

УДК 532.783

ЗАВИСИМОСТЬ ВЕЛИЧИНЫ СПОНТАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ, ИНДУЦИРОВАННОЙ ХИРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ В СМЕКТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ, ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ КОМПОНЕНТОВ

А.Ц. САРКИСЯН, К.К. ВАРДАНЫАН, З.В. БАГДАСАРЯН,
Л.С. БЕЖАНОВА, С.М. ЯЙЛОЯН

(Поступила в редакцию 25 марта 1999 г.)

Институт прикладных проблем физики НАН Армении

Проведено исследование влияния молекулярной структуры компонентов и концентрации хиральных добавок на величину спонтанной поляризации в сегнетоэлектрических бинарных системах. Выявлена зависимость величины спонтанной поляризации, индуцированной хиральными добавками в смектик С-матрицах, от концентрации хиральных добавок. Показано, что условия, необходимые для возникновения спонтанной поляризации в бинарных смесях, налагаемые теорией на структуру молекул хиральной добавки, далеко не всегда реализуются.

С практической точки зрения большой интерес представляют сегнетоэлектрические жидкокристаллические бинарные системы, которые по сравнению с индивидуальными жидкокристаллическими сегнетоэлектриками обладают гораздо большей величиной спонтанной поляризации (P_C) и более широким температурным интервалом существования сегнетоэлектрической фазы. А с точки зрения направленного химического синтеза значительный интерес представляют исследования влияния молекулярной структуры компонентов сегнетоэлектрических систем на величину P_C .

В настоящей работе проведено исследование влияния концентрации хиральной добавки и молекулярной структуры компонентов на величину P_C в сегнетоэлектрических бинарных системах с различными концентрациями хиральных добавок (5, 7, 20, 25, 30%). В качестве смектических матриц выбраны 4-пентил-N-(4-пентилокси-2-гидроксибензилиден) амино – {16}; 4-октокси-4'-нонилазобензол – {18}, а в качестве хиральных добавок d-2-метилбутил-4-гептилоксибифенил-4'-карбоксилат – {15}; 4-(d-3-метилпентил)-4'-октилоксибифенил – {21}. Ниже приведены температуры фазовых переходов исследованных систем:

Кристалл (K_1) $\xrightarrow{34^{\circ}\text{C}}$ K_2 $\xrightarrow{46^{\circ}\text{C}}$ Смектик $C^*(C_m C^*)$ $\xrightarrow{55^{\circ}\text{C}}$ Смектик А

(СМА) $\xrightarrow{60^{\circ}\text{C}}$ Хиральный нематик (ХН) $\xrightarrow{65^{\circ}\text{C}}$ Изотропная жидкость (ИЖ) – {16}/{21} (5, 7, 20%).

$\text{K} \xrightarrow{46^{\circ}\text{C}} \text{СМ} \text{С}^* \xrightarrow{55^{\circ}\text{C}} \text{СМ} \text{А} \xrightarrow{60^{\circ}\text{C}} \text{ХН} \xrightarrow{65^{\circ}\text{C}} \text{ИЖ} - \{16\}/\{15\} (5, 7, 20\%).$

$\text{K} \xrightarrow{49^{\circ}\text{C}} \text{СМ} \text{С}^* \xrightarrow{60^{\circ}\text{C}} \text{СМ} \text{А} \xrightarrow{66^{\circ}\text{C}} \text{ХН} \xrightarrow{72^{\circ}\text{C}} \text{ИЖ} - \{18\}/\{21\} (5, 7, 20\%).$

$\text{K} \xrightarrow{49^{\circ}\text{C}} \text{СМ} \text{С}^* \xrightarrow{60^{\circ}\text{C}} \text{СМ} \text{А} \xrightarrow{66^{\circ}\text{C}} \text{ХН} \xrightarrow{72^{\circ}\text{C}} \text{ИЖ} - \{18\}/\{15\} (5, 7, 20\%).$

Измерения зависимости величины P_c от температуры проводились переполяризационным методом Сойера-Тауэра [1]. Исследуемые вещества заливались в ячейки типа “сэндвич”, стеклянным поверхностям которых предварительным натиранием дали планарную ориентацию. Толщина ячеек составляла 20 мкм. Для получения гомогенной ориентации ячейки с образцами нагревались в специальной термокамере до изотропной фазы. После чего термокамера (вместе с находящимися в ней ячейками) помещалась в сильное магнитное поле (1,2 Т), направление которого было параллельно направлению предварительного натирания ячеек. Медленно охлаждая ячейки до смектической фазы, магнитное поле снималось и только после этого проводилось измерение.

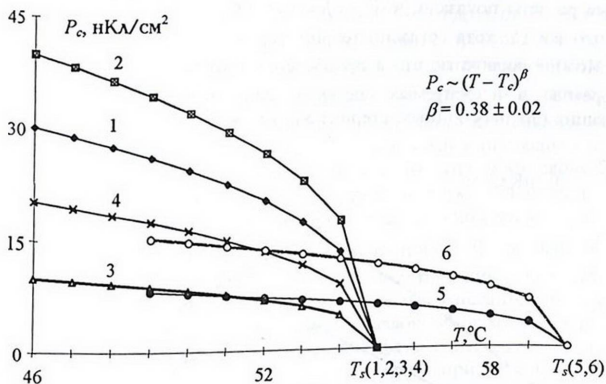


Рис.1. Температурные зависимости спонтанной поляризации в бинарных системах: 1 – {16}/{21}(5%), 2 – {16}/{21}(20%), 3 – {16}/{15}(5%), 4 – {16}/{15}(20%), 5 – {18}/{15}(5%), 6 – {18}/{15}(20%).

Результаты измерений приведены на рис.1. Сравнивая их с результатами измерения температурной зависимости величины P_c в жидкокристаллических сегнетоэлектриках {15} и {21}, представленными в работе [2], становится ясным, что исследуемые бинарные смеси обладают примерно в 10 раз большей величиной P_c , чем индиви-

дуальные жидкокристаллические (ЖК) соединения. Значительно шире у них также температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы. Как видно из рис.1, в области фазового перехода в смектик А, где P_c исчезает, величина P_c изменяется непрерывным образом, что указывает на то, что в исследованных системах фазовый переход СмС* – СмА имеет черты фазового перехода второго рода. Отметим еще одну особенность, касающуюся хода температурной зависимости величины P_c в данных системах. Не являясь параметром сегнетоэлектрического фазового перехода (что характерно для несобственных сегнетоэлектриков), величина P_c в ЖК сегнетоэлектриках оказывается пропорциональной истинному параметру перехода [3]:

$$|P_c| \approx \chi |\mu_1 - \mu_2 q| \theta, \quad (1)$$

где χ – диэлектрическая восприимчивость, μ_1, μ_2 – коэффициенты пьезо- и флексоэффектов соответственно, q – волновой вектор шага спирали, θ – параметр порядка (угол наклона длинных осей молекул к смектическим слоям). Таким образом, с помощью рис.1 оценив критический показатель (β) в выражении $P_c \sim (T - T_c)^\beta$ (где T_c – температура фазового перехода СмС* – СмА), получим представление о порядке критического показателя γ из выражения $\theta \sim (T - T_c)^\gamma$. Приблизительные расчеты показали, что $\gamma \approx \beta \approx 0,38$. Обращает на себя внимание то, что $\gamma \neq 0,5$, хотя согласно теории фазовых переходов Ландау [4] $\gamma = 0,5$. Можно заключить, что в процессе сегнетоэлектрического фазового перехода в исследуемых системах существенна роль короткодействующих (дисперсионных, стерических) межмолекулярных сил.

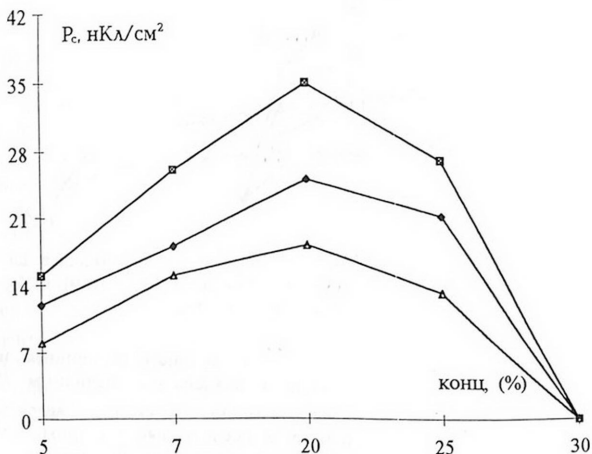


Рис.2. Зависимости спонтанной поляризации от концентрации хиральных добавок {15}, {21}: 1 – {16}/{15}, 2 – {16}/{21}, 3 – {18}/{15}.

На рис.2 приведены зависимости величины P_C от концентрации хиральных добавок в бинарных системах при фиксированной температуре (52°C). Из рисунка видно, что величина P_C , индуцированная хиральными добавками в смектик С-матрице, имеет максимум при определенной концентрации добавок (20%). Такой ход поведения величины P_C в зависимости от концентрации добавки объясняется, видимо, тем, что увеличение концентрации хиральной добавки до определенного значения (20%) приводит к увеличению поперечного дипольного момента молекул в смектических слоях. Такому увеличению, как показали расчеты энергии парного взаимодействия молекул, проведенные методом атом-атом потенциалов [5], может способствовать увеличение относительного количества образующихся в средах исследуемых систем (в связи с энергетически наиболее выгодной упаковкой) смешанных димеров с повышением концентрации добавок. Расчеты показали, что наиболее выгодной упаковкой в смешанных парах является антипараллельное (по отношению к дипольным моментам вдоль длинных осей молекул) расположение молекул. Можно предположить, что в таких димерах возникает антисегнетоэлектрический ближний порядок расположения диполей молекул матрицы и хиральной добавки, в результате чего поперечные дипольные моменты (связанные с полярными группами COO (2,5 Дебай), OH (1,7 Дебай), CH₃ (0,8 Дебай)) молекул складываются. И, поскольку с повышением концентрации добавок относительное количество смешанных димеров увеличивается, значит, увеличивается и суммарный дипольный момент в смектических слоях бинарных систем. Однако, как видно из рис.2, выше 20%-ой концентрации добавок (25%) в исследованных системах P_C уменьшается и при 30%-ой концентрации добавок исчезает вовсе. Такое поведение P_C в бинарных системах, видимо, объясняется тем, что увеличение поперечного дипольного момента молекул выше определенной концентрации добавок приводит к сильному уменьшению угла наклона молекул к смектическим слоям. Такое уменьшение угла наклона молекул и приводит к уменьшению, а затем и к исчезновению P_C в исследуемых системах (поскольку, как уже отмечалось в начале работы, в ЖК сегнетоэлектриках P_C оказывается пропорциональной углу наклона молекул к смектическим слоям (см. формулу (1)). Отметим, что микроскопические исследования показали, что при 25%-ой концентрации хиральных добавок температурный интервал существования наклонной смектической фазы в исследуемых системах сужается по сравнению с таким же интервалом при 20%-ой концентрации добавок. А при 30%-ой концентрации наклонная смектическая фаза переходит в смектик А фазу.

Обсудим вопросы, касающиеся влияния молекулярной структуры компонентов на величину P_C в исследованных смесях. Для этой цели в таблице 1 приведены химические формулы компонентов систем, а также значения величины P_C при фиксированной температуре (52°C) и при одинаковых концентрациях (20%) хиральных добавок. Как видно из таблицы, наибольшей величиной P_C обладает система {16}/{21}(20%). Этот факт выглядит довольно неожиданным, если учесть то обстоя-

тельство, что молекулярная структура хиральной добавки {21}

Таблица 1. Химические формулы индивидуальных соединений и значения спонтанной поляризации P_C в бинарных смесях при $T = 52^\circ \text{C}$.

Химические формулы	Бинарные смеси	P_C , нКл/см ²
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_{11}$ {16}	{16}/{21}(20%)	25
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_9\text{H}_{19}$ {18}	{16}/{15}(20%)	18
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5$ {21}	{18}/{15}(20%)	13
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5$ {15}	{18}/{21}(20%)	...

(см. табл.1) не удовлетворяет тем условиям (налагаемым теорией), которые необходимы для возникновения большой P_C в бинарных системах смектических матриц с хиральными добавками. Напомним, что этими условиями являются: а) способность вещества с длинными алкильными хвостами образовать смектическую фазу со спонтанным наклоном молекул; б) наличие хирального фрагмента (асимметричный атом углерода); в) присутствие по возможности большого поперечного дипольного момента, обеспечивающего вклад в P_C через величину пьезоэлектрического и флексоэлектрического коэффициентов [6]. Как видно из табл.1, пункт в) из перечисленных условий в молекулярной структуре {21} не реализуется. Вещество {21}, хотя и обладает слабыми сегнетоэлектрическими свойствами [2], но не имеет жестко связанного поперечного дипольного момента молекул вблизи асимметричного атома углерода. Появление в системе {16}/{21}(20%) такой большой величины P_C можно объяснить структурными особенностями матрицы {16}. Важность структурных особенностей обусловлена тем, что, как показали расчеты на ЭВМ [5], именно благодаря наличию полярной группы ОН у бензольного кольца остова молекул матрицы {16} и группы CH_3 в концевом фрагменте молекул добавки {21}, энергетически наиболее выгодной упаковкой является антипараллельное расположение молекул в образующихся смешанных димерах (для антипараллельного расположения $E_{\min} = -17,55$ ккал/моль, а для параллельного $-E_{\min} = -9,23$ ккал/моль). Резонно предположить, что при таком расположении молекул в смешанных парах, в связи с антисегнетоэлектрическим ближним порядком

расположения диполей молекул, поперечные дипольные моменты, связанные с полярными группами CH_3 и OH , суммируются. Это приводит к возникновению большой P_C в смектических слоях бинарной системы. Интересен тот факт, что, как видно из табл.1, хиральная добавка {15}, хотя и имеет жестко связанный с хиральным фрагментом поперечный дипольный момент, связанный с карбоксильной группой COO , в смесях с матрицей {16} обладает меньшей величиной P_C , чем добавка {21} в смесях с матрицей {16} (при одинаковых концентрациях добавок {15} и {21}). Можно предположить, что это обстоятельство связано со структурными особенностями добавки {15}. Расчеты показали, что наличие COO группы в остоле молекул добавки {15} приводит к тому, что 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) [5]. В связи с этим относительное количество смешанных димеров с антипараллельной упаковкой молекул в среде системы {16}/{15} уменьшается по сравнению с таким же количеством смешанных димеров в среде системы {16}/{21}. А как уже отмечалось, именно благодаря антипараллельной упаковке молекул в димерах возникает антисегнетоэлектрический ближний порядок расположения диполей молекул, в результате чего поперечные дипольные моменты суммируются. Понижение значения P_C при замене в смесях с матрицей {16} добавки {21} веществом {15}, можно объяснить также тем обстоятельством, что, как показывают расчеты, в среде системы {16}/{15} энергетически одинаково выгодны как параллельная, так и антипараллельная упаковка молекул в смешанных парах (разность значений минимальной энергии ($\Delta E_{\min}$) составляет не более 0,7 ккал/моль). А это, в свою очередь, приводит к дополнительному уменьшению относительного количества смешанных димеров с антипараллельной упаковкой молекул. О влиянии структурных особенностей компонентов исследованных систем на величину P_C говорят также те факты (см. табл.1), что хиральная добавка {15} в смеси с матрицей {16} обладает большей величиной P_C , чем в смеси с матрицей {18}, а добавка {21} в смеси с матрицей {18} вообще не обладает спонтанной поляризацией. Первый факт, видимо, можно объяснить тем, что для системы {18}/{15} вышепредложенная модель увеличения P_C в смектических слоях теряет смысл, поскольку в молекулярной структуре матрицы {18} отсутствует поперечная полярная группа (см. табл.1). А это в свою очередь приводит к тому, что P_C системы {18}/{15} уменьшается по сравнению с P_C системы {16}/{15}, для которой указанную модель (как было показано выше) можно считать правильной. Что касается объяснения второго факта, то, по-видимому, его можно связать как с отсутствием поперечной полярной группы в структуре молекул матрицы {18}, так и со структурой добавки {21}, которая не удовлетворяет необходимым условиям, налагаемым теорией на структуру хирального смектика для возникновения большой P_C .

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.А.Логинов, Г.С.Чилая. ПТЭ, 6, 24 (1987).
2. А.Ц.Саркисян, Л.С.Бежанова, С.М.Яйлоян, Э.Б.Абрамян, К.К.Варданян, З.В.Багдасарян. Изв. НАН Армении. Физика, 33, 304 (1998).
3. С.А.Пикин, В.Л.Инденбом. УФН, 125, 251 (1978).
4. А.С.Сонин. Введение в физику жидких кристаллов. М., Наука, 1983.
5. А.Ц.Саркисян, К.К.Варданян, З.В.Багдасарян, С.М.Яйлоян. Изв. НАН Армении, Физика, 34, 109 (1999).
6. Л.М.Блинов, Л.А.Береснев. УФН, 134, 391 (1984).

**ԽԻՐԱԼԱՅԻՆ ԱՎԵԼՑՈՒԿՆԵՐԻ ԿՈՂՄԻՑ ՍՍԵԿՏԻԿ ՀԵՂՈՒԿ
ԲՅՈՒՐԵԳՆԵՐՈՒՄ ՍԱԿԱԾՎԱԾ ՍՊՈՆՏԱՆ ԲԵՎԵԴՈՒՑՄԱՆ ՍԵԾՈՒԹՅԱՆ
ԿԱԽՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԱՂԱԴԻՐՉՆԵՐԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻՑ
ԵՎ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻՑ**

**Ա. Յ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Կ. Կ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ջ. Վ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ,
Լ. Ս. ԲԵԺԱՆՈՎԱ, Ս. Մ. ՅԱՅԼՈՅԱՆ**

Կատարված է սեզնետալեկտրական քիմար համակարգերում բաղադրիչների մոլեկուլային կառուցվածքի և խիրալային ավելցուկների կոնցենտրացիայի սպոնտան բևեռացման մեծության վրա ազդեցության հետազոտություն: Բացահայտված է սնեկտիկ C-մատրիցներում խիրալային ավելցուկների կողմից մակածված սպոնտան բևեռացման մեծության խիրալային ավելցուկների կոնցենտրացիայից ունեցած կախվածությունը: Ցույց է տրված, որ քիմար համակարգերում սպոնտան բևեռացման առաջացման համար տեսության կողմից խիրալային ավելցուկի մոլեկուլյար կառուցվածքի վրա դրված անհրաժեշտ պայմանները միշտ չէ որ իրագործվում են:

**DEPENDENCE OF SPONTANEOUS POLARIZATION INDUCED BY CHIRAL
ADDINGS IN SMECTIC LIQUID CRYSTALS ON THE CONCENTRATION AND
MOLECULAR STRUCTURE OF COMPONENTS**

**A. TS. SARKISSYAN, K. K. VARTANYAN, Z. V. BAGHDASARYAN,
L. S. BEZHANOVA, S. M. YAYLOYAN**

An investigation of influence of components molecular structure and concentration of chiral addings on the spontaneous polarization is carried out. The dependence of the spontaneous polarization induced by chiral addings in smectic C matrixes on the concentration of chiral addings is revealed. It is shown that in binary systems the needed conditions inflicted by theory on the molecular structure of chiral adding are not always realized.