

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ И МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИИ НЕМАТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ИТТЕРБИЯ

Л. А. Добрун^{a*}, А. С. Сахацкий^a, А. П. Ковшик^a, Е. И. Рюмцев^a,
И. П. Коломиец^a, А. А. Князев^b, Ю. Г. Галяметдинов^b

^a Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Санкт-Петербург, Россия

^b Казанский Национальный исследовательский технологический университет
420015, Казань, Россия

Поступила в редакцию 31 октября 2014 г.

Определены знак и величина диэлектрической анизотропии парамагнитного нематического жидкокристаллического комплекса на основе иттербия-трис[1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)октан-1,3-диано]-[5,5'-ди(гептадецил)-2,2'-бипиридин]иттербия. Получена температурная зависимость компонент диэлектрической проницаемости комплекса в интервале температур существования нематической фазы. Также экспериментально определен знак анизотропии магнитной восприимчивости этого соединения.

DOI: 10.7868/S0044451015050201

В недавно опубликованной работе [1] сообщались первые результаты исследования диэлектрических свойств парамагнитного нематического жидкокристаллического комплекса трис[1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)октан-1,3-диано]-[5,5'-ди(гептадецил)-2,2'-бипиридин]иттербия $\text{Yb}(\text{DDk}_{3-5})_3\text{Vru}_{17-17}$. Измерения компонент диэлектрической проницаемости проводились в плоском титановом конденсаторе с расстоянием между электродами 250 мкм. Исследуемое вещество в нематической фазе ориентировалось с помощью магнитного поля напряженностью $H = 5000$ Э. Было обнаружено, что при угле $\beta = 10^\circ$ между направлениями ориентирующего магнитного поля и измерительного электрического поля диэлектрическая проницаемость комплекса имеет максимальное значение ε_1 . Минимальное значение диэлектрической проницаемости ε_2 принимала при угле, отличающемся от первого на 90° . Однако в работе не было установлено соответствие между измеренными компонентами ε_1 , ε_2 и составляющими диэлектрической проницаемости параллельной ε_{\parallel} и перпендикулярной ε_{\perp} направлению преимущественной ориентации молекул

(директору). Причиной этого явилось отсутствие экспериментальных данных о знаке анизотропии магнитной восприимчивости $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ и, следовательно, о характере ориентации директора жидкокристаллического образца магнитным полем относительно электрического поля в измерительной ячейке. Поэтому величина и знак диэлектрической анизотропии $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$, которая определяет возможность управления ориентацией жидких кристаллов электрическими полями, остались неопределенными. Задачей настоящей работы является нахождение значений ε_{\parallel} и ε_{\perp} , а также экспериментальное определение знака и величины анизотропии магнитной восприимчивости нематического жидкокристаллического комплекса $\text{Yb}(\text{DDk}_{3-5})_3\text{Vru}_{17-17}$.

Для установления связи между измеренными компонентами ε_1 , ε_2 и составляющими диэлектрической проницаемости комплекса ε_{\parallel} , ε_{\perp} был экспериментально определен знак диэлектрической анизотропии $\Delta\varepsilon$. С этой целью исследовалось воздействие электрического поля на однородно ориентированный образец $\text{Yb}(\text{DDk}_{3-5})_3\text{Vru}_{17-17}$. Слой жидкого кристалла толщиной 60 мкм помещался между двумя стеклами с нанесенными на них прозрачными проводящими покрытиями. Поверхности стекол были обработаны путем натирания бархатной тка-

*E-mail: l.dobrun@spbu.ru

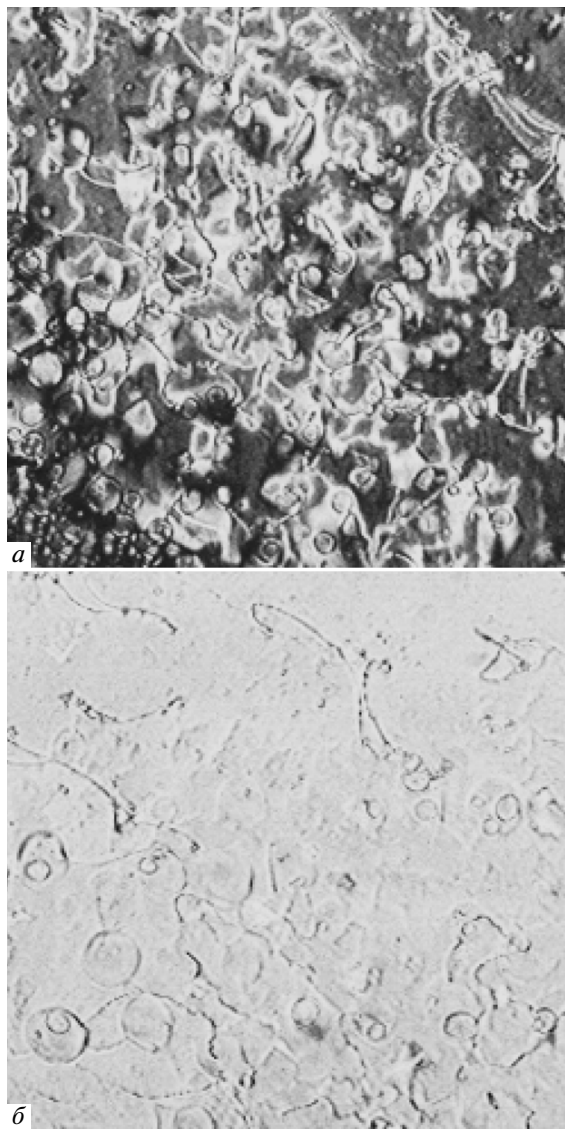


Рис. 1. Микрофотографии (увеличение 40×) планарно ориентированного слоя жидкого кристалла в системе скрещенных поляризаторов: *a* — направление директора перпендикулярно оси поляризатора; *b* — направление директора составляет 45° с осью поляризатора

ную для создания планарной ориентации жидкого кристалла (директор находится в плоскости слоя). Ячейка с образцом располагалась в термостате, на предметном столике поляризационного микроскопа. При вращении предметного столика интенсивность света, проходящего по нормали сквозь слой жидкого кристалла изменялась от минимальной величины (рис. 1*a*) до максимальной (рис. 1*b*) и наоборот, через каждый поворот на 45°. Это подтверждало то,

что ориентация директора комплекса близка к планарной, поскольку изменение интенсивности происходило в соответствии с выражением для пропускания света через систему, состоящую из скрещенных поляризаторов и находящейся между ними анизотропной пластинки, оптическая ось которой лежит в плоскости пластины:

$$I = I_0 \sin^2 2\varphi \cdot \sin^2 \frac{\delta}{2}. \quad (1)$$

Здесь I_0 — интенсивность света, падающего на анизотропную пластинку, φ — угол между оптической осью пластинки и осью поляризатора, δ — разность фаз между вышедшими обыкновенным и необыкновенным лучами.

При приложении к электродам ячейки электрического напряжения величиной до 80 В в диапазоне частот 1–10 кГц переориентация директора жидкого кристалла не наблюдалась. Этот факт однозначно указывает на то, что диэлектрическая анизотропия $\text{Yb}(\text{DDk}_{3-5})_3\text{Vru}_{17-17}$ отрицательна: $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} < 0$, так как при $\Delta\varepsilon > 0$ в электрическом поле должен происходить поворот директора из планарной ориентации в гомеотропную (директор перпендикулярен плоскости слоя). При этом оптическая ось жидкого кристалла становится перпендикулярной плоскостям скрещенных поляризаторов, и при вращении предметного столика с образцом интенсивность проходящего через слой жидкого кристалла света не изменяется, оставаясь минимальной. Следовательно, можно утверждать, что для изучаемого комплекса компонента ε_1 , которая превышает ε_2 , является поперечной составляющей диэлектрической проницаемости ε_{\perp} , поскольку, как было показано выше, $\varepsilon_{\perp} > \varepsilon_{\parallel}$. В этом случае магнитное поле, направленное под углом 10° к электрическому полю при измерении $\varepsilon_1 \equiv \varepsilon_{\perp}$, ориентирует директор жидкого кристалла в плоскостях, перпендикулярных направлению электрического поля. Очевидно, что последнее может быть реализовано только при отрицательном знаке анизотропии магнитной восприимчивости парамагнитного комплекса $\text{Yb}(\text{DDk}_{3-5})_3\text{Vru}_{17-17}$.

Полученные данные о знаках диэлектрической анизотропии $\Delta\varepsilon$ и анизотропии магнитной восприимчивости $\Delta\chi$ исследованного жидкого кристалла позволили определить ориентацию в магнитном поле молекул исследованного комплекса относительно электрического поля в измерительной ячейке (рис. 2). На рис. 2*a* схематически показано возможное расположение молекул комплекса в ячейке, помещенной в ориентирующее магнитное поле при измерении компоненты $\varepsilon_1 \equiv \varepsilon_{\perp}$. Длинные оси молекул находятся в плоскостях, перпендикулярных

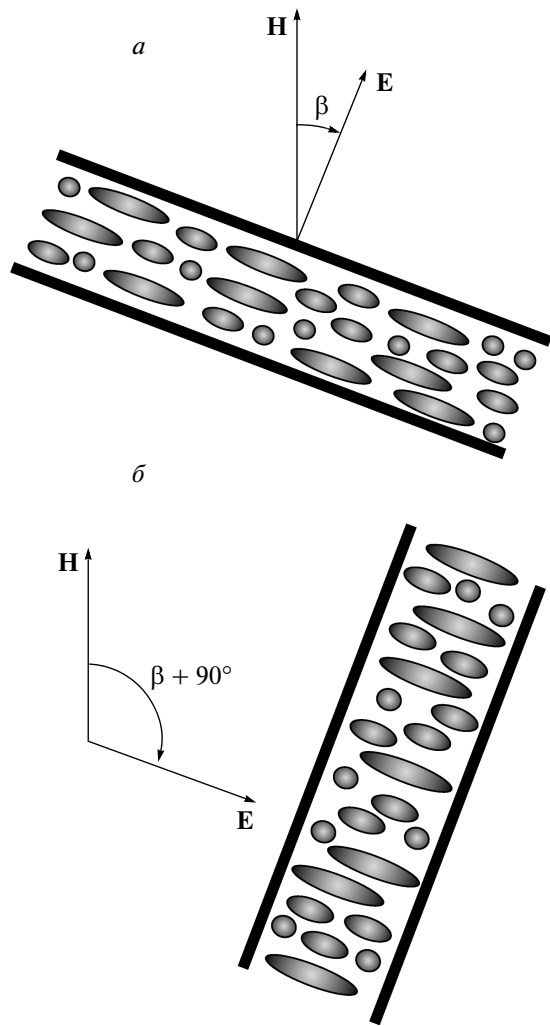


Рис. 2. Схематическое изображение ориентации молекул под действием магнитного поля в измерительной ячейке: *a* — магнитное поле направлено под углом $\beta = 10^\circ$ к измерительному электрическому полю, *б* — $\beta = 100^\circ$

электрическому полю, однако их направления могут не совпадать, поскольку на электродах ячейки не создавалось направление преимущественной ориентации. Рисунок 2*б* демонстрирует предполагаемую ориентацию молекул магнитным полем в случае измерения компоненты ϵ_2 . Длинные молекулярные оси лежат в плоскостях, расположенных под углом 100° к направлению магнитных силовых линий и параллельных электрическому полю. Углы между длинными осями молекул и направлением электрического поля могут варьироваться от 0 до 90° в зависимости от ориентации на поверхности электродов. При равновероятном распределении этих

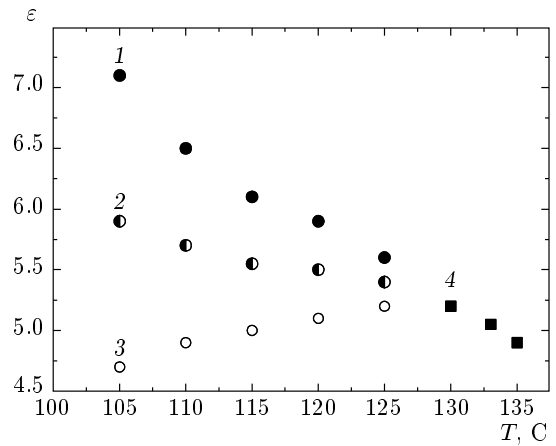


Рис. 3. Температурные зависимости компонент диэлектрической проницаемости $\epsilon_1 \equiv \epsilon_{\perp}$ (1), ϵ_2 (2), ϵ_{\parallel} (3) и ϵ_{is} (4)

углов подобное расположение молекул относительно электрического поля наблюдается в холестерических жидких кристаллах при измерении диэлектрической проницаемости в направлении, перпендикулярном оси спирали $\epsilon_{\perp h}$. Поэтому полагая, что компонента $\epsilon_2 = \epsilon_{\perp h}$, можно оценить продольную составляющую диэлектрической проницаемости ϵ_{\parallel} с использованием известного соотношения между диэлектрической проницаемостью холестерического жидкого кристалла $\epsilon_{\perp h}$ и диэлектрическими проницаемостями ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} [2]:

$$\epsilon_{\perp h} = (\epsilon_{\parallel} + \epsilon_{\perp})/2. \tag{2}$$

Из выражения (2) следует, что $\epsilon_{\parallel} = 2\epsilon_2 - \epsilon_{\perp}$. На рис. 3 представлены температурные зависимости квазистатических значений диэлектрических проницаемостей ϵ_{\perp} , ϵ_{\parallel} , ϵ_{is} , а также ϵ_2 , которые использовались для вычисления ϵ_{\parallel} комплекса. Видно, что величина диэлектрической анизотропии $\Delta\epsilon$ исследованного комплекса в интервале существования нематической фазы находится в пределах $0.2-2.5$ и может позволить достаточно эффективно управлять ориентацией директора жидкого кристалла при помощи электрического поля. Теоретическая оценка величины и знака анизотропии магнитной восприимчивости комплекса $\text{Yb}(\text{DDk}_{3-5})_3\text{Vru}_{17-17}$ [3, 4], проведенная на основе моделирования пространственной структуры координационного центра, не позволила однозначно установить эти параметры. В зависимости от выбранной модели (куб, вытянутый параллелепипед, сжатый параллелепипед, додекаэдр)

знак анизотропии мог быть как положительным, так и отрицательным. Величина $\Delta\chi$ изменялась от $-45 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ в случае вытянутого параллелепипеда до $+77 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ для сжатого параллелепипеда, оказываясь равной нулю при кубической структуре координационного центра.

Экспериментальное определение знака анизотропии магнитной восприимчивости комплекса ($\Delta\chi < 0$) позволило установить геометрическую форму координационного центра — вытянутый параллелепипед. Для более точного установления структуры координационного узла необходимо непосредственное измерение величины $\Delta\chi$, определение степени ориентационного порядка и величины анизотропии магнитной восприимчивости индивидуального комплекса. Это может быть предметом дальнейших исследований физических свойств лантанидомезогенов.

Работа выполнена при финансовой поддержке СПбГУ (гранты №№ 11.37.161.2014, 11.37.145.2014) и Министерства образования и науки РФ (задание № 4.323.2014/К).

ЛИТЕРАТУРА

1. L. A. Dobrun, A. S. Sakhatskii, A. P. Kovshik, E. I. Ryumtsev, A. A. Knyazev, and Yu. G. Galyanetdinov, JETP Lett. **99**, 133 (2014).
2. Л. М. Блинов, *Электро- и магнитооптика жидких кристаллов*, Наука, Москва (1978), Гл. VI, с. 263.
3. V. S. Mironov, Yu. G. Galyanetdinov, A. Ceulemans, C. Görrler-Walrand, and K. Binnemans, Chem. Phys. Lett. **345**, 132 (2001).
4. V. S. Mironov, Yu. G. Galyanetdinov, A. Ceulemans, and K. Binnemans, J. Chem. Phys. **116**, 11 (2002).