

УДК 532.783

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ НЕКОТОРЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ СМЕКТИЧЕСКИХ МАТРИЦ С ХИРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ

А.Д.САРКИСЯН, К.К.ВАРДАНЯН, З.В.БАГДАСАРЯН, С.М.ЯЙЛОЯН

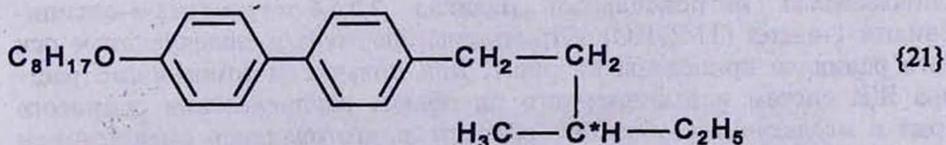
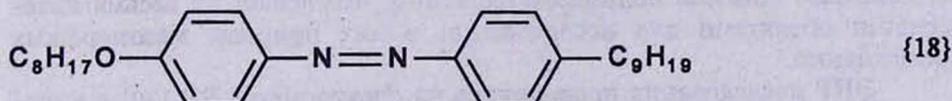
Институт прикладных проблем физики НАН Армении

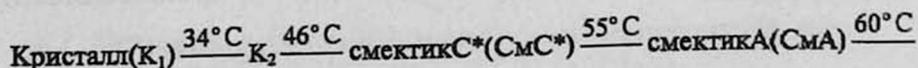
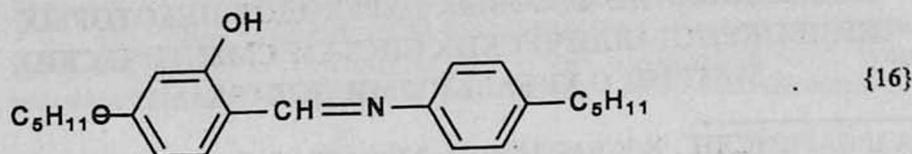
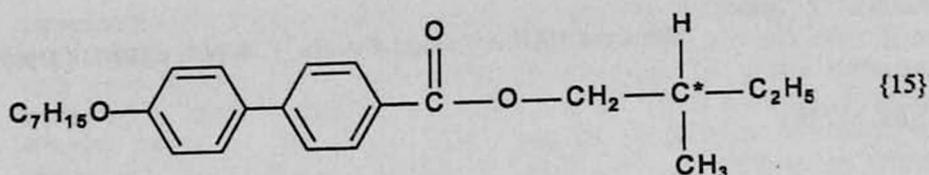
(Поступила в редакцию 30 августа 1998 г.)

Методами ЭПР спектроскопии и поляризационной микроскопии проведено исследование фазовых переходов в жидкокристаллических системах, состоящих из смектической матрицы и хиральной добавки. Определен параметр порядка, оценены коэффициенты вязкости исследованных систем в сегнетоэлектрической фазе.

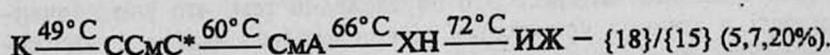
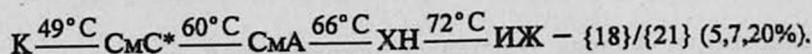
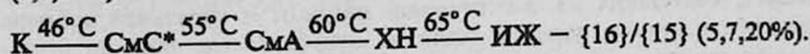
Исследования жидких кристаллов методом ЭПР спектроскопии представляют большой интерес. Это обусловлено тем, что упорядоченность молекул в жидких кристаллах весьма просто связана с положением и сверхтонким расщеплением резонансных линий, в то время как динамические свойства отражаются в ширине линий.

В настоящей работе методом ЭПР с помощью спинового зонда и методом поляризационной микроскопии проведено исследование параметра порядка и коэффициента вязкости в жидкокристаллических (ЖК) системах, состоящих из смектической матрицы и хиральной добавки (с различными концентрациями: 5, 7, 20 %). В качестве смектических матриц были выбраны 4-пентил-N-(4-пентилокси-2-гидроксипензилиден)амино - {16} и 4-октокси-4'-нонилазобензол - {18}, а в качестве хиральных добавок - d-2-метилбутил-4-гептилоксибифенил-4'(карбоксилат) - {15} и 4-(d-3-метилпентил) - октилоксибифенил - {21}. Ниже приведены химические формулы компонентов исследованных систем, а также температуры фазовых переходов в этих системах:





хиральный нематик (ХН) $\xrightarrow{65^\circ\text{C}}$ изотропная жидкость (ИЖ) — {16}/{21} (5,7,20%).



Отметим, что в указанных системах добавление закручивающих веществ (хиральных добавок) к смектическим жидким кристаллам приводит к проявлению в определенном температурном интервале псевдособственного сегнетоэлектричества (как показали измерения спонтанной поляризации, проведенные по принципу Сойера-Тауера). К тому же, по сравнению с индивидуальными ЖК сегнетоэлектриками {15}, {21} [1] исследованные системы обладают в десятки раз большей величиной спонтанной поляризации и более широким температурным интервалом существования сегнетоэлектрической фазы. В связи с этим они представляют большой практический интерес, обусловленный, в первую очередь, возможностью их использования в линейных электрооптических устройствах с высоким быстродействием и низкими управляющими напряжениями. Отметим также, что ЖК системы, как правило, обладают богатым полиморфизмом, что делает их весьма интересными объектами для исследования в них природы мезоморфных превращений.

ЭПР исследования проводились на спектрометре РЭ-1301 с высокочастотной модуляцией $f = 975$ кГц. В качестве парамагнитного зонда использовался нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксил (ТМОПО). Структурная формула и молекулярные оси этого радикала приведены на рис.1. Для получения гомогенного раствора ЖК систем и равномерного по объему распределения спинового зонда в исследуемых объектах, образцы готовились смешиванием компонентов при высоких температурах. Полученная смесь тщательно

перемешивалась и затем тонкостенная стеклянная ампула диаметром ~5 мм заполнялась исследуемым образцом. Для сведения к минимуму уширения линий из-за диполь-дипольного взаимодействия концентрация нитроксильного радикала взята достаточно низкой: $\sim 10^{-4}$ моль/л. Заполненные ампулы медленно охлаждались до комнатной температуры, и только после этого проводилась регистрация спектров ЭПР.

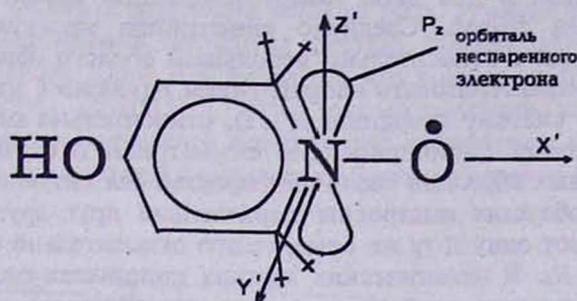


Рис.1. Структурная формула нитроксильного радикала (ТМОПО) и его молекулярная координатная система.

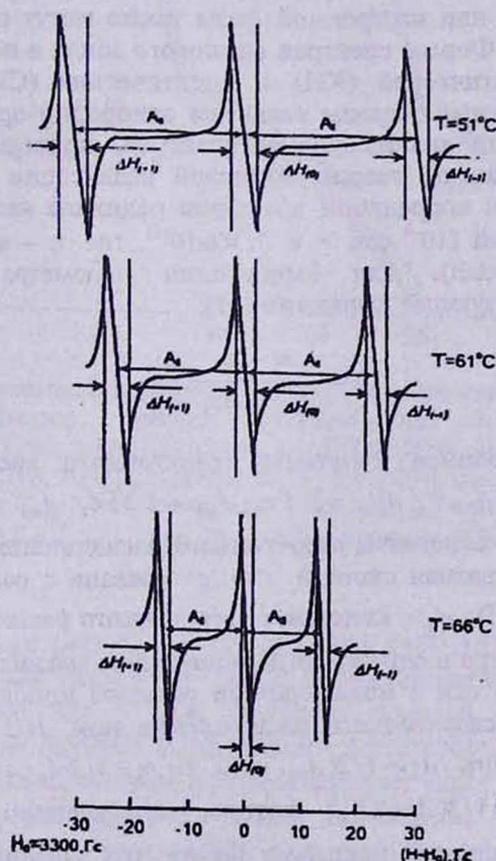


Рис.2. Спектры ТМОПО в жидкокристаллической системе {16}/(15)(7%) при различных температурах; направление магнитного поля параллельно длинной оси молекул ($H_0 \parallel Z$).

На рис.2 приведены спектры нитроксильного радикала в ЖК системе {16}/{15} (7%) при различных температурах. Существующие методы анализа спектров ЭПР позволяют в условиях быстрого вращения радикала в однородно-ориентированных либо не ориентированных жидкокристаллических образцах определить степень упорядоченности зонда и судить таким образом о его ориентации в среде. Известно, что длинные оси молекул в ЖК фазе имеют тенденцию ориентироваться параллельно одна другой. Среднюю ориентацию молекул в ансамбле, сгруппированных в относительно небольшой области образца, можно в этом случае охарактеризовать направлением z (связав с ним молекулярную декартову систему координат x, y, z), относительно которого движение молекул имеет цилиндрическую симметрию. В случае однородно-ориентированных образцов возникает простейшая ситуация, когда оси z в указанных областях выстроены параллельно друг другу и все микрообласти имеют одну и ту же ориентацию относительно внешнего магнитного поля H_0 . В нематических жидких кристаллах подобное параллельное выстраивание осей легко вызывается приложением достаточно сильного магнитного поля (каковым является постоянное магнитное поле, применяемое в обычном ЭПР-эксперименте). Аналогично термотропные смектические фазы при медленном охлаждении вещества из нематической или изотропной фазы также могут ориентироваться в магнитном поле. Формы спектров спиновой зонды в исследованных ЖК системах в нематической (ХН) и смектических (СмС*, СМА) фазах показали, что данные образцы являются однородно-ориентированными. А количественный анализ формы спектров, проведенный на основе хорошо разработанной теории спиновой релаксации [2], показал, что значения времени корреляции вращения радикала находятся в области быстрых вращений (10^{-6} сек $>$ $\tau_c >$ $0,6 \cdot 10^{-11}$, где τ_c – время корреляции вращения радикала). Для вычисления параметра порядка было использовано следующее выражение [3]:

$$S = \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{A_{z'z'} - A_{x'x'}} \frac{a_N}{a'_N} \quad (1)$$

где a_N – изотропная константа сверхтонкого расщепления: $a_N = 1/3(A_{x'x'} + A_{y'y'} + A_{z'z'})$; $A_{x'x'} = 31$ Гс, $A_{y'y'} = 5,2$ Гс, $A_{z'z'} = 5,2$ Гс – главные значения тензора константы сверхтонкого расщепления нитроксильного радикала (координатная система x', y', z' связана с радикальным фрагментом (см. рис.1)), A_{\parallel} – константа сверхтонкого расщепления экспериментального спектра в случае, когда постоянное магнитное поле направлено параллельно оси z молекулярной системы координат (см. рис.2); A_{\perp} – константа сверхтонкого расщепления при $H \perp z$ и определяется следующим образом: $A_{\perp} = 1/2(A_{z'z'} - A_{x'x'}) - A_{\parallel} + 3/2 A_{x'x'}$; a'_N определяется выражением $a'_N = 1/3(A_{\parallel} + 2A_{\perp})$, которое эквивалентно выражению для a_N , но индекс “штрих” указывает на то, что значения поляриности в монокристалле и в ЖК фазе не идентичны, и a'_N вносится в выражение (1) в качестве поправки.

Результаты расчетов параметра порядка (S) в зависимости от температуры приведены в графической форме на рис.3. Начнем обсуждение с фазового перехода ХН – ИЖ. Отметим, что в спектрах ЭПР при этом переходе в исследованных системах наблюдался гистерезис (при охлаждении линии спектров изменялись при более низкой температуре, чем при нагреве). На существование такого термического гистерезиса, типичного для фазовых переходов первого рода, указали также микроскопические исследования бинарных систем. Многократные наблюдения фазового перехода ХН – ИЖ показали, что в образцах бинарных систем {16}/{21}(5,7,20%), {16}/{15}(5,7,20%) при охлаждении изотропная жидкость переходит в хиральный нематик при температуре на 3°C ниже той температуры, при которой происходит обратный переход при нагреве, а в

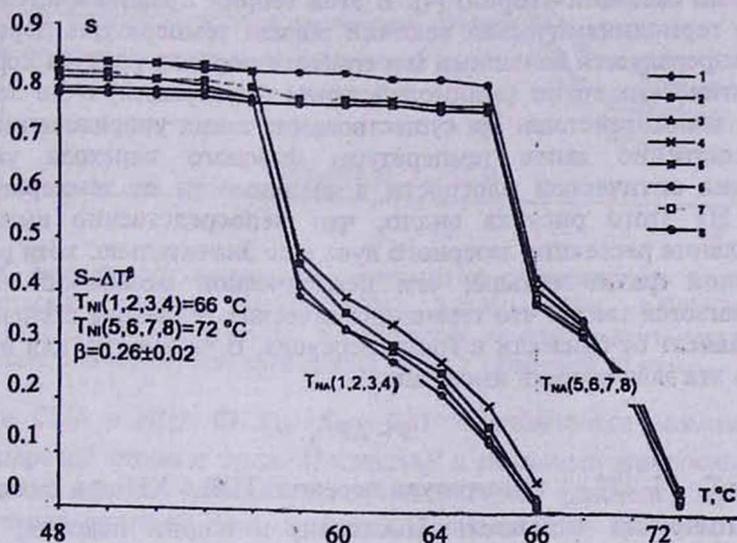


Рис.3. Зависимость параметра порядка от температуры в жидкокристаллических смесях: 1-{16}/{21}(7%), 2-{16}/{15}(7%), 3-{16}/{21}(20%), 4-{16}/{21}(20%), 5-{18}/{21}(7%), 6-{18}/{15}(7%), 7-{18}/{21}(20%), 8-{18}/{15}(20%). β – критический показатель, T_{NA} – точка перехода СМА-ХН, T_{NI} – точка перехода ХН-ИЖ, $\Delta T = T - T'_N$, где T'_N – точка перехода ИЖ-ХН при охлаждении.

образцах бинарных систем {18}/{21}(5,7,20%), {18}/{15}(5,7,20%) – на 2°C ниже. Однако, как видно из рис.3, в исследованных системах при фазовом переходе ХН – ИЖ параметр порядка скачкообразно не уменьшается, хотя наличие термического гистерезиса, характерного для фазовых переходов первого рода, предсказывает такое поведение. Чтобы объяснить такое поведение S , нужно вспомнить, что требование о наличии термического гистерезиса при фазовом переходе ХН – ИЖ вытекает из рассмотрения этого перехода в рамках теории фазовых переходов Ландау [4]. С другой стороны, известно, что область тем-

ператур применимости теории Ландау связана с молекулярными параметрами соотношением

$$(T - T_{NI}) / T_{NI} \geq \langle r \rangle^6 / r_0^6, \quad (2)$$

где T – температура, T_{NI} – точка просветления, $\langle r \rangle$ – среднее расстояние между молекулами, r_0 – радиус действия межмолекулярных сил [4]. Если предположить, что ответственными за упорядочение молекул в исследуемых системах вблизи перехода ХН – ИЖ являются короткодействующие дисперсионные силы ($r_0 \approx \langle r \rangle$), то из условия (2) становится ясно, почему теория Ландау не применима в значительной области температур фазового перехода. В температурной области, где неприменима теория Ландау, хорошо работает так называемая теория подобия (или скейлинг-теория) [4]. В этой теории предполагается, что поведение термодинамических величин вблизи температуры перехода целиком определяется большими масштабами порядка радиуса корреляции пиботактических групп (взаимодействием флуктуаций) и не зависит от деталей взаимодействия. На существование таких упорядоченных групп непосредственно выше температуры фазового перехода указывают измерения оптической плотности в зависимости от температуры (см. рис.4). Из этого рисунка видно, что непосредственно выше точки просветления рассеяние лазерного луча еще значительно, хотя рассеяние изотропной фазой меньше, чем нематической мезофазой. В теории предполагается также, что термодинамические величины степенным образом зависят от близости к точке перехода. В частности, для параметра порядка эта зависимость имеет вид

$$S \sim \Delta T^\beta, \quad (3)$$

где $\Delta T = T - T_{NI}^*$ (T_{NI}^* – температура перехода ИЖ – ХН при охлаждении), β – критический показатель. Поскольку в теории подобия, как и в теории фазовых переходов Ландау, по значению критического показателя термодинамических величин можно определить тип перехода, то используя результаты расчетов параметра порядка (см.рис.3), из выражения (3) были рассчитаны критические показатели β в исследуемых системах. Расчеты показали, что $\beta \approx 0,26$. Из этого следует, что фазовый переход ХН – ИЖ в исследованных системах, по-видимому, лучше всего описывать как комбинированный фазовый переход в системах с короткодействующими взаимодействиями молекул, близкий к трикритической точке Лифшица [4].

Остановимся коротко на обсуждении фазового перехода СМА – ХН в исследованных системах по поведению ориентационного параметра порядка (S). Как видно из рис.3, во всех бинарных системах при переходе СМА – ХН значения S скачкообразно уменьшаются при температурах 60°C и 66°C для смесей {16}/{21}(5,7,20%), {16}/{15}(5,7,20%) и {18}/{21}(5,7,20%), {18}/{15}(5,7,20%) соответственно. Такое поведение S типично для фазовых переходов первого рода. Отметим, что в микроскопической теории Мак-Миллана получены количественные критерии, касающиеся зависимости типа перехода СМА – ХН от близости перехода из ХН фазы в изотропную жидкость к переходу СМА – ХН [4].

Напомним, что этими критериями являются: а) $T_{NA}/T_{NI} < 0,87$ – оказывается возможным фазовый переход первого рода (T_{NA} – температура

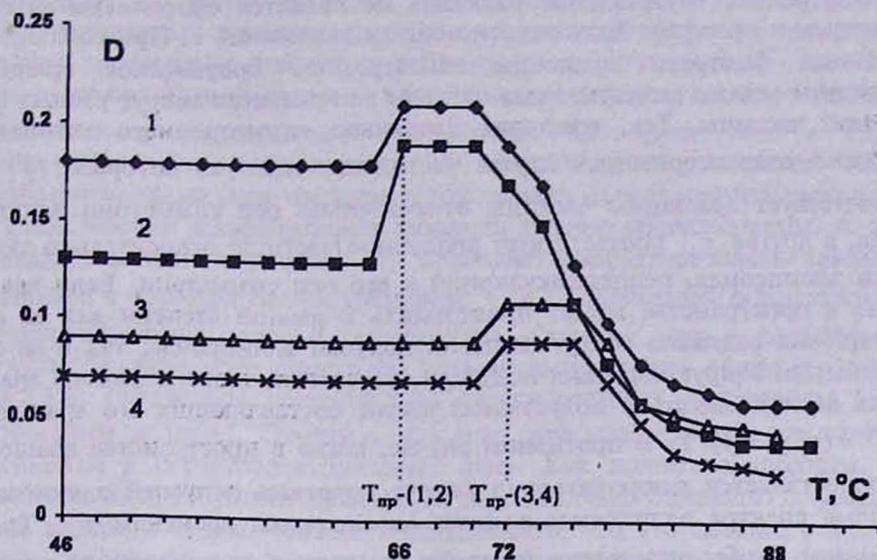


Рис.4. Зависимость оптической плотности от температуры в жидкокристаллических смесях: 1-{16}/{21}(7%), 2-{16}/{15}(7%), 3-{18}/{21}(20%), 4-{18}/{15}(20%). Направление поляризации лазерного луча параллельно направлению планарной ориентации ячеек с толщиной 20 мкм.

перехода СМА – ХН), б) $T_{NA}/T_{NI} > 0,87$ – оказывается возможным фазовый переход второго рода. Поскольку с помощью микроскопических наблюдений были определены температуры фазовых переходов в исследуемых системах (см. выше), вышеуказанные критерии для этих систем выглядят так: $T_{NA}/T_{NI} = 0,92 > 0,87$ для систем {16}/{21}(5,7,20%), {16}/{15}(5,7,20%), $T_{NA}/T_{NI} = 0,91 > 0,87$ для систем {18}/{21}(5,7,20%), {18}/{15}(5,7,20%). Отсюда следует, что фазовый переход СМА – ХН в исследуемых системах должен иметь черты фазового перехода первого рода, что находится в полном согласии с вышеуказанным поведением S , типичным для фазовых переходов первого рода, вблизи фазового перехода СМА – ХН в исследуемых системах (см. рис.3). Таким образом, можно подытожить, что критерии для определения типа перехода СМА – ХН, полученные из микроскопической теории Мак-Миллана, в исследованных системах экспериментально подтверждаются.

Известно, что в области быстрых вращений, изотропная переориентация спинового зонда характеризуется одним-единственным временем корреляции. Время корреляции τ , зависит от эффективного радиуса r радикала и локальной вязкости η растворителя следующим образом [5]:

$$\tau_r = 4\pi r^3 / 3k_B T, \quad (4)$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – температура среды. Таким образом, измерение ширины линий ΔH спектров ЭПР (см. рис.2), позволяет не

только определить время корреляции вращения радикала в среде, но и оценить локальную вязкость растворителя, которую испытывает при вращении в нем спиновый зонд. Однако, если движение в ЖК фазе анизотропно, то вращение радикала не является сферически симметричным и не может быть описано одним значением τ . При соблюдении условия быстрого вращения анизотропное броуновское вращение частицы можно описать, задав частоты ее вращения вокруг разных осей самой частицы. Так, вращение аксиально симметричного эллипсоида можно охарактеризовать двумя частотами, одна из которых τ_{\parallel}^{-1} соответствует вращению частицы относительно оси симметрии эллипсоида, а другая τ_{\perp}^{-1} соответствует вращению частицы относительно любой оси эллипсоида, перпендикулярной к его оси симметрии. Если вращение в пространстве может происходить в равной степени как за счет вращения радикала вокруг длинной полуоси эллипсоида, так и за счет вращения вокруг коротких полуосей, то частота этого сложного вращения должна являться полусуммой частот составляющих его вращений: $\tau^{-1} = (\tau_{\parallel}^{-1} + \tau_{\perp}^{-1})/2$. В противном случае, когда в пространстве вращение осуществляется исключительно вокруг коротких полуосей эллипсоида, форма спектра эллипсоида должна определяться временем τ_{\perp} . Таким образом, чтобы определить значения τ_r , нужно определить, во-первых, оба времени, и во-вторых, распределение координатных осей радикального фрагмента x', y', z' по отношению к молекулярной системе координат (x, y, z) . Для количественного анализа спектров применялась модель вращательной диффузии [5]. Для упрощения анализа спектров ЭПР в [5] предполагается, что тензор вращательной диффузии является аксиально-симметричным. Времена корреляции из спектров ЭПР можно вычислить при помощи уравнения [2,5]

$$\Delta H(m) = \sum (A_n + B_n m + C_n m^2) \tau_{(n)} + X, \quad (5)$$

где $\tau^{-1}(n) = \tau_{\perp}^{-1} + (n^2/6)(\tau_{\parallel}^{-1} - \tau_{\perp}^{-1})$, $(n=0, 1, 2)$, $m = -1; 0; 1$ – магнитное квантовое число, коэффициенты A_n, B_n, C_n (получены по теории возмущений) являются функциями электронно-спиновых параметров и времен корреляции и зависят от ориентации радикального фрагмента по отношению к осям эллипсоида; постоянная X не зависит от m и введена для учета всех возможных вкладов, не связанных с рассматриваемым механизмом уширения. Решив систему уравнений (5) относительно времен корреляции, можно их выразить через параметры линий спектра и, тем самым, определить значения времен корреляции для данной температуры в трех разных случаях ориентации оси z относительно осей x', y', z' . Для установления распределения координатных осей радикального фрагмента по отношению к молекулярной системе координат, а значит, и для выбора нужной пары значений времен корреляции, используя выражения для B_n, C_n нами были вычислены значения выражения $\sum B_n / \sum C_n$ и сопоставлены со значениями выражения $\sum B_{n'} / \sum C_{n'}$. Коэффициенты B_n, C_n были получены из выражений B_n, C_n при условии

быстрого вращения, когда они практически перестают зависеть от τ_{\perp} и τ_{\parallel} [3]. Для проведения расчетов на ЭВМ была разработана специальная программа на языке "Фортран". Машинные расчеты показали, что в области быстрого вращения радикала параметр анизотропии вращения N во всех системах не зависит от температуры и составляет $N = 2,2 \pm 0,4$, а ось z молекулярной системы координат совпадает с осью y' системы, связанной с радикальным фрагментом. Тот факт, что в случае исследуемых систем параметр N постоянен, соответствует гидродинамической модели вращения, что делает использование выражения (4) для оценки коэффициента вязкости вполне обоснованным. А факт совпадения оси z с осью y' позволяет охарактеризовать вращение радикала в образцах одним временем: $\tau_r \approx \tau_{\perp}$ (вращение осуществляется вокруг короткой полуоси эллипсоида). Отметим, что в расчетах молекулы радикального фрагмента аппроксимировались сферами радиуса $r \approx 2,3 \text{ \AA}$. Результаты расчетов при фиксированной температуре (52°C) приведены в табл.1. Отметим, что при этой температуре все системы находятся в сегнетоэлектрической фазе. Как видно из таблицы, повышение концентрации добавок во всех системах приводит к увеличению вязкости среды. Можно предположить, что это связано с изменением относительного количества образующихся ассоциатов в средах бинарных систем.

Табл.1. Вязкостные характеристики бинарных систем при $T = 52^{\circ}\text{C}$.

Вещество	Концентрация	Время корреляции, τ_r (с)	Вязкость η (пуаз) $\cdot 10^{-2}$
{16}/{21}	7%	$3.13 \cdot 10^{-9}$	1.4
	20%	$6.24 \cdot 10^{-9}$	2.8
{16}/{15}	7%	$2.24 \cdot 10^{-9}$	1.0
	20%	$5.65 \cdot 10^{-9}$	2.5
{18}/{21}	7%	$6.2 \cdot 10^{-10}$	0.3
	20%	$2.27 \cdot 10^{-9}$	1.0
{18}/{21}	7%	$7.4 \cdot 10^{-10}$	0.3
	20%	$2.35 \cdot 10^{-9}$	1.1

Расчеты энергии парного взаимодействия молекул в бинарных смесях, проведенные методом атом-атом потенциалов, показали, что энергетически наиболее выгодной упаковкой молекул в смесях является образование смешанных димеров, что обусловлено структурными особенностями молекул компонентов бинарных систем (наличие COO , OH , CH_3 полярных групп). Резонно предположить, что повышение концентрации добавок в смесях приводит к увеличению относительного количества смешанных димеров, а это, в свою очередь, приводит к увеличению вязкости сред. Сравнение значений η в системах с одинаковой матрицей, но с различными добавками при одинаковых концентрациях показывает, что в средах смесей {16}/{21}(5,7,20%) вязкость больше, чем в средах смесей {16}/{15}(5,7,20%) (см. табл.1). Можно предположить, что

это тоже обусловлено изменением относительного количества смешанных димеров при замене одной хиральной добавки другой в смесях с матрицей {16}. Расчеты энергии парного взаимодействия молекул в вышеуказанных смесях подтверждают такое предположение. Благодаря наличию поперечной сильнополярной группы СОО (2,5 Дебай) в остове молекул добавки {15} энергия парного взаимодействия в димерах, состоящих из молекул матрицы {16} и добавки {15}, меньше ($E_{\min} = -16,48$ ккал/моль), чем в димерах, состоящих из молекул матрицы {16} и добавки {21} ($E_{\min} = -17,55$ ккал/моль). Вышеуказанным изменением относительного количества образующихся смешанных димеров, вызванным структурными особенностями молекул, нужно объяснить также и тот факт, что в средах смесей, где в качестве матрицы фигурирует вещество {16}, вязкость больше (благодаря наличию ОН полярной группы (1,7 Дебай) в остове молекул матрицы, энергия парного взаимодействия в смешанных парах больше), чем в средах смесей, где в качестве матрицы фигурирует вещество {18}. Из сказанного следует, что структурные особенности молекул компонентов бинарных систем существенно влияют на их вязкостные характеристики.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Ц.Саркисян, Л.С.Бежанова, С.М.Яйлоян, Э.Б.Абрамян, К.К.Варданын, З.В.Багдасарян. Изв. НАН Армении, Физика, 33, 304 (1998).
2. А.Н.Кузнецов. Метод спинового зонда. М., Наука, 1976.
3. GR.Lackhurst, M.Setaka, C.Zannoni. Mol. Phys., 28, 49 (1974).
4. А.С.Сонин. Введение в физику жидких кристаллов. М., Наука, 1983.
5. С.Ф.Polnaszek, J.H.Freed. J. Phys. Chem., 79, 22 (1975).

ՈՐՈՇ ԽԻՐԱԼԱՅԻՆ ԱՎԵԼՅՈՒԿՆԵՐՈՎ ՍՄԵԿՏԻԿ ՍՄԱՐԻՅՆԵՐԻ
 ՀԵՂՈՒԿ ԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ ՀԱՍՏԱՎԱՐԳԵՐԻ
 ՓՈՒԼԱՅԻՆ ԱՆՅՈՒՄՆԵՐԻ ՀԵՏԱՁՆՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Յ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Կ. Կ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Զ. Վ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Ս. Մ. ՅԱՅԼՈՅԱՆ

ԷՊՌ սպեկտրասկոպիայի և քլեոպոսկոպիայի մանրադիտակի մեթոդներով կատարված է փուլային անցումների հետազոտություն ամեկտրիկ մատրիցից և խիրալային ալեցոուլից կազմված հեղուկ բյուրեղական համակարգերում: Որոշված է կարգի պարամետրը, գնահատված են սեգմենտալիկտրական փուլում հետազոտված համակարգերի մածուցիկության գործակիցները:

INVESTIGATION OF PHASE TRANSITIONS IN SOME LIQUID CRYSTAL SYSTEMS OF SMECTIC MATRIXES WITH CHIRAL ADDINGS

A. Ts. SARKISSYAN, K. K. VARTANYAN, Z. V. BAGHDASARYAN, S. M. YAYLOYAN

Using the methods of EPR spectroscopy and polarizing microscope, an investigation of phase transitions in liquid crystal systems consisting of smectic matrix and chiral adding, is carried out. The order parameter is determined and the viscosity coefficients of investigated systems in the ferroelectric phase are estimated.