



Wpływ temperatury i długości łańcuchów alkilowych na skok helisy związków nH6Bi

MICHAŁ CZERWIŃSKI, MARZENA TYKARSKA

Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Chemii,
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

Streszczenie. Przedmiotem badań był szereg homologiczny estrów trójpierścieniowych z jednym łańcuchem terminalnym 1-metyloheptylowym i drugim alkanoiloksyheksanoksyłowym. Związki tego szeregu są ciekłymi kryształami mającymi fazy smektyczne: SmA, SmC* (faza ferroelektryczna) oraz SmC*_A (faza antyferroelektryczna). Pomiary skoku helisy metodą spektrofotometryczną na podstawie zjawiska selektywnego odbicia światła na warstwie ciekłokrystalicznej zostały wykonane dla związków zawierających w łańcuchu terminalnym od 2 do 7 atomów węgla. Wraz ze wzrostem łańcucha terminalnego skok helisy w fazie SmC* nieznacznie się zmniejsza (od 2 do 4), a następnie nieznacznie wzrasta (od 4 do 7), natomiast w fazie SmC*_A w wyższych temperaturach zmienia się w sposób schodkowy: maleje dla homologów od 2 do 3, gwałtownie rośnie dla homologu 4, maleje od 4 do 6, gwałtownie rośnie dla 7, zaś w niższych temperaturach skok helisy rośnie ze wzrostem długości łańcuchów alkilowych.

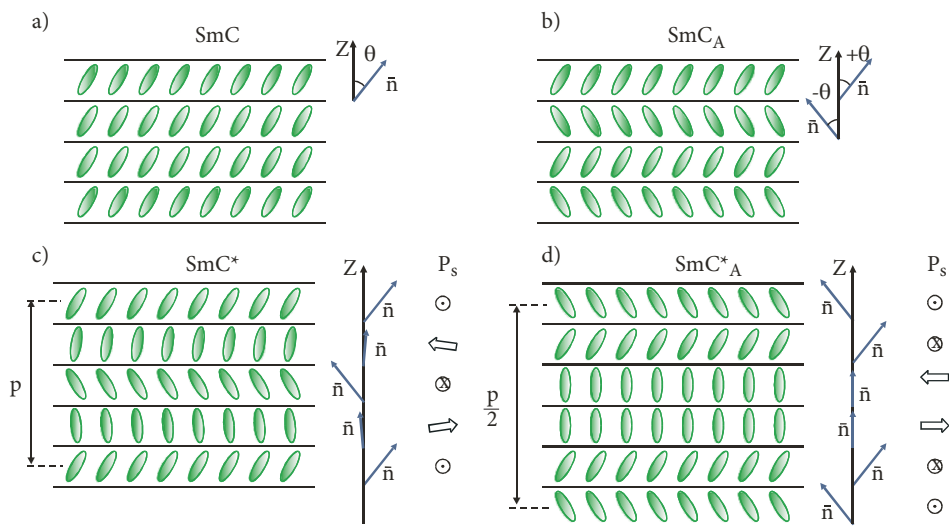
Słowa kluczowe: ciekłe kryształy, skok helisy, faza ferroelektryczna, faza antyferroelektryczna

Symbol UKD: 548-14

1. Wstęp

Wśród faz ciekłokrystalicznych wyróżnia się fazę synkliniczną i antykliniczną [1-3]. W fazie synklinicznej (SmC) cząsteczki ułożone są w warstwy, przy czym są one pochylone w stosunku do normalnej do warstw o pewien kąt, a ich środki ciężkości są rozłożone w warstwach przypadkowo. Schematyczne ułożenie cząsteczek w tej fazie zostało przedstawione na rysunku 1a, gdzie wektor \vec{n} , zwany директором, określający średni kierunek ułożenia długich osi cząsteczek, tworzy z normalną do warstw Z kąt θ , nazywany kątem pochylenia cząsteczek. Faza an-

tykliczna (SmC_A) różni się od fazy SmC tym, że ma strukturę dwuwarstwową. Cząsteczki w sąsiednich warstwach są pochylone o taki sam kąt, ale w przeciwnych kierunkach (rys. 1b).



Rys. 1. Lokalna struktura ciekłokrystaliczna fazy a) synklicznej SmC ; b) antyklicznej SmC_A ; c) ferroelektrycznej SmC^* ; d) antyferroelektrycznej SmC^*_A

Istnieje grupa ciekłych kryształów, których cząsteczki mają w swojej budowie asymetryczny atom węgla [1-3]. Jego obecność determinuje skręcenie direktora wokół normalnej do warstwy, przy przejściu z jednej warstwy do drugiej. W wyniku tego tworzy się makroskopowa struktura helikoidalna. Faza synkliczna utworzona przez związki chiralne została nazwana fazą ferroelektryczną (SmC^*) (rys. 1c). Występujące w cząsteczkach centrum chiralne powoduje zanik płaszczyzny zwierciadlanej, przez co momenty dipolowe cząsteczek w warstwie orientują się w tym samym kierunku, dając wypadkową polaryzację spontaniczną o wektorze prostopadłym do płaszczyzny pochylenia cząsteczek w warstwach smektycznych. Wskutek skręconej budowy fazy całkowity efekt ferroelektryczny jest równy zero. Aby go ujawnić w całej objętości ciekłego kryształu, konieczne jest rozkręcenie helikoidy, co prowadzi do tego, że sumuje się polaryzacja spontaniczna z każdej warstwy. Dzięki sterowaniu polem elektrycznym ułożeniem cząsteczek w ciekłym kryształcie możliwa jest zmiana właściwości optycznych próbki. Struktura dwuwarstwową powoduje, że w fazie antyklicznej tworzonej przez cząsteczki chiralne wektory polaryzacji spontanicznej w sąsiednich warstwach są skierowane przeciwnie, stąd została ona nazwana fazą antyferroelektryczną (SmC^*_A) (rys. 1d). Dopiero zewnętrzne pole

elektryczne, zarówno o dodatniej, jak i ujemnej polaryzacji, powoduje przejście od SmC^*_A do SmC^* . Faza antyferroelektryczna SmC^*_A ma lepsze właściwości aplikacyjne od faz ferroelektrycznych czy cholesterycznych ze względu na to, że przy niskich zmianach napięcia uzyskujemy większą skalę szarości i większy kontrast w wyświetlaczach ciekłokrystalicznych [4].

Głównym parametrem charakteryzującym skrócenie cząsteczek w poszczególnych warstwach jest skok helisy [3]. Jest to odległość, na której dyrektor n — wykonuje obrót o 360° .

Ta makroskopowa struktura chiralna ma tę właściwość, że odbija falę elektromagnetyczną o długości proporcjonalnej do skoku helisy, co opisuje wzór:

$$\lambda_{\max} = 2n_{sr}p,$$

przy czym: n_{sr} — średni współczynnik załamania światła ciekłych kryształów;
 p — skok helisy;
 λ_{\max} — długość fali selektywnie odbitej.

W przypadku fazy SmC^*_A ze względu na warunek odbicia fali dla skoku $p/2$ wzór ten upraszcza się do postaci:

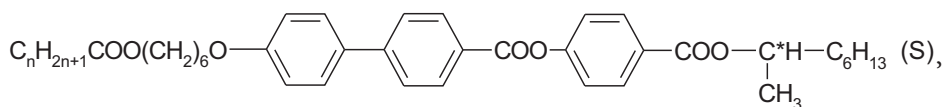
$$\lambda_{\max} = n_{sr}p.$$

Skok helisy jest niezwykle ważnym parametrem, gdyż warunkuje on użyteczność danej mieszaniny czy związku ciekłokrystalicznego w wyświetlaczach. Jego duża wartość pozwala uzyskać efekt rozkręcenia poprzez oddziaływanie cząsteczek z powierzchnią. Głównym czynnikiem, od którego zależy wartość skoku helisy dla danego układu, jest temperatura. Dla chiralnych nematyków SmC^*_A i SmC^* zależność ta może być malejąca, rosnąca lub stała. Jeśli badany związek posiada zarówno fazę ferroelektryczną, jak i antyferroelektryczną, to w temperaturze przemiany $\text{SmC}^*-\text{SmC}^*_A$ można zaobserwować nieciągłość na wykresie zależności selektywnego odbicia światła od temperatury [5].

Praca dotyczy pomiarów skoku helisy związków należących do szeregu homologicznego nH6Bi [6]. Związki z tego szeregu są wykorzystywane w mieszaninach wieloskładnikowych antyferroelektrycznych o doskonałym kontraście [7]. Celem pracy było sprawdzenie, jaki jest skok helisy związków w poszczególnych fazach, w jaki sposób zależy on od temperatury i długości terminalnych łańcuchów alkilowych.

2. Część doświadczalna

Przedmiotem badań był szereg homologiczny nH6Bi o strukturze opisanej wzorem ogólnym:



przy czym temperatury przejść fazowych dla poszczególnych homologów o $n = 2 \div 7$ wynoszą [6]:

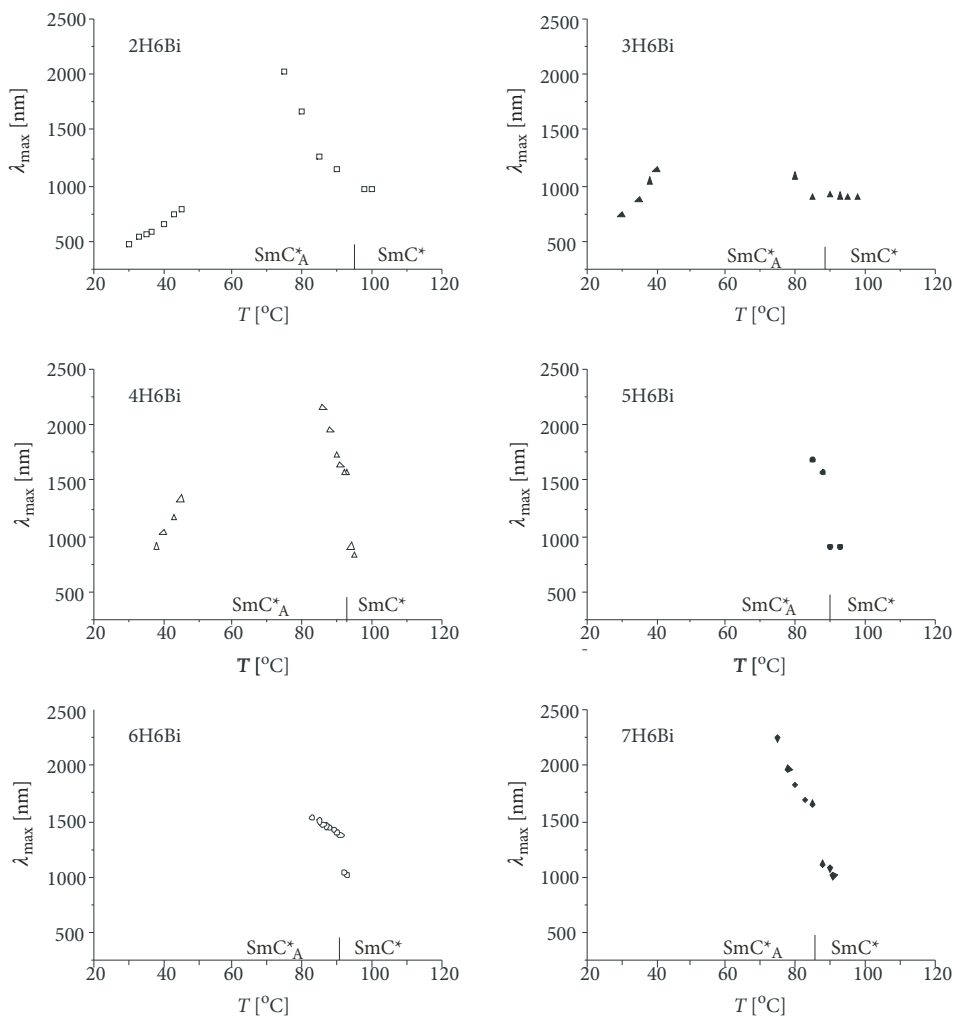
- $n = 2$ Kr 58,1 SmC*_A 95,1 SmC* 103,1 SmA 111,3 Izo,
- $n = 3$ Kr 61,5 SmC*_A 87,3 SmC* 98,6 SmA 104,4 Izo,
- $n = 4$ Kr 65,0 SmC*_A 93,8 SmC* 96,6 SmA 101,2 Izo,
- $n = 5$ Kr 69,0 SmC*_A 89,8 SmC* 95,0 SmA 100,4 Izo,
- $n = 6$ Kr 69,0 SmC*_A 90,0 SmC* 92,2 SmA 97,5 Izo,
- $n = 7$ Kr 70,0 SmC*_A 86,1 SmC* 90,1 SmA 96,9 Izo.

W spektrometrycznym pomiarze skoku helisy wykorzystuje się fakt, że na otrzymanej krzywej transmitancji pojawia się minimum, które odpowiada fali selektywnie odbitej od warstwy ciekłego kryształu. Do pomiarów użyto Spektrofotometru UV-VIS-NIR SHIMADZU w zakresie 360-3000 nm. Sposób przygotowania próbki polegał na umieszczeniu czystego związku na płycie szklanej z naniesioną wcześniej warstwą orientującą, podgrzaniu jej do temperatury powyżej temperatury klarowania, umieszczeniu w uchwycie grzejnym w temperaturze 100°C. Uchwyt był sterowany regulatorem temperatury U7 firmy MLW z elementem PELTIERA w zakresie od 0 do 100°C. Tak przygotowaną próbkę umieszczano następnie w spektrofotometrze. Pomiar długości fali selektywnie odbitej mierzono w cyklu chłodzenia do uzyskania 10°C bądź do momentu krystalizacji próbki. Termoregulator nie zapewniał stałej szybkości chłodzenia, dlatego próbki przed pomiarem były przetrzymywane w zadanej temperaturze przez 15 min, co miało zapewnić jej ustabilizowanie. Pomiar w cyklu chłodzenia był możliwy ponieważ sytuacja fazowa badanych związków jest taka jak otrzymana w grzaniu.

Ze względu na to, że nie są znane współczynniki załamania światła wszystkich homologów oraz wartości tych współczynników zależą od temperatury, zamiast skoku helisy zostaną przedstawione wyniki uzyskane bezpośrednio w pomiarach, mianowicie maksymalne długości selektywnie odbitej fali elektromagnetycznej λ_{\max} . W celu obliczenia skoku helisy p należy λ_{\max} podzielić przez n_{sr} w przypadku fazy SmC*_A i $2 n_{sr}$ w przypadku fazy SmC*, gdzie n_{sr} dla tej klasy związków wynosi 1,5 [8].

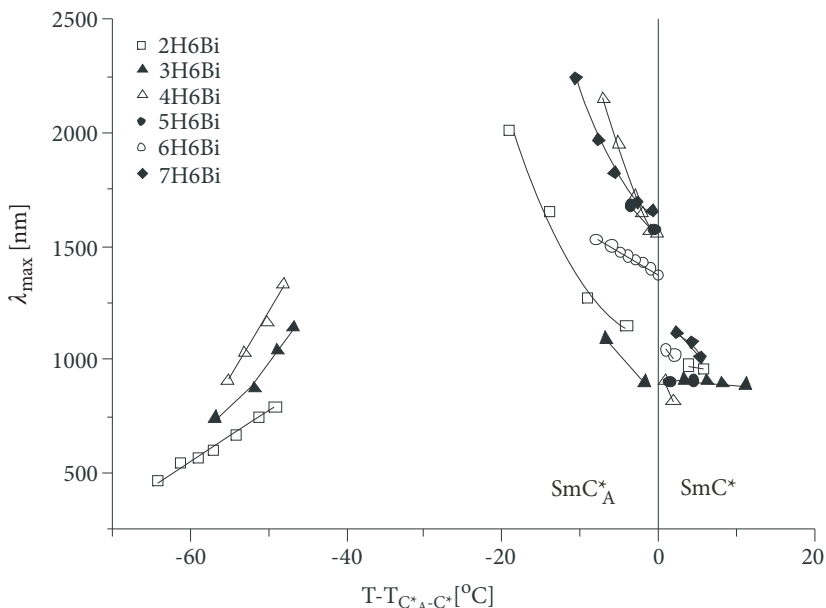
3. Wyniki

Wykresy zależności długości fali selektywnie odbitej (λ_{\max}) od temperatury dla badanego szeregu homologicznego nH6Bi zostały przedstawione na rysunku 2.

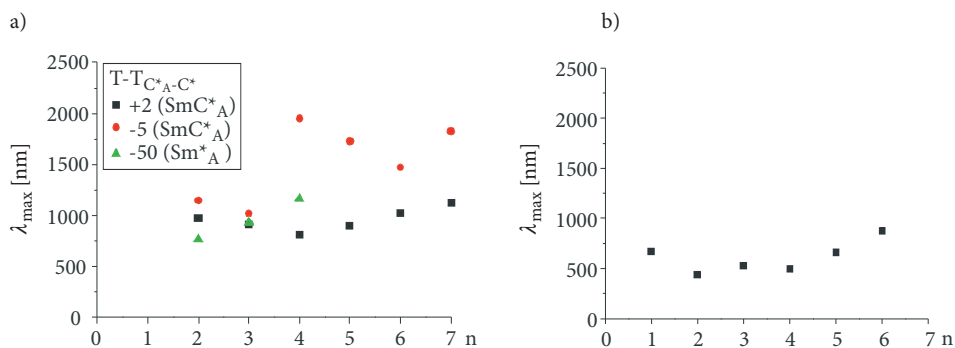


Rys. 2. Zależność długości fali selektywnie odbitej od temperatury dla homologów nH6Bi dla n od 2 do 7

Wyniki uzyskano w fazach SmC^* i SmC^*_A , które występują w zakresie temperatur możliwym do uzyskania w wykorzystanym zestawie pomiarowym. W fazie SmA , która występuje poza tym zakresem nie zachodzi zjawisko selektywnego odbicia światła, ponieważ nie ma ona struktury skręconej. W fazie ferroelektrycznej wartość skoku nie zależy od temperatury. Nieznaczny wzrost skoku zaobserwowany dla homologów o $n = 4, 6$ i 7 , pojawiający się wraz z obniżaniem temperatury, wiąże się z formowaniem struktury skręconej przy przejściu od SmA do SmC^* . Przy przejściu fazowym $\text{SmC}^* - \text{SmC}^*_A$ na wykresach daje się zauważyć nieciągłość



Rys. 3. Maksymalna długość selektywnie odbitej fali elektromagnetycznej w funkcji temperatury zredukowanej $T-T_{C^*A-C^*}$ dla homologów $nH6Bi$, $n = 2-7$



Rys. 4. Zależność długości fali selektywnie odbitej od długości łańcucha terminalnego a) dla szeregu $nH6Bi$ w temperaturach zredukowanych $+2$ (faza SmC_A^*), -5 i -50 (faza SmC_A^*); b) dla szeregu $nF6Bi$ w temperaturze zredukowanej $-70^\circ C$ (faza SmC_A^*)

w wartościach λ_{max} . Przeliczenie ich na skok helisy p powoduje dodatkowo zwiększenie tej różnicy. Świadczy to o całkowitej zmianie struktury faz w czasie przejścia $SmC^*-SmC_A^*$. W fazie antyferroelektrycznej SmC_A^* wraz z obniżaniem temperatury wartość skoku helisy początkowo rośnie, wychodzi poza zakres pomiarowy, po czym (w trakcie dalszego chłodzenia) maleje. Ta zmiana zależności z rosnącą na malejącą jest spowodowana zmianą skrętności helisy. Taka zależność występuje

w przypadku homologów $n = 2-4$. Dla homologów o $n = 5, 6, 7$, w niższych temperaturach nie zaobserwowano selektywnego odbicia światła w zakresie pomiarowym spektrofotometru, ze względu na krystalizację tych związków. Dostępne są tylko wyniki w zakresie wysokotemperaturowym.

Otrzymane wyniki maksymalnej długości selektywnie odbitej fali korzystniej jest przedstawić w postaci zależności od temperatury zredukowanej odniesionej do przemiany $\text{SmC}^* - \text{SmC}^*_A$, co pokazano na rysunku 3.

Zestawienie wyników λ_{max} w zależności od długości łańcucha alkilowego, w kilku temperaturach zredukowanych, przedstawiono na rysunku 4a. Widać na nim wpływ długości łańcucha alkilowego na skok helisy w fazach SmC^* ($+2^\circ\text{C}$), SmC^*_A w wyższej (-5°C) i niższej (-50°C) temperaturze. W przypadku fazy ferroelektrycznej można zauważyć, że ta zależność posiada minimum dla homologu o $n = 4$, a więc skok helisy bardzo krótkich i długich łańcuchów alkilowych jest większy niż skok dla związków o średniej długości łańcucha. Dla temperatury zredukowanej -5°C zależność λ_{max} od długości łańcucha jest schodkowa. Od $n = 2$ do $n = 3$ skok helisy maleje. W $n = 4$ następuje gwałtowny wzrost jego wartości, po czym kolejny spadek wraz ze wzrostem łańcucha alkilowego dla homologów od 4 do 6. Po czym następuje wzrost wartości dla $n = 7$. Inny przebieg ma opisywana zależność w przypadku niskotemperaturowym dla temperatury -50°C . Tutaj mamy do czynienia ze wzrostem skoku helisy w miarę zwiększania się liczby węgla w grupie terminalnej. Dla porównania pokazano taką samą zależność (w fazie SmC^*_A dla temperatury zredukowanej -70°C), dla związków należących do szeregu homologicznego o podobnej budowie co nH6Bi, ale z grupą perfluoroalkilową w łańcuchu terminalnym nF6Bi (rys. 4b) [9]. W tym przypadku skok helisy w fazie antyferroelektrycznej w bardzo małym stopniu zależy od długości łańcucha. Zachowanie to jest bardziej podobne do fazy SmC^* w związkach nH6Bi.

4. Podsumowanie

Zmierzono skoki helisy związków należących do szeregu homologicznego nH6Bi w fazach SmC^* i SmC^*_A . Wraz z obniżaniem temperatury w fazie SmC^* skok helisy nie zmienia się, w fazie SmC^*_A gwałtownie rośnie, po czym równie gwałtownie maleje.

Wzrost długości łańcucha alkilowego powoduje ogólnie nieznaczną zmianę wartości skoku helisy w fazie SmC^* , z widocznym obniżeniem wartości dla homologu $n = 4$. W fazie SmC^*_A w wyższych temperaturach wartość skoku helisy zmienia się schodkowo, będąc najwyższa dla homologów $n = 4$ i 7, natomiast w niższych temperaturach skok helisy rośnie ze wzrostem długości łańcuchów alkilowych.

LITERATURA

- [1] V. VILL, *Liquid crystals*, subvolume a-d, ed. by Thiem J., Landolt-Bornstein, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, HongKong, Barcelona, Budapest, 1992-1994.
- [2] D. DEMUS, J. GOODBY, G. W. GRAY, H. W. SPIESS, V. VILL, *Handbook of liquid crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, vol. 2B, 1998, 665-691.
- [3] J. ŻMIJA, J. ZIELIŃSKI, *Displeje ciekłokrystaliczne*, PWN, Warszawa, 1993.
- [4] S. T. LAGERWALL, A. DAHLGREN, P. JAGEMAL, P. RUDQUIST, K. D'HAVE, H. PAUWELS, R. DABROWSKI, W. DRZEWIŃSKI, *Adv. Funct. Mater.*, 11, 2001, 87.
- [5] J. LI, H. TAKEZOE, A. FUKUDA, *Jap. J. Appl. Phys.*, Part 1, 30, 3, 1991, 532-536.
- [6] J. GAŚOWSKA, W. DRZEWIŃSKI, R. DAŁBROWSKI, J. PRZEDMOJSKI, K. CZYPRYŃSKI, K. KENIG, M. TYKARSKA, *SPIE*, 4759, 2002, 39.
- [7] A. K. SRIVASTAVA, V. K. AGRAWAL, R. DABROWSKI, J. M. OTÓN, R. DHAR, *J. Appl. Phys.*, 98, 2005, 013543.
- [8] Z. RASZEWSKI, J. KĘDZIERSKI, P. PERKOWSKI, W. PIECEK, J. RUTKOWSKA, S. KŁOSOWICZ, J. ZIELIŃSKI, *Ferroelectrics*, 276, 2002, 301.
- [9] M. TYKARSKA, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 449, 1, 2006, 79.

M. CZERWIŃSKI, M. TYKARSKA

**Influence of temperature and terminal chain length on helical pitch
in homologous series nH6Bi**

Abstract. Homologous series of three ring esters with terminal chains: one 1-methylheptyl group and another one alkanoyloxyhexanoyloxy group were studied. Compounds of these series are liquids crystals having smectic phases: SmA, SmC* (ferroelectric phase) and SmC*_A (antiferroelectric phase). The helical pitch was calculated based on measurements of selective reflection of the light for homologous having from 2 to 7 carbon atoms in the terminal chain. The helical pitch in SmC* first slightly decreases (from 2 to 4) then slightly increases (from 4 to 7) with the increase in a chain length. For the SmC*_A, this parameter changes differently at higher and lower temperatures. In former case it changes in stepped way: for homologous from 2 to 3 decreases, for 4 violently increases, for homologous 4-6 decreases again, and for 7 violently increases. In latter case, the helical pitch increases with increasing the chain length.

Keywords: liquid crystals, helical pitch, ferroelectric phase, antiferroelectric phase

Universal Decimal Classification: 548-14