

## Критическое влияние длины противоионов в мезогенных комплексах лантаноидов на электрооптические свойства их расплавов

С. Г. Полушин<sup>1)</sup>, И. Е. Лезова<sup>+</sup>, Г. Е. Полушина<sup>+</sup>, В. Б. Рогожин<sup>+</sup>, Е. И. Рюмцев<sup>+</sup>, К. А. Романова\*, Ю. Г. Галяметдинов\*

<sup>+</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 Санкт-Петербург, Россия

\* Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015 Казань, Россия

Поступила в редакцию 15 февраля 2018 г.

После переработки 26 февраля 2018 г.

Методом электрического двойного лучепреломления исследованы изотропные расплавы девяти металлomezогенных комплексов со смектической-А фазой. Комплексы включали в свой состав ионы редкоземельных металлов Dy, Tb, Gd, Er, основания Шиффа в качестве лигандов, и алкилсульфатные или азотнокислые противоионы. Впервые установлено, что для исследованного ряда веществ как значение, так и знак электрооптического эффекта в изотропной фазе определяются длиной противоионов. Это означает, что диэлектрическая анизотропия смектических комплексов лантаноидов может широко варьироваться в зависимости от противоиона: она может быть положительной по знаку, отрицательной или близкой к нулю.

DOI: 10.7868/S0370274X18070093

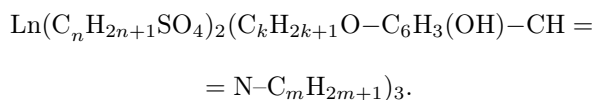
Электрическое двойное лучепреломление (ЭДЛ) является методом исследования изотропных расплавов веществ, образующих термотропное жидкокристаллическое (ЖК) состояние. С использованием модели фазовых переходов Ландау–Де Жена [1] было показано, что такие свойства изотропной фазы, как постоянная Керра  $K$  и время релаксации эффекта Керра непосредственно связаны с оптической и диэлектрической анизотропиями и вращательной вязкостью мезофазы в том же веществе [2–5]. Как следствие, метод ЭДЛ позволяет получать информацию и о характеристиках жидкокристаллической фазы. В настоящей работе методом ЭДЛ были исследованы металлomezогенные лантаноидные комплексы [6, 7], преимуществами которых являются парамагнитные свойства [8, 9] и эффективная люминесценция [10, 11]. Они перспективны для использования в качестве жидкокристаллических материалов в электро- и магнитооптических устройствах. Принципиально важной характеристикой при этом оказывается анизотропия физических свойств, в первую очередь диэлектрическая и магнитная анизотропии, поскольку именно они определяют возможность управления работой устройств, использующих ЖК материалы в качестве активных элементов. Исследо-

вание анизотропии физических свойств ЖК и связи этих свойств с молекулярным строением вещества возможно лишь при наличии нематической фазы, поскольку в нематике легко создается однородная макроскопическая упорядоченность оптической оси (директора) и формируется жидкий монокристалл. Охлаждением однородно упорядоченного нематика иногда удается получить и макроскопически упорядоченный смектический образец. Однако синтез нематических лантаноидо-мезогенов оказался очень трудной задачей: первые нематики имели узкие интервалы существования мезофазы и обладали высокой температурой просветления, при которой быстро разлагались [12, 13]. Получить термостабильные нематические лантаноидсодержащие ЖК удалось лишь в последние годы [14, 15]. Были опубликованы первые работы, в которых исследовались оптическая [16] и диэлектрическая анизотропии [17] в нематической и смектической фазах. Однако подавляющее большинство лантаноидных комплексов имеет только смектическую фазу и образует мультидоменные макроскопически неупорядоченные структуры. В результате непосредственное исследование диэлектрической анизотропии таких металлomezогенов, а значит и установление ее связи с молекулярной структурой, является серьезной проблемой. Возможным вариантом ее решения, который мы предлагаем,

<sup>1)</sup>e-mail: s.polushin@spbu.ru

является исследование и анализ электрооптических свойств изотропно-жидкой фазы этих веществ.

В работе был исследован ряд смектических-А комплексов, состоявших из иона лантаноида, алкилсульфатных противоионов и лигандов с общей формулой



В их составе варьировались лантаноиды  $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Gd}, \text{Er}$ , а также менялось число  $k, m$ , и  $n$  звеньев  $\text{CH}_2$  в алифатических цепях. Кроме того, был исследован образец  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_k\text{H}_{2k+1}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_m\text{H}_{2m+1})_2$ , содержащий азотнокислый противоион без алифатики.

Измерения электрического двойного лучепреломления в изотропной фазе выполнялись на высокочувствительной установке компенсационным методом с применением модулятора эллиптической поляризации света [4]. Использовалось импульсное электрическое поле напряженностью  $E$  до  $2.5 \cdot 10^3$  В/см с длительностью прямоугольного импульса до 10 мс при частоте импульсов менее одного в секунду для устранения негативного влияния электропроводности образцов. Измерения выполнялись в малогабаритной ячейке Керра, рассчитанной на 15 мг вещества, с длиной оптического пути 2 мм. Постоянная Керра  $K$  при различных температурах рассчитывалась с использованием закона Керра  $\Delta n_E = KE^2$ , где  $\Delta n$  – индуцированное полем двойное лучепреломление.

Для всех образцов постоянная Керра  $K$  демонстрирует характерное изменение от температуры (рис. 1), при этом обратная величина постоянной Керра меняется как  $1/K \sim (T - T^*)$ , где  $T^*$  – температура мнимого фазового перехода 2-го рода [1]. По этим данным была определена независящая от температуры электрооптическая постоянная  $K(T - T^*)$ , использованная далее для сопоставления электрооптических свойств разных по составу комплексов.

Как ясно из диаграммы рис. 2, обнаружена сильная зависимость  $K(T - T^*)$  от числа алифатических звеньев  $n$  в алкилсульфатных противоионах. При больших  $n$  знак эффекта Керра отрицателен, укорочение противоиона ведет к уменьшению отрицательного эффекта. В области  $n = 7$ , где электрооптический эффект по величине близок к нулю, знак постоянной  $K$  меняется на положительный. Эти изменения происходят независимо от природы редкоземельного металла и длины алифатических цепей у лигандов. В эту же закономерность хорошо вписывается единственный металломезоген с минимально

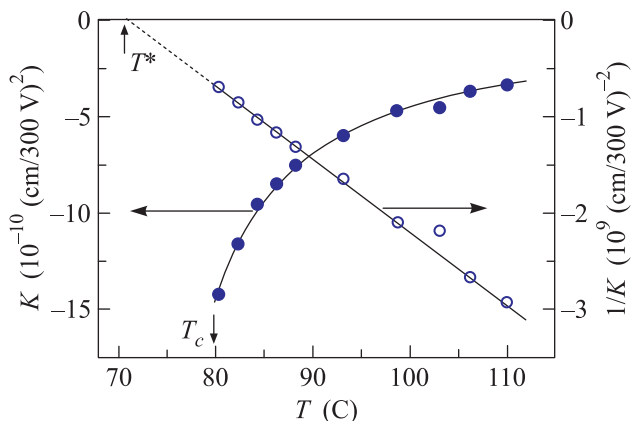


Рис. 1. (Цветной онлайн). Температурные зависимости постоянной Керра  $K$  и ее обратной величины для комплекса  $\text{Dy}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_{16}\text{H}_{33})_3$ . Отмечены температура  $T_c$  фазовых переходов смектик-А – изотропная фаза и температура мнимого фазового перехода 2-го рода  $T^*$

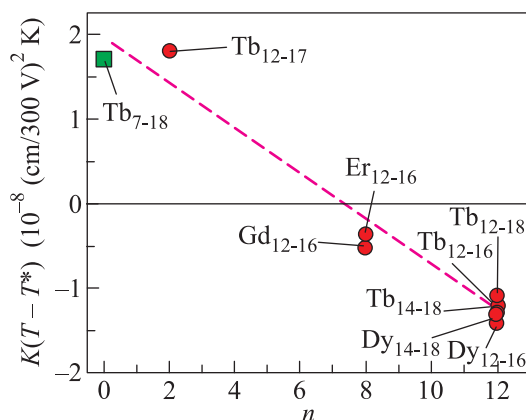


Рис. 2. (Цветной онлайн). Диаграмма, показывающая изменение величины и знака электрооптической постоянной  $K(T - T^*)$  в зависимости от числа  $n$  метиленовых групп  $\text{CH}_2$  в алифатической цепи противоионов. Возле точек приведен состав каждого комплекса в виде  $\text{Ln}_{k-m}$ , где  $\text{Ln}$  – ион лантаноида,  $k$  и  $m$  – количество метиленовых групп в лигандах

короткими азотнокислыми противоионами  $\text{NO}_3$  без метиленовых групп. Отметим, что число звеньев  $\text{CH}_2$  в противоионах изменялось существенно – практически в 12 раз ( $n = 0, 2, 8$  или  $12$ ), при этом относительные изменения в длине алифатических цепей лигандов невелики ( $k = 12$  или  $14, m = 16, 17$  или  $18$ ). Протяженные алифатические цепи лигандов также участвуют в формировании пространственной геометрии комплекса и должны влиять на электрооптические свойства. То обстоятельство, что вариация длины лигандов была очень ограничена, связа-

но с выбором оптимальной структуры лигандов для формирования устойчивой ЖК фазы.

Интерпретировать полученную зависимость (см. рис. 2) можно следующим образом. Выражение для постоянной Керра  $K$  в изотропной фазе ЖК, молекулярная структура которых обладает аксиальной симметрией оптических и диэлектрических свойств, было предложено Чандрасекаром [18] с использованием элементов теории Ландау–Де Жена:

$$K = \frac{\Delta n_E}{E^2} = \frac{2\pi N_A^2 b(n^2 + 2)^2 F h^2}{27nVa(T - T^*)} \times \left[ \alpha + \frac{F\mu^2}{2kT}(3\cos^2\gamma - 1) \right]. \quad (1)$$

Здесь  $N_A$  – число Авогадро,  $k$  – постоянная Больцмана,  $V$  – молярный объем,  $a$  – коэффициент из разложения свободной энергии расплава в ряд по параметру ориентационного порядка  $S$ ,  $n$  – показатель преломления,  $b$  и  $\alpha$  – анизотропии оптической и электрической поляризуемостей,  $F$  и  $h$  – множители внутреннего поля,  $\mu$  и  $\gamma$  – дипольный момент и его угол. Очевидно, что величина и знак  $K$  решающим образом зависят от выражения в квадратных скобках, а именно от  $\mu$  и  $\gamma$ , поскольку анизотропия  $\alpha$  всегда положительна для молекул жидких кристаллов. Величина измеренных электрооптических постоянных комплексов оказалась большой, характерной для полярных ЖК [19, 20]. Это указывает на наличие значительного дипольного момента  $\mu$ , изменение угла наклона  $\gamma$  которого относительно продольной геометрической оси комплекса приводит к вариациям электрооптической постоянной при изменении состава. Выражение (1) позволяет смоделировать влияние угла наклона постоянного диполя в пределах от 0 до 90° на зависимость  $K(T)$  с использованием параметров хорошо изученного пентилцианобифенила [21]. Как ясно из выражения (1) и рис. 3 в случае, когда угол находится в интервале  $0^\circ < \gamma < 55^\circ$ , выражение в квадратных скобках положительно и  $K > 0$ . Если угол принимает значения в области  $90^\circ > \gamma > 55^\circ$ , то выражение в скобках становится отрицательным и, соответственно,  $K < 0$ .

Дипольный момент мезогенного комплекса формируется на основе системы координационных связей внутри координационной сферы, элементами которой являются редкоземельный ион, два алкилсульфатных противоиона и три лиганда. Вариации длины противоионов влекут за собой изменения пространственной геометрии сферы и, следовательно, угла дипольного момента. Достаточно даже небольших отклонений угла в сторону больших или меньших значений относительно критической величины

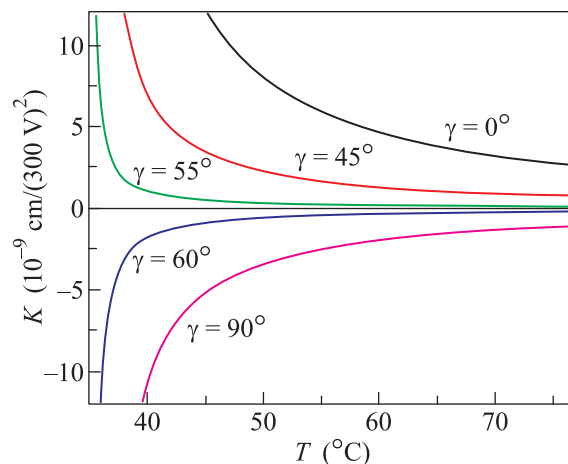


Рис. 3. (Цветной онлайн). Температурная зависимость постоянной Керра  $K$  при различных значениях угла наклона  $\gamma$  постоянного дипольного момента к продольной оси молекулы. Рассчитано с использованием выражения (1)

$\gamma \approx 55^\circ$ , чтобы обеспечить наблюдавшиеся в эксперименте изменения знака и величины  $K$ .

Для целей нашей работы важно, что аналогичным образом направление дипольного момента влияет и на диэлектрическую анизотропию жидкокристаллической фазы. Диэлектрическая анизотропия  $\Delta\epsilon$  есть разность диэлектрической проницаемости вдоль и поперек директора ЖК. Теория Майера–Мейера [22], описывающая диэлектрические свойства однородно ориентированного жидкого кристалла, дает следующее выражение для связи диэлектрической анизотропии с молекулярными параметрами:

$$\Delta\epsilon = \frac{4\pi\rho}{M} N_A h F \left[ \alpha + \frac{F\mu^2}{2kT}(3\cos^2\gamma - 1) \right] S. \quad (2)$$

Здесь  $\rho$  – плотность,  $M$  – молекулярная масса.

Причина идентичности выражений в квадратных скобках в выражениях (1) и (2) связана с тем, что один и тот же ориентационный механизм присутствует как в диэлектрической поляризации мезофазы, так и в электрооптическом эффекте изотропного расплава. Ранее выполненные экспериментальные работы [4, 23] подтверждают это заключение. Так, сравнительное исследование механизмов дипольной ориентации в зависимости от температуры и частоты электрического поля было выполнено методами диэлектрической спектроскопии и ЭДЛ в синусоидальном поле для каламитных нематиков Н-44 и Н-21, молекулы которых имеют разные углы  $\gamma$  наклона диполей. Было показано, что на низких частотах знаки  $\Delta\epsilon$  и  $K$  положительны у Н-44 ( $\gamma = 47^\circ$ ) и отрицательны у Н-21 ( $\gamma = 59^\circ$ ). На высокой частоте в

результате дисперсии и выпадения из поляризации продольной составляющей диполя, у Н-44 происходит смена знака на отрицательный как у диэлектрической анизотропии в ЖК фазе, так и у постоянной  $K$  в изотропном расплаве. Аналогичная дисперсия у Н-21 приводит к симбатному возрастанию отрицательной величины как для  $\Delta\varepsilon$ , так и для  $K$ . С использованием теории Ландау–Де Жена было найдено также и количественная связь между  $\Delta\varepsilon$  и  $K$  при температуре фазового перехода 1-го рода жидкий кристалл – изотропный расплав [24], справедливость которого подтверждена экспериментально [2, 5].

Таким образом, впервые показана возможность посредством изменения длины противоионов получать мезогенные комплексы лантаноидов с основаниями Шиффа с необходимыми знаками и величинами электрооптического эффекта, а также знаками и величинами диэлектрической анизотропии ЖК фазы.

1. P. G. De Gennes, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **12**, 193 (1971).
2. H. J. Coles, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **49**, 67 (1978).
3. R. Yamamoto, S. Ishihara, S. Hayakawa, and K. Morimoto, *Phys. Lett. A* **69**, 276 (1978).
4. N. V. Tsvetkov and E. I. Rjuntsev, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **133**, 125 (1986).
5. Е. И. Рюмцев, С. Г. Полушин, К. Н. Тарасенко, А. П. Ковшик, *Журнал физической химии* **69**, 940 (1995).
6. J. L. Serrano, *Metallomesogenes, Synthesis, Properties and Applications*, VCH N.Y. (1996).
7. K. Binnemans and C. Görrler-Walrand, *Chem. Rev.* **102**, 2303 (2002).
8. Yu. G. Galyametdinov, W. Haase, L. Malykhina, A. Prosvirin, I. Bikchantaev, A. Rakmatullin, and K. J. Binnemans, *Chem. Europ.* **7**, 99 (2001).
9. Y. G. Galyametdinov, W. Haase, B. Goderis, D. Moors, K. Driesen, R. Van Deun, and K. Binnemans, *J. Phys. Chem. B* **111**, 13881 (2007).
10. J. C. Bünzly and C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.* **34**, 1048 (2005).
11. S. V. Eliseeva and J.-C. G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.* **39**, 189 (2010).
12. R. A. Van Deun, T. N. Parac-Vogt, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Binnemans, D. Guillon, and B. Donnio, *J. Mater. Chem.* **13**, 1639 (2003).
13. T. Cardinaels, K. Driesen, T. N. Parac-Vogt, B. Heinrich, C. Bourgogne, D. Guillon, B. Donnio, and K. Binnemans, *Chem. Mater.* **17**, 6589 (2005).
14. Yu. G. Galyametdinov, A. A. Knyazev, V. I. Dzhabarov, T. Cardinaels, K. Driesen, Ch. Gorller-Walrand, and K. Binnemans, *Adv. Mater.* **20**, 252 (2008).
15. V. I. Dzhabarov, A. A. Knyazev, M. V. Strelkov, E. Yu. Molostova, V. A. Schustov, W. Haase, and Yu. G. Galyametdinov, *Liq. Cryst.* **37**, 285 (2010).
16. А. П. Ковшик, Е. С. Крайнюков, С. А. Ковшик, А. А. Князев, Ю. Г. Галяметдинов, Е. И. Рюмцев, *Оптика и спектроскопия* **116**, 61 (2014).
17. Л. А. Добрун, А. С. Сахацкий, А. П. Ковшик, Е. И. Рюмцев, А. А. Князев, Ю. Г. Галяметдинов, *Письма в ЖЭТФ* **99**, 150 (2014).
18. С. Чандрасекар, *Жидкие кристаллы*, Мир, М. (1980), гл. 2, с. 79 [S. Chandrasekhar, *Liquid crystals*, Cambridge university press, Cambridge (1977)].
19. С. Г. Полушин, В. Б. Рогожин, Е. И. Рюмцев, Ю. Г. Галяметдинов, *Доклады Академии наук* **455**, 665 (2014).
20. С. Г. Полушин, В. Б. Рогожин, Е. И. Рюмцев, А. В. Лезов, *Журнал физической химии* **80**, 1164 (2006).
21. D. A. Dunmur and A. E. Tomes, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **76**, 231 (1981).
22. W. Maier and G. Meier, *Z. Naturforsch* **16a**, 262 (1961).
23. Е. И. Рюмцев, Т. А. Ротинян, А. П. Ковшик, В. Н. Цветков, *Кристаллография* **27**, 1143 (1982).
24. Y. Poggi, J. C. Filippini, and R. Aleonard, *Phys. Lett. A* **57**, 53 (1976).