

УДК 532.763

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. И. ЦВЕТКОВ, Е. И. РЮМЦЕВ,  
А. П. КОВШИК, Г. И. ДЕНИС, Ю. ДАУГВИЛА

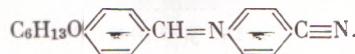
**ЭФФЕКТ КЕРРА В ИЗОТРОПНОЙ ФАЗЕ НЕМАТОГЕННЫХ  
ВЕЩЕСТВ, СОДЕРЖАЩИХ — C=N-ГРУППЫ В МОЛЕКУЛАХ**

Применение электрического двойного лучепреломления (эффекта Керра) в жидкостях для исследования структуры молекул общеизвестно. Существенное значение это явление имеет также в решении некоторых практических задач, например в модулировании световых потоков. Используемым при этом веществом, как правило, является нитробензол — жидкость, обладающая наибольшей из известных постоянных Керра ( $K=3,5 \cdot 10^{-9}$  CGSE) и достаточно малым временем релаксации эффекта ( $\tau \approx 10^{-8} - 10^{-9}$  сек.).

С целью увеличения чувствительности соответствующей аппаратуры в последние годы интенсивно ведется поиск новых веществ с постоянной Керра большей, чем у нитробензола, и с временем релаксации эффекта, не слишком превосходящим время его релаксации в нитробензоле.

Нам представляется, что при решении этих задач весьма полезным может оказаться использование изотропно-жидкой фазы веществ, способных к образованию термотрофных нематических жидких кристаллов (нематогенные вещества). В ряде работ (<sup>1-5</sup>) было показано, что вблизи температуры перехода  $T_k$  в жидкокристаллическое состояние, в изотропной фазе нематогенного вещества резко выражен молекулярный ориентационный порядок, степень которого интенсивно возрастает с понижением температуры вещества и приближением ее к  $T_k$ . В такой макроскопически аморфной жидкости образуются группы соосно ориентированных молекул — «роев», внутренняя структура которых однотипна со структурой соответствующей мезофазы, т. е. характеризуется дальним ориентационным порядком. В результате этого в аморфной фазе нематогенного вещества в электрическом поле наблюдается большой по величине надмолекулярный эффект Керра, знак которого соответствует знаку диэлектрической анизотропии вещества в нематической фазе (<sup>3-5</sup>). Как известно (<sup>6</sup>), диэлектрические свойства нематического жидкого кристалла зависят от наличия в его молекулах полярных групп и от угла, образуемого дипольным моментом молекулы с осью ее наибольшей оптической поляризуемости (продольная ось молекулы). Поэтому в поисках нематогенных веществ, дающих большой надмолекулярный эффект Керра в изотропной фазе, нами были синтезированы и исследованы следующие соединения, содержащие в молекулах сильно полярные нитрильные группы ( $-C\equiv N$ ).

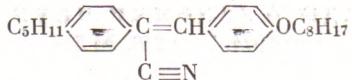
I. 4-Гексоксибензилиден-4'-циананилин (нематическая фаза 51—91°C)



II. 4-Цианфениловый эфир 4'-n-октилооксибензойной кислоты (нематическая фаза 74,4—84°C)



III. 4-n-Амил-4'-n-октилокси- $\alpha$ -цианстильбен (нематическая фаза 38—46°C)



Для сравнения было исследовано также вещество сходной молекулярной структуры, но не содержащее группы  $-\text{C}\equiv\text{N}$ .

IV.



(нематическая фаза 50–84,5° С).

Изучение эффекта Керра проводилось по методу, описанному ранее (<sup>8</sup>) с применением прямоугольно импульсных полей напряженностью  $E$  до  $10^4$  в/м, частотой следования 2 имп/сек и длительностью импульса  $10^{-3}$  сек. Был использован монохроматический источник света с длиной волны 5460 Å. Температура вещества поддерживалась с точностью до 0,1° С.

Таблица 1

Константы Керра ( $\text{K} \cdot 10^8$ ) аморфно-жидкой фазы ряда нематических жидких кристаллов при различной температуре

$\Delta T, ^\circ\text{C}$	I	II	III	IV	V *
	$\frac{T_k = 94^\circ\text{C}}{T_k}$	$T_k = 84^\circ\text{C}$	$T_k = 46^\circ\text{C}$	$\frac{T_k = -84,5^\circ\text{C}}{T_k}$	$T_k = 168^\circ\text{C}$
35	+0,3	+0,3	-0,06	--	+0,003
25	+0,35	+0,35	-0,07	--	+0,002
15	+0,6	+0,5	-0,12	--	+0,0001
10	+0,8	+0,6	-0,22	-0,004	-0,002
5	+1,3	+1,3	-0,4	-0,007	-0,005
2,5	+2,3	+2,0	-0,6	-0,015	-0,01
1,0	+3,8	+3,5	-1,15	-0,025	-0,02
0,5	+4,4	+4,4	-1,72	-0,04	-0,037
0,2	+6,0	+6,5	-2,3	-0,08	-0,055

\* По данным работы (<sup>4</sup>).

Из приведенных данных видно, что для первых трех веществ постоянные Керра по абсолютной величине на два порядка превосходят постоянную Керра для IV. В этом проявляется влияние полярной группы  $-\text{C}\equiv\text{N}$ , входящей в состав молекул первых трех соединений и отсутствующей в четвертом. Не менее четко сказывается влияние нитрильной группы на знак двойного лучепреломления. Для I и II соединений эффект Керра положителен, для III он отрицателен в соответствии с тем, что в молекулах I и II полярная связь  $-\text{C}\equiv\text{N}$  входит в основную цепь и, следовательно, ее дипольный момент составляет лишь небольшой угол с направлением наибольшей поляризуемости (оси) молекулы, тогда как в III группа  $-\text{C}\equiv\text{N}$  является боковым радикалом и ее диполь наклонен под большим углом к молекулярной оси. Этим же объясняется тот факт, что по абсолютной величине К для III в 3–5 раз меньше, чем для I и II.

Исследование двойного лучепреломления в электрических полях различной частоты не обнаружило ни у одного из веществ заметной дисперсии эффекта в области частот до  $10^5$  Гц.

Таким образом, для практического применения в светотехнике с успехом может быть использовано любое из веществ I, II или III, поскольку в области температур, близких к  $T_k$ , их постоянные Керра по абсолютной величине на порядок и более превосходят постоянную Керра нитробензола ( $0,35 \cdot 10^{-8}$  CGSE). При этом, хотя у III величина К несколько меньше, чем у I и II, несомненным преимуществом III является его значительно более низкая температура  $T_k$ .

В изотропной фазе всех исследованных веществ наблюдавшееся двойное лучепреломление  $\Delta n$  пропорционально квадрату напряженности электрического поля  $E$  и резко возрастает с приближением температуры к точке  $T_h$  перехода вещества в нематическую фазу в соответствии с развитием «предпереходного» надмолекулярного эффекта Керра. Значения констант Керра  $K = \Delta n/E^2$  при различных температурах  $\Delta T = T - T_h$ , отсчитываемых от  $T_h$ , представлены в табл. 1.

Полученные экспериментальные данные могут быть также использованы при рассмотрении механизма наблюдаемого эффекта Керра и его температурной зависимости. Согласно теории, предложенной ранее (1, 9), среднее число молекул  $v$ , образующих «рой» в изотропной фазе нематогенной жидкости (считая  $v$  молекулы, не связанные в рои), равно

$$v = v^* + (e^a - 1)^{-1}; \quad a = \lambda \Delta T / kT^2, \quad (1)$$

где  $\lambda$  — теплота плавления нематической фазы в аморфно-жидкую,  $v^*$  — значение  $v$  при  $\Delta T \gg kT^2/\lambda$ , т. е. характеризует структуру жидкой фазы при достаточно больших  $\Delta T$ , ответственную за молекулярный эффект Керра. Напротив,  $v_1 = (e^a - 1)^{-1}$  характеризует средние размеры роя, ответственного за «надмолекулярный» эффект Керра. Если рассматривать надмолекулярный эффект Керра как результат ориентации наполярных диэлектрически анизотропных роев, то средний объем роя  $\Omega = v_1 M / \rho N_A$  ( $M$  — молекулярный вес,  $\rho$  — плотность вещества) связан с постоянной Керра, характеризующей надмолекулярный эффект соотношением:

$$K - K_\infty = \frac{(n^2 + 2)^2 (\epsilon + 2)^2}{45 k T n} \frac{2\pi}{27} \frac{\Delta n^2}{4\pi} \frac{\Delta \epsilon}{4\pi} S^2 \Omega. \quad (2)$$

Здесь  $K_\infty$  — предельное значение постоянной Керра, полученное при достаточно больших  $\Delta T$  (молекулярный эффект),  $\Delta \epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$  и  $\Delta n^2 = n_e^2 - n_o^2$  соответственно диэлектрическая и оптическая анизотропия нематической фазы,  $S$  — коэффициент, характеризующий степень ориентационного молекулярного порядка в рое относительно степени нематического порядка в соответствующей мезофазе.

По данным табл. 1 для I, II и III веществ можно оценить значения  $K_\infty$  соответственно равными  $0,3 : 10^{-8}$ ,  $0,3 : 10^{-8}$  и  $-0,06 : 10^{-8}$ . Для IV можно принять  $K_\infty$  равным  $K_\infty$  для  $n$ -азоксифенетола ( $K_\infty = 0,3 : 10^{-10}$ ) (4), поскольку в исследованном интервале температур  $\Delta T$  экспериментальные значения  $K$  для IV и азоксифенетола практически совпадают. На рис. 1 в логарифмическом масштабе представлены абсолютные значения  $|K - K_\infty|$  в зависимости от  $\Delta T$  для четырех исследованных веществ, а также для азоксифенетола по данным работы (4). Значения  $|K - K_\infty|$  могут быть использованы для определения произведений  $S^2 \Omega$  по (2), если известны величины  $\Delta n^2$  и  $\Delta \epsilon$ . В качестве последних были приняты абсолютные значения  $|\Delta n^2|$  и  $|\Delta \epsilon|$  для нематической фазы при температуре  $\Delta T = 5^\circ$ .

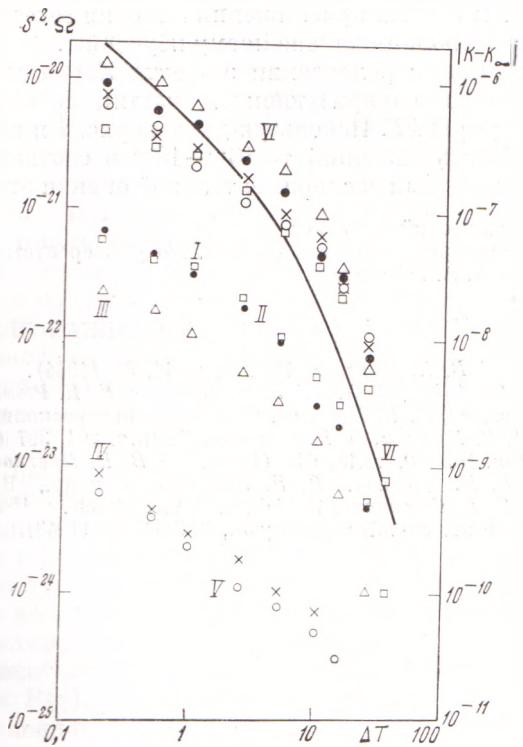


Рис. 1. Зависимость абсолютных значений  $|K - K_\infty|$  (I-V) и экспериментально найденных (с использованием уравнения (2)) величин  $S^2 \Omega$  (точки у кривой VI) от температуры  $\Delta T$  цифры соответствуют обозначениям образцов в табл. 1, VI — теоретическая кривая по уравнению (3)

По данным, полученным нами, эти значения равны: для I  $\Delta n^2=0,673$ ;  $\Delta \epsilon=+11$ , для II  $\Delta n^2=0,391$ ,  $\Delta \epsilon=+97$ ; для III  $\Delta n^2=0,521$ ,  $\Delta \epsilon=-3,05$ ; для IV и азоксифенетола  $\Delta n^2=0,936$ ,  $\Delta \epsilon=-0,18$ . Величины  $S^2\Omega$ , вычисленные по (2) с использованием указанных экспериментальных данных, представлены также на рис. 1 в зависимости от температуры. Точки, соответствующие всем пяти исследованным нематогенным веществам, группируются около одной кривой, хотя для некоторых из них постоянные Керра по абсолютной величине отличаются на два порядка и противоположны по знаку. Это значит, что различия в величине и знаке эффекта Керра в нематогенных веществах в «предпереходной» области температур полностью объясняются различиями в диэлектрической и оптической анизотропии их нематических мезофаз. Носителями структурных, оптических и диэлектрических свойств последних в изотропной фазе являются рои, размеры которых сильно зависят от температуры, однако мало различаются у разных нематогенных жидкостей при соответствующих значениях  $\Delta T$ .

На рис. 1 (кривая VI) представлена теоретическая зависимость объема роя от температуры для азоксифенетола по уравнению

$$\Omega=M/\rho N_A(e^a-1), \quad (3)$$

где значение параметра  $a$  <sup>(10)</sup> увеличено в  $2 \cdot 10^2$  раз. Общий характер экспериментальной зависимости  $S^2\Omega$  от  $\Delta T$  качественно соответствует теоретической, однако для их количественного совпадения приходится положить  $S \approx 0,03$ . В какой мере столь малое значение  $S$  в действительности отражает несовершенство ориентационной организации роя, или оно является следствием грубых приближений в теории гетерофазных флуктуаций <sup>(9)</sup> — вопрос, подлежащий дальнейшему изучению.

Время релаксации эффекта Керра для суспензии сферических анизотропно поляризующихся частиц в среде с вязкостью  $\eta_0$  равно <sup>(10)</sup>  $\tau=2\eta_0\Omega/kT$ . Используя данные рис. 1 и полагая  $S^2=10^{-3}$ ;  $\eta_0=10^{-2}$ , находим область значений  $\tau \approx 10^{-7}-10^{-6}$  в соответствии с приведенными выше результатами экспериментальной оценки этой величины.

Физический институт  
Ленинградского государственного университета  
им. А. А. Жданова

Поступило  
2 XI 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Н. Цветков, ЖЭТФ, т. 14, 35 (1944). <sup>2</sup> В. Н. Цветков, С. П. Крозер, ЖТФ, т. 28, 1444 (1958). <sup>3</sup> В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, ДАН, т. 176, 382 (1967). <sup>4</sup> Е. И. Рюмцев, В. Н. Цветков, Оптика и спектроскопия, т. 26, 607 (1969). <sup>5</sup> Е. И. Рюмцев, М. В. Мухина, В. Н. Цветков, ДАН, т. 204, 397 (1972). <sup>6</sup> В. Н. Цветков, В. А. Маринин, ЖЭТФ, т. 18, 641 (1948). <sup>7</sup> В. Н. Цветков, Кристаллография, т. 14, 681 (1969). <sup>8</sup> В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова и др., Высокомолек. соед., т. A9, 1583 (1967). <sup>9</sup> Я. И. Френкель, ЖЭТФ, т. 9, 952 (1939). <sup>10</sup> A. Peterlin, H. Stuart, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, B. 8/IB, 31 (1943).