

УДК 541.64.535.5:537.6

## ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ ГИБКИХ ФРАГМЕНТОВ ЦЕПИ НА ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЗОФАЗЫ, ОБРАЗОВАННОЙ ЦЕПНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ<sup>1</sup>

© 1995 г. В. Н. Цветков, Н. В. Цветков, В. В. Зуев, С. А. Диценко

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 18.07.94 г.

Методами поляризационной микроскопии и пороговых упругих деформаций в электрическом поле исследованы оптические и диэлектрические свойства нематических планарных слоев ряда 4,4'-бис-цианбифенилоксиалканов, молекулы которых содержат от 2 до 12 групп  $\text{CH}_2$  в алкильной цепи. Для всех гомологов ряда измерены оптические анизотропии  $\Delta n$ , пороговые потенциалы  $V_0$  упругих деформаций, а также исследованы температурные зависимости величин  $\Delta n$  и  $V_0$ . По значениям  $\Delta n$  определены параметры  $S$  нематического порядка. Обнаружен сильный чет-нечет эффект в зависимостях  $\Delta n$  и  $V_0$  от числа групп  $\text{CH}_2$  в оксиалкильной цепи, что объясняется спецификой структуры их молекул, имеющих гибко-цепную центральную часть, соединяющую два жестких мезогенных концевых фрагмента. На основании полученных данных сделаны выводы о роли внутримолекулярного ориентационно-полярного и межмолекулярного (нематического) порядков в формировании диэлектрических свойств исследованных нематиков.

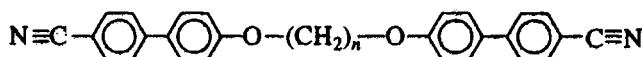
### ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных проблем современной физики мезогенных полимеров является установление взаимосвязи между строением гибких участков их молекулярных цепей (спейсеров) и свойствами образуемых ими мезофаз. Проведенные к настоящему времени исследования показали, что хотя активной компонентой, способствующей возникновению полимерной мезофазы с ориентационным дальним порядком, являются мезогенные фрагменты полимерной цепи, свойства мезофазы могут резко различаться при вариации строения спейсера. В работах [1, 2] сообщалось о влиянии длины алкильных спейсеров на термические свойства полимерных жидкких кристаллов, с мезогенными группами в основной цепи, проявляющимся в сильных чет-нечет эффектах.

Как уже отмечалось [3], свойства мезофазы, в особенности электрооптические и диэлектрические, определяются не только межмолекулярным ориентационным порядком, но существенно зависят и от внутримолекулярного ориентационного полярного и анизотропного порядка [4]. Существенным направлением в изучении свойств полимерных жидкких кристаллов является исследование их низкомолекулярных структурных аналогов, моделирующих участки полимерной цепи [5]. Эти исследования создают эксперимен-

тальный и теоретический фундамент для дальнейшего изучения полимерных мезофаз.

Весьма подходящими химическими соединениями, моделирующими фрагменты ЖК-полимера, мезогенного в основной цепи, являются молекулы 4,4'-бис-цианбифенилоксиалканов (БЦБОА)



Они позволяют проследить влияние длины и гибкости спейсера на свойства мезофазы. В недавно опубликованной работе [3] эти соединения изучены методом равновесного электрического двойного лучепреломления в разбавленных растворах для установления взаимосвязи между длиной алкильного спейсера и внутримолекулярным ориентационно-полярным порядком. В настоящей работе БЦБОА исследованы в нематической фазе методом пороговых упругих деформаций в электрических полях [6]. Цель работы – выявление влияния длины и гибкости спейсера на степень межмолекулярного ориентационного порядка и электрооптические свойства нематика, образуемого этими веществами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы БЦБОА синтезировали по методике [7]. Число  $n$  групп  $\text{CH}_2$  в спейсере варьировали от 2 до 12. Все полученные нами БЦБОА образуют нематические жидккие кристаллы; их температуры изотропизации  $T_{NI}$ , определенные

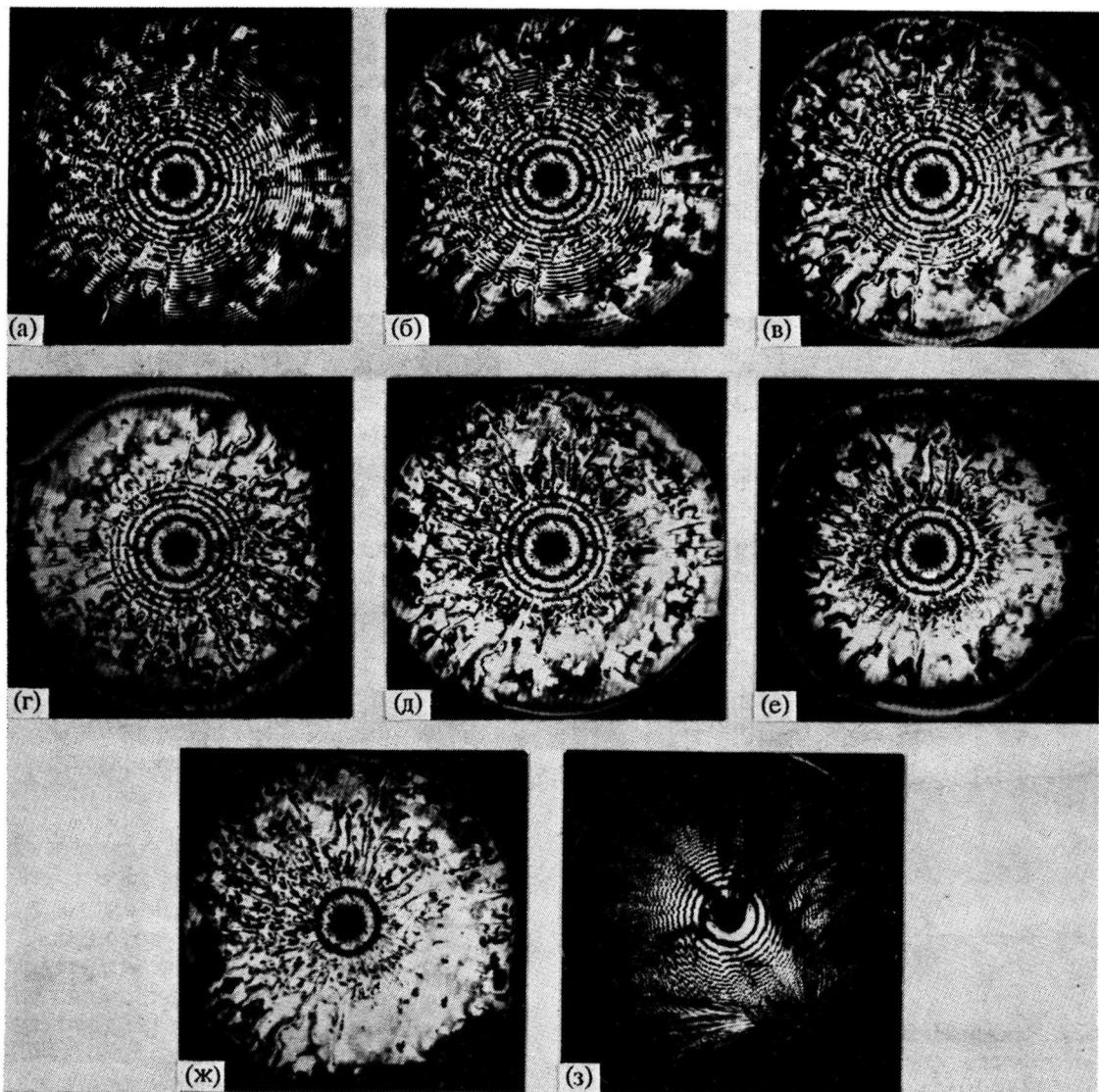
<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-05778).

Таблица 1. Оптическая анизотропия  $\Delta n$  нематиков БЦБОА при различных температурах  $\Delta T = (T_{NI} - T)$ 

$n$ ;	$T_{NI}$ , °C	$\Delta T$ , °C	$\Delta n$	$n$ ;	$T_{NI}$ , °C	$\Delta T$ , °C	$\Delta n$	$n$ ;	$T_{NI}$ , °C	$\Delta T$ , °C	$\Delta n$
2; 270	6	0.295		5; 186	74	0.355		8; 205	37	0.281	
	11.5	0.298			80.5	0.355			43.5	0.284	
	18	0.306			87	0.358			48.5	0.289	
	24	0.317			93	0.360			54	0.292	
	30	0.328			12	0.229			59.5	0.300	
	36	0.333			19.5	0.246			72.5	0.308	
	42	0.338			26.5	0.257			28	0.295	
	48	0.341			33	0.264			32	0.306	
	54	0.341			38.5	0.273			40	0.317	
	60.5	0.348			46	0.278			48	0.328	
	66.5	0.358			53	0.289			53	0.336	
	79	0.358			59	0.295			58.5	0.341	
	91	0.360			66	0.295			65	0.347	
	104	0.382			72.5	0.298			73	0.349	
	117	0.382			79	0.298		9; 176	8	0.202	
3; 169	2	0.197		6; 218	86	0.303			14	0.208	
	5	0.210			93	0.311			21	0.221	
	6	0.216			13.5	0.284			27.5	0.229	
	8.5	0.227			21	0.292			34	0.240	
	11	0.240			26	0.303			41	0.248	
	12.5	0.243			32	0.311			47.5	0.248	
	14	0.246			38	0.317			54	0.254	
	15	0.251			44	0.322			62	0.254	
	16.5	0.251			50.5	0.328		10; 187	9.5	0.240	
	17.5	0.251			57	0.333			16	0.251	
	20.5	0.262			63.5	0.337			22	0.262	
	23	0.268			69	0.340			29	0.270	
	26	0.278			75	0.344			35.5	0.277	
	28.5	0.284			82	0.351			42	0.284	
4; 255	15	0.308		7; 182	3	0.210			48.5	0.289	
	20	0.317			4.5	0.213			55.5	0.295	
	25	0.322			5.5	0.213			63	0.300	
	31	0.328			7	0.222		12; 171	8	0.238	
	37.5	0.336			8.5	0.222			14	0.246	
	44	0.336			10.5	0.235			21	0.257	
	50	0.344			16	0.240			27.5	0.268	
	56	0.344			21	0.251			34	0.273	
	62	0.344			26	0.262			41	0.280	
	68.5	0.349			31.5	0.270			47	0.287	

поляризационно-микроскопическим методом, представлены в табл. 1. Величина  $T_{NI}$  является периодической функцией  $n$ , что наглядно иллюстрирует чет-нечет эффект в термических свойствах БЦБОА.

Изучение электрооптических характеристик БЦБОА проводили в плоско-вогнутых слоях, толщиной до  $5 \times 10^{-3}$  см по методике, подробно описанной в работе [6]. Для приготовления препаратов использовали прозрачные стекла с тонким



**Рис. 1.** Поляризационно-микроскопические картины плоско-вогнутого слоя БЦБОА с  $n = 10$  в нематической фазе (а - ж) и в кристаллической фазе (з); а – исходная ориентация директора, параллельная плоскости препарата ( $E = 0$ ), б - ж – текстура, деформированная электрическим полем  $E \times 10^{-3} = 0.7$  (б), 1.27 (в), 2.11 (г), 3.24 (д), 4.23 (е) и 7.32 В/см (ж).

электропроводящим покрытием в качестве электродов, а также тонкие (толщиной до 0.1 см) плоско-выпуклые линзы с радиусом кривизны  $R = 4$  см. На стеклянных поверхностях все исследуемые нематики БЦБОА спонтанно образуют слои с планарной ориентацией директора; однородная (монодоменная) текстура слоев достигалась натиранием стекол в нужном направлении. Для наблюдения поляризационно-микроскопических картин, даваемых препаратами, в качестве источника света использовали ртутную лампу с зеленым светофильтром (длина световой волны  $\lambda = 5.46 \times 10^{-5}$  см). Температуру препарата определяли с помощью термопары с точностью до 1°C. Процесс переориентации нематиков в электриче-

ском поле осуществляли под действием синусоидальных полей в области частот от 10 до 500 кГц при разности потенциалов на электродах до 700 В. В слоях нематика БЦБОА с  $n = 2$ , диэлектрическая анизотропия которого оказалась отрицательной, ориентационную деформацию производили под совокупным действием электрического и магнитного полей по методу, разработанному ранее [8].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Оптическая анизотропия*

На рис. 1а представлена поляризационно-микроскопическая картина планарного слоя нематика БЦБОА с  $n = 10$ , полученная в отсутствие

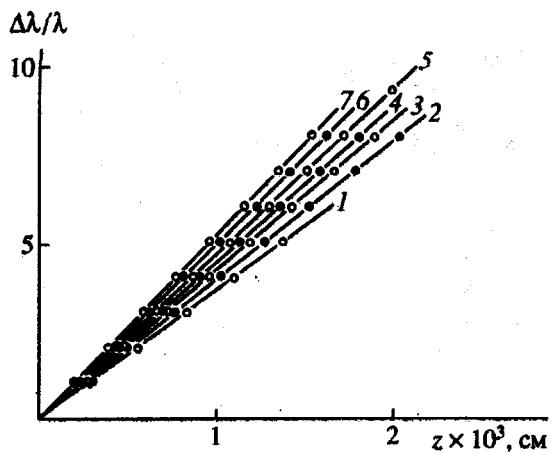


Рис. 2. Зависимость относительной разности хода  $\Delta\lambda/\lambda$  от толщины слоя  $z$  для БЦБОА с  $n = 3$  при  $\Delta T = 2$  (1), 5 (2), 8.5 (3), 11 (4), 16.5 (5), 23 (6) и  $28.5^{\circ}\text{C}$  (7).

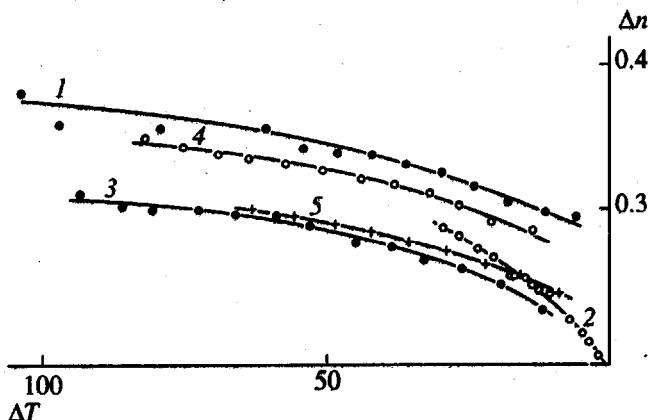


Рис. 3. Зависимость двойного лучепреломления  $\Delta n$  от температуры для БЦБОА с  $n = 2$  (1), 3 (2), 5 (3), 6 (4) и 10 (5).

электрического поля при температуре  $\Delta T = 30^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T = T_M - T$ ,  $T$  – температура измерения) и скрещенных поляризаторах. На рисунке видна система концентрических интерференционных полос. Каждая темная полоса соответствует разности хода интерферирующих лучей  $\Delta\lambda$ , равной целому числу длин волн ( $\Delta\lambda = k\lambda$ ,  $k = 1, 2, 3 \dots$ ). Аналогичные картины наблюдались и для всех других БЦБОА. Используя полученные картины, можно построить зависимости относительной разности хода  $\Delta\lambda/\lambda$  от толщины слоя  $z$  ( $z = r^2/2R$ , где  $r$  – радиус соответствующего темного кольца) при постоянной температуре  $T$ . Подобное построение проиллюстрировано рис. 2, на котором представлены зависимости относительной разности хода  $\Delta\lambda/\lambda$  от толщины слоя  $z$  для БЦБОА с  $n = 3$  при различных (постоянных) температурах. Видно, что  $\Delta\lambda/\lambda$  растет пропорционально  $z$ , отражая однородность ориентационной упорядоченности

нематика по всей исследованной области препарата. Аналогичные результаты наблюдены и для всех других БЦБОА. По наклонам прямых рис. 2 можно рассчитать величину двойного лучепреломления  $\Delta n$  нематика ( $\Delta n = n_e - n_o$ , где  $n_e$  и  $n_o$  – показатели преломления необыкновенного и обыкновенного лучей соответственно):

$$\Delta n = (\Delta\lambda/\lambda)(\lambda/z) \quad (1)$$

Полученные таким образом значения  $\Delta n$  для всех БЦБОА при различных температурах представлены в табл. 1. Те же данные приведены на рис. 3 в виде зависимости  $\Delta n$  от  $\Delta T$  для некоторых БЦБОА.

Из табл. 1 и рис. 3 видно, что  $\Delta n$  для всех БЦБОА монотонно возрастает с увеличением  $\Delta T$ . Такую зависимость можно ожидать, если обратиться к известному [9] приближенному (при не слишком больших  $\Delta n$ ) выражению, связывающему  $\Delta n$  нематика с его молекулярной массой  $M$ , плотностью  $\rho$  и анизотропией поляризуемости  $\Delta\alpha$  молекул

$$\Delta n = (2\pi/3n)(n^2 + 2)N_A(\Delta\alpha/M)\rho S, \quad (2)$$

где  $n$  – средний показатель преломления вещества,  $S$  – степень его нематического, ориентационного порядка. Из величин, входящих в правую часть выражения (2), температурно зависимыми являются величины  $(n^2 + 2)/n$ ,  $\rho$  и  $S$ ; каждая из них растет с увеличением  $\Delta T$ . Однако основной вклад в рост  $\Delta n$  вносит температурное изменение  $S$ . Поэтому в первом приближении температурную зависимость оптической анизотропии  $\Delta n$  нематика можно отождествлять с температурной зависимостью степени его ориентационного порядка  $S$ . Величина  $\Delta\alpha$  в уравнении (2) для ароматических соединений (в том числе и для БЦБОА) в значительной степени определяется анизотропией поляризуемости мезогенной части молекулы. Поэтому величину  $S$ , оцениваемую по значению  $\Delta n$ , следует рассматривать в первую очередь как характеристику ориентационной упорядоченности ароматических мезогенных фрагментов молекул в нематике.

Как следует из данных табл. 1 и рис. 3, величина  $\Delta n$  зависит не только от температуры, но и от длины оксиалкильного спейсера. При обсуждении зависимости  $\Delta n$  от числа групп  $\text{CH}_2$  в оксиалкильной цепи, сравнение различных гомологов БЦБОА резонно проводить при одной и той же относительной температуре  $\tau = \Delta T/T_M$ , т.е. при разных абсолютных температурах  $T = T_M(1 - \tau)$ . В табл. 2 приведены анизотропии  $\Delta n$  исследованных нами БЦБОА, определенные при относительной температуре  $\tau = 0.057$  и соответственно при абсолютных температурах нематиков  $T = 0.943T_M$  К. Эти же данные представлены на рис. 4 в виде зависимости  $\Delta n$  от числа  $n$  групп  $\text{CH}_2$  в оксиалкильной цепи молекулы.

Кривые рис. 4 демонстрируют резко выраженный чет-нечет эффект, проявляющийся в возрастании  $\Delta n$  при добавлении четной группы  $\text{CH}_2$  в оксиалкильную цепь молекулы и в уменьшении  $\Delta n$  при добавлении нечетной группы. Эти периодические изменения  $\Delta n$  отражают, согласно выражению (2), изменение степени ориентационного порядка  $S$  мезофазы при удлинении алкильной цепи.

Проявления чет-нечет эффекта в оптической анизотропии хорошо известны и для других низкомолекулярных нематиков. Так, например, они наблюдались в рядах диалкилазоксибензолов [10], аллоксибензойных кислот [11], их цианфениловых эфиров [12] и других нематиков [9]. Однако для всех этих жидких кристаллов периодическое изменение  $\Delta n$  выражено значительно слабее, чем обнаруженные нами для БЦБОА. Этот факт можно понять, если учесть отличие молекулярной структуры БЦБОА от структуры перечисленных жидких кристаллов, молекулы которых состоят из жесткой мезогенной (обычно ароматической) центральной части и одной или (чаще) двух примыкающих к ней концевых алкильных цепей. Напротив, в молекулах БЦБОА центральной частью является гибкая метиленовая цепь, а жесткие мезогенные бифениловые группы – концевые участки молекулы. В молекулах с мезогенной центральной частью удлинение концевой алкильной цепи (которая в нематике находится преимущественно в *транс*-конформации) на одну группу  $\text{CH}_2$  сопровождается изменением угла между *пара*-ароматической осью мезогенного ядра и крайней C–C-связью цепи, что приводит к изменению ориентационного порядка в жидком кристалле. Напротив, в молекулах БЦБОА удлинение центральной алкильной цепи на одну группу  $\text{CH}_2$  сопровождается изменением угла между *пара*-ароматическими осями двух мезогенных цианбифениловых концевых участков молекулы, что вызывает более резкие изменения ориентационного порядка в жидком кристалле, нежели в случае молекул с мезогенной центральной частью.

Другое отличие свойств БЦБОА от свойств молекул с мезогенной центральной частью проявляется в том, что амплитуда периодических изменений  $\Delta n$  (а следовательно и  $S$ ) на рис. 4 изменяется достаточно слабо с увеличением длины алкильной цепи. Это различие в свойствах может означать, что в среде с нематическим порядком наличие двух мезогенных цианбифениловых фрагментов на концах метиленовой цепи молекулы способствует сохранению в ней заметного числа *транс*-конформеров не только в случае низших, но и в случае более высоких членов гомологического ряда БЦБОА. Стабильность величины скачков  $\Delta n$  (и соответственно  $S$ ) при изменении  $n$ , иллюстрируемая рис. 4, согласуется с данными работы [13]. В этой работе методом

Таблица 2. Электрооптические характеристики нематиков БЦБОА с различным числом  $n$  метиленовых групп в спайсерсе при равных относительных температурах  $\tau = 0.057$

$n$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\Delta n$	$S$	$V_0, \text{ В}$	$1/V_0^2 S, \text{ В}^{-2}$
2	31	0.333	0.59	-6.10	-0.043
3	25.2	0.274	0.49	2.00	0.51
4	30.1	0.326	0.59	8.45	0.024
5	26.2	0.256	0.47	2.48	0.34
6	28.0	0.315	0.59	3.48	0.14
7	26.0	0.260	0.50	1.63	0.74
8	27.2	0.298	0.59	2.12	0.37
9	25.6	0.227	0.47	1.75	0.69
10	26.2	0.266	0.59	1.76	0.55
12	25.3	0.264	0.59	1.66	0.61

ЯМР определены параметры ориентационного порядка  $S$  цианбифениловых групп в нематиках ряда БЦБОА и показано, что в области  $n$  от 5 до 12 весьма большие амплитуды периодических изменений  $S$  при чет-нечет чередованиях практически не меняются с ростом  $n$ .

Вместе с тем нельзя не заметить отличия зависимости  $\Delta n$  от  $n$ , представленной на рис. 4, от зависимости  $S$  от  $n$ , полученной в работе [13], согласно которой в ряду только четных гомологов, как и в ряду только нечетных гомологов БЦБОА значения  $S$  практически не меняются при изменении  $n$ . Напротив, на рис. 4 отчетливо видно, что как в ряду четных, так и в ряду нечетных гомологов  $\Delta n$  уменьшается с увеличением числа групп  $\text{CH}_2$  в алкильной цепи. Это уменьшение  $\Delta n$ , иллюстрируемое штриховыми линиями 1 и 2 на рис. 4, можно объяснить тем, что с удлинением алкильной цепи уменьшается удельная анизотропия  $\Delta\alpha/M$  молекулы БЦБОА. Действительно, основной вклад в разность главных поляризуемостей

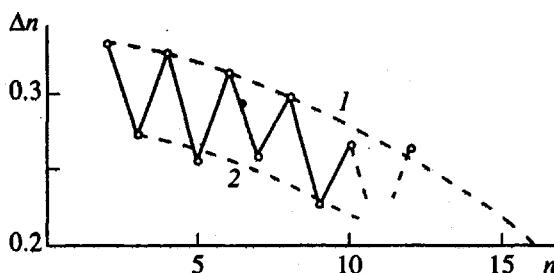


Рис. 4. Зависимость двойного лучепреломления  $\Delta n$  от числа  $n$  групп  $\text{CH}_2$  в оксиалкановой цепи для гомологов БЦБОА при относительной температуре  $\Delta T/T_{NI} = 0.057$ . Штриховые линии 1 и 2 – зависимости только для четных и только для нечетных  $n$  соответственно.

$\Delta\alpha$  молекулы БЦБОА вносят две оптически анизотропные цианбифениловые группы. С удлинением алкильной цепи этот вклад не меняется, тогда как молекулярная масса  $M$  при этом растет, что должно приводить к уменьшению  $\Delta\alpha/M$  и соответственно  $\Delta n$  нематика при неизменном значении  $S$ .

Учитывая сказанное выше, можно сравнить двойное лучепреломление  $\Delta n$  БЦБОА с величинами, известными для некоторых цианбифенилоксиалканов  $N \equiv C - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - O - C_n\text{H}_{2n+1}$  [9, 14].

Как уже отмечалось, сравнивать следует величины  $\Delta n$ , полученные при одной и той же относительной температуре  $\tau$ .

В работе [14] для цианбифенилоксиоктана ( $n = 8$ ,  $T_{NI} = 351.3$  К) было определено значение  $\Delta n = 0.197$  при длине волны  $\lambda = 5.46 \times 10^{-5}$  см и температуре  $T = 331.3$  К ( $\tau = 0.057$ ), т.е. в спектральных и температурных условиях, идентичных тем, в которых были получены данные для БЦБОА, представленные на рис. 4. Если кривую  $I$ , описывающую зависимость  $\Delta n$  от  $n$  для ряда четных гомологов, экстраполировать к величине  $n = 16$ , то можно получить  $\Delta n \approx 0.20$ , что в пределах погрешности совпадает с величиной 0.197, определенной для цианбифенилоксиоктана [14]. Такое совпадение представляется не случайным. Действительно относительные доли сильно анизотропной оксицианбифениловой и слабо анизотропной алкильной компонент в молекулах цианбифенилоксиоктана ( $n = 8$ ) и бис-цианбифенилоксиалкана  $n = 16$  совпадают, и следовательно, согласно уравнению (2), значения  $\Delta\alpha/M$  и  $\Delta n$  для этих молекул должны быть близкими.

Препараты некоторых из изученных БЦБОА при кристаллизации сохраняют достаточно четкую систему интерференционных колец (рис. 1з), что позволяет, используя построение рис. 2 и соотношение (1), определить величину двойного лучепреломления  $\Delta n$  для этих БЦБОА в кристаллической фазе. Так, для БЦБОА с  $n = 10$   $\Delta n$  оказалось равным 0.453. Если теперь предположить, что БЦБОА с  $n = 10$  образует при кристаллизации одноосный кристалл, то по отношению двойного лучепреломления нематической фазы к двумлучепреломлению кристалла можно оценить абсолютное значение степени межмолекулярного ориентационного порядка  $S$  его мезофазы (строго говоря  $S$  пропорционально отношению анизотропий молярных рефракций нематика и кристалла). Оцененная таким образом величина  $S$  для БЦБОА  $n = 10$  меняется в пределах от 0.52 до 0.66 при вариации температуры  $\Delta T$  от 10°C до 63°C. Полученные значения  $S$  можно считать вполне разумными, если сравнить их с величиной  $S = 0.5$ , определенной методом ЯМР для бис-цианбифенилоксидекана при температуре  $T_{NI}$  [13].

Значение  $S$  БЦБОА с  $n = 10$  при температуре  $\tau = 0.057$  можно оценить исходя из данных рис. 3 (кривая 5) и значения  $\Delta n = 0.453$  для кристалла. Это значение  $S$  оказалось равным 0.59, и его можно принять и для всех других четных гомологов при  $\tau = 0.057$ , если учесть сказанное при обсуждении данных рис. 4. Значения  $S$  для нечетных гомологов при той же температуре были оценены по величинам скачков  $\Delta n$  (рис. 4). Полученные значения  $S$  приведены в табл. 2.

### Упругие деформации и диэлектрические свойства

Результаты, полученные для БЦБОА методом упругих деформаций в электрических полях, иллюстрирует рис. 1б - 1ж. На этом рисунке представлены поляризационно-микроскопические картины исходно планарного слоя нематика БЦБОА с  $n = 10$ , текстура которого деформирована электрическим полем различной напряженности  $E$ . Видно, что возникшая деформация является деформацией поперечного изгиба, при которой система интерференционных колец нарушается в области толщины слоя  $z \geq z_k$ . Последнее соответствует пороговому характеру переориентации продольных осей молекул БЦБОА с  $n = 10$  вдоль направления электрического поля и свидетельствует о положительном знаке диэлектрической анизотропии  $\Delta\epsilon$  изучаемого нематика. Аналогичные результаты были получены и для всех других БЦБОА (за исключением БЦБОА с  $n = 2$ ). По полученным картинам, измеряя радиус  $r_k$  критической границы, можно рассчитать величину порогового потенциала  $V_0$  БЦБОА:

$$V_0 = z_k E, \quad z_k = r_k^2 / 2R, \quad (3)$$

где  $R$  – радиус кривизны линзы,  $z_k$  – толщина слоя, соответствующего критической границе. При вычислении  $V_0$  по выражению (3) следует иметь в виду, что величина  $r_k$  определяется с точностью до половины интерференционного кольца, и для уменьшения погрешности в определении  $V_0$  измерения следует проводить при не слишком малых  $z_k$ , т.е. при не слишком больших  $E$  (см., например, рис. 1б - 1г). Определенные таким образом при различных температурах значения  $V_0$  для БЦБОА с  $n = 3 - 12$  представлены в табл. 3.

В отличие от всех других гомологов исследованного ряда БЦБОА диэлектрическая анизотропия нематика бис-цианбифенилоксидетана ( $n = 2$ ) оказалась отрицательной. Поэтому для осуществления деформации в планарном слое этого жидкого кристалла был применен метод, в котором препарат подвергался совместному действию магнитного и электрического полей, направленных нормально к плоскости (и соответственно директору) препарата. При такой геометрии опыта

Таблица 3. Пороговый потенциал  $V_0$  БЦБОА при различных температурах  $\Delta T = (T_{NI} - T)$ 

$n$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$V_0, \text{ В}$	$n$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$V_0, \text{ В}$	$n$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$V_0, \text{ В}$
2	31	-3.10		46	2.36		46.5	2.77
3	3.5	1.80		53	2.61		53	2.59
	6	1.99		59	2.59		57	2.73
	8.5	1.95		66	2.73		65	3.00
	11	1.95		72.5	2.53		74	3.30
	12.5	2.05	6	13.5	3.76	9	8	1.92
	14	2.00		21	3.60		14	1.93
	15	1.90		26	3.48		21	1.79
	16.5	1.96		32	3.42		27.5	1.72
	17.5	1.96		38	3.39		34	1.70
	20.5	2.03		44	3.29		41	1.64
	23	2.15		50.5	3.26	10	9.5	1.62
	26	2.04		57	3.22		16	1.54
	28.5	2.01		69	3.35		22	1.65
4	20	8.70	7	3	1.64		29	1.78
	25	8.80		4.5	1.61		35.5	1.97
	31	8.30		5.5	1.58		42	2.02
	37.5	8.40		10.5	1.67		48.5	2.27
	44	8.50		16	1.60		55.5	2.49
	50	8.30		21	1.57		63	2.85
	56	8.40		26	1.63	12	8	1.35
	62	8.30		31.5	1.68		14	1.49
	68.5	8.40		37	1.70		21	1.51
	74	8.30		43.5	1.73		27.5	1.73
5	13	2.64	8	10	1.86		34	1.92
	19	2.45		17	2.05		41	2.06
	26.5	2.50		25	2.04		47	2.40
	33	2.45		29	2.05			
	38.5	2.37		39	2.23			

условие равновесной пороговой деформации определяется следующим уравнением [8]:

$$\Delta\chi H^2 + (\Delta\varepsilon/4\pi) E^2 = \pi^2 K_1/z_k^2, \quad (4)$$

где  $H$  – напряженность магнитного поля,  $\Delta\chi$  – разность главных магнитных восприимчивостей (магнитная анизотропия) нематика,  $\Delta\varepsilon$  – разность его главных диэлектрических проницаемостей (диэлектрическая анизотропия),  $K_1$  – константа упругости поперечного изгиба жидкого кристалла.

На первом этапе опыта текстуру препарата деформировали магнитным полем в отсутствие электрического ( $E = 0$  в уравнении (4)) и по экспериментальным значениям  $H$  и  $z_k$  определяли постоянную Фредерикса  $F$  [15]

$$F = z_k H = \pi(K_1/\Delta\chi)^{1/2}, \quad (5)$$

величина которой для БЦБОА с  $n = 2$  при температуре  $\Delta T = 31^\circ\text{C}$  ( $\tau = 0.057$ ) оказалась равной 4.5 см Гс.

На втором этапе опыта, при совместном действии магнитного и электрического полей определяли напряженность электрического поля  $E$ , при которой деформированная магнитным полем текстура нематика возвращалась в исходное пленарное состояние (в уравнении (4)  $1/z_k = 0$ ). Для БЦБОА с  $n = 2$  (при  $\tau = 0.057$ ) отношение напряженностей таких “эквивалентных” полей оказалось равным  $E/H = 2(\pi\Delta\chi/|\Delta\varepsilon|)^{1/2} = 1.36 \text{ В см}^{-1} \text{ Гс}^{-1}$ . Заменяя  $H = F/z_k$ , получим  $z_k E = 1.36 F \text{ В см}^{-1} \text{ Гс}^{-1}$ . Учитывая полученное нами численное значение  $F$ , находим критический потенциал деформации БЦБОА с  $n = 2$  в электрическом поле

$$V_0 = z_k E = 2\pi^{3/2} (K_1/|\Delta\varepsilon|)^{1/2} = -6.1 \text{ В} \quad (6)$$

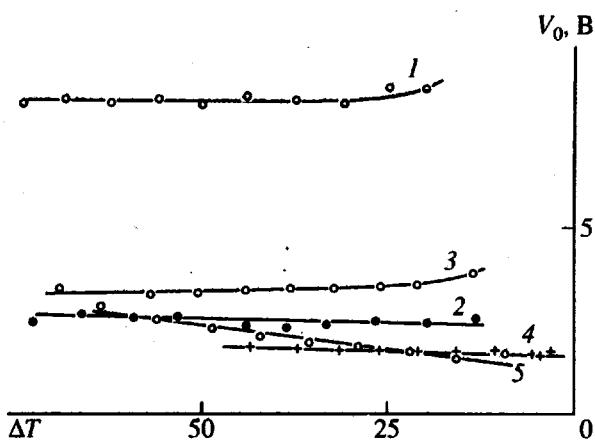


Рис. 5. Зависимость порогового потенциала  $V_0$  от температуры  $\Delta T$  для БЦБОА с  $n = 4$  (1), 5 (2), 6 (3), 7 (4) и 10 (5).

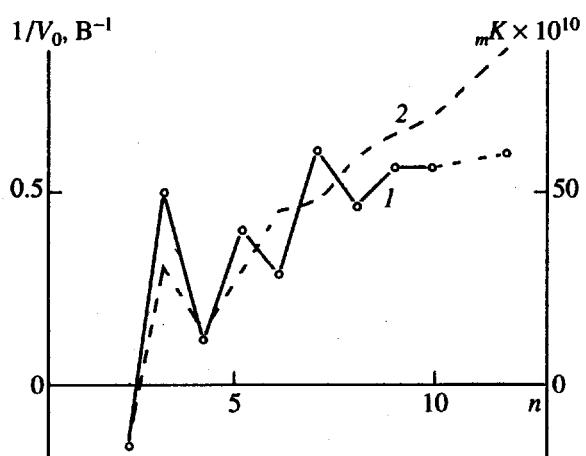


Рис. 6. Зависимости обратного значения порогового потенциала  $1/V_0$  для нематиков БЦБОА (1) и мольной постоянной Керра  $mK$  для растворов БЦБОА в бензоле (2) от числа  $n$   $\text{CH}_2$ -групп в оксиалкановой цепи.

Отрицательный знак  $V_0$  условно обозначает, что  $\Delta\epsilon$  нематика отрицательна.

По данным табл. 3 на рис. 5 представлена зависимость  $V_0$  от  $\Delta T$  для некоторых БЦБОА. Видно, что эта зависимость для низших гомологов весьма слаба. Однако в случае высших гомологов, например, при  $n = 10$  (кривая 5)  $V_0$  заметно уменьшается с повышением температуры. С учетом уравнения (6) это значит, что константа упругости  $K_1$  этого нематика уменьшается с повышением  $T$  резче, чем его диэлектрическая анизотропия  $\Delta\epsilon$ . Это типично для низкомолекулярных неассоциированных нематиков, молекулы которых имеют жесткую мезогенную центральную часть [6, 8]. Алкильная цепная центральная часть молекулы БЦБОА с  $n = 10$  не жестка и не мезогенна. Однако именно значительные длина и гибкость этой

части могут способствовать тому, что некоторые свойства молекулы БЦБОА с  $n = 10$  в мезофазе окажутся близкими к свойствам совокупности двух молекул с жесткими мезогенными центральными частями. По-видимому, к таким свойствам относится и температурная зависимость  $K_1/\Delta\epsilon$ , представленная кривой 5 на рис. 5.

Из табл. 3 и рис. 5 видно, что при постоянной температуре величина  $V_0$  резко и немонотонно зависит от длины алкильного спейсера молекул БЦБОА, причем  $V_0$  даже меняет знак. Последнее обстоятельство показывает, что в зависимости  $V_0$  от числа групп  $\text{CH}_2$  в алкильной цепи решающую роль играют изменения величины и знака диэлектрической анизотропии  $\Delta\epsilon$  нематика (хотя некоторое значение при этом, согласно формуле (6), могут иметь и вариации его константы упругости  $K_1$ ). Поэтому в последующем полученные данные обсуждаются в терминах зависимости  $1/V_0$  от  $n$ , поскольку именно эта зависимость может (по крайней мере качественно) характеризовать соответствующие изменения  $\Delta\epsilon$ . Как при обсуждении оптической анизотропии  $\Delta n$ , мы сравниваем величины  $V_0$  и  $1/V_0$ , полученные для различных гомологов БЦБОА при одной и той же относительной температуре  $\tau = 0.057$ . В табл. 2 приведены значения  $V_0$ , а на рис. 6 (кривая 1) представлены соответствующие им величины  $1/V_0$  в зависимости от числа  $n$  групп  $\text{CH}_2$  в алкильной цепи молекулы.

Кривая 1 на рис. 6 наглядно иллюстрирует ярко выраженную периодичность в изменении  $1/V_0$  с ростом  $n$ , сопровождающуюся переменой знака  $1/V_0$  при переходе от  $n = 2$  к  $n = 3$ . Эта периодичность есть проявление чет-нечет эффекта в диэлектрических свойствах нематиков БЦБОА и связана с изменениями степени порядка в изучаемой системе. Однако, если сравнить кривую 1 на рис. 6 с зависимостью анизотропии  $\Delta n$  (и соответственно степени нематического порядка  $S$ ) от  $n$  на рис. 4, то легко увидеть существенное различие между этими двумя кривыми. Максимумы  $\Delta n$  (и следовательно,  $S$ ) соответствуют гомологам БЦБОА с четными  $n$ , а максимумы  $1/V_0$  (и следовательно  $\Delta\epsilon$ ), наоборот, относятся к гомологам с нечетным  $n$ . Кроме того, как для четного, так и для нечетного рядов гомологов увеличение  $n$  сопровождается в среднем возрастанием положительной диэлектрической анизотропии  $\Delta\epsilon$ , тогда как положительная оптическая анизотропия  $\Delta n$  для тех же гомологов уменьшается с увеличением  $n$ .

Отмеченные различия в зависимостях  $\Delta n$  от  $n$  и  $1/V_0$  (или  $\Delta\epsilon$ ) от  $n$  обусловлены различиями в молекулярных характеристиках, определяющих оптические и диэлектрические свойства изучаемых нематиков. Если оптическая анизотропия  $\Delta n$  мезофазы, согласно уравнению (2), определяется анизотропией  $\Delta\alpha$  ее молекул и степенью

межмолекулярного ориентационного (нематического) порядка  $S$ , то диэлектрическая анизотропия  $\Delta\epsilon$  зависит не только от этих двух структурных характеристик. В значительной степени она определяется дипольной архитектурой молекул, т.е. их внутримолекулярным ориентационно-полярным порядком.

Теория диэлектрических свойств нематических жидких кристаллов [16], в которой моделью является жесткая частица с осевой симметрией диэлектрических свойств, анизотропией поляризуемости  $\Delta\epsilon$  и дипольным моментом  $\mu$ , наклоненным под углом  $\theta$  к оси симметрии, приводит к следующему выражению для диэлектрической анизотропии нематика:

$$\Delta\epsilon = 4\pi N_A P Q X S. \quad (7)$$

Здесь  $P$  и  $Q$  – постоянные множители внутреннего поля,  $S$  – степень нематического порядка, а функция

$$X = \Delta\delta + (\mu^2/2kT)(3\cos^2\theta - 1) \quad (8)$$

характеризует внутримолекулярный ориентационно-полярный порядок в нематике. Выражение для  $X$  с точностью до множителя  $\Delta\alpha$  идентично формуле мольной постоянной Керра  $\text{m}K$  для ансамбля полярных анизотропных молекул в растворе. Оно обсуждалось при анализе данных по электрическому ДЛП в растворах БЦБОА в работе [3], где было показано, что в явлении электрического ДЛП в гомологическом ряду БЦБОА существенное значение имеют как равновесная, так и кинетическая гибкость оксиалкановой цепи молекулы. При этом для низших гомологов наиболее существенна роль равновесной, а для высших – кинетической гибкости оксиалканового спейсера. Как следствие этого, взаимная корреляция в ориентациях анизотропных полярных звеньев молекулы (характеризующая степень внутримолекулярного ориентационно-полярного порядка молекулы) с удлинением оксиалкановой цепи ослабляется, что проявляется в постепенном исчезновении чет-нечет эффекта и в общем подъеме кривой зависимости  $\text{m}K$  от  $n$ . Эта кривая, по данным работы [3], представлена штриховой линией 2 на рис. 6 и имеет ряд общих черт с кривой 1 того же рисунка.

Впрочем значение  $\text{m}K$ , характеризующее внутримолекулярный ориентационно-полярный порядок молекулы в растворе, логичнее сравнивать с величиной  $X$ , характеризующей внутримолекулярный ориентационно-полярный порядок молекулы в нематической фазе. Согласно уравнению (7),  $X = (\Delta\epsilon/S)4\pi N_A P Q$  или, с учетом выражения (6),  $X = (\pi^2/N_A P Q)K_1/V_0^2 S$ . Таким образом, с точностью до множителя  $K_1$ , величину  $1/V_0^2 S$  можно рассматривать как характеристику внутримолеку-

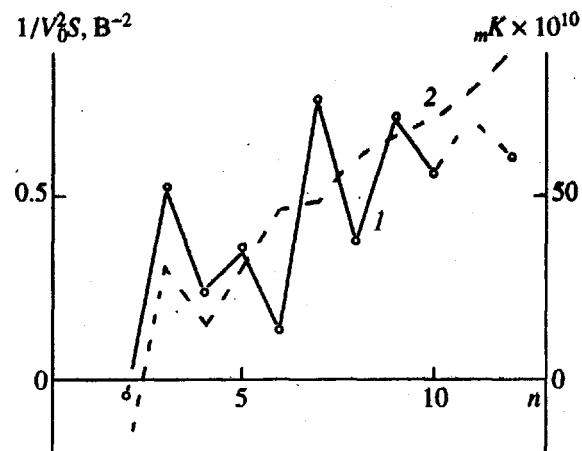


Рис. 7. Зависимость величины  $1/V_0^2 S$  для нематиков БЦБОА (1) и мольной постоянной Керра  $\text{m}K$  для растворов БЦБОА в бензole (2) от числа  $n$  метиленовых групп в оксиалкановой цепи.

лярного ориентационно-полярного порядка молекул БЦБОА в нематической фазе. Значения  $1/V_0^2 S$  приведены в последней строке табл. 2. Эти же значения представлены в зависимости от  $n$  на рис. 7. На этом же рисунке для сравнения показана зависимость  $\text{m}K$  от  $n$  для БЦБОА в растворах [3].

Обе кривые на рис. 7 отражают увеличение положительного значения  $\text{m}K$  и  $1/V_0^2 S$  с ростом  $n$ , сопровождающееся переменой знака этих величин (и соответственно знаков электрического ДЛП в растворе и  $\Delta\epsilon$  в нематике) с отрицательного на положительный при переходе от  $n = 2$  к  $n = 3$ . В области  $n \leq 5$  ход этих кривых практически идентичен и сопровождается резкими чет-нечет изменениями, при которых максимумы величин  $\text{m}K$  и  $1/V_0^2 S$  приходятся на нечетные  $n$ . Это значит, что для низших гомологов ряда БЦБОА удлинение алкильной цепи приводит к таким конформационным превращениям в молекуле, которые изменяют ее внутримолекулярный ориентационно-полярный порядок в растворе и в мезофазе аналогичным образом. Эти превращения в значительной степени определяются равновесной гибкостью цепи [3].

Для высших гомологов БЦБОА ( $n > 5$ ) в ходе кривых 1 и 2 на рис. 7 заметны существенные различия. Чет-нечет эффект, проявляющийся в колебаниях значений  $\text{m}K$  при увеличении  $n$ , практически затухает при  $n > 5$ , в то время как величина  $1/V_0^2 S$  (а следовательно, и внутримолекулярный ориентационно-полярный порядок) продолжает периодически изменяться по всему исследованному ряду (до  $n = 12$ ).

Как уже указывалось выше, исчезновение чет-нечет эффекта в ходе кривой 2 для высших

гомологов БЦБОА можно объяснить нарушением их внутримолекулярного ориентационно-полярного порядка в растворе вследствие увеличения кинетической гибкости молекулярных цепей при их удлинении. В соответствии с этим наличие чередований в ходе кривой I на рис. 7 должно означать сохранение внутримолекулярного ориентационно-полярного порядка в молекулах высших гомологов БЦБОА в нематической фазе. Таким образом, хотя анизотропия диэлектрических свойств нематической фазы в значительной степени зависит от внутримолекулярной дипольной структуры, наличие нематического потенциала играет существенную роль в поддержании упорядоченности этой структуры.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Strzelecki L., Van Luyen D. // Eur. Polym. J. 1980. V. 16. № 3. P. 299.
2. Blumstein A., Thomas O. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 5. P. 1264.
3. Цветков Н.В., Зуев В.В., Диденко С.А., Цветков В.Н. // Влияние длины гибких ферментов цепи на электрооптические характеристики цепных мезогенных молекул в растворах. Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1265.
4. Tsvetkov V.N., Rjumtsev E.I., Shtennikova I.N. // Liquid Crystalline Order in Polymers / Ed. by Blumstein A. New York: Acad. Press, 1978. P. 44.
5. Tsvetkov V.N., Tsvetkov N.V., Andreeva L.N., Bilibin A.Yu., Skorokhodov S.S. // Eur. Polym. J. 1993. V. 29. № 7. P. 1003.
6. Tsvetkov V.N., Tsvetkov N.V., Andreeva L.N. // Polym. Sci. 1993. V. 35. № 2. P. 238.
7. Emsley J.W., Luckurst G.R., Shilstone G.N., Sage I. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1984. V. 102 (Letters). P. 223.
8. Tsvetkov V.N. // Acta Physicochimica URSS. 1937. V. 6. № 6. P. 865.
9. De Jeu W.H. Physical Properties of Liquid Crystalline Materials. New York: Gordon and Breach Sci. Publ., 1980.
10. Цветков В.Н., Рюмцев Е.И., Коломиец И.П., Ковшик А.П., Ганцева Н.Л. // Оптика и спектроскопия. 1973. Т. 35. № 5. С. 880.
11. Рюмцев Е.И., Ковшик А.П., Коломиец И.П., Цветков В.Н. // Кристаллография. 1973. Т. 18. № 6. С. 1246.
12. Ковшик А.П., Денимте Ю.И., Рюмцев Е.И., Цветков В.Н. // Кристаллография. 1975. Т. 22. № 4. С. 861.
13. Emsley J.W., Luckurst G.R., Shilstone G.N. // Molec. Phys. 1984. V. 53. № 4. P. 1023.
14. Рюмцев Е.И., Ротинян Т.А., Ковшик А.П., Даувила Ю.Ю., Денис Г.И., Цветков В.Н. // Оптика и спектроскопия. 1976. Т. 41. № 1. С. 65.
15. Freericksz V.K., Zolina V.V. // Z. Kristallogr. 1931. B. 79. № 3. S. 255.
16. Maier W., Meier G. // Z. Naturforschung. 1961. B. 16a. № 2. S. 262.

### The Effect of the Length of Flexible Chain Fragments on Electrooptical Properties of Mesophase Formed by Chain Molecules

V. N. Tsvetkov, N. V. Tsvetkov, V. V. Zuev, and S. A. Didenko

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences  
Bol'shoi Prospect 31, St. Petersburg, 199004 Russia

**Abstract** – The optical and dielectric properties of planar nematic films of liquid crystals representing a series of 4,4'-bis-cyanobiphenyloxyalkanes containing from 2 to 12 CH<sub>2</sub> groups in the alkyl chain were studied by polarization microscopy and threshold elastic deformations in the electric field. The optical anisotropy  $\Delta n$ , threshold potentials  $V_0$  of elastic deformation, and the temperature variation of  $\Delta n$  and  $V_0$  values were measured for the entire homologous series. The  $\Delta n$  values were used to determine the nematic order parameters  $S$ . The dependence of the  $\Delta n$ ,  $S$ , and  $V_0$  values on the number  $\Delta n$  of CH<sub>2</sub> groups in the oxyalkyl chain exhibits a strong odd-even effect. This is explained by structural features of the molecules in which a flexible core links two rigid mesogenic terminal fragments. Several conclusions are made concerning the role of intramolecular orientation-polar and intermolecular (nematic) orders in the formation of dielectric properties of nematic liquid crystals.