

УДК 532.783

<sup>1</sup>Г.Б. Бордюг, к.ф.-м.н., доц.  
<sup>2</sup>А.П. Поліщук, д.ф.-м.н., проф.

## СТРУКТУРНІ ТА ЕЛЕКТРООПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОХРОМНИХ РІДКОКРИСТАЛІЧНИХ КОМПЗИТИВ

Національний авіаційний університет

<sup>1</sup>E-mail: a.bordyuh@gmail.com

<sup>2</sup>E-mail: ark.nau@gmail.com

Наведено результати структурних та електрооптичних досліджень новостворених композитів на основі ліотропних рідких кристалів каприлату калію та віологенів. Визначено наявність у досліджуваних зразках смектичного впорядкування. Описано його основні параметри. Показано, що електрохромні властивості віологенів зберігаються і при розчиненні в рідкокристалічній матриці, що проявляється в забарвленні зразків під дією зовнішнього електричного поля і підтверджується оптичними спектрами поглинання. Проаналізовано процеси, які проходять у композитах ліотропні рідкі кристали – віологен у разі прикладання електричного поля.

**Ключові слова:** віологени, електрохромізм, ліотропні рідкі кристали, структурний аналіз.

### Постановка проблеми

Ідея створення на основі ліотропних рідких кристалів (ЛРК) нових матеріалів із керованими оптичними властивостями базується на введенні в ЛРК домішок фото- та електрохромних речовин класу віологенів, здатних змінювати свій колір під дією ультрафіолетового випромінювання або зовнішнього електричного поля [1]. Ці властивості віологенів зберігаються в різноманітних розчинах. Отже, можна очікувати подібного результату і від розчинення віологенів у ЛРК, які містять воду.

Висока в'язкість ЛРК має сприяти збільшенню часу життя забарвлених станів порівняно з рідкими розчинниками.

### Аналіз досліджень та публікацій

Дослідження рідких кристалів є актуальним науковим напрямом у галузі дисплейних та оптоелектронних технологій. Подібні дослідження є особливо успішними і визнаними в області термотропних і полімерних рідких кристалів.

Ліотропні рідкі кристали не так широко використовуються, а їх дослідження ще далеко не вичерпані. Зокрема, роботи [2–4] присвячено вивченню домішкових ЛРК, мезофази яких набувають нових оптичних властивостей, притаманних речовині домішки.

**Метою** роботи є:

- створення електрохромних композитів на основі ЛРК та сполук із класу віологенів;
- розроблення комірок на їх основі;

– встановлення структурного типу створених композитів;

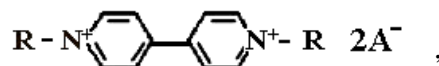
– проведення комплексного дослідження для виявлення електрооптичних властивостей систем ЛРК–віологен.

### Об'єкти дослідження

Обрані для досліджень ЛРК утворювалися при суміші каприлату калію  $C_7H_{15}COO K^+$  з водою у ваговому співвідношенні 1:1.

Зразки ЛРК були доповані електрохромними домішками двох сполук із класу віологенів  $N,N'$ -дигептил-4,4'-дипіридил дибромідом ( $ГД^{2+}2Br^-$ ) та  $N,N'$ -ди(2-карбоксіетил)-4,4'-дипіридил дихлоридом ( $КЕД^{2+}2Cl^-$ ), які розрізняються замісниками при атомах азоту та протиіонами.

Загальна структурна формула для обох віологенів має вигляд:



де  $R$  – замісник;

$A^-$  – протиіон.

У випадку  $ГД^{2+}2Br^-$   $R = C_7H_{15}$ ,  $A^- = Br^-$ .

У випадку  $КЕД^{2+}2Cl^-$   $R = (CH_2)_2COOH$ ,  $A^- = Cl^-$ .

Вміст віологенів у зразках у вагових відсотках становить 2 %.

Для дослідження отриманих зразків використовувалися сандвіч-комірки (рис. 1).

Зразок вміщувався між двома скляними пластинками, вкритими з внутрішнього боку шаром ІТО-електродів.

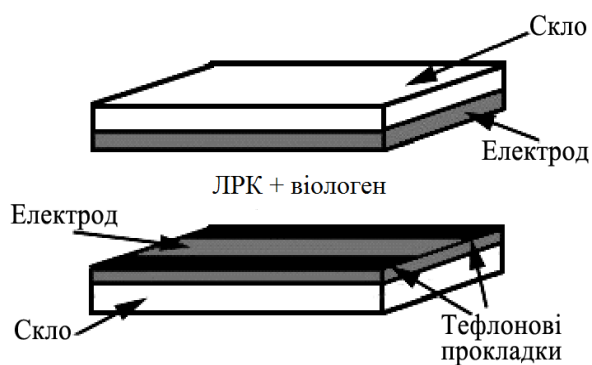


Рис. 1. Експериментальна сандвіч-комірка

Пластинки стискали і заклеювали по периметру, щоб уникнути доступу повітря і запобігти псуванню зразків. Товщина зразка задавалася тефлоновими прокладками. Електрична напруга подавалася на комірку від джерела постійної напруги.

### Структурні дослідження

Для визначення типу утвореної мезофази та впливу на рідкокристалічне впорядкування розчинених у ЛРК віологенів методом малокутового розсіювання рентгенівських променів було проведено дослідження ЛРК на основі водного розчину каприлату калію як у чистому вигляді, так і з домішками віологенів.

Отримані рентгенограми показано на рис. 2.

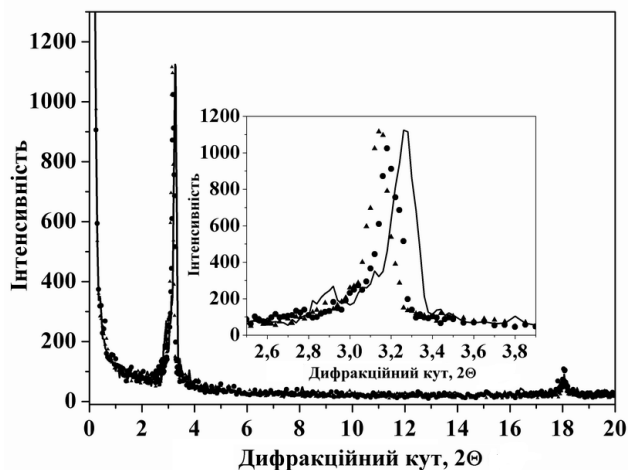


Рис. 2. Рентгенограма бездомішкових зразків ЛРК (суцільна лінія) та композитів ЛРК-ГД<sup>2+</sup>2Вг<sup>-</sup> (крапки) та ЛРК-КЕД<sup>2+</sup>2СІ<sup>-</sup> (трикутники)

Наявність інтенсивного максимуму на ділянці малих кутів є характерною ознакою смектичних рідких кристалів. Цей дифракційний максимум указує на присутність у досліджуваних зразках бішарового впорядкування молекул.

Товщина смектичних бішарів, розрахована з положення малокутового піку за формулою Вульфа-Брегга, становить:

- для бездомішкових ЛРК  $d = 27,1 \text{ \AA}$ ;
- для композитів ЛРК-ГД<sup>2+</sup>2Вг<sup>-</sup>  $d = 27,8 \text{ \AA}$ ;
- для композитів ЛРК-КЕД<sup>2+</sup>2СІ<sup>-</sup>  $d = 28,5 \text{ \AA}$ .

Отже, введення в ЛРК-матрицю віологенів у цілому не порушує її структури, але призводить до невеликого розширення бішарів.

Додатково були визначені відстані між вуглеводневими ланцюгами молекул у межах одного шару, яка дорівнює  $4,9 \text{ \AA}$ , та кореляційна довжина смектичного впорядкування, що становить для неорієнтованих зразків  $\xi_{\parallel} \approx 350 \text{ \AA}$ .

На основі отриманих даних була змодельована структура досліджуваних ЛРК (рис. 3) з притаманним їм смектичним А впорядкуванням і бішаровою структурою з катіон-аніонними прошарками, які складаються з молекул води, іонів калію та негативно заряджених атомів кисню карбоксильних груп каприлату.

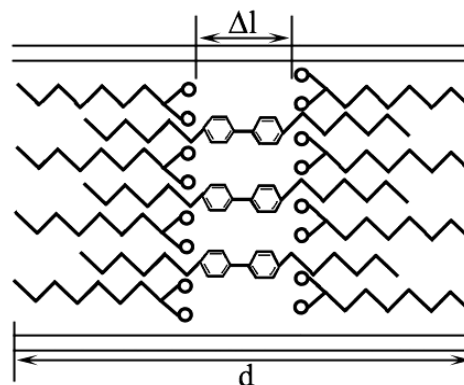


Рис. 3. Схематичне зображення бішарової структури смектичної мезофази ЛРК з вбудованими в неї молекулами віологенів

Вуглеводневі ланцюги молекул каприлату розміщені перпендикулярно до катіон-аніонних прошарків. Оцінка товщини цих прошарків дала значення:

- для бездомішкових ЛРК  $\Delta l = 8,8 \text{ \AA}$ ;
- для композитів ЛРК-ГД<sup>2+</sup>2Вг<sup>-</sup>  $\Delta l = 9,3 \text{ \AA}$ ;
- для композитів ЛРК-КЕД<sup>2+</sup>2СІ<sup>-</sup>  $\Delta l = 10 \text{ \AA}$ .

Найбільш ймовірно, що молекули віологенів у ЛРК-матриці розміщуються так, що їх центральні фрагменти та аніони (Вг<sup>-</sup> або СІ<sup>-</sup>) розташовані в катіон-аніонних прошарках, а замісники – вздовж аналогічних вуглеводневих ланцюгів каприлату (рис. 3). Подібне розміщення є найбільш енергетично вигідним і додатково підтверджується близькими розмірами електростатичного шару ЛРК і центрального фрагмента віологенів.

### Електрооптичні дослідження

У разі прикладання електричного поля молекули віологенів відновлюються та формують забарвлені катіон-радикали та димери [1; 5].

Проведені дослідження вольт-амперних характеристик композитів ЛПК-віологен показали, що в ліотропній рідкокристалічній матриці під дією електричного поля віологени  $\text{ГД}^{2+}2\text{Br}^-$  та  $\text{КЕД}^{2+}2\text{Cl}^-$  відновлюються поетапно, перетворюючись спочатку на забарвлені в синій колір катіон-радикали, а на другій стадії – на бірадикали [6]. Останні, об'єднуючись з вихідними молекулами віологенів, утворюють димерні асоціати, які характеризуються червоним забарвленням. Якщо у випадку  $\text{ГД}^{2+}2\text{Br}^-$  чітко розрізняються обидві стадії відновлення, то для  $\text{КЕД}^{2+}2\text{Cl}^-$  процеси відновлення проходять настільки швидко, що катіон-радикали та димери утворюються майже одночасно.

Згідно з даними вольт-амперних характеристик процеси відновлення віологенів у ЛПК перебігають зворотно, що дає можливість багаторазового повторення циклу забарвлення–знебарвлення.

Відновлення віологенів відбувається на катоді ЛПК-комірки, з якого молекули віологенів здатні захоплювати електрони.

У результаті прикладання електричного поля утворюється двошарова комірка, що складається з нерозчинного шару продуктів відновлення віологенів і шару рідкого кристала.

Оптичними методами було встановлено, що як бездомішкові ЛПК, так і забарвлені композити ЛПК-віологен характеризуються наявністю дихроїзму [7]. У першому випадку це пов'язано з дихроїчними властивостями самого рідкого кристала, а в другому вказує на те, що осаждена на катоді плівка продуктів відновлення віологенів є впорядкованою в межах рідкокристалічних доменів.

Отримані за допомогою вольтамперометрії дані були підтвержені та доповнені методами оптичної спектроскопії. На основі електронних спектрів поглинання у видимій області були вивчені електрооптичні характеристики зразків ЛПК-віологен.

У вихідному стані як бездомішкові, так і домішкові зразки ЛПК каприлату калію не поглинають у видимій області (рис. 4, крива 3).

При дослідженні зразків ЛПК- $\text{ГД}^{2+}2\text{Br}^-$  у сандвіч-комірках одноелектронне відновлення молекул віологену й утворення забарвлених у синій колір катіон-радикалів спостерігається при прикладеній напрузі  $U = 2,5$  В. Спектри поглинання при цьому характеризуються смугами з максимумами оптичної густини при  $\lambda = 395$  нм та  $\lambda = 605$  нм (рис. 4, крива 2).

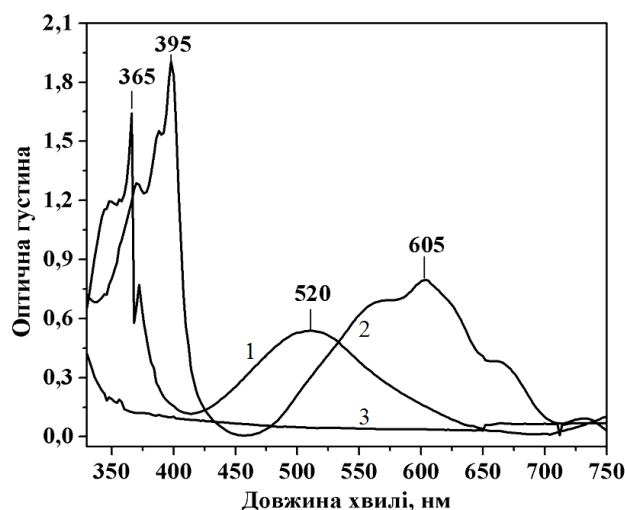


Рис. 4. Спектр поглинання композиту ЛПК- $\text{ГД}^{2+}2\text{Br}^-$  до прикладання напруги (крива 3), після прикладання напруги  $U = 2,5$  В (крива 2) та  $U = 4,0$  В (крива 1)

Перша смуга зумовлена  $\pi$ - $\pi'$  електронним переходом, поляризованим уздовж довгої осі катіон-радикала віологену. Більш довгохвильова смуга зумовлена електронним переходом, поляризованим перпендикулярно довгій осі в площині дипіридилієвого ядра віологену.

При напрузі  $U = 3$  В відбувається двоелектронне відновлення молекул віологенів, і зразок знебарвлюється. Димеризація відбувається при  $U = 4$  В, а смуги поглинання димерів мають максими на  $\lambda = 365$  нм та  $\lambda = 520$  нм (рис. 4, крива 1), що відповідає червоному забарвленню зразків.

При прикладанні до комірки з ЛПК- $\text{КЕД}^{2+}2\text{Cl}^-$  напруги починаючи з  $U = 2$  В зразки поступово забарвлюються у фіолетовий колір.

Максимум оптичної густини припадає на напругу  $U = 3$  В. Спектри поглинання при цьому характеризуються широкою смугою з двома максимумами при  $\lambda = 525$  нм та  $\lambda = 595$  нм (рис. 5, крива 1).

При розкладанні спектра на компоненти за гауссовим спектральним контуром можна виділити дві окремі смуги поглинання, які пов'язані як з катіон-радикалами  $\lambda = 600$  нм (рис. 5, крива 2), так і з димерами  $\lambda = 515$  нм (крива 3).

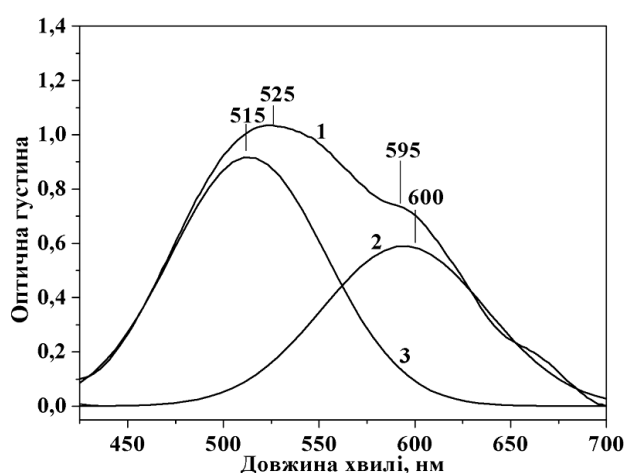


Рис.5. Спектр поглинання композиту ЛРК-КЕД<sup>2+</sup>2СІ<sup>-</sup> після прикладання напруги  $U = 2,5$  В (крива 1) і спектр, розкладений на компоненти (криві 2, 3)

Отже, дані спектральних досліджень підтверджують одночасне утворення в зразках ЛРК-КЕД<sup>2+</sup>2СІ<sup>-</sup> катіон-радикалів і димерів.

Час життя забарвлених катіон-радикалів та димерів віологенів у ЛРК середовищі залежить від напруги, що прикладається, та тривалості дії електричного поля і може варіюватися від секунд до годин. Цей час є значно більшим порівняно з рідкими розчинниками, для яких час життя продуктів відновлення віологенів є порядку 10–100 мс [8].

З погляду керованих процесів забарвлення–знебарвлення композити ЛРК-віологен є перспективними для їх подальшого практичного використання в оптоелектронних технологіях.

### Висновки

1. На основі ЛРК каприлату калію з розчинними в них домішками віологенів створено нові електрочутливі композитні матеріали, які при збереженні рідкокристалічного впорядкування характеризуються електрохромними властивостями, притаманними віологенам.

2. Методом малокутового рентгенівського розсіювання виявлено бішарове смектичне впорядкування молекул у композитах ЛРК-віологен, де молекули домішки органічно вбудовані в ЛРК-матрицю з повним збереженням її структури. Оцінено просторові характеристики ЛРК-структури, такі, як товщина смектичних бішарів

та катіон-аніонного прошарку, а також кореляційна довжина впорядкування.

3. Визначено, що в разі прикладання напруги відбувається зворотне відновлення віологенів у ЛРК середовищі з утворенням забарвлених катіон-радикалів та димерів, наявність яких фіксується оптичними спектрами поглинання. Показано можливість керування реакціями забарвлення–знебарвлення в композитах ЛРК-віологен і зазначено перспективи подальшого використання таких систем.

### Література

1. Monk P.M.S. The Viologens / P.M.S. Monk. – Wiley-VCH, 1998. – 312 p.
2. Neve F. Metal Based Ionic Mesogens / F. Neve // Adv. Mater. – 1996. – Vol. 8. – P. 277–289.
3. Nonlinear optical properties of composites based on conductive metal-alkanoate liquid crystals / S. Bugaychuk, G. Klimusheva, Yu. Garbovskiy et al. // Opto-electronic review. – 2006. – Vol. 14, N 4. – P. 275–279.
4. Electrical conductivity of lyotropic and thermotropic ionic liquid crystals consisting of metal alkanoates / Yu. Garbovskiy, A. Koval'chuk, A. Grydyakina et al. // Liq. Cryst. – 2007. – Vol. 34, N 5. – P. 599–603.
5. Грачев В.Н. Исследование электрохимических свойств бис-(0,0-диметилфосфат)-N,N'-диметил-4,4'-дипиридила методами классической и переменноточковой полярографии / В.Н. Грачев, С.И. Жданов, Г.С. Супин // Электрохимия. – 1978. – Т. XIV, Вып.9. – С. 1353–1361.
6. Dynamic grating recording in lyotropic ionic smectics of metal alkanoates doped with electrochromic impurities / A.B. Bordyuh, Yu.A. Garbovskiy, S.A. Bugaychuk et al. // Optical Materials. – 2009. – Vol. 31. – P. 1109–1114.
7. Бордюг Г.Б. Электрооптические та нелинейно-оптические свойства лиотропных ионных рідких кристаллів з електрохромними домішками: дис. ... канд. фіз.-мат. наук: 01.04.15 / Бордюг Ганна Борисівна. – К., 2010. – 127 с.
8. New electrochromic memory display / C.J. Schoot, J.J. Ponjee', H.T. van Dam et al. // Appl. Phys. Lett. – 1973. – Vol. 23. – P. 64–65.