалы, Изд. Химия, М., 1970.
6. А. Ц. Саркисян, А. Э. Динчян. Изв. АН АрмССР, Физика, 11, 146 (1976).
7. С. А. Пикин. ЖЭТФ, 63, 1115 (1972).
8. W. Helfrich. J. Chem. Phys., 51, 4091 (1969).

ՊԱՐԱՄԱԳՆԵՍԱԿԱՆ ԿԵՆՏՐՈՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԲԲԱ ԵՎ
ԷԲԲԱ-ՈՒՄ ԼՈՒՅՍԻ ԴԻՆԱՄԻԿ ՑՐՄԱՆ ՎՐԱ

Ա. Ց. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Վ. Կ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Ա. Է. ԴԻՆԳՉՅԱՆ, Ս. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ

Կատարված է ՄԲԲԱ և ԷԲԲԱ հեղուկ բյուրեղներում լույսի դինամիկ ցրման հետազոտություն, երբ նրանց ավելացվել է 2,2,6,6-տետրամեթիլ-4-օքսիպիպերիդին-1-օքսիլ իմինօքսիլ ռադիկալը: Ցույց է տրված, որ ռադիկալի կոնցենտրացիան ազդում է դոմենների առաջացման և դինամիկ ցրման շեմային լարումների վրա: Ստացված է, որ դինամիկ ցրման անկման ժամանակի կախվածությունը արտաքին դաշտի մեծությունից փոփոխվում է, երբ հեղուկ բյուրեղում կա իմինօքսիլ ռադիկալ:

ON THE INFLUENCE OF PARAMAGNETIC CENTERS
ON THE DYNAMIC SCATTERING OF LIGHT FROM MBBA
AND EBBA LIQUID CRYSTALS

A. Ts. SARKISYAN, V. K. MIRZOYAN, A. E. DINGCHYAN,
S. S. ARAKELYAN

The dynamic scattering of light on liquid crystals MBBA and EBBA with iminoxyl radical 2,2,6,6-tetramethyl-4-oxypiperidin-1-oxyl addition was investigated. It was shown that the concentration of the radical has an effect on the thresholds of domains formation and dynamic scattering. It was shown further, that in the presence of the iminoxyl radical in the liquid crystals, the fall time of dynamic scattering changes depending on the value of an external field.