PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Seria: Fizyka z. VI – VII, 2005

P36

Adriana MIKUŁKO, Monika MARZEC, Beata ŁAKOMA, Stanisław WRÓBEL, Roman DĄBROWSKI[a] i Wolfgang HAASE[b]
Instytut Fizyki, Uniwersytet Jagielloński, 30-059 Kraków, Reymonta 4, Polska
[a] *Wojskowa Akademia Techniczna, 00-908 Warszawa, Kaliskiego 2, Polska*
[b] *Instytut Fizyki Chemicznej, TU Darmstadt, Petersenstr. 20, D-64287, Niemcy*

Niearrheniusowskie mody dielektryczne w ferroelektrycznych ciekłych kryształach

Wstęp

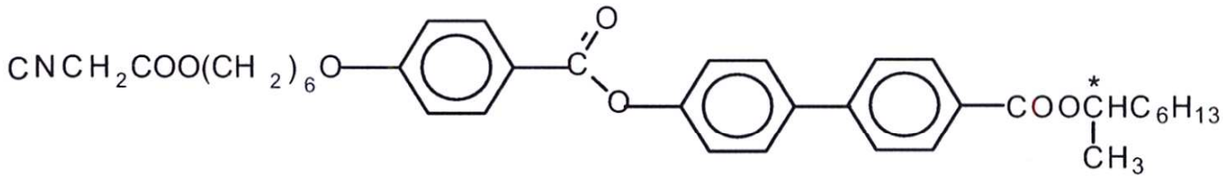
Spektroskopia dielektryczna, kalorymetria DSC i obserwacje tekstur oraz metoda odwracania prądów polaryzacyjnych zostały zastosowane do zbadania dwóch nowych związków ciekłokrystalicznych wykazujących fazy ferroelektryczne. Zbadano wpływ silnie polarnej grupy CN na spontaniczną polaryzację i inkrementy dielektryczne modów kolektywnych występujących w fazie para- i ferroelektrycznej.

Metody eksperymentalne

Wzory strukturalne badanych substancji wraz z ich diagramami fazowymi są zaprezentowane na rys. 1.

Oba związki posiadają paraelektryczną fazę SmA^* oraz ferroelektryczną fazę SmC^*. W celu zbadania widm dielektrycznych w fazach para- i ferroelektrycznych została zastosowana metoda FDDS (Frequency domain dielectric spectroscopy) w zakresie częstotliwości od 10 Hz do 13 MHz. Pomiary dielektryczne zostały wykonane przy użyciu komórek z napylonymi złotymi elektrodami. Częściową planarną orientację uzyskano dzięki przyłożeniu zmiennego pola elektrycznego o niskiej częstotliwości w sąsiedztwie przejścia fazowego SmA^* - SmC^*. W celu zbadania zachowania modu miękkiego (SM) i modu Goldstone'a (GM) w pobliżu przejścia fazowego SmA^* - SmC^* przyłożono napięcie podkładu wynoszące 35 V.

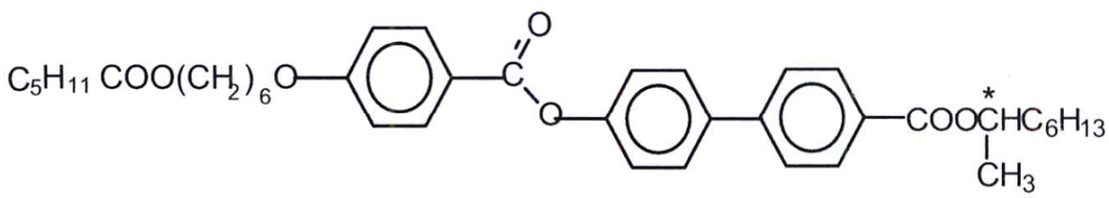
(4-(3 cyjano-metanoiloksy-heks-1-oksy) benzoesan 4'(1-metyloheptyloksykarbonyl)-4-bifenylu, w skrócie: CN-EHBMHB



ogrzewanie: $\xrightarrow{21.6^\circ C}$ Kr. $\xrightarrow{55.4^\circ C}$ SmC$^{\check{r}}$ $\xrightarrow{59.9^\circ C}$ SmC$_x^{\check{r}}$ $\xrightarrow{68.8^\circ C}$ SmA$^{\check{r}}$ $\xrightarrow{81.1^\circ C}$ I

ochładzanie: I $\xrightarrow{78.1^\circ C}$ SmA$^{\check{r}}$ $\xrightarrow{61.9^\circ C}$ SmC$^{\check{r}}$ $\longrightarrow$ *stan szklisty*

4-(3 heksanoiloksy-heks-1-oksy) benzoesan 4'(1-metyloheptyloksykarbonyl) – 4 – bifenylu, w skrócie: HHBMHB



ogrzewanie: Kr. $\xrightarrow{66.6^\circ C}$ SmC$^{\check{r}}$ $\xrightarrow{74.3^\circ C}$ SmA$^{\check{r}}$ $\xrightarrow{85^\circ C}$ I

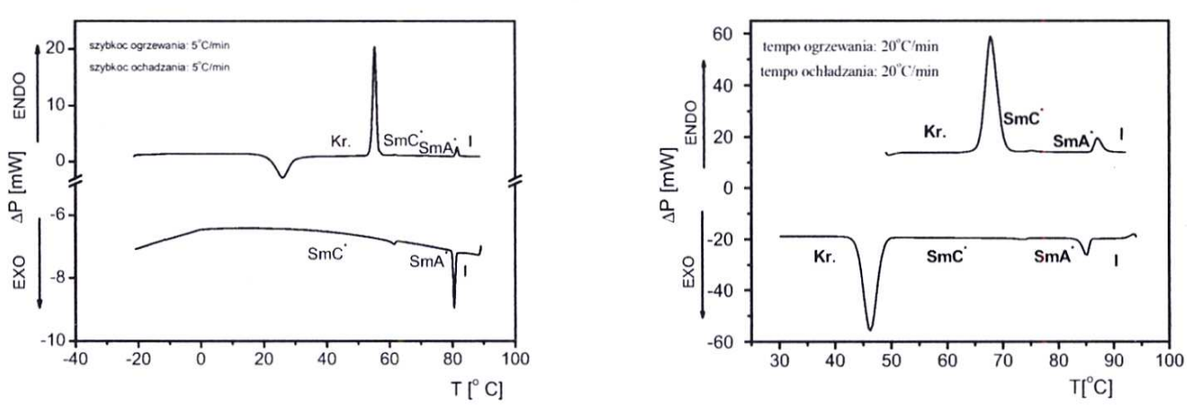
ochładzanie: I $\xrightarrow{82.8^\circ C}$ SmA$^{\check{r}}$ $\xrightarrow{73.5^\circ C}$ SmC$^{\check{r}}$ $\xrightarrow{51.6^\circ C}$ Kr.

Rys. 1. Wzory strukturalne i diagramy fazowe badanych substancji

Przedstawione w niniejszej pracy wyniki badań kalorymetrycznych uzyskano przy pomocy różnicowego kalorymetru skaningowego PERKIN-ELMER Pyris 1 DSC. Zastosowano aluminiowe naczyńka. Masy badanych substancji wynosiły odpowiednio 4.49 mg dla CN-EHBMHB i 4.58 mg dla HHBMHB.

Wyniki i ich dyskusja

Pomiary kalorymetryczne przeprowadzono dla kilku wybranych szybkości zmian temperatury od 1 do 20 K/min. Przykładowe krzywe DSC uzyskane podczas ogrzewania i ochładzania obu substancji są przedstawione na rys. 2.

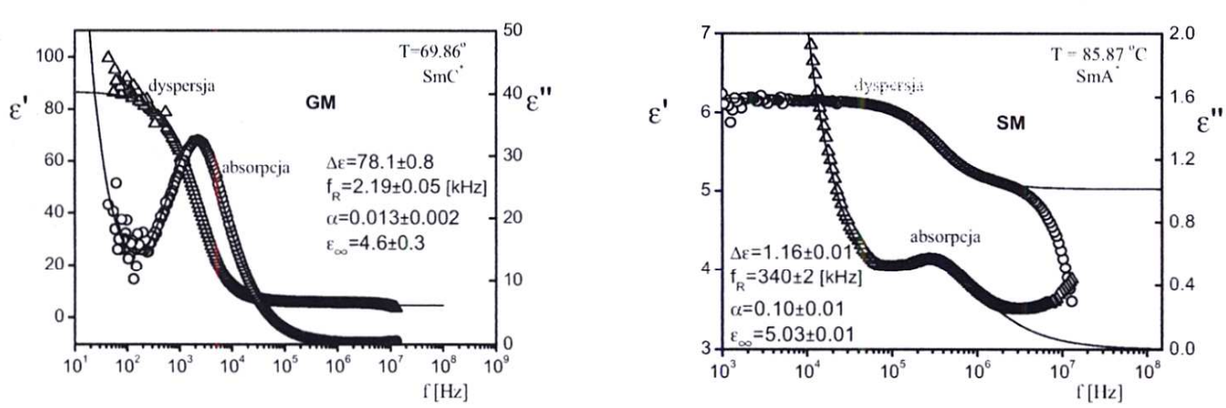


Rys. 2. Krzywe DSC uzyskane dla CN-EHBMHB (a) i HHBMHB (b)

Jak widać na rys. 2b zarówno podczas ogrzewania jak i ochładzania substancji HHBMHB pojawiają się trzy przejścia fazowe. Duża anomalia na krzywej ENDO w temperaturze 66°C uzyskana podczas ogrzewania jest związana z topnieniem substancji, natomiast w temperaturze 86°C zachodzi przejście z fazy SmA* do fazy I (punkt klarowania). W czasie ochładzania wyraźne jest przesunięcie temperatury krzepnięcia w kierunku niskich temperatur, związane jest to z przechłodzeniem fazy ciekłokrystalicznej. Anomalia w temperaturze 74°C przy ogrzewaniu, a w 75°C przy ochładzaniu, jest przejściem pomiędzy dwiema fazami ciekłokrystalicznymi (SmA* i SmC*).

Rys. 2a przedstawia krzywe DSC otrzymane podczas ochładzania i ogrzewania substancji CN-EHBMHB. Obserwowana podczas ogrzewania silna anomalia w temperaturze 54°C jest punktem topnienia substancji, a w temperaturze 80°C — punktem klarowania. W czasie ochładzania nie obserwuje się przejścia substancji do fazy krystalicznej. Następuje natomiast przejście do fazy szklistej. Krystalizacja związku pojawia się dopiero na krzywej ENDO przy ponownym ogrzewaniu próbki (anomalia skierowana w dół na krzywej ogrzewania).

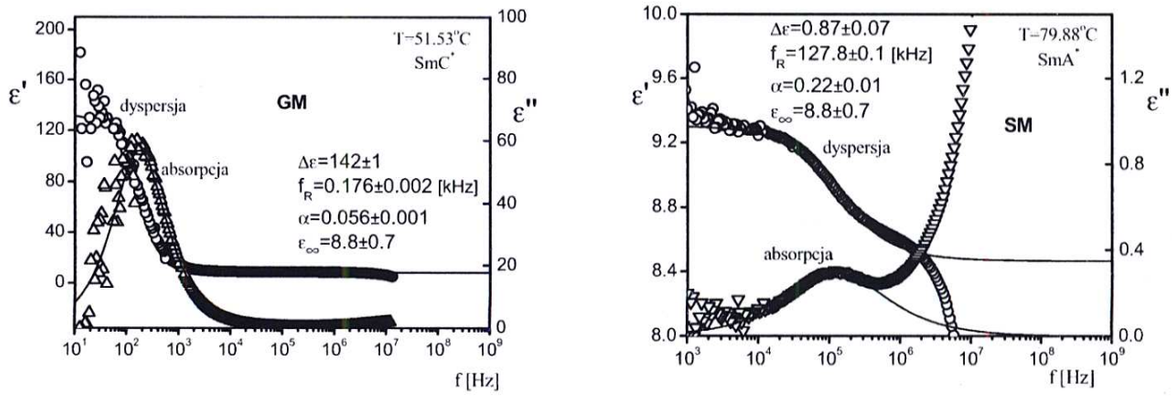
Dla obu badanych substancji w fazie SmC* zauważono dwa procesy relaksacyjne: charakterystyczny, silny mod Goldstone'a (GM) występujący w całym temperaturowym zakresie tej fazy, jak również mniej intensywny mod miękki (SM) w pobliżu przejścia fazowego SmC* - SmA*. Proces SM występuje także w paraelektrycznej fazie SmA* po prawej stronie przejścia fazowego SmC* - SmA*. Przykładowe widma dielektryczne zmierzone dla tych faz są przedstawione na rys. 3 i 4. Badania dielektryczne przeprowadzono w całym zakresie ferroelektrycznych i paraelektrycznych faz ciekłokrystalicznych. Temperaturowa zależność inkrementu dielektrycznego i częstości krytycznej są przedstawione dla substancji CN-EHBMHB i HHBMHB odpowiednio na rys. 5 i 6.



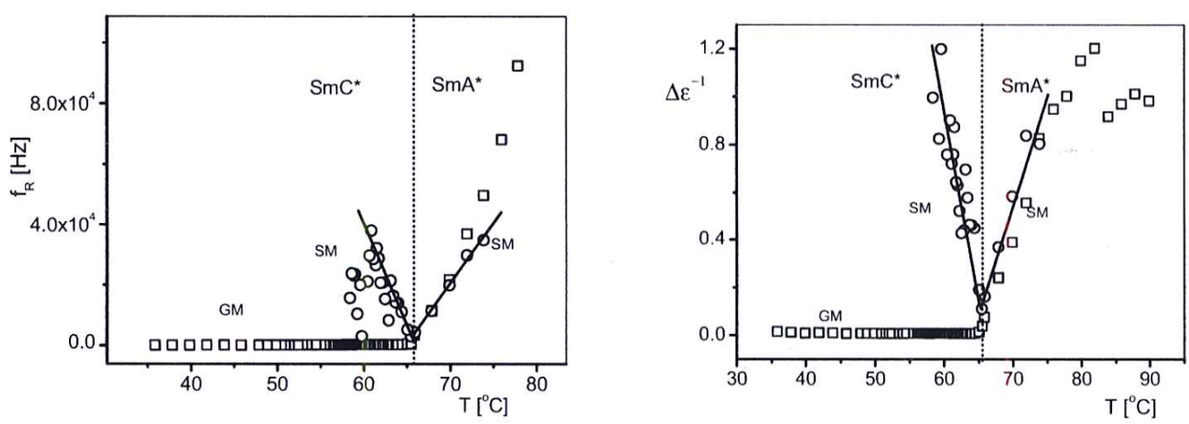
Rys. 3. Przykładowe widma dielektryczne dla związku CN-EHBMHB (a) GM w fazie ferroelektrycznej, (b) SM w fazie paraelektrycznej

Z rys. 5 i 6 można zauważyć, że stosunek nachyleń prostych dopasowanych do punktów temperaturowej zależności częstości relaksacji oraz odwrotności inkrementu dielektrycznego dla modu miękkiego w fazie SmC* i SmA* wynosi odpowiednio -1.64 i -1.74 dla substancji CN-EHBMHB oraz -2.6 i -2.17 dla HHBMHB. Wyniki te nie są zgodne z teorią średniego pola, która przewiduje

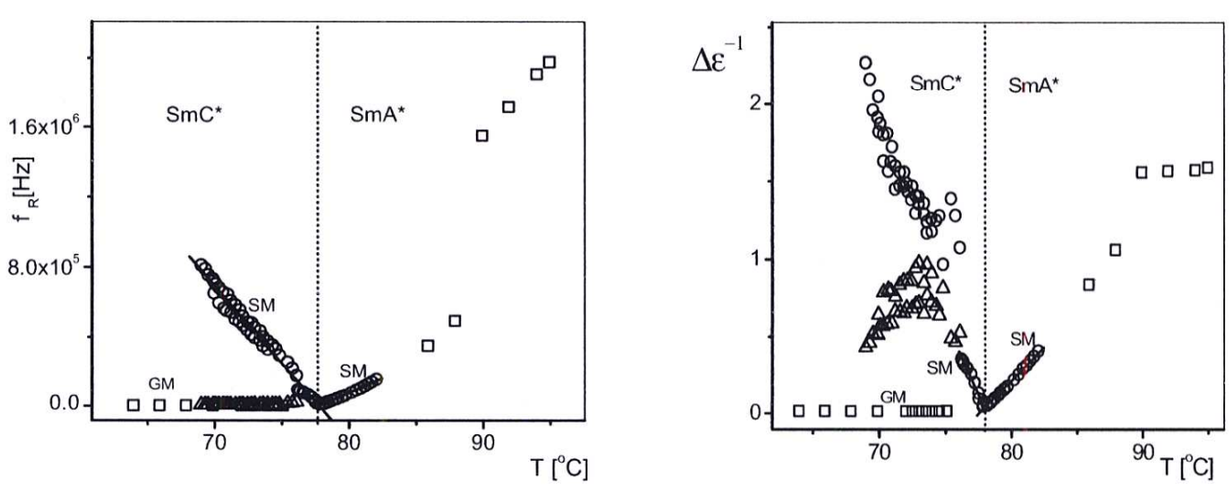
wartość –2 [1]. Ponadto temperaturowe zależności częstości krytycznej są dla obu substancji niearrheniusowkie. Częstość krytyczna dla modu Goldstone'a jest praktycznie od temperatury niezależna, a dla modu miękkiego następuje zmiana znaku nachylenia częstości krytycznej w temperaturze przejścia SmC* - SmA*.



Rys. 4. Przykładowe widma dielektryczne dla związku HHBMHB (a) GM w fazie ferroelektrycznej, (b) SM w fazie paraelektrycznej



Rys. 5. Zależność częstości krytycznej i inkrementu dielektrycznego dla GM i SM od temperatury dla związku CN-EHBMHB



Rys. 6. Zależność częstości krytycznej i inkrementu dielektrycznego dla GM i SM od temperatury dla związku HHBMHB

Wnioski

1. Spektroskopia dielektryczna, kalorymetria DSC i obserwacje tekstur oraz metoda odwracania prądów polaryzacyjnych zastosowane do zbadania dwóch nowych związków ciekłokrystalicznych wykazały istnienie ferroelektrycznej fazy SmC^* oraz paraelektrycznej SmA^* zarówno podczas ogrzewania jak i ochładzania.
2. Dodatkowo dla substancji CN-EHBMHB obserwacja tekstur ciekłokrystalicznych i pomiary kalorymetryczne wykazały istnienie dodatkowej fazy SmC^*_x jedynie podczas ogrzewania substancji.
3. Przeprowadzone badania dielektryczne metodą FDDS dla obu substancji potwierdzają istnienie dwóch niearrheniusowskich procesów kolektywnych w fazie SmC^*: niskoczęstościowy mod Goldstone'a oraz mod miękki obserwowany po stłumieniu modu Goldstone'a w zakresie wyższych częstości. W fazie SmA^* występuje jeden proces kolektywny – mod miękki.
4. Wyniki badań dielektrycznych dla obu badanych substancji wskazują na przejście II-go rodzaju pomiędzy fazą ferro- a paraelektryczną[1].

Literatura

1. Blinc R., Žekš B., *Phys. Rev. A,* **18,** 740 (1978).
2. Žekš B., Čepič M., "Ferro- and Antiferroelectric Liquid Crystals", Sect. 5.1 in: *Relaxation Phenomena – Liquid Crystals, Magnetic Systems, High-T_c Superconductors, Polymers and Metallic Glasses*, Eds. W. Haase, S. Wróbel, Springer-Verlag, Heidelberg 2003
3. Wróbel S., Haase W., Fąfara A., Marzec M., „Dielectric and Electrooptic Studies of MHPOBC Analogues", Chap. 5.11 in: *Relaxation Phenomena – Liquid Crystals, Magnetic Systems, High-T_c Superconductors, Polymers and Metallic Glasses*, Eds. W. Haase, S. Wróbel, Springer-Verlag, Heidelberg 2003.
4. Łakoma B., Praca magisterska, Instytut Fizyki UJ, Kraków 2004.