Письма в ЖЭТФ, том 99, вып. 3, с. 150 – 153

Диэлектрические свойства нематического жидкокристаллического комплекса на основе иттербия

Л. А. Добрун[1)], *А. С. Сахацкий, А. П. Ковшик, Е. И. Рюмцев, А. А. Князев*[+], *Ю. Г. Галяметдинов*[+]

Физический факультет, С.-Петербургский государственный университет, 198504 Петродворец, Россия;

[+]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015 Казань, Россия*

Поступила в редакцию 13 декабря 2013 г.

Исследованы диэлектрические свойства парамагнитного термотропного нематического жидкокристаллического комплекса на основе иттербия. Определены условия экспериментального измерения величины и знака диэлектрической анизотропии мезофазы. Обнаружена релаксация компонент диэлектрической проницаемости макроскопически однородно ориентированного образца. Установлена высокая полярность металломезогенного комплекса.

DOI: 10.7868/S0370274X14030059

В последние годы успешно развивается новое междисциплинарное научное направление – физикохимия металломезогенов, возникшее на стыке физики жидких кристаллов и координационной химии. В результате синтеза металломезогенов – координационных соединений переходных металлов с органическими лигандами – химия жидких кристаллов обогатилась разнообразием геометрических форм мезогенных молекул, а физика – новыми оптическими и магнитными свойствами мезофаз [1, 2]. Жидкокристаллические комплексные соединения лантаноидов (лантонидомезогены) являются парамагнетиками и обладают аномально большой для жидких кристаллов анизотропией магнитной восприимчивости, которая может быть как положительной, так и отрицательной [3]. Кроме того, лантанидомезогены являются высокоэффективными люминесцентными средами. Они могут использоваться в качестве компонентов электронных устройств, излучающих свет, таких, как органические светодиоды, дисплеи, оптические усилители, лазеры, люминесцентные панели [4].

В настоящее время магнитные свойства лантонидомезогенов активно исследуются. Однако остаются практически неизученными их диэлектрические характеристики, определяющие возможность управления ориентацией жидких кристаллов электрическими полями. При этом необходимо знать величину и знак диэлектрической анизотропии жидкого кристалла, а также характер влияния релаксационных явлений на этот важный параметр при вариациях частоты электрического поля. Цель настоящей работы – исследование диэлектрических свойств термотропного нематического жидкокристаллического комплекса, комплексообразующим элементом которого является иттербий (рис. 1).

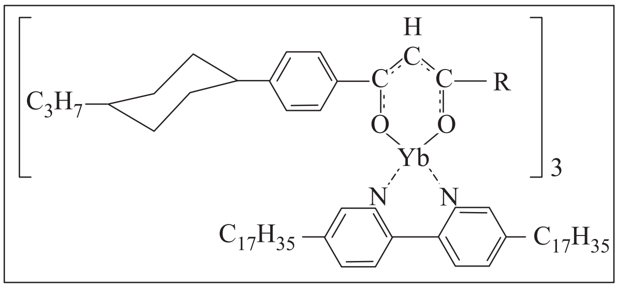

Рис. 1. Химическая формула жидкокристаллического комплекса на основе иттербия

Соединение, обладающее нематической фазой в интервале температур 90–127 °C, было синтезировано в Казанском национальном исследовательском технологическом университете [5]. Измерения диэлектрических проницаемостей проводились с использованием измерителя полного импеданса HIOKI 3532 в диапазоне частот от 45 Гц до 5 МГц в нематической фазе и в изотропном состоянии. Измерительной ячейкой служил плоский титановый конденсатор емкостью 12 пкФ. Макроскопическая ориентация образца создавалась магнитным полем напряженностью 5000 Э.

Для измерения продольной ($\varepsilon_{\parallel}$) и поперечной ($\varepsilon_{\perp}$) компонент диэлектрических проницаемостей жидких кристаллов, определяющих величину и знак их диэлектрической анизотропии $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$, ось преимущественной ориентации молекул жидкокри-

[1)]e-mail: l.dobrun@spbu.ru

сталлического образца (директор $\mathbf{n}$) ориентируют магнитным полем параллельно или перпендикулярно электрическому полю соответственно. Ориентация жидкого кристалла в магнитном поле зависит от знака анизотропии магнитной восприимчивости вещества $\triangle\chi = \chi_{\|} - \chi_{\perp}$ (где $\chi_{\|}$ и $\chi_{\perp}$ – продольная и поперечная компоненты магнитной восприимчивости). Если $\triangle\chi > 0$, то в ориентирующем образец магнитном поле направление наибольшей магнитной восприимчивости $\chi_{\|}$ и директор жидкого кристалла совпадают с направлением поля. При $\triangle\chi < 0$ с направлением магнитного поля совпадает $\chi_{\perp}$, в то время как директор не имеет выделенного направления, а располагается случайным образом в плоскостях, перпендикулярных направлению магнитного поля.

Рентгеноструктурные исследования лантанидомезогенов с $\triangle\chi > 0$ показали, что директор может отклоняться от направления ориентирующего магнитного поля на несколько градусов [6]. Поскольку в настоящее время отсутствуют экспериментальные данные по величине и знаку $\triangle\chi$ исследуемого лантанидомезогена, нами были выполнены измерения диэлектрической проницаемости образца ε в зависимости от угла φ между направлениями ориентирующего магнитного и измерительного электрического полей. Из рис. 2 видно, что диэлектрическая прони-

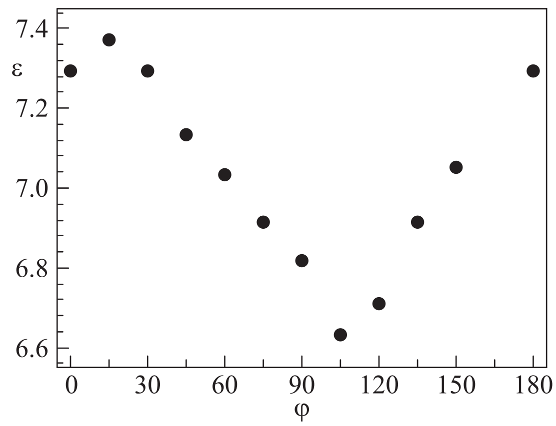

Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости ε исследованного образца от угла φ между измерительным электрическим и ориентирующим магнитным полями

цаемость ε достигает наибольшего значения, когда угол между электрическим и магнитным полями составляет 15°. Компонента диэлектрической проницаемости ε_1 измерялась при этом угле, а компонента ε_2 – при угле, отличающемся от первого положения на 90°. Неопределенность в знаке анизотропии магнитной восприимчивости не позволяет однозначно отнести измеряемые значения ε_1 и ε_2 к продольной ($\varepsilon_{\|}$) или нормальной ($\varepsilon_{\perp}$) составляющим диэлектрической проницаемости образца. Можно лишь утверждать, что при $\triangle\chi > 0$ компонента ε_1 соответствует $\varepsilon_{\|}$, а ε_2 будет определять величину $\varepsilon_{\perp}$. При $\triangle\chi < 0$ ориентирующее действие магнитного поля может обеспечить экспериментальное определение только нормальной составляющей диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\perp}$, что соответствует значению ε_1. Как отмечалось выше, магнитное поле не может создать выделенного направления директора жидкого кристалла, что не позволяет экспериментально определить значение $\varepsilon_{\|}$ образца. Очевидно, что при $\triangle\chi < 0$ для измерения $\varepsilon_{\|}$ требуется создание однородной ориентации жидкого кристалла на поверхностях электродов измерительной ячейки с использованием специальных ориентантов.

Исследование частотных зависимостей ε_1, ε_2 и ε_{is} показало наличие радиочастотной дисперсии диэлектрических проницаемостей во всем температурном интервале мезофазы и в изотропном состоянии. В качестве иллюстрации на рис. 3 представлены зависи-

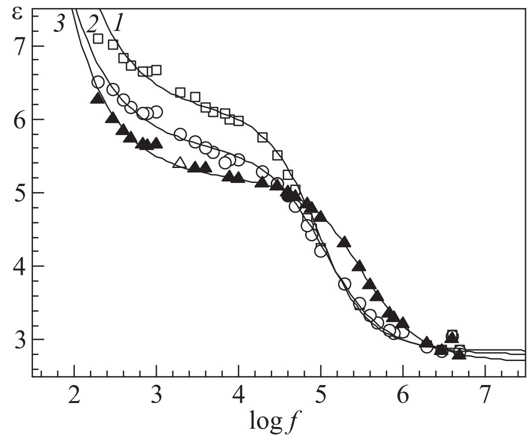

Рис. 3. Зависимости от частоты f электрического поля компонент диэлектрической проницаемости ε_1 (*1*) и ε_2 (*2*) при температуре 120 °C и ε_{is} (*3*) при температуре 130 °C

мости от частоты f электрического поля ε_1 и ε_2 при температуре 120 °C и ε_{is} при температуре 130 °C.

Для исследованного образца характерно резкое возрастание эффективных значений ε_1, ε_2 и ε_{is}, измеренных на частотах ниже 10 кГц. Оно связано с вкладом в измеряемые диэлектрические проницаемости сквозной проводимости. Дисперсия диэлектрических проницаемостей проявляется при частотах $f > 10$ кГц. При этом релаксационные частоты ε_1 и ε_2 оказались достаточно близкими. Последний факт представляется необычным, поскольку для классических термотропных жидких кристаллов частоты релаксации $\varepsilon_{\parallel}$ и $\varepsilon_{\perp}$ отличаются на 1–2 порядка. Последнее связано с различной заторможенностью вращения полярных палочкообразных молекул мезоморфной жидкости вокруг поперечной и продольной осей [7].

Полученные частотные зависимости диэлектрических проницаемостей ε_1, ε_2 и ε_{is} могут быть описаны уравнением Коул-Коула с учетом вклада сквозной проводимости образца:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + (i \cdot 2\pi f \tau)^{\alpha - 1}} + i\frac{B}{f^N}, \quad (1)$$

где ε_0 – квазистатическое значение диэлектрической проницаемости; ε_∞ – значение высокочастотной диэлектрической проницаемости; τ – среднее время диэлектрической релаксации; α – параметр, характеризующий распределение по временам релаксации; B и $N \leq 1$ – численные коэффициенты. Значения параметров ε_0, ε_∞, τ, α, B, N подбирались так, чтобы действительная часть выражения (1) наилучшим образом соответствовала экспериментальным точкам. На рис. 3 сплошными линиями представлены теоретические кривые для ε_1 (*1*), ε_2 (*2*) и ε_{is} (*3*), построенные с использованием параметров $\varepsilon_{01} = 6.0$, $\varepsilon_{\infty 1} = 2.85$, $\tau_1 = 1.7 \cdot 10^{-6}$ с, $\alpha_1 = 0.15$, $N_1 = 100$, $B_1 = 0.8$; $\varepsilon_{02} = 5.6$, $\varepsilon_{\infty 2} = 2.80$, $\tau_2 = 1.4 \cdot 10^{-6}$ с, $\alpha_2 = 0.2$, $N_2 = 80$, $B_2 = 0.8$; $\varepsilon_{is} = 5.2$, $\varepsilon_{\infty is} = 2.70$, $\tau_{is} = 0.5 \cdot 10^{-6}$ с, $\alpha_{is} = 0.2$, $N_{is} = 110$, $B_{is} = 0.85$. Наличие распределения по временам релаксации ($\alpha \neq 0$) может быть связано с образованием ассоциатов в исследованном лантанидомезогене.

На рис. 4 приведены зависимости времен релаксации τ_1, τ_2 и τ_{is} от обратной температуры. Экспериментальные зависимости хорошо аппроксимируются прямыми линиями в соответствии с соотношением Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 e^{U/kT}. \quad (2)$$

Это указывает на активационную природу исследованных релаксационных процессов. Из наклона данных зависимостей были определены энергии активации диэлектрической релаксации в мезофазе и изотропном состоянии. При этом оказалось, что величины U_1 и U_2 совпадают в пределах погрешности эксперимента и составляют 117±4 кДж/моль. Энергия активации в изотропной фазе оказалась значительно меньшей: $U_{is} = 80 \pm 4$ кДж/моль. Необходимо отметить, что величина энергии активации $U_{\parallel}$ у низкомолекулярных термотропных нематических жидких кристаллов, жидкокристаллических дендримеров и жидкокристаллических полимеров обычно в полтора-два раза превышает значение $U_{\perp}$ [7–9].

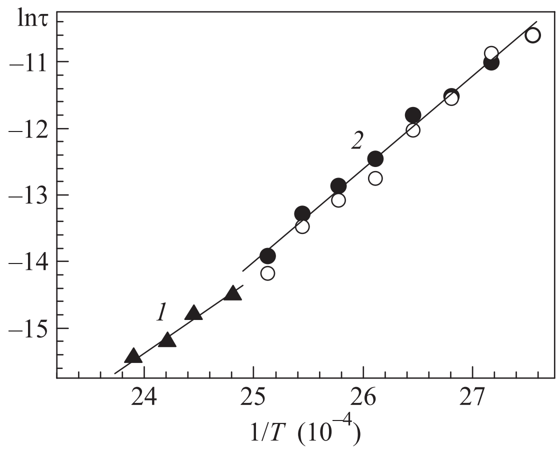

Рис. 4. Зависимости средних времен релаксации исследованного образца τ_{is} (треугольники), τ_1 (черные кружки) и τ_2 (светлые кружки) от обратной температуры $1/T$

Экспериментально обнаруженная радиочастотная дисперсия компонент диэлектрической проницаемости ε_1 и ε_2 позволяет утверждать, что исследованный парамагнитный комплекс является полярным веществом. Величина постоянного дипольного момента комплекса $\mu = 6$ Д была оценена с использованием диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{is} = 5.2$ и показателя преломления изотропной фазы $n_{is} = 1.51$ [2] по формуле Онзагера:

$$\frac{9\left(\varepsilon_{is} - n^2\right)\left(2\varepsilon_{is} + n^2\right)}{\varepsilon_{is}\left(n^2 + 2\right)^2} = \frac{4\pi N_{\mathrm{A}} \rho \mu^2}{MkT}, \quad (3)$$

где N_{A} – число Авогадро, ρ – плотность комплекса, M – его молекулярная масса.

Таким образом, первые исследования диэлектрических свойств термотропного нематического жидкокристаллического комплекса редкоземельного элемента показали его весьма необычные свойства. Прежде всего, для правильного определения величины и знака его диэлектрической анизотропии необходимо учитывать несовпадение оси преимущественной ориентации жидкого кристалла с направлением внешнего магнитного поля, что является следствием парамагнитной природы жидкокристаллического образца. Экспериментально установлено, что в изученном комплексе дисперсии ε_1, ε_2 и ε_{is} лежат в одной области частот. Это представляется весьма необычным явлением для жидких кристаллов, требующим дальнейшего исследования. Показано, что дисперсии ε_1 и ε_2 описываются уравнением Коул-Коула, в отличие от классических жидких кристаллов, для которых экспериментальные данные количественно соответствуют уравнению Дебая с отсутствием распределения по временам релаксации $\tau_{\|}$. Одной из возможных причин появления спектра времен релаксации, как отмечалось выше, может служить образование ассоциатов различных размеров в расплавах исследованного лантанидомезогенного комплекса. Результаты настоящей работы наглядно демонстрируют необходимость дальнейших исследований диэлектрических и магнитных свойств этого нового класса жидких кристаллов с различным знаком анизотропии магнитной восприимчивости и диэлектрической проницаемости комплексов.

1. J. L. Serrano, *Metallomesogenes*, Senthesis, Properties and Applications, N.Y. (1996), p. 498.
2. A. P. Kovshik, E. S. Krainyukov, A. S. Kovshik, A. A. Knyazev, Yu. G. Galyametdinov, and E. I. Ryumtsev, Opt. and Spectr. **116**, 56 (2014).
3. K. Binnemans, Yu. Galymetdinov, R. Van Deun, D. Bruce, S. Collinson A. Polishchuk, I. Bikchantaev, W. Haase, A. Prosvirin, L. Tinchurina, I. Litvinov, A. Ubajdullin, A. Rakhmatullin, K. Uytterhoeven, and L. Meervelt, J. Am. Chem. Soc. **122**, 4335 (2000).
4. Yu. Galymetdinov, A. Knyazev, V. Dzhabarov, T. Cardinaels, K. Driesen, C. Görller-Walrand, and K. Biennemans, Advanced Materials **20**, 252 (2008).
5. Y. G. Galymetdinov, W. Haase, B. Goderis, D. Moors, K. Driesen, R. van Deun, and K. Binnemans, J. Phys. Chem. **111**, 13881 (2007).
6. K. Binnemans, L. Malykhina, V. S. Mironov, W. Haase, K. Driesen, R. Van Deun, L. Fluyt, and C. Gorller-Walrand, Chem. Phys. Chem. Lett. **2**, 680 (2001).
7. S. G. Polushin, A. P. Kovshik, P. V. Adomenas, and E. I. Rjumtsev, Кристаллография **24**, 547 (1978).
8. A. P. Kovshik, D. A. Ragimov, S. A. Kovshik, N. I. Boiko, A. L. Lezov, and E. I. Rjumtsev, Журнал физической химии **77**, 1041 (2003).
9. A. P. Kovshik, O. V. Magdysjuk, S. G. Polushin, E. B. Barmatov, M. V. Barmatova, and E. I. Ryumtsev, Высокомолек. соед. **52**, 195 (2010).