

P35

**Mirosława D. OSSOWSKA-CHRUŚCIEL^a, Izabela KARKUSZEWSKA,
Adriana MIKUŁKO, Stanisław WRÓBEL, Janusz CHRUŚCIEL^a,
Monika MARZEC i Wolfgang HAASE^b**

Instytut Fizyki im. M. Smoluchowskiego, Uniwersytet Jagielloński, 30-059 Kraków, Reymonta 4, Polska

^a *Akademia Podlaska, Instytut Chemii, 08-110 Siedlce, ul. 3 Maja 54, Polska*

^b *Instytut Fizyki Chemicznej, TU Darmstadt, Petersenstr. 20, D-64287, Niemcy*

Antyferroelektryczne uporządkowanie w fazie smektycznej A silnie polarnego 4-undecyloksybenzoesu 4'-nitrotiofenolu

Wstęp

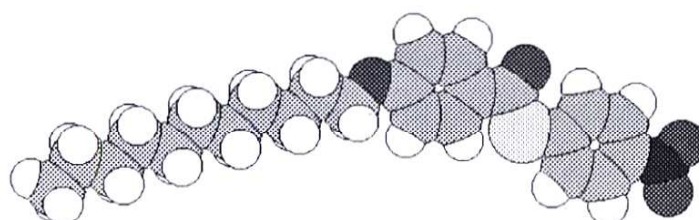
Celem niniejszej pracy jest poznanie właściwości elektrooptycznych i dielektrycznych związku z szeregu homologicznego 4-undecyloksybenzoesu 4'-nitrotiofenolu posiadającego w pozycji para struktury molekularnej silnie polarną grupę nitrową.

Warstwowe uporządkowanie molekuł w fazach smektycznych zależy w głównej mierze od oddziaływań dipolowych prętopodobnych molekuł. Warstwy smektyczne mają grubość od $1l$ do $2l$, gdzie l jest długością molekuly. Można w tym przypadku obserwować przejścia fazowe pomiędzy praktycznie identycznymi optycznie a różnymi pod względem korelacji wewnątrz- i międzywarstwowych odmianami fazy SmA . Stąd mamy do czynienia z bogatym polimorfizmem fazy SmA , która w przypadku silnie polarnych molekuł — o trwałym momencie dipolowym równoległym do osi długiej — może występować w kilku odmianach, takich jak SmA_1 , SmA_2 czy SmA_d [1-3]. Smektyki jednowarstwowe, tj. takie gdzie grubość warstwy równa jest w przybliżeniu długości molekuly oznaczane są jako SmA_1 . W klasycznym SmA_1 duże siły odpychające pomiędzy dipolami zanikają, ponieważ molekuly są ustawione naprzemiennie „górze – dół”. Ten rodzaj uporządkowania jest faworyzowany, gdyż siły wzajemnego oddziaływania pomiędzy momentami dipolowymi trwałymi i indukowanymi dodają się do sił odpychających. W wyższych temperaturach warstwy są bardziej trwałe, ponieważ sztywne rdzenie łańcuchów alkilowych zachodzą na siebie. Taka struktura zwie się częściowo podwójną warstwą i oznaczana jest jako SmA_d . Molekuly w warstwie mogą być też ułożone wg sche-

matu: „głowa przy głowie i ogon przy ogonie” tak, że większość dipoli znajduje się po jednej stronie warstwy. Takie warstwy mogą być ferroelektryczne z niezerową polaryzacją i nazywane są w skrócie SmA_F . Międzycząsteczkowe oddziaływania odpychające preferują równoległe uporządkowanie molekuł, ale odpychające siły pomiędzy trwałymi dipolami zaburzają to uporządkowanie, więc smektyki A_F nie są eksperymentalnie obserwowane w silnie polarnych układach. Odpychające siły pomiędzy dipolami mogą być zredukowane na skutek antyrównoległego uporządkowania dwóch sąsiednich warstw. Taka podwójna struktura SmA_2 posiada symetrię translacyjną z okresem $2l$. Dwuwarstwowa konfiguracja częściowo kompensuje odpychanie się dipoli i dodatkowo pojawiają się siły przyciągające między dipolami, jako że momenty dipolowe sąsiednich warstw mogą być skorelowane. Taka faza SmA_2 jest obserwowana zwykle w najniższej temperaturze fazy SmA (poniżej faz SmA_1 i SmA_d).

Metody badawcze

Przedmiotem badań jest 4-undecyloksybenzoesan 4'-nitrotiofenolu o akronimie 11SNO₂. Jej wzór strukturalny i sekwencja faz przedstawione są na rys. 1.



Ogrzewanie: Kr.-74.1°C- SmA-105.6°C-I
Ochładzanie: I-105.9°C-SmA-46.1°C-Kr.

Rys. 1. Wzór strukturalny i sekwencja faz 4-undecyloksybenzoesu 4'-nitrotiofenolu (strukturę symulowano metodą półempiryczną AM1, oszacowany moment dipolowy wynosi 8.734 D a długość molekuly – 25.413 Å)

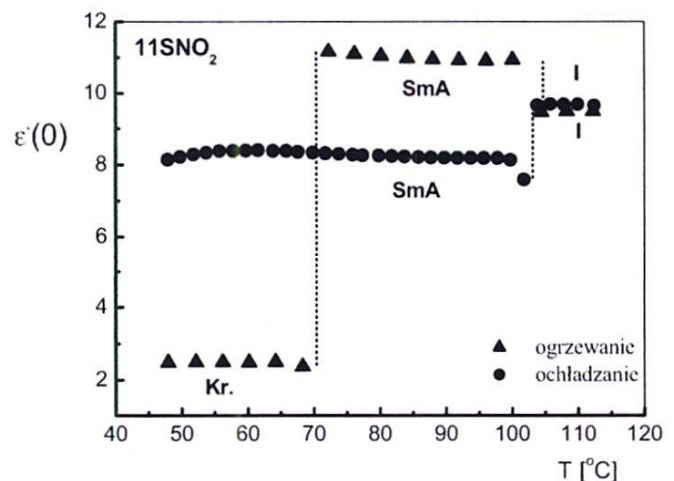
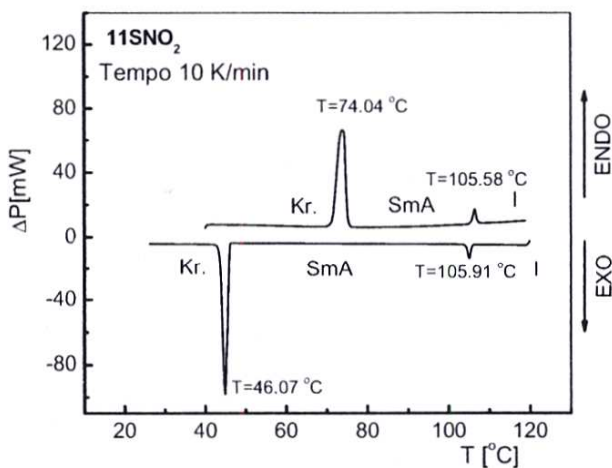
Prezentowany związek posiada fazę SmA , którą badano metodami komplementarnymi w celu określenia jej odmiany. W celu zbadania widm dielektrycznych w tej fazie została zastosowana metoda FDDS (Frequency domain dielectric spectroscopy) w zakresie częstotliwości od 10 Hz do 13 MHz. Pomiar dielektryczny zostały wykonane przy użyciu komórek z napyłconymi złotymi elektrodami. Częściową orientację homeotropową uzyskano przykładając stałe pole elektryczne wynoszące $7 \cdot 10^4$ V/cm.

Wyniki badań kalorymetrycznych uzyskano przy pomocy różnicowego kalorymetru skaningowego PERKIN-ELMER Pyris 1 DSC kalibrowanego z zastosowaniem indu i wody. Zastosowano aluminiowe naczynka. Masa badanej substancji wynosiła 7.36 mg.

Pomiar spontanicznej polaryzacji wykonano dla badanego związku umieszczonego w komórce typu EHC o polu powierzchni elektrod 0.81 cm^2 i grubości warstwy $5 \text{ }\mu\text{m}$. Częściową planarną orientację uzyskano dzięki oddziaływaniu ciekłego kryształu z powierzchnią komórki elektrooptycznej, a dokładniej z warstwą polimeru pokrywającą elektrodę. W pomiarach $P_s(T)$ zastosowano metodę odwracania prądów polaryzacyjnych [3].

Wyniki i ich dyskusja

Jak wynika z rys. 2. badany związek posiada ciekłokrystaliczną fazę smektyczną A w przedziale temperatur pomiędzy 74.2°C a 105.6°C , która wykazuje silne korelacje typu dipol-dipol [4] przejawiające się gwałtownym spadkiem przenikalności elektrycznej przy przejściu z fazy izotropowej do fazy smektycznej A (rys. 3). Badania dielektryczne przeprowadzono w zakresie niskich częstotliwości zarówno przy ochładzaniu jak i ogrzewaniu próbki zorientowanej homeotropowo w silnym polu elektrycznym.

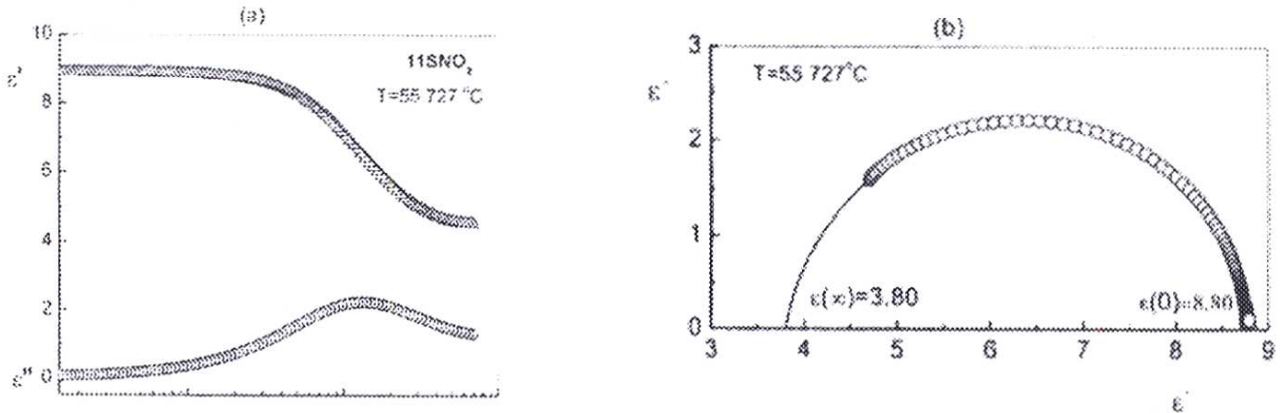


Rys. 2. Krzywe DSC otrzymane dla 11SNO₂ przy szybkości zmiany temperatury 10 K/min

Rys. 3. Statyczna przenikalność elektryczna w funkcji temperatury przy częstotliwości 50 kHz

Jak widać z rys. 3. wartość statycznej przenikalności elektrycznej $\epsilon(0)$ zmierzona podczas ogrzewania różni się znacznie od tej, zmierzonej podczas ochładzania próbki. Przy przejściu z fazy izotropowej do SmA następuje skokowy spadek wartości $\epsilon(0)$. Efekt ten jest związany z silnymi ujemnymi korelacjami dipolowymi w warstwowej strukturze fazy smektycznej. Przenikalność elektryczna $\epsilon(0)$ uzyskana dla fazy SmA podczas ogrzewania wynosi 11, natomiast podczas ochładzania 8, świadczy to o tym, że w trakcie ogrzewania pojawia się inna faza ciekłokrystaliczna od tej powstałej w wyniku ochładzania substancji.

Badania absorpcji i dyspersji dielektrycznej były możliwe dla niskich temperatur fazy smektycznej. Przykładowe widma dielektryczne przedstawione są na rys. 4.



Rys. 4. Widma dielektryczne (a) dyspersja i absorpcja, (b) diagram Cole – Cole otrzymane dla przechłodzonej fazy SmA

Do otrzymanych doświadczalnie krzywych dyspersji i absorpcji dopasowano funkcję Cole – Cole postaci:

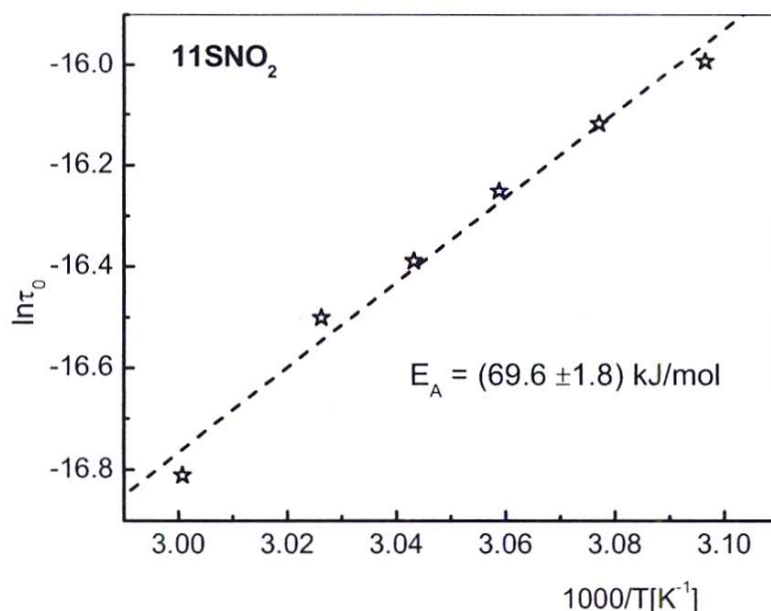
$$\varepsilon^* = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}}, \quad (1)$$

gdzie τ_0 jest efektywnym czasem relaksacji, a $\alpha \in [0;1)$ jest parametrem rozkładu czasu relaksacji dla badanego procesu relaksacyjnego. Okazuje się, że otrzymane widma doświadczalne dają się opisać jedną funkcją typu Cole – Cole z bardzo małym parametrem rozkładu (rzędu kilku setnych), co świadczy o prawie debajowskim procesie relaksacji dielektrycznej związanym najprawdopodobniej z reorientacją molekuł wokół ich osi krótkich. Energia aktywacji tego procesu wynosi 69.60 ± 1.76 kJ/mol, co zostało wyliczone na podstawie wykresu Arrheniusa (rys. 5).

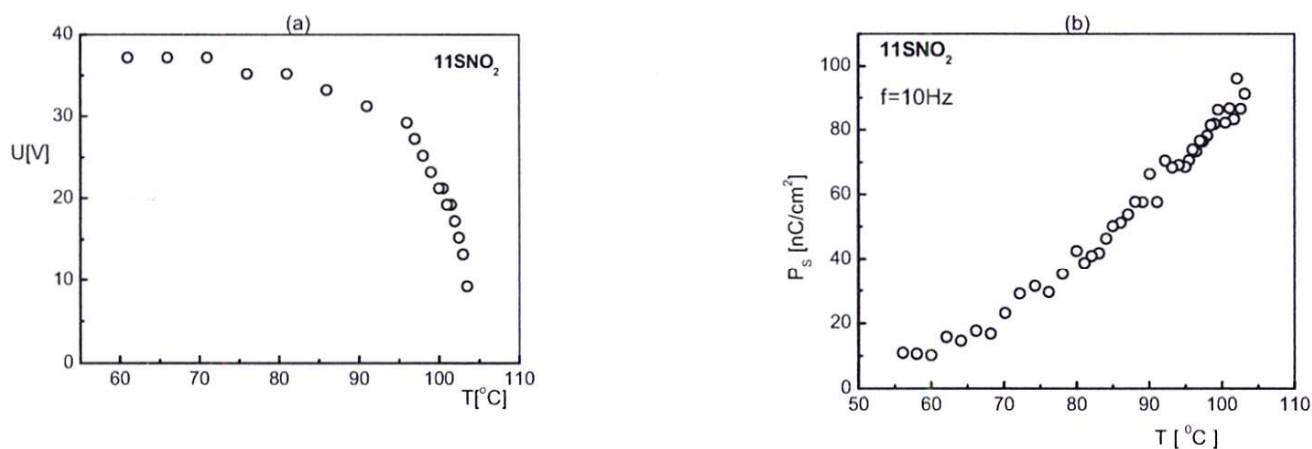
Drugim ważnym zagadnieniem było zbadanie przejścia Frederiksa, czyli zmiany tekstury planarnej w homeotropową pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego. Badania przeprowadzono dla komórki elektrooptycznej o grubości $d = 5\mu\text{m}$ w obecności zewnętrznego pola elektrycznego o częstotliwości $f = 5$ Hz. Pole progowe dla przejścia Frederiksa opisane jest zależnością:

$$E_c = \frac{\pi}{d} \left(\frac{4\pi k_{11}}{\Delta\varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

gdzie d oznacza grubość komórki elektrooptycznej, $\Delta\varepsilon$ — anizotropię dielektryczną, a k_{11} — stałą elastyczną.



Rys. 5. Wykres Arrheniusa dla procesu relaksacyjnego występującego w fazie SmA



Rys. 6. Temperaturowa zależność napięcia krytycznego (a) i spontanicznej polaryzacji (b) w fazie SmA

Z rys. 6a wynika, że tuż poniżej przejścia z fazy SmA do cieczy izotropowej potrzebne są małe wartości pola elektrycznego do przeorientowania próbki. W miarę obniżania temperatury wartość tego pola rośnie aż do osiągnięcia stanu nasycenia w temperaturze ok. 61°C. Pomiary spontanicznej polaryzacji w funkcji temperatury $P_s(T)$ (rys. 6b) wykonano dla homeotropowej tekstury w celu zbadania, czy faza SmA związku 11SNO₂ wykazuje właściwości ferro- lub antyferroelektryczne, w obecności zewnętrznego pola elektrycznego. Analiza otrzymanych wyników dielektrycznych i elektrooptycznych pozwala na identyfikację badanej fazy smektycznej jako fazy antyferroelektrycznej SmA₂ występującej podczas ochładzania próbki.

Wnioski i perspektywy badań

Przejście Frederiksa wskazuje na istnienie kolektywnej polaryzacji w fazie SmA tioestrów z grupą nitrową w pozycji para. Wyznaczona pozorna polaryzacja maleje z obniżaniem temperatury, co przeczy teorii średniego pola.

Powstaje wątpliwość czy dwu- i jednowymiarowe struktury mogą tworzyć uporządkowanie ferroelektryczne przewidywane przez teorię.

Planowane są badania innych układów jedno- i dwuwymiarowych w celu wyjaśnienia możliwości ferroelektrycznego uporządkowania w układach warstwowych lub łańcuchowych.

Literatura

1. Longa L., Trebin H.-R., Cholewiak G., “Computer simulations of polar liquid crystals” in: *Relaxation Phenomena*, Eds. W. Haase and S. Wróbel, Springer-Verlag, Heidelberg 2003.
2. Longa L., De Jeu W.H., *Phys. Rev. A*, **26**, (1982) 1632.
3. Karkuszewska I., Praca magisterska, Instytut Fizyki UJ, Kraków 2003.
4. de Jeu W.H., *Solid State Physics, Supplement 14*, pp. 109 – 145; *Liquid Crystals*, Academic Press, New York – San Francisco – London 1978.