



Beynəlxalq Konfrans "Fizika-2005" International Conference "Fizika-2005" Международная Конференция "Fizika-2005"

7 - 9

iyun
June 2005
Июнь

səhifə
page №50 195-197
стр.

Bakı, Azərbaycan

Baku, Azerbaijan

Баку, Азербайджан

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД ИЗ МАКРОМОЛЕКУЛ С МЕЗОГЕННОЙ ГРУППОЙ

РАГИМОВ Д.А., АББАСЗАДЕ А.А.

*Азербайджанское Национальное Аэрокосмическое Агентство
Г.Баку, пр. Азадлыг 159*

Исследованы эффект Керра и диэлектрическая поляризация жидких кристаллов (ЖК) дендримеров. Показано, что в случае жидкокристаллических гребнеобразных полимеров, как и в случае ЖК дендримеров, свобода в ориентации мезогенных групп является одним из важных факторов, влияющих на способность этих соединений образовывать термотропное жидкокристаллическое состояние

Результаты исследований электрооптических свойств конденсированных сред представляет особый интерес. Значение электрического двойного лучепреломления (эффект Керра) и диэлектрической поляризации конденсированной среды, примером которому можно отнести карбосилановые дендримеры с различной мезогенной группой были определены в растворах и в массе. Результаты показывают, что диэлектрическая поляризация пропорциональна интенсивности электрического поля в соответствии с эффектом Керра. Вычисленные константы Керра - близко к таковым из низких аналогов молярной массы жидких кристаллов с мезогенной группой. Электрическое двойное лучепреломление дендримеров главным образом определено электрооптическими свойствами их мезогенной группы в конце, ориентируемые в электрическом поле независимо от главной цепи.

Среди широкого разнообразия соединений с разветвленной цепью низкой и высокой молярной массой, дендримеры занимают особое место. Дендримеры - являются высокомолекулярными полимерными и олигомерными системами с регулярной структурой. Они могут быть получены при помощи повторяющихся звеньев, содержащие молекулы или молекулярные фрагменты [1,2]. Это новый класс мезогенов с высокой молекулярной массой.

Исследование молекулярных особенностей такого ЖК кажется необходимый шаг в понимании природы и свойств высокомолекулярных ЖК мезофазы.

Были исследованы электрическое двойное лучепреломление (эффект Керра) и диэлектрическая поляризация ЖК дендримеров основанный на карбосилановом дендритном матрице, отличающегося друг от друга с химической структурой концевых мезогенных фрагментов. Электрическое двойное лучепреломление и диэлектрическая поляризация также для множества структур с низких молярных массой, которые являются аналогами полярных мезогенных групп дендритных образцов, были выполнены, чтобы установить влияние дипольной геометрии мезогенных групп на электрооптические и диэлектрические свойства ЖК дендример.

Структурные формулы исследованных аналогов с низких молекулярных масс даются в таблице 1.

Таблица 1. Структурные формулы аналогов с низкой молекулярной массой.

	Структурная формула
ЖК-1	C5H11-(CH2)6-(CH2)6-CN
ЖК-2	C7H15O(CH2)6-(CH2)-CN
ЖК-3	C4H9O-COO-(CH2)6-COO-(CH2)6-OC2H5
ЖК-4	CH3-(CH2)8-COO-Chol
ЖК-5	C6H3-C6H4-COO-(CH2)6-(CH2)6-CN
ЖК-6	C4H9-C6H10-COO-(CH2)6-(CH2)6-CN
ЖК-7	C7H15-C6H4-COO-C6H4-CN
ЖК-8	C7H15O-C6H4-N=N-C6H4-CN

Используя величины $(\epsilon_{12}-\epsilon_1)$, $(n_{12} - n_1)$ из концентрационной зависимости раствора можно определить значение дипольного момента. Здесь индекс 12 соответствует раствору дендримера, индексы 1 соответствуют растворителю соответственно.

Из диэлектрических коэффициентов $(\epsilon_{12}-\epsilon_1)/c$, а также из коэффициентов преломления $(n_{12} - n_1)/c$ (c - концентрация раствора), значения дипольных моментов μ для объектов ЖК-1, ЖК-2 и ЖК-4 можно вычислить согласно методу Гуттенгейма-Смитта:

$$\mu_2 = 27kT M_2 [(\epsilon_{12}-\epsilon_1)/c - (n_{12} - n_1)/c] / 4 \pi N \quad (1)$$

здесь k - постоянная Больцмана, N_A - число Авогадро, T - абсолютная температура, и M_2 - молярная масса.

Зависимости электрического двойного лучепреломления (Δn) от (E^2) электрического поля для всех образцов при исследовании были определены как прямые линии, у которых начало совпадает с началом систем координат в соответствии с законом Керра. Значение постоянного $K = \Delta n/E^2$ была определена от различия в наклонах зависимостей $\Delta n = f(E^2)$ для раствора (c определенной концентрацией) и чистого растворителя.

Для составов, состоящих из молекул, которые имеют осевую симметрию их оптических и диэлектрических свойств и имеют дипольный момент μ , направленный под углом β к оси их максимальной оптической поляризуемости, определен постоянный Керра по следующему выражению

$$K = [\pi N_A (n_1^2 + 2)^2 (\epsilon_1 + 2)^2 \rho_1 \Delta b] [2\Delta a + \mu^2 (3\cos^2\beta - 1) / kT] / (1215kT n_1 M_2) \quad (2)$$

где Δn , и Δa представляют оптическую и диэлектрическую анизотропию молекулы, соответственно.

Знак постоянного Керра зависит от значения и направления дипольного момента μ молекулы. Для неполярных молекул ($\mu = 0$) постоянное K всегда положительно, потому что значение Δb и Δa совпадают. В случае полярных молекул ($\mu \neq 0$), когда первой частью в уравнении (2) можно пренебречь. Электрическое двойное лучепреломление положительное когда $\beta < 54.74^\circ$ и отрицательный когда β больше 54.74° . Значение K , главным образом определяется значениями β , Δb , Δa в совокупности.

С помощью формулы (2) можно определить значения угла дипольного момента μ молекул относительно осей их максимальной оптической поляризуемости (табл.2). В этом случае принимается, что $\Delta a \approx \Delta b$ и анизотропия максимальной оптической поляризуемости для ЖК-2 $\Delta b = 160 \times 10^{-25} \text{ см}^3$, что касается состава $C_8H_{17}O-Ph-Ph-CN$ [9]; для ЖК-4 $\Delta b = 112 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ [10].

Таблица 2. Характеристики жидких кристаллов с низкой молекулярной массой с мезогенной группой.

	$(\epsilon_{12}-\epsilon_1)/c$ $\text{r}^{-1} \text{ см}^{-1}$	$(n_{12} - n_1)/c$ $\text{r}^{-1} \text{ см}^{-1}$	$\mu(\beta)$ Г (градус)	$K \times 10^{10}$ $\text{r}^{-1} \text{ м}^5$ $(300\text{V})^{-2}$
ЖК-1	13-2	0-19	5.1 (0)	5.84
ЖК-2	11-2	0-15	5.2 (10)	6.71
ЖК-3	-	-	2.6 (55)	0.09
ЖК-4	1.36	0-10	2.4 (62)	-0.04

Состав ЖК-4 имеет значение $\mu = 2.6 \text{ D}$ и $\beta = 54^\circ$, которые являются близким к значениям μ и β для ЖК-3. Оптическую анизотропию молекулы ЖК-3 и концевой фрагмента D-2 можно рассмотреть с такой же достаточной степени точности.

Причиной изменения значения постоянного K в ряду составов от ЖК-1 до ЖК-4 является различие в химической структуре и параметрах дипольной геометрии мезогенных составов, моделируемой концевой полярной группой ЖК дендримеров.

Изменение постоянного Керра при переходе от D-1 до D-3 близко коррелируется с различием в абсолютных значениях K соответственно у низкомолекулярных (см. табл 2 и 3).

Таблица 3. Диэлектрические, оптические и электрооптические характеристики дендримеров в растворе.

	$(\epsilon_{12}-\epsilon_1)/c$ $\text{r}^{-1} \text{ см}^{-1}$	$(n_{12} - n_1)/c$ $\text{r}^{-1} \text{ см}^{-1}$	$K \times 10^{10}$ $\text{r}^{-1} \text{ см}^5$ $(300\text{V})^{-2}$
D-1	6-9	0-32	5-96
D-2	1-9	0-16	0-09
D-3	0-7	0-16	0-09

Исследованные дендримеры имеют смектические фазы различных типов [4].

D-1: Ст (-24°C) SmC (50°C) SmA (90°C) I

D-2: Cr₁ (-4°C) Cr₂ (28°C) SmC (77°C) I

D-3: Ст (-15°C) SmA (100°C) I

Включение мезогенных дендримерных фрагментов в молекулярную систему, исключает априорно возможность некоторой слабой корреляции в их ориентации под влиянием электрического поля. Кроме того, присутствие довольно длинного спейсера между органосиликоновым дендритным ядром и концевой мезогенной группой может влиять на параметры дипольной геометрии мезогенных фрагментов и приводить к изменению во вкладах диполя и деформационной части эффекта.

Однако для количественных исследований необходимо измерить электрическое двойное лучепреломление и диэлектрическую поляризацию для раствора дендримера с различными длинами спейсера.

В целом, принимая во внимание идентификацию химической структуры органосилоконового дендритного 'ядра' всего рассматриваемых дендримеров, мы можем сказать, что электрическое двойное лучепреломление раствора ЖК дендримеров определено в соответствии с электрооптическими особенностями концевых мезогенных фрагментов друг независимо от друга в электрическом поле. Это заключение подтверждено результатами измерений диэлектрической поляризации их растворов. Зависимости инкрементов диэлектрических коэффициентов для образцов D-1, ЖК-1 и D-3, ЖК-4 на весовой доли мезогенных фрагментов в растворе совпали.

Экспериментальные данные показывают, что электрооптические свойства молекул ЖК дендримеров,

их аналогов низкой молярной массой, так же как гребнеобразные полимеры с мезогенными группами, связанными с главной цепью через гибкие алифатические спейсеры, являются вообще идентичными. Можно предположить что, в случае жидкокристаллических гребнеобразных полимеров, как в случае ЖК дендримеров, свобода в ориентации мезогенных групп является одним из самых важных факторов, влияющих на способность этих соединений образовывать термотропное жидкокристаллическое состояние.

Экспериментальные данные получены в НИИ физики Санкт-Петербургского Государственного Университета.

-
- [1]. TOMALLA D.A., and Durst. H.D., 1993, *Top. Curr. Chem.*, 165, 193.
- [2]. PERSEC V., CHU P., UNGAR G., and ZNOS; J., 1995. *J. Am. chem. Soc.*, 117, 11441.
- [3]. Рюмцев Е.И., Ковшик А.П., Рагимов Д.А., Полушин С.Г. // *Журн. Физ. химии*. 1993. Т. 67. З. С. 602
- [4]. PONOMARENKO S.A., BOVROVSKY. A.Y., REBROV, E.A., VOIKO, N.L., MUZAFAROV A.M., and SHIBAEV V.P., 1996, *Liq. Crust.*, 21, 1.
- [5]. FREY, h., MLHAURT, R., LORENS., K., RAPP U., and MAYER-POSNER F., 1995. *Polym. Mat. Sci. Eng.*, 73, 127.
- [6]. LORENZ, k., and FREY, H., 1996, *Adv. Mater.*, 8, 414.
- [7]. Цветков В. Н. 1986, *Твердоцепные полимерные молекулы* (Ленинград; Наука)
- [8]. Гребенкин А.В., Иващенко М.Ф. *Жидкокристаллические материалы*. М.: Химия 1986. 288 с.
- [9]. Цветков В.Н., Маринин В.А. // *ЖЭТФ*. 1948. Т. 18. С. 641.
- [10]. Минкин В.И., Осипов О.А., Жданов Ю.А. *Дипольные моменты в органической химии*. Л.: Химия, 1968. 246 с.
- [11]. Волькенштейн М.В. *Конфигурационная статистика полимерных цепей*. М; Л: Изд-во АН СССР, 1959. 466 с.
- [12]. Ковшик А.П., Дените Ю.Н., Рюмцев Е.И., Цветков В.Н. // *Кристаллография*. 1975. Т. 20. 4. С. 861.
- [13]. Maier W., Meier G. // *Z. Naturforsch.* 1961. В. 16А. S. 262.
- [14]. Guggenheim E.A., Smith J.W. // *Trans. Farad. Soc.* 1949. V. 45. P. 714; 1950. V. 46. P. 394.