

УДК 532.783

О СПОНТАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

А. Ц. САРКИСЯН, Л. С. БЕЖАНОВА, С. М. ЯЙЛОЯН,
Э. Б. АБРАМЯН, К. К. ВАРТАНЯН, З. В. БАГДАСАРЯН

Институт прикладных проблем физики НАН Армении

(Поступила в редакцию 16 ноября 1997 г.)

Проведено исследование температурной зависимости спонтанной поляризации в некоторых сегнетоэлектрических жидkokристаллических бинарных системах смектик С + закручивающая добавка на основе *l*-ментола. На основе ПМР исследований показано, что конформационное строение и электронная структура молекул смектик С веществ являются решающими в спонтанной поляризации исследованных систем.

Сегнетоэлектрические жидкие кристаллы (СЭЖК) все больше и больше привлекают внимание исследователей, благодаря своим потенциальным преимуществам – малые времена оптического переключения, возможность запоминания оптического изображения, низкие управляющие напряжения. Эти свойства очень существенны для технического применения, в частности, для плоских экранов телевизоров.

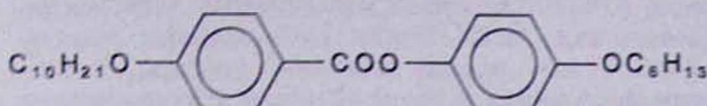
Однако с точки зрения практического применения индивидуальные СЭЖК имеют некоторые недостатки – сравнительно небольшие значения спонтанной поляризации, термическая нестабильность и т.д. В связи с этим широко применяются сложные композиции СЭЖК. Один из компонентов такой системы должен образовать наклонную смектическую (С_Н) мезофазу; по вязкости наиболее приемлема смектическая С мезофаза. Хотя бы часть молекул, составляющих СЭЖК систему, должна обладать хиральностью, а также дипольным моментом, направленным под прямым углом к длинной оси молекул [1]. Быстродействие электрооптического переключения обусловлено величиной спонтанной поляризации и величиной вращательной вязкости [2].

Феноменологическая теория спонтанной поляризации является весьма полезной для объяснения связи между поляризацией, углом наклона, шагом спирали, временем релаксации мягкой и голдстоуновской мод. Однако эта теория не связывает перечисленные величины с реальной структурой молекул.

Настоящая работа посвящена изучению влияния молекулярной структуры смектик С мезофазы на величину спонтанной поляризации в некоторых бинарных СЭЖК системах.

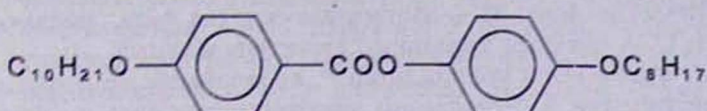
В качестве смектических С матриц использованы следующие вещества:

1. 4-гексилоксифенил-4'-децилоксибензоат



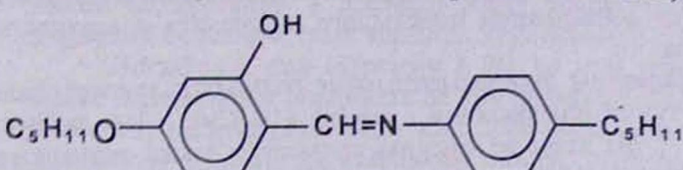
$K^{62,5^\circ\text{C}}\text{CmC}^{77,5^\circ\text{C}}\text{CmA}^{83,5^\circ\text{C}}\text{H}^{96,5^\circ\text{C}}\text{И.}$

2. 4-октилоксифенил-4'-децилоксибензоат



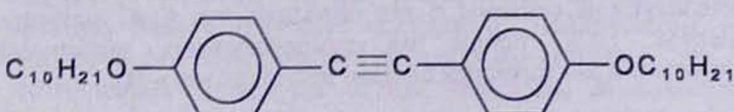
$K^{70,5^\circ\text{C}}\text{CmC}^{80,5^\circ\text{C}}\text{CmA}^{87,5^\circ\text{C}}\text{H}^{91,5^\circ\text{C}}\text{И.}$

3. 4-пентил-N-(4-пентилокси-2-гидроксибензилиден)анилин



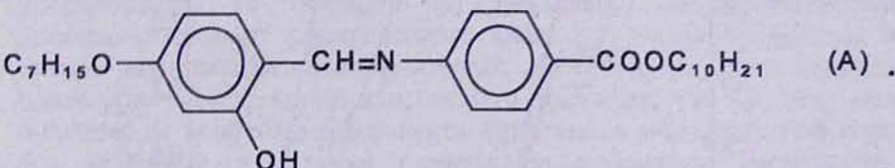
$K^{42^\circ\text{C}}\text{CmC}^{61^\circ\text{C}}\text{H}^{89,5^\circ\text{C}}\text{И.}$

4. 4,4'-бис-децилокситолан



$K^{86,5^\circ\text{C}}\text{CmC}^{88,5^\circ\text{C}}\text{CmA}^{95^\circ\text{C}}\text{H}^{99,5^\circ\text{C}}\text{И.}$

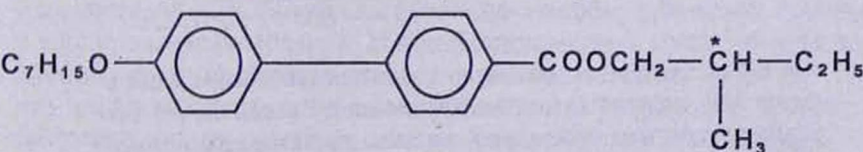
В качестве закручивающей добавки использовано немезогенное вещество на основе *l*-ментола с химической формулой



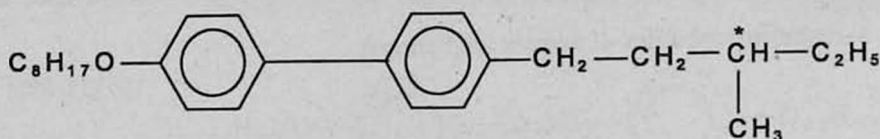
85% бинарной системы составляет смектик С вещество, а 15% — вещество (А).

Кроме вышеперечисленных систем исследованы также следующие индивидуальные СЭЖК.

5. d-2метил-бутил-4-гептилоксибифенил-4-карбоксилат



$K^{42,5^\circ\text{C}}\text{CmC}^{*43^\circ\text{C}}\text{CmA}^{*64,5^\circ\text{C}}\text{И.}$



$K^{46^\circ\text{C}}\text{СмI}^{*60,5^\circ\text{C}}\text{СмН}^{*65,5^\circ\text{C}}\text{СмС}^{*67^\circ\text{C}}\text{И}$,

где К – твердый кристалл, СмС – смектическая С-фаза, СмА – смектическая А-фаза, СмI – смектическая I*-фаза, СмН* – смектическая Н*-фаза, Н – нематическая фаза, И – изотропная жидкая фаза, звездочка над буквами I, Н, С, А означает хиральную структуру молекул.

Измерения спонтанной поляризации P_s проводились по осциллограммам переполаризации в переменном электрическом поле по видоизмененной методике Сойера-Тауэра [3,4] на частоте 80 Гц на образцах с гомеотропной ориентацией. Необходимая ориентация получена в ячейках типа “сэндвич” при циклической переориентации электрическим полем, а также добавлением небольшого количества поверхностно активного вещества.

На рис.1 приведены экспериментальные результаты температурной зависимости спонтанной поляризации в смесях 85% СмС + 15% закручивающее вещество А. На этом же рисунке приведена также температурная зависимость спонтанной поляризации СЭЖК вещества 6. Приведенные зависимости получены при медленном охлаждении исследуемых образцов из изотропно жидкой фазы. Характер изменения спонтанной поляризации исследуемой системы в тех образцах, где СмС матрицей являются вещества 1,2,3, похож на температурную зависимость спонтанной поляризации аналогичных систем, приведенную в [3].

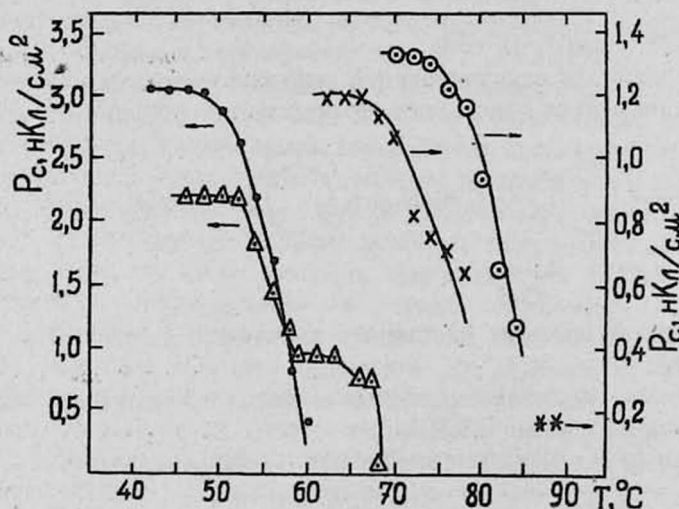


Рис.1. Температурная зависимость спонтанной поляризации в смеси 85% смектик С + 15% закручивающее вещество (А) (на этом же рисунке приведены данные для индивидуального вещества 6): × – вещество 1, ○ – вещество 2, ● – вещество 3, * – вещество 4, Δ – вещество 6.

Как видно из рис.1, характер зависимости спонтанной поляризации от температуры у вещества 6 существенно отличается от аналогичной зависимости у других образцов. Это различие объясняется тем, что в исследуемом температурном интервале (45-68°C) вещество 6 претерпевает фазовые переходы $СмС^* \rightarrow СмН^* \rightarrow СмI^*$. Как известно, в I^* , $Н^*$ -фазах вязкость жидкого кристалла больше, чем в $С^*$ -фазе. Следовательно, заторможенность вращения молекул в этих фазах имеет разные значения, что и сказывается на величине спонтанной поляризации.

Величина спонтанной поляризации на плато (рис.1) наибольшее значение имеет у вещества 3 (3,3 нКл/см³), а наименьшее значение имеет у вещества 4 (0,17 нКл/см³). У вещества 5 спонтанная поляризация при температуре 42,5°C составляла 0,49 нКл/см³. Нами проведена также приближенная оценка дипольных моментов веществ 2 и 3. Расчеты показали, что дипольный момент вдоль короткой оси молекулы у вещества 3 почти в 10 раз больше, чем у вещества 2.

Таким образом, можно заключить, что большие разницы спонтанной поляризации в исследованных объектах связаны с конформационными особенностями молекул этих веществ.

Поскольку, как отмечено в [2], во всех известных СЭЖК спонтанная поляризация возникает не как результат диполь-дипольного (статического) взаимодействия, а как побочный эффект от других межмолекулярных взаимодействий (в частности, дисперсионного и стерического), то приведенные на рис.1 различия можно связать с конформационными особенностями и с электронной структурой исследованных образцов. С точки зрения стерических факторов, играющих существенную роль в процессе спонтанной поляризации, наиболее важным 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 , направленным вдоль той ее короткой оси, которая испытывает упорядочение, то согласно [2] появляется нескомпенсированный дипольный момент смектического слоя, т.е. макроскопическая спонтанная поляризация слоя. Во-вторых, эта структура также диктует распределение электронной плотности в молекуле, что, в свою очередь, повлияет на величину компонента дипольного момента вдоль короткой оси молекулы, т.е. также приведет к изменению спонтанной поляризации исследуемого объекта в целом. Проведенный нами ранее конформационный анализ молекул соединений, по структуре аналогичных веществам 1,2,3 [4,5], показал, что остовы веществ 1,2 и остов вещества 3 (на рисунке он показан без $ОН$ группы у бензольного кольца) имеют сложную конфигурацию (рис.1). В частности, угол между плоскостями двух бензольных колец в каждом фрагменте составляет 82° у изолированных молекул. В конденсированной среде из-за межмолекулярного взаимодействия этот угол уменьшается на ~ 20° [6]. Понятно, что такая конфигурация типа "пропеллера" приводит к затруднению вращения вокруг длинных осей молекул. У вещества 3 это вращение дополнительно затрудняется из-за наличия группы $ОН$ у одного из бензольных колец.

Что касается вещества 4, то из-за высокой симметрии и наличия тройной связи $-C \equiv C-$ его молекулы имеют плоский остов и небольшое затруднение вращения вызывают только длинные алкильные группы.

Указанные структурные особенности влияют также на электронное состояние молекул, как это видно из ПМР (протонный магнитный резонанс) спектров, приведенных на рис. 2,3. Исследование ПМР высокого разрешения проводилось на спектрометрах 60 и 100 МГц фирмы "TESLA". Для исключения возможного сольватирующего влияния растворителя для исследуемых объектов был выбран четыреххлористый углерод.

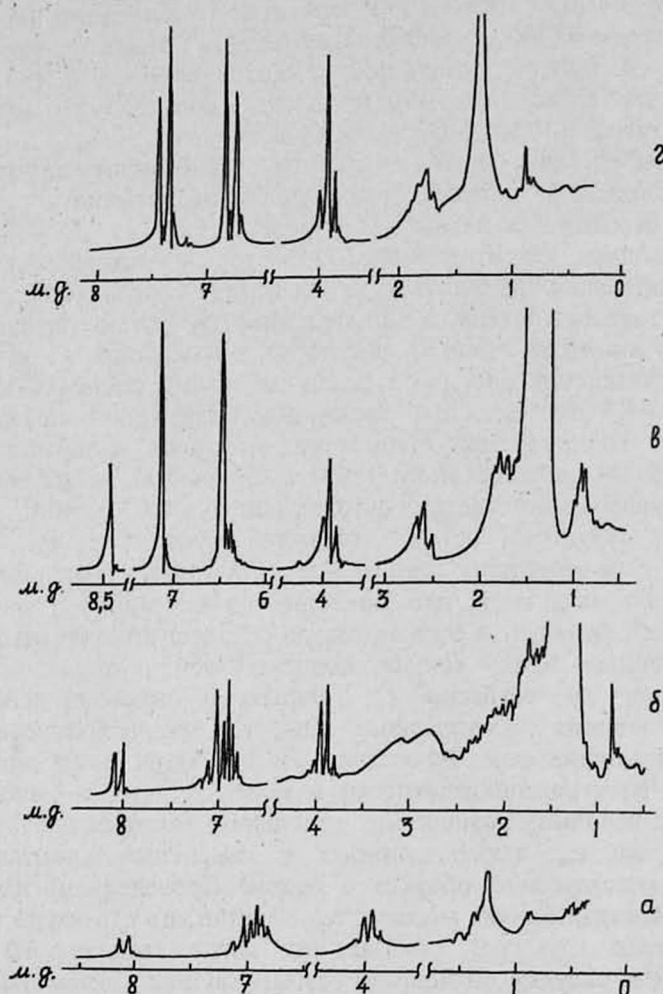


Рис.2. ПМР спектры веществ 1,2,3,4 в CCl_4 : а – вещество 1, б – вещество 2, в – вещество 3, г – вещество 4.

Как видно из рис.2, ароматические протоны веществ 1 и 2 дают почти идентичные ПМР спектры. У обоих веществ эта часть спектра представляет собою наложение спектров, соответствующих спиновым системам A_2X_2 и A_2B_2 с константами расщепления $J_{AX} = J_{AB} \pm 10$ Гц с

химическим сдвигом линий в области от 6,8 м.д. до 8,08 м.д., т.е. электронные структуры жестких остовов молекул веществ 1 и 2 идентичны.

ПМР спектр вещества 3, как и следовало ожидать, сильно отличается от спектров веществ 1 и 2. Спектр протонов ароматического ядра вещества 3 представляет собой наложение плохо разрешенных спектров спиновых систем АВС и АВСД. Из-за плохой разрешенности линий в этом спектре трудно определить константы расщепления. Химические сдвиги линий находятся в области 6,38 м.д. – 7,24 м.д. Заметим, что магнитная неэквивалентность протонов анилинового кольца вещества 3 указывает на пространственно сложную структуру ароматического остова этого вещества. ПМР спектр вещества 4 представляет собой хорошо разрешенный спектр спиновой системы A_2X_2 с константой расщепления $J_{AX} = 8$ Гц.

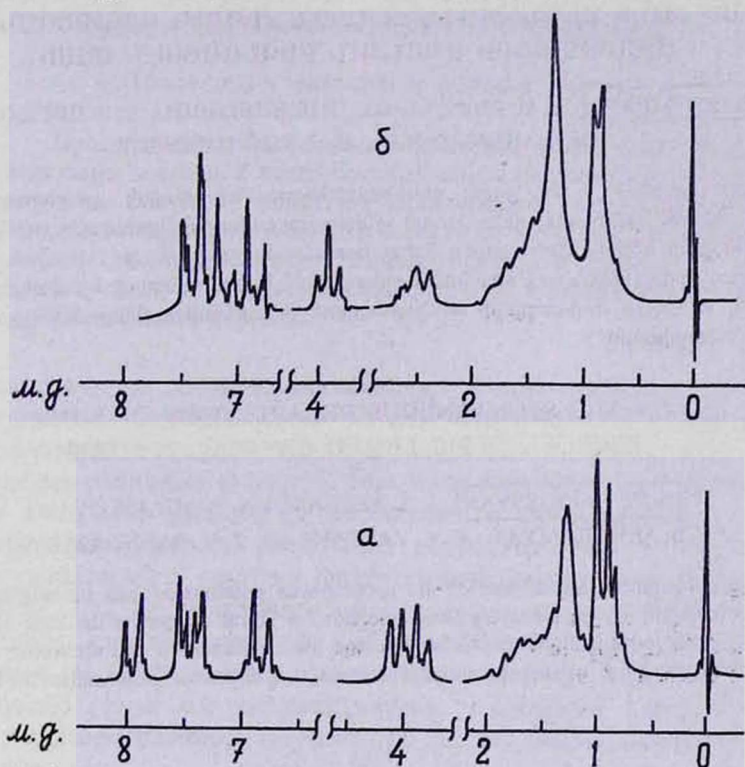


Рис.3. ПМР спектры веществ 5,6 в CCl_4 : а – вещество 5, б – вещество 6.

На рис.3 приведены ПМР спектры веществ 5 и 6. У вещества 5 спектр ароматических протонов представляет наложение спектров спиновых систем A_2X_2 и АА ВВ (константа расщепления $J_{AX} = 9,3$ Гц). В той же части спектра вещества 6 выделяется также группа линий, соответствующая спиновой системе A_2X_2 с константой расщепления $J_{AX} = 9,3$ Гц, а остальные линии трудно отнести к конкретной четырехспиновой системе. Очевидно, что такое отличие спектров веществ 5 и 6 обусловлено неодинаковой конформацией жестких остовов этих веществ.

Работа выполнена в рамках темы, шифр 96-711, финансируемой из государственных централизованных источников РА.

ЛИТЕРАТУРА

1. П.В.Адоменас. Изв. АН СССР, сер. физ., 53, 1860 (1989).
2. Л.М.Блинов, Л.А.Береснев. УФН, 134, 391 (1984).
3. К.Д.Винокур, С.А.Пикин, С.П.Тавзарашвили, Г.С.Чилая, Э.М.Элашвили. Кристаллография, 35, 127 (1990).
4. А.П.Саркисян, С.М.Яйлоян, Х.В.Котанджян. Изв. АН Арм.ССР, Физика, 22, 331 (1987).
5. А.П.Саркисян, С.М.Яйлоян. Ж. структ. химии, 30, №4, 173 (1989).
6. А.П.Саркисян, С.М.Яйлоян. Ж. структ. химии, 32, №1, 93 (1991).

ՄԻ ԶԱՆԻ ՍԵԳՆԵՏԱԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ՀԵՂՈՒԿ ԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ
ՀԱՍՏԱՎԱՐԳԵՐԻ ՍՊՈՆՏԱՆ ԲԵՎԵՌԱՑՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա. Յ. ՍԱՐԿԻՍՅԱՆ, Լ. Ս. ԲԵԺԱՆՈՎԱ, Ս. Մ. ԶԱՅԼՈՅԱՆ, Է. Բ. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ,
Կ. Կ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Չ. Վ. ԲԱԴԴԱՍԱՐՅԱՆ

Հետազոտված է մի քանի սեգնետաէլեկտրական հեղուկ բյուրեղական քիմար խառնուրդների սպոնտան բևեռացման ջերմաստիճանային կախվածությունը սմեկտիկ C + /-մենթոլի հիման վրա ոլորող նյութ համակարգերում: Ցույց է տրված, որ ուսումնասիրված համակարգերում սպոնտան բևեռացման համար կարևոր նշանակություն ունեն սմեկտիկ C նյութի մոլեկուլների կոնֆորմացիոն առանձնահատկությունները և էլեկտրոնային կառուցվածքը:

ON THE SPONTANEOUS POLARIZATION OF SOME FERROELECTRIC LIQUID CRYSTAL SYSTEMS

A. Ts. SARKISSYAN, L. S. BEZHANOVA, S. M. YAYLOYAN,
E. B. ABRAHAMYAN, K. K. VARTANYAN, Z. V. BAGHDASARYAN

The temperature dependence of the spontaneous polarization was investigated in some ferroelectric liquid crystal binary systems smectic C + chiral dopant on the base of /-menthol. Based on PMR investigations, it was shown that the conformation and electronic structure of molecules of smectic C substances are predominant in spontaneous polarization for investigated systems.