

УДК 532.783

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ НЕКОТОРЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Л.С. БЕЖАНОВА, З.В. БАГДАСАРЯН, М.Л. БАБУРЯН

Институт прикладных проблем физики НАН Армении, Ереван

(Поступила в редакцию 29 ноября 2006 г.)

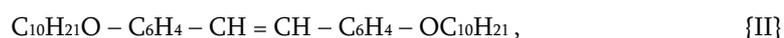
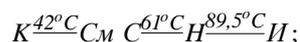
Проведено исследование термодинамических свойств и спонтанной поляризации в сегнетоэлектрических ЖК системах (С\*ЖК): смектик С матрица + хиральная добавка (ХД). Установлен факт существования оптимальной концентрации ХД, при которой исследуемая С\*ЖК система обладает наибольшей величиной спонтанной поляризации, и концентрации ХД, при которой происходит фазовый переход хиральной наклонной смектик С фазы в смектик А фазу. Рассчитаны кривые температурной зависимости свободной энергии, конфигурационной энергии, удельной теплоемкости, ориентационного параметра порядка в температурном интервале существования жидкокристаллических мезофаз, хорошо передающие экспериментально наблюдаемые тенденции изменения свойств С\*ЖК.

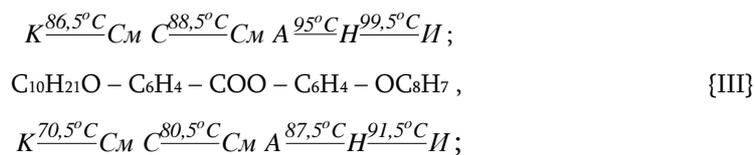
Многокомпонентные сегнетоэлектрические жидкокристаллические (С\*ЖК) системы в настоящее время являются предметом тщательного научного исследования и компонентом многочисленных практических разработок.

Феноменологическая теория спонтанной поляризации хотя и объясняет связь между спонтанной поляризацией, углом наклона, шагом спирали и временем релаксации, однако развитая теория не связывает перечисленные параметры с реальной структурой молекул, не учитывает изменений конформации молекул, в частности, внутреннего вращения отдельных молекулярных фрагментов. Это исключает возможность установления корреляции между величиной спонтанной поляризации  $P_s$  и местом расположения диполя в молекуле, а также затрудняет расчет молекулярных констант по измерениям поляризации.

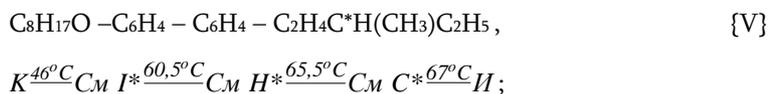
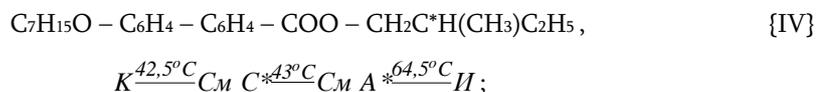
Представленное в данной работе исследование влияния молекулярной структуры компонентов С\*ЖК на величину  $P_s$  (чем обусловлено быстрое действие электрооптического отклика в С\*ЖК материале) и на термодинамические свойства ЖК систем представляет практический интерес, поскольку дает возможность варьирования параметров ЖК материалов и их оптимизации.

В качестве объектов исследования были выбраны: смектические СЖК (СмЖК):

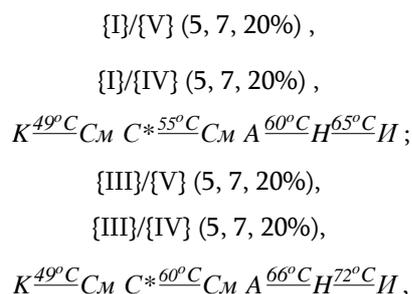




сегнетоэлектрические смектические С\*ЖК:



смеси:



где  $K$  – твердый кристалл;  $C_M(A,C,I,H)$  – смектические А, С, I, Н-фазы, соответственно; Н – нематическая фаза; \* – означает хиральную структуру молекул, И – изотропная жидкая фаза.

Измерения спонтанной поляризации проводились по осциллограммам переполяризации в переменном электрическом поле на частоте 80 Гц на образцах с гомеотропной ориентацией, в которых толщина исследуемого слоя ЖК составляла 20 мкм.

На рис.1 представлены результаты измерений температурной и концентрационной зависимостей спонтанной поляризации для различных ЖК систем. Сравнивая эти значения  $P_s$  для смесей с ранее полученными данными [1] для  $P_s$  индивидуальных ЖК {III},{I},{II},{V},{IV}, которые составляли 2.2÷3.5 нКл/см<sup>2</sup>, становится ясным, что исследуемые смеси обладают на порядок большей величиной спонтанной поляризации. Значительно шире у смесей и температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы.

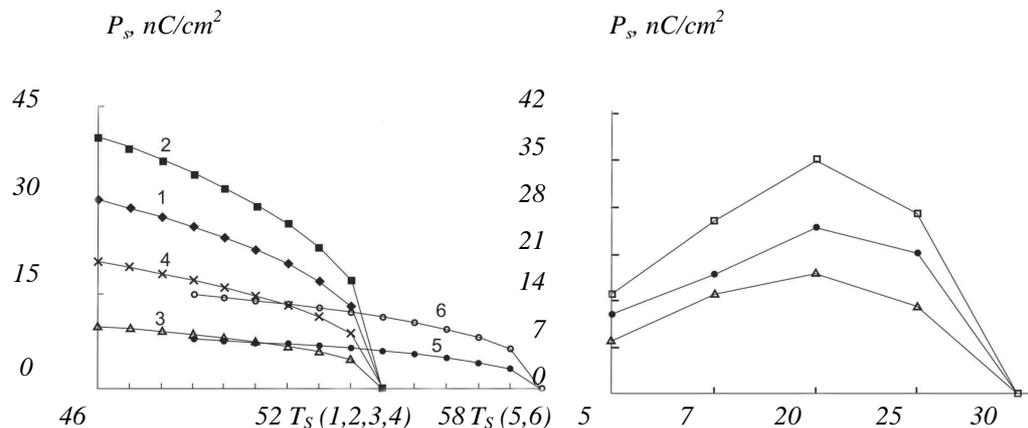


Рис.1. Температурные (а) и концентрационные (б) зависимости спонтанной поляризации в бинарных системах: 1 – {I}/{V}(5%), 2 – {I}/{V}(20%), 3 – {I}/{IV}(5%), 4 – {I}/{IV}(20%), 5 – {III}/{IV}(5%), 6 – {III}/{IV}(20%).

На основании экспериментальных результатов по измерению  $P_s$ , исходя из того, что  $|P_s| \propto \omega \propto |T_c + T|^\beta$  [2] ( $\omega$  – истинный параметр перехода СмС – СмА,  $T_c$  – температура перехода,  $\beta$  – критический показатель), нами оценен критический показатель  $\beta = 0.38 \pm 0.02$ . Расхождение в значениях  $\beta$ , полученных в работе и предсказанных теорией среднего поля [3] ( $\beta \approx 0.5$ ), указывает на то, что в исследованных системах сегнетоэлектрическое упорядочение вызвано взаимодействиями, имеющими короткодействующий характер, в частности, стерическими и дисперсионными. С точки зрения стерических факторов, играющих существенную роль в процессе спонтанной поляризации, наиболее важной является конформация жестких остовов молекул СмС матриц. Важность стерической структуры остова молекулы обусловлена тем, что, во-первых, от этой структуры зависит заторможенность вращения молекул вокруг их длинных осей, что приводит к некоторому упорядочению коротких осей молекул. А если молекула обладает дипольным моментом  $d_{\perp}$ , направленным вдоль той ее короткой оси, которая испытывает упорядочение, то появляется нескомпенсированный дипольный момент смектического слоя, т.е. макроскопическая спонтанная поляризация слоя. Во-вторых, эта структура также обуславливает распределение электронной плотности в молекуле, что, в свою очередь, влияет на величину компонента дипольного момента  $d_{\parallel}$ , т.е. также приводит к изменению  $P_s$  исследуемого объекта в целом.

Величина  $P_s$ , индуцированная хиральной добавкой, во всех исследуемых системах возрастает с повышением концентрации добавки и достигает максимума при ее определенной концентрации ( $\sim 20\%$ ). Дальнейшее повышение концентрации, наоборот, приводит к уменьшению величины  $P_s$  в системе.

Для интерпретации полученных экспериментальных результатов нам было важно рассмотреть и отобрать по возможности простую модель, которая, с одной стороны, отражала бы основные, наиболее существенные параметры реальной системы и, с другой – позволяла бы качественно (а в некоторых случаях количественно) воспроизвести основные макроскопические свойства ЖК данного типа.

Введение концепции кластерного строения, согласно которой в мезофазе образуются высокоорганизованные молекулярные группы, позволяет преодолеть противоречия, возникающие

в теориях, не учитывающих возможность локальной самоорганизации молекул в анизотропной среде. В [4], где был проведен анализ межмолекулярного взаимодействия, нами показана возможность образования в ЖК {IV}, {I}, {III}, {V} и {II} энергетически выгодных молекулярных ассоциатов – димеров. Было установлено, что для {IV}{IV}, {V}{V} и {I}{V} наиболее выгодным является антипараллельная  $\uparrow\downarrow$  (по отношению дипольных моментов  $d_{\perp}$  вдоль длинных осей) упаковка молекул. В случае же {I}{I} и {I}{IV} взаимодействий как параллельное  $\uparrow\uparrow$ , так и  $\uparrow\downarrow$  расположения молекул энергетически одинаково выгодны (разность энергии взаимодействия между двумя молекулами  $E_{\uparrow\uparrow} - E_{\uparrow\downarrow} \approx 0.8$  (ккал/моль)). Расчеты в [4] показали также, что в системах {I}{V}, {I}{IV} и {III}{IV} энергетически наиболее выгодно образование смешанных ассоциатов. Причем следует отметить, что если продольные составляющие дипольных моментов молекул димера направлены в противоположные стороны и вследствие этого почти полностью компенсируют друг друга, то направления поперечных составляющих в основном совпадают [4]. В связи с этим направление суммарного дипольного момента пары молекул димера ( $d_{\perp} \approx 5.0 \div 6.0 D$ ) почти перпендикулярно длинной оси.

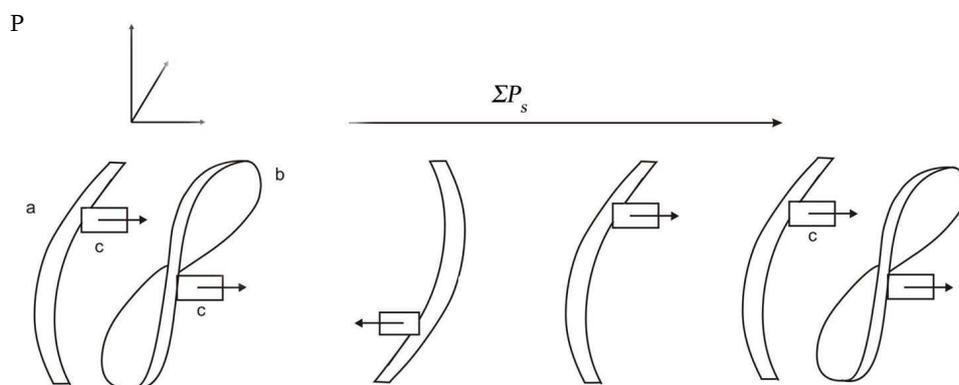


Рис.2. Димерная модель увеличения спонтанной поляризации в смектическом слое: а – молекула смектической матрицы, б – молекула хиральной добавки, с – поперечная полярная группа,  $\mathbf{n}$  – направление директора, направление  $z$  перпендикулярно к плоскости.

Исходя из вышеизложенного, в ЖК системе с повышением концентрации хиральной добавки относительное количество смешанных димеров с антипараллельным расположением молекул увеличивается. Следовательно, в димерах возникает антисегнетоэлектрический ближний порядок расположения диполей молекул смектической матрицы и хиральной добавки, в результате чего  $d_{\perp}$ , связанные с полярными группами COO, OH, C\*H<sub>3</sub>, складываются, что приводит к увеличению суммарного дипольного момента в смектических слоях С\*ЖК. Димерная модель увеличения спонтанной поляризации в смектическом слое представлена на рис.2. Однако, как видно из рис.1, при концентрациях хиральной добавки  $c > 20-25\%$  значение  $P_s$  уменьшается и при  $c = 30\%$  полностью исчезает. Такое поведение  $P_s$  объясняется тем, что дальнейшее увеличение  $d_{\perp}$  в зависимости от концентрации хиральной добавки ( $c > 20-25\%$ ) приводит к сильному уменьшению угла наклона молекул  $\omega$  к смектическим слоям. Уменьшение  $\omega$ , в свою очередь, приводит к уменьшению, а затем и к исчезновению  $P_s$  в исследуемых средах. Эта картина также находится в соответствии с экспериментальными результатами [5], где показано, что при  $c \approx 25\%$

температурный интервал существования хиральной наклонной смектической фазы сужается по сравнению с температурным интервалом мезофазы при 20%-ой концентрации добавки, и при  $c = 30\%$  хиральная наклонная СмС фаза переходит в СмА фазу.

Для данных объектов исследования во всем температурном интервале существования мезофаз рассчитаны зависимости термодинамических параметров от приведенной температуры  $\tau$  ( $\tau = T/T_b$ , где  $T_b$  – температура просветления) и состава ЖК системы.

Анализ различных форм и методов исследования структурных и термодинамических свойств ЖК привел к выводу о целесообразности применения метода, сочетающего классическую модель [6] в качестве приближения для учета эффектов ближнего порядка и модель гауссового перекрытия [7] в качестве приближения для межкластерного взаимодействия.

В качестве “элементарного” объекта рассматривались не одиночные молекулы, а микрокластеры, состоящие из двух молекул – димеры. Здесь следует отметить, что отдельные молекулы {IV}, {I}, {V} и {II} обладают заметной двуосностью, так как жесткие ядра образованы бензольными кольцами, имеющими существенно различную ширину ( $\sim 5\text{E}$ ) и толщину ( $\sim 3\text{A}$ ). Что касается формы димеров, то они более эллипсоидальные, чем составляющие их одиночные молекулы [8]. Длины осей эллипсоидов в продольном ( $\sigma_{\parallel}$ ) и поперечном ( $\sigma_{\perp}$ ) направлениях выбраны в соответствии с данными о геометрии димеров, установленными нами в атом–атомном приближении [8], причем выбор модельного параметра  $\sigma_{\perp}$  проводился, исходя из корректного учета “исключенного” димером объема.

Методом Монте-Карло с помощью канонического  $NVT$ -ансамбля ( $N$  – количество эллипсоидальных молекул-димеров,  $V$  – объем системы,  $T$  – температура системы) рассматривалась система из 125 эллипсоидов вращения, взаимодействующих между собой согласно специально сконструированному потенциалу Леннарда–Джонса [9]. В расчетах учитывался также вклад от диполь–дипольного взаимодействия  $W_{dd}$ , поскольку молекулы исследуемых соединений из-за наличия сильнополярных групп ( $-\text{O}-$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}=\text{N}$ ,  $\text{COO}$ ) обладают значительным дипольным моментом (4.2 – 5.3 D).

Расчеты проводились для прямоугольного параллелепипеда с ребрами  $L_x = L_y < L_z$  ( $L_z/L_x \approx \sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ ), длинное ребро которого параллельно преимущественному направлению длинных осей эллипсоидов. На грани накладывались периодические граничные условия, что позволило резко уменьшить ошибку, связанную с малым числом частиц в основном образце и с влиянием поверхностных эффектов, и изучить по существу бесконечную трансляционно-периодическую систему. Каждая частица имела пять степеней свободы. Положение центров масс задавали тремя декартовыми координатами. Описание вращательного движения частиц осуществляли с помощью двух полярных углов  $\theta$  и  $\varphi$  ( $0 < \theta < 180^\circ$ ;  $0 < \varphi < 360^\circ$ ). В начальном состоянии центры масс эллипсоидальных частиц располагались полностью упорядоченным образом, а все их оси – строго параллельно друг другу, так что ориентационный параметр порядка  $S = 0.5\langle(3\cos^2\theta - 1)\rangle$ , где  $\theta$  – угол между длинной осью эллипсоида и направлением предпочтительной ориентации

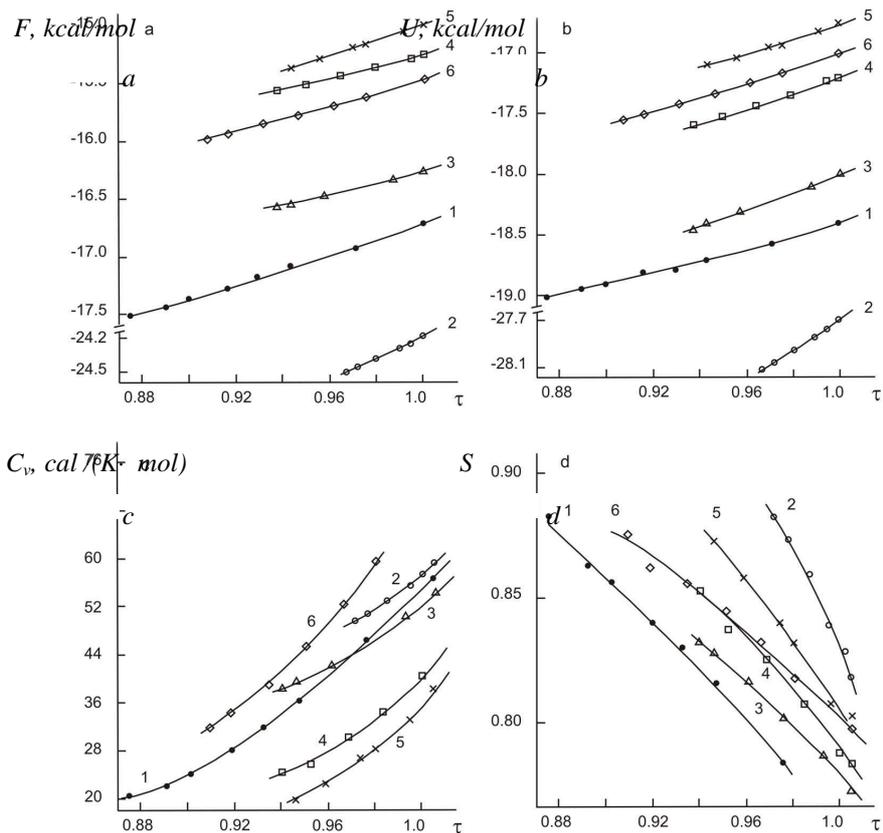


Рис.3. Температурная зависимость свободной энергии  $F$  (а), конфигурационной энергии  $U$  (б), теплоемкости  $C_v$  (с) и параметра порядка  $S$  (д): 1 – {I}, 2 – {II}, 3 – {IV}, 4 – {V}, 5 – {I + IV}, 6 – {I + V}.

молекул, в начальном состоянии был равен единице. О достижении равновесия в системе свидетельствовало постоянство средних значений вычисляемых термодинамических функций. Отметим, что конечные результаты получали после усреднения приблизительно по  $10^6$  конфигурациям

При фиксированной плотности  $\eta = 0.45$  ( $\eta = V_0 N / V$ , где  $V_0$  – объем эллипсоида вращения,  $V$  – объем системы,  $N$  – число эллипсоидальных частиц – димеров системы) для выбранных объектов исследования рассчитаны кривые зависимости свободной энергии  $F$  (рис.3а), конфигурационной энергии  $U$  (рис.3б), удельной теплоемкости  $C_v$  (рис.3с) и ориентационного параметра порядка  $S$  (рис.3д) от приведенной температуры. Как видно из рис.3, результаты расчетов в целом качественно хорошо передают экспериментально наблюдаемые тенденции изменения свойств ЖК-фазы [10]. Результаты расчета в пределах отдельной фазы (сметической или нематической) качественно верно воспроизводят характерные для мезофазы возрастание теплоемкости  $C_v$  при низких температурах (см. рис.3с), в то время как в количественном отношении они оказались ниже экспериментального значения [10]. Отметим, что здесь результаты расчетов сравниваются с экспериментальными данными для других соединений, поскольку таковых моделируемых соединений в литературе не имеется. Результаты расчетов для

ориентационного параметра порядка  $S$  (рис.3d) несколько завышены по сравнению с экспериментальными данными, особенно в области высоких температур (в ЖК  $S$  обычно имеет промежуточную величину, изменяющуюся от значений 0.8 – 0.9 вблизи перехода в твердый кристалл до 0.3 – 0.4 около перехода в изотропную фазу). К аналогичным значениям  $S$  приводят также все молекулярные теории, основанные на моделях цилиндрически-симметричных молекул. Причиной такого расхождения является то, что расчеты проводились для систем, состоящих из одноосных эллипсоидов. Как показано в [11], при увеличении двuosности молекул-эллипсоидов параметр порядка  $S$  быстро уменьшается, что не учитывалось в используемой модели. Тем не менее согласие экспериментальных и расчетных данных для  $S$  можно признать вполне удовлетворительным.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Л.С.Бежанова и др.** Изв. НАН Армении, Физика, **33**, 304 (1998).
2. **П.Де Жен.** Физика жидких кристаллов. М., Мир, 1971.
3. **А.С.Сонин.** Введение в физику жидких кристаллов. М., Наука, 1983.
4. **S.M.Yaloyan, L.S.Bezhanova, E.B.Abrahamyan.** Ferroelectrics, **245**, 147 (2000).
5. **К.К.Варданян.** Влияние внешних воздействий молекулярной структуры вещества на электрические свойства сегнетоэлектрических жидких кристаллов. Диссерт. канд. физ.-мат. наук, Ереван, 1999.
6. **С.Чандрасекар.** Жидкие кристаллы. М., Мир, 1980.
7. **B.S.Berne, P.Pechukas.** J. Chem. Phys., **56**, 4213 (1972)
8. **С.М.Яйлоян, Л.С.Бежанова, Э.Б.Абрамян.** Журн. структурн. химии, **41**, 709 (2000).
9. **A.Ts.Sarkissyan, S.M.Yaloyan.** Mol. Cryst. Liq. Cryst., **241**, 31 (1994).
10. **H.Marynissen, J.Thoen, W.Van Dael.** Mol. Cryst. Liq. Cryst., **97**, 149 (1983).
11. **W.M.Gelbart, B.Barboy.** Mol. Cryst. Liq. Cryst., **33**, 209 (1979).

#### ՈՐՈՇ ՍԵԳՆԵՏԱԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ՀԵՂՈՒԿ ԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ՍՈՒԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ ԵՎ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԸ

Լ.Ս. ԲԵԺԱՆՈՎԱ, Զ.Վ. ԲԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ, Մ.Լ. ԲԱԲՈՒՐՅԱՆ

Կատարված է սեգնետաէլեկտրական հեղուկ բյուրեղային (ՀԲ) համակարգերի ( $U^*ZԲ$ ) սնկտիկ  $C$  մատրից + քիրալային ավելցուկ թերմոդինամիկ հատկությունների և սպոնտան բևեռացման հետազոտում: Հաստատված է քիրալային ավելցուկի (ՔԱ) օպտիմալ կոնցենտրացիայի գոյության փաստը, որի դեպքում  $U^*ZԲ$  համակարգը ունի սպոնտան բևեռացման ամենամեծ արժեք և ՔԱ-ի այն կոնցենտրացիան, որի դեպքում տեղի ունի փուլային անցում սնկտիկ  $^*C$  փուլից սնկտիկ  $A$  փուլ: Տեսականորեն հաշվված են ազատ էներգիայի, կոնֆիգուրացիոն էներգիայի, տեսակարար ջերմունակության և կարգավորվածության կարգի պարամետրի կախման կորերը հեղուկ բյուրեղական փուլերի գոյության ջերմաստիճանային տիրույթում, որոնք լավ են համապատասխանում փորձնականորեն դիտվող  $U^*$   $ZԲ$ -ի առանձնահատկություններին:

*MOLECULAR STRUCTURE AND PHYSICAL PARAMETERS  
OF SOME FERROELECTRIC LIQUID CRYSTAL SYSTEMS*

*L.S. BEZHANOVA, Z.V. BAGDASARYAN, M.L. BABURYAN*

*We investigate the thermodynamic properties and spontaneous polarization of ferroelectric liquid crystal ( $SmC^*LC$ ) systems: smectic C matrix+chiral adding (ChA). The fact of existence of the optimal concentration of ChA for which the investigated  $SmC^*LC$  system has the maximal value of spontaneous polarization and the existence of certain concentration of ChA at which the phase transition of chiral tilted smectic C phase in smectic A phase occurs, is established. The curves of the temperature dependence for the free energy, configuration energy, specific heat, and orientational-order parameter, which are in good agreement with the experimentally observed trends in the changes of the  $SmC^*LC$  properties, are obtained.*