

УДК 532.783

С. Г. Полушин¹, В. Б. Рогожин¹, А. А. Лезова¹, Г. Е. Полушина¹, Е. И. Рюмцев¹, Ю. Г. Галяметдинов²

**ПРЕДПЕРЕХОДНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ИЗОТРОПНЫХ РАСПЛАВАХ
СМЕКТИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОМЕЗОГЕНОВ**

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Ульяновская ул., д. 1, 198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Россия
²Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. Карла Маркса, д. 68, 420015 Казань, Россия
E-mail: s.polushin@spbu.ru

Исследованы электрооптические свойства изотропных расплавов веществ, относящихся к классу жидких кристаллов на основе комплексов редкоземельных металлов. Состав и молекулярное строение комплексов существенно отличает их от молекул широко известных каламитных жидкокристаллических веществ. В связи с этим большой интерес представляет их поведение в области вблизи фазового перехода смектик – изотропно-жидкая фаза. Были исследованы смектические образцы, содержавшие тербий и диспрозий и отличавшиеся длиной алифатических цепочек в противоионах и лигандах. В результате установлено, что электрооптические постоянные по величине соответствуют постоянным, характерным для полярных или слабополярных каламитных смектических жидких кристаллов, а знак постоянной Керра может быть как положительным, так и отрицательным, в зависимости от направления постоянного дипольного момента комплекса.

Ключевые слова: эффект Керра, металломезоген, изотропная фаза, смектик, лантаноид.

S. G. Polushin¹, V. B. Rogozhin¹, A. A. Lezova¹, G. E. Polushina¹, E. I. Rjuntsev¹, Yu. G. Galyametdinov²

**PRETRANSITION PHENOMENA IN ISOTROPIC MELTS
OF SMECTIC METALLOMESOGENS**

¹Saint-Petersburg State University,
Ulianovskaya str., 1, 198504 Saint-Petersburg, Petrodvorets, Russia
²Kazan National Research Technological University,
Karl Marks str., 68, 420015 Kazan, Russia
E-mail: s.polushin@spbu.ru

Electrooptical properties of isotropic melts of the substances belonging to the class of liquid crystals based on rare earth metal complexes were studied. The composition and the molecular structure of the complexes distinguish them from the well-known calamitic liquid crystal substances. In this connection, the metallomesogens properties in the vicinity of the smectic – isotropic phase transition are of great interest. Smectic samples containing terbium and dysprosium with different length of aliphatic chains in counter-ions and ligands were studied. It is found that the magnitude of the electrooptical constant corresponds to a constant characteristic of the polar or weakly polar calamitic smectic liquid crystals. The sign of the Kerr constant can be either positive or negative, depending on the direction of the permanent dipole moment of the complex.

Key words: Kerr effect, metallomesogens, isotropic phase, smectic, lanthanide.

Введение

Электрическое двойное лучепреломление является эффективным методом исследования предпереходных явлений в изотропных расплавах веществ, способных к образованию термотропного жидкокристаллического состояния. Известно, что приближение к температуре T_c фазового перехода из изотропного в жидкокристаллическое состояние сопровождается сильными флуктуациями ориентационного и координационного порядков в веществе, что проявляется в характерной температурной зависимости постоянной Керра $K \sim 1/(T - T^*)$, где T^* – температура мнимого фазового перехода второго рода [1]. Ранее было показано, что такие свойства изотропной фазы, как величина K , разность $T_c - T^*$, время релаксации эффекта Керра связаны с оптической и диэлектрической анизотропиями, вращательной вязкостью мезофазы в этом же веществе и с типом мезофазы [2–4]. Поэтому изучение электрооптических явлений в изотропном расплаве выше температуры фазового перехода T_c служит эффективным методом исследования характеристик фазового перехода наряду с калориметрией, рентгеноструктурным анализом и поляризационной микроскопией.

В настоящей работе исследованы свойства изотропных расплавов веществ, относящихся к классу жидких кристаллов на основе комплексов редкоземельных металлов и обладающих рядом особенностей, благодаря которым они представляют интерес с практической и с научной точек зрения. Состав и молекулярное строение комплексов существенно отличает их от молекул широко известных каламитных жидкокристаллических веществ. Редкоземельные элементы придают им свойства парамагнетиков, т. е. высокую магнитную восприимчивость [5]. Комплексы лантаноидов, благодаря их узкой эмиссии люминесценции, интенсивно исследуются в качестве компонентов светодиодов (OLED), оптических волноводов и усилителей [6, 7]. Сложная молекулярная архитектура комплекса отвечает за своеобразное фазовое поведение, которое заключается в том, что полученные к настоящему времени металлomezогены в подавляющем большинстве обладают смектическими термотропными мезофазами.

Последние экспериментальные работы, в которых исследованы оптические [8] и диэлектрические [9] свойства металлomezогенов,

показали, что оптическая анизотропия в мезофазе крайне мала, она примерно на два порядка меньше анизотропии классических жидких кристаллов. Это может быть связано с малой анизотропией поляризуемости металлomezогенных комплексов, обусловленной симметрией его формы. Диэлектрическая анизотропия также невелика, а обе компоненты диэлектрической проницаемости имеют частотную дисперсию в одном частотном диапазоне. Эти особенности металлomezогенов заставляют с особым интересом относиться к исследованию их изотропно-жидкого состояния, поскольку, как уже указывалось выше, свойства изотропной и анизотропной фаз жидких кристаллов тесно связаны.

Эксперимент

В работе были исследованы три смектических металлomezогенных комплекса, их состав и свойства представлены в табл. 1. Каждый комплекс включал в свою структуру редкоземельный металл, окруженный системой противоионов и лигандов сложного состава (рис. 1). Ясно, что пространственная геометрия металлomezогена отлична от каламитных жидких кристаллов, при этом заметную роль в ней играют протяженные алифатические цепи.

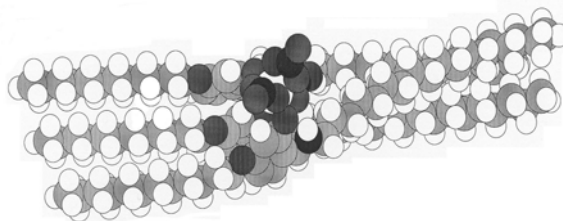


Рис. 1. Пространственная структура металлomezогенного комплекса

Измерение эффекта Керра выполнялось в импульсном электрическом поле напряженностью E до $1,5 \times 10^3$ В/см с длительностью импульсов до 1 мс, при соотношении длительности импульса и интервала между импульсами $\sim 1:500$. Использовалась высокочувствительная компенсационная методика измерения двулучепреломления с применением модулятора эллиптической поляризации света [10]. Источником света являлся He-Ne лазер с длиной волны света 633 нм. Оптический сигнал регистрировался фотоэлектронным

умножителем, после чего электрический сигнал усиливался и фильтровался селективным микровольтметром и после преобразования на АЦП Актаком АСК-3106 обрабатывался с использованием компьютера. Электрооптические измерения выполнялись в условиях термодинамического равновесия: перед каждым измерением образец термостатировали в течение 15–20 минут. Термостатирование выполнялось с точностью лучше 0,1 градуса.

Результаты и их обсуждение

Величина индуцированного электрическим полем двойного лучепреломления Δn_E связана с постоянной Керра K и напряженностью

электрического поля E законом Керра: $\Delta n_E = KE^2$.

Постоянная K экспериментально определялась для каждой температуры из угла наклона Δn_E от U^2 . Здесь $U = Ed$, где d – ширина зазора между электродами ячейки Керра.

Результаты измерений показаны на рис. 2 в виде зависимости обратной постоянной Керра от температуры. При понижении температуры абсолютные значения постоянных Керра K возрастают, при этом обратные величины постоянных Керра изменяются с температурой линейно, т. е. выполняется хорошо известная зависимость $K \sim 1/(T - T^*)$. Видно, что знаки электрического двойного лучепреломления разные: $K > 0$ для комплекса Tb1 и, напротив, $K < 0$ для комплексов Tb2 и Dy1.

Таблица 1. Состав исследованных металломезогенов и их физические характеристики: температуры T_c фазовых переходов смектик – изотропная фаза, электрооптические постоянные $K(T - T^*)$, T^* – температура мнимого фазового перехода 2 рода

Обозначение образца	Металл	Лиганды	Противоионы	T_c , °C	T^* , °C	$K(T - T^*) \times 10^8$, (см/300В) ² К
Tb1	Tb	(C ₁₂ H ₂₅ O–C ₆ H ₃ (OH)–CH=N–C ₁₇ H ₃₅) ₃	(C ₂ H ₅ SO ₄) ₂	103,5	77,3	1,8
Tb2	Tb	(C ₁₂ H ₂₅ O–C ₆ H ₃ (OH)–CH=NC ₁₆ H ₃₃) ₃	(C ₁₂ H ₂₅ SO ₄) ₂	88,0	76,4	–1,2
Dy1	Dy	(C ₁₂ H ₂₅ O–C ₆ H ₃ (OH)–CH=NC ₁₆ H ₃₃) ₃	(C ₁₂ H ₂₅ SO ₄) ₂	80,0	71,1	–1,4

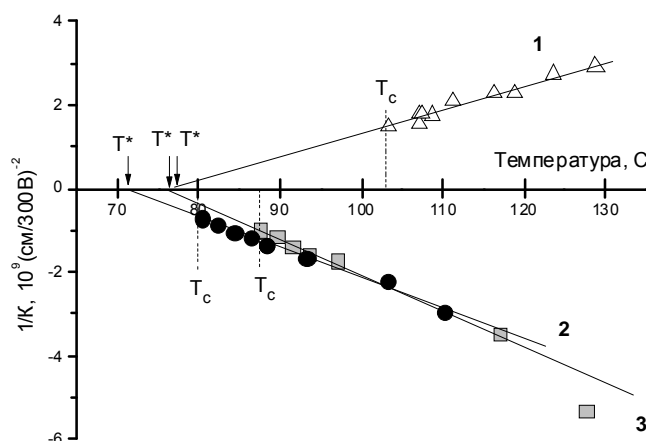


Рис. 2. Температурная зависимость обратных постоянных Керра для образцов: 1 – Tb1, 2 – Dy1, 3 – Tb2. Показаны температуры фазовых переходов T_c и T^*

Не зависящие от температуры величины электрооптических постоянных $K(T - T^*)$ для комплексов приведены в табл. 1. Полученные экспериментальные величины заметно меньше соответствующих значений для алкоксициано-бифенилов, которые для гомологов от 5СВ до 12СВ

находятся в интервале $(4,8...13,4) \times 10^{-8}$, но сравнимы с величиной эффекта в гомологах полярных ацилфениленовых эфиров алкокси-бензойных кислот $(1,4...6,5) \times 10^{-8}$ и в карбосилановом дендримере 4-й генерации с цианофенильными концевыми группами $1,2 \times 10^{-8}$ [11].

Для анализа электрооптических свойств расплавов исследованных мезогенов можно воспользоваться теоретической моделью Ландау – Де Жена, согласно которой смектик характеризуется ориентационным S и координационным φ параметрами порядка [11,12]. Свободную энергию расплава в окрестности температуры фазового перехода можно разложить в ряд по степеням параметров S и φ .

$$F = F_0 + \alpha\varphi^2 + \beta\varphi^4 + \delta\varphi^2 S^2 + \frac{3}{4}AS^2 - \frac{1}{4}BS^3 + \frac{9}{16}CS^4. \quad (1)$$

Здесь α , β , A , B и C – коэффициенты при соответствующих степенях координационного и ориентационного параметров порядка, δ – коэффициент, характеризующий взаимодействие между двумя параметрами порядка. Коэффициенты α и A зависят от температуры: $\alpha = \alpha_0(T - T^*)$ и $A = A_0(T - T^*)$. С использованием разложения (1) можно получить выражение для зависимости постоянной Керра K от температуры в окрестности фазового перехода изотропная жидкость – смектик-А:

$$K = \frac{1}{18\pi} \frac{\Delta\varepsilon_0 \Delta n_0}{(A_0 - \frac{\delta\alpha_0}{\beta})(T - T^*)}. \quad (2)$$

Здесь $\Delta\varepsilon_0$ и Δn_0 – диэлектрическая и оптическая анизотропии вещества в полностью упорядоченном жидком кристалле при $S = 1$. Выражение (2) показывает, что постоянная Керра K изотропного расплава изменяется как $K \sim 1/(T - T^*)$ независимо от того, происходит переход в нематическую или в смектическую А-фазу. Таким образом, установленная в настоящей работе зависимость $K(T)$ для металломезогенов соответствует теоретической, как и в случае ранее исследованных каламитных смектиков, а также смектического дендримера [11].

Данные, представленные на рис. 1, позволили определить такую характеристику фазового перехода, как разность температур $\Delta T = T_c - T^*$ для металломезогенов. Эта величина оказалась достаточно большой, она составляет 26,2 °С для комплекса Tb1, 11,6 °С для Tb2 и 8,9 °С для комплекса Dy1. У всех известных нематиков ΔT является величиной порядка 1 °С, у каламитных смектиков она лежит в интервале 3–7 °С, у смектического дендримера 19 °С. Столь высокое экспериментально установленное в обсуждаемом случае значение ΔT является следствием сильного взаимодействия между ориентационным и координационным параметрами порядка и прямым

доказательством того, что в изученных комплексах образуется смектическая фаза.

Различие в знаках эффекта Керра комплекса Tb1 по сравнению с комплексами Tb2 и Dy1 может быть связано с различиями в молекулярной структуре этих веществ, а именно неодинаковыми длинами алифатических цепочек в противоионах $C_2H_5SO_4$ и $C_{12}H_{25}SO_4$. Согласно выражению (2), знак постоянной Керра в предпереходной области температур определяется знаком диэлектрической анизотропии $\Delta\varepsilon_0$, которая может быть как положительной, так и отрицательной величиной. Хорошо известно, что диэлектрическая анизотропия связана с такими молекулярными параметрами жидкого кристалла [13], как анизотропия деформационной поляризуемости $\alpha_1 - \alpha_2$, дипольный момент μ , угол γ между направлением диполя и продольной осью мезогенной молекулы (направлением оси ее наибольшей поляризуемости)

$$\Delta\varepsilon = \frac{4\pi\rho}{M} N_A h F \left[(\alpha_1 - \alpha_2) - \frac{F\mu^2}{2kT} (1 - 3\cos^2\gamma) \right] S. \quad (3)$$

Здесь ρ – плотность, M – молекулярная масса, F и h – множители внутреннего поля. Анизотропия $\alpha_1 - \alpha_2$ всегда положительна для палочкообразных молекул жидких кристаллов. Для металломезогенов, как указывалось выше, величина электрооптической константы $K(T - T^*)$ соответствует полярным молекулам ($\mu \neq 0$). В этом случае диэлектрическая анизотропия $\Delta\varepsilon$ может быть как положительной, так и отрицательной, в зависимости от знака выражения в квадратных скобках уравнения (3). Очевидно, когда угол $\gamma < 55^\circ$, выражение в скобках положительно и $\Delta\varepsilon > 0$. Если угол принимает значения $\gamma > 55^\circ$, то выражение в скобках становится отрицательным и соответственно $\Delta\varepsilon < 0$. Следовательно, различие в знаках постоянных Керра в предпереходной области температур может быть связано с тем, что у мезогенного комплекса Tb1 угол γ меньше критического значения 55 градусов, а у комплексов Tb2 и Dy1 – больше. Поскольку образцы отличаются использованными комплексообразующими металлами и длиной неполярной алифатической части органических лигандов и противоионов, то можно заключить, что введение комплексообразующих агентов в состав комплексов приводит к вариации электрооптических свойств этого класса жидких кристаллов с изменением не только величины, но и знака постоянной Керра.

Выводы

Полученные экспериментальные результаты для трех металломезогенных комплексов позволяют сделать следующие предварительные выводы:

- комплексы с редкоземельными элементами Tb и Dy и одинаковыми противоионами и лигандами обладают близкими электрооптическими постоянными;
- электрооптические постоянные $K(T - T^*)$ по величине соответствуют постоянным, характерным для полярных и слабополярных каламитных смектических жидких кристаллов;
- разные знаки постоянных Керра у Tb1 и Tb2 обусловлены существенно разной длиной противоионов, что приводит к изменению направления постоянного дипольного момента в комплексе. По этой же причине у указанных мезогенов должны различаться и знаки диэлектрической анизотропии мезофазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Санкт-Петербургского государственного университета 11.38.267.2014. Синтез мезогенных соединений осуществлен при поддержке гранта РФФ № 14-13-00758.

Список литературы / References

1. *De Gennes P. G., Prost J.* The Physics of Liquid Crystals. New York: Oxford Univ. Press, 1993. 616 p.
2. *Tsvetkov N. V., Ryumtsev E. I.* Kerr effect in isotropic liquid phase of nematogens // *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* 1986. Vol. 133. P. 125–134.
3. *Coles H. J.* Laser and Electric Field induced birefringence studies on the cyanobiphenyl homologues // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1978. Vol. 49. P. 67–74.
4. *Рюмцев Е. И., Полушин С. Г., Тарасенко К. Н., Ковшик А. П.* Равновесные и динамические электрооптические свойства нематической и изотропной фаз 4-*n*-алкокси-4'-цианобифенилов // *Журнал физической химии.* 1995. Т. 69, № 5. С. 940–943 [*Ryumtsev E. I., Polushin S. G., Tarasenko K. N., Kovshik A. P.* Ravnovesnye i dinamicheskie elektroopticheskie svoystva nematicheskoy i izotropnoy faz 4-*n*-alkoksi-4'-tsianobifenilov (Equilibrium and dynamic electrooptical properties of nematic and isotropic phases of 4-*n*-alkoxy-4'-cyanobiphenyls) // *Zhurnal fizicheskoy khimii.* (Rus. J. of Phys. Chem.). 1995. Vol. 69, Iss. 5. P. 940–943 (in Russian)].
5. *Galyametdinov Yu. G., Haase W., Malykhina L., Prosvirin A., Bikchantaev I., Rakmatullin A., Binnemans K.* Synthesis, mesomorphism and unusual magnetic behaviour of lanthanide complexes with perfluorinated counterions // *J. Chem. Europ.* 2001. Vol. 7. P. 99.
6. *Bünzly J. C., Piguet C.* Taking advantage of luminescent lanthanide ions // *Chem. Soc. Rev.* 2005. Vol. 34. P. 1048.
7. *Eliseeva S. V., Bünzli Jean-Claude G.* Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences // *Chem. Soc. Rev.* 2010. Vol. 39. P. 189.
8. *Ковшик А. П., Крайнюков Е. С., Ковшик С. А., Князев А. А., Галяметдинов Ю. Г., Рюмцев Е. И.* Оптическая анизотропия жидкокристаллических комплексов лантаноидов // *Оптика и спектроскопия.* 2014. Т. 116, № 1. С. 61–67 [*Kovshik A. P., Krainyukov E. S., Kovshik S. A., Knyazev A. A., Galyametdinov Yu. G., Ryumtsev E. I.* Optical anisotropy of liquid crystal lanthanide complexes // *Optics and spectroscopy.* 2014. Vol. 116, № 1. P. 56–61. DOI: 10.1134/S0030400X1401010X].
9. *Добрун Л. А., Сахацкий А. С., Ковшик А. П., Рюмцев Е. И., Князев А. А., Галяметдинов Ю. Г.* Диэлектрические свойства нематического жидкокристаллического комплекса на основе иттербия // *Письма в ЖЭТФ.* 2014. Т. 99. № 3–4. С. 150–153 [*Dobrun L. A., Sakhatskiy A. S., Kovshik A. P., Ryumtsev E. I., Knyazev A. A., Galyametdinov Yu. G.* Dielectric properties of an ytterbium based nematic liquid crystal complex // *JETP Letters.* 2014. Vol. 99. № 3. P. 133–135].
10. *Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В., Степченков А. С.* Применение модуляции эллиптической поляризации света для измерения электрического двойного лучепреломления в растворах полимеров в импульсных полях // *Высокомолекулярные соединения.* 1983. Т. 25, вып. 6. С. 1327–1330 [*Tsvetkov V. N., Kolomiets I. P., Lezov A. V., Stepchenkov A. S.* Use of modulation of elliptic light polarization for the study of electric birefringence of polymer solutions in pulse fields // *Polymer Science U.S.S.A.* 1983. Vol. 25, Iss. 6. P. 1541–1546].
11. *Полушин С. Г., Рогожин В. Б., Рюмцев Е. И., Лезов А. В.* Эффект Керра в окрестности перехода из изотропной в смектическую А-фазу // *Журнал физической химии.* 2006. Т. 80, № 7. С. 1164–1169 [*Polushin S. G., Rogozhin V. B., Ryumtsev E. I., Lezov A. V.* The Kerr effect in the vicinity of the transition from the isotropic to smectic-a phase // *Russian Journal of Physical Chemistry.* 2006. Vol. 80, № 7. P. 1016–1020].
12. *Рогожин В. Б., Полушин С. Г., Рюмцев Е. И., Лезов А. В.* Влияние ориентационного и трансляционного

порядков на электрооптические свойства изотропных расплавов смектиков-А // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2005. Вып. 3–4. С. 110–114 [Rogozhin V. B., Polushin S. G., Ryumtsev E. I., Lezov A. V. Vliyanie orientatsionnogo i translyatsionnogo poryadkov na elektroopticheskie svoystva izotropnykh rasplavov smektikov-A (Effect of orientational and translational order on the electro-optical properties of smectics-A isotropic melts

// Zhidkie krystally i ich prakticheskoe ispolzovanie (Liq. Cryst. & Appl. Russ. J.). 2005. Iss. 3–4. P. 110–114 (in Russian)].

13. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М. : Мир, 1980. 344 с. [Chandrasekhar S. Liquid crystals. Cambridge : Cambridge University Press, 1977].

Поступила в редакцию 1.04.2015 г.