

«Наукові основи створення нових рефрактивних рідкокристалічних матеріалів для відображення інформації»

Основні наукові результати

Проведені рентгеноструктурні дослідження віологенних сполук, в яких відсутня взаємодія з перенесенням заряду, показали, що плоска будова дипіридилієвого ядра супроводжується наявністю внутрішньо молекулярних контактів ON (2,847 Å; O(1)·N 2,780 Å). Існування такого роду контактів дає підставу вважати, що взаємодія між π -системою дикатіона і неподіленою електронною парою (НЕП) атомів кисню, що входять до складу як електронодонорних, так і електроноакцепторних груп, у значній мірі обумовлює стабілізацію плоскої структури дипіридилієвого ядра даних молекул. Крім того, наявність подібних контактів O N (2,739, 2,743, 2,711 Å відповідно для Cl, Br, I аніонів) у комплексах з перенесенням заряду, що містять карбоксильні групи з НЕП, є додатковим до взаємодії з перенесенням заряду посилюючим фактором такої стабілізації.

Структурне дослідження віологенної сполуки показало, що за відсутності перенесення заряду і близьких внутрішньо молекулярних контактів O...N дикатіонне ядро молекули має скручену конформацію з кутом розвороту 23° між площинами піридинових кілець. Ці дані підтверджують висновок щодо вирішального впливу електронних ефектів на плоску будову дипіридилієвого ядра у випадку відсутності взаємодії з перенесенням заряду.

Встановлено, що гептилвіологен, вміщений у матрицю ліотропного іонного рідкого кристала (ЛІРК), при прикладенні зовнішнього електричного поля ($U \approx 1,5-2,5$ В) генерує катіон-радикали, в результаті чого спочатку безбарвний зразок здобуває синє забарвлення. У ході підвищення напруги ($U \approx 3,0-4,0$ В) збільшується концентрація катіон-радикалів, що призводить до утворення димерних асоціатів. Поява димерів у зразку супроводжується зміною його забарвлення від синього до червоного.

Виявлено, що в електронних спектрах поглинання спочатку безбарвний зразок має одну смугу поглинання з $\lambda = 260-270$ нм. Утворення катіон-радикалів характеризується наявністю двох смуг поглинання в області 400 нм і 600 нм, а формування димерів супроводжується появою смуг у районі 350 нм і 520 нм.

Методом діелектричної спектроскопії оцінена величина товщини приелектродних шарів та електропровідність ЛІРК композиції до і після прикладення електричного поля. Перехід у забарвлений стан супроводжується загальним падінням провідності зразка.

З'ясовано, що поглинання іонів Co(II) в деканоатних композиціях з одно і двоховалентними металами відбувається у видимій області довжин хвиль, що є сприятливим для запису голографічної інформації. Встановлено, що іони кобальту в мезофазі і в розплаві деканоатних композицій на основі деканоату свинцю утворюють додекаедричні центросиметричні комплекси.

Малокутові рентгенівські дослідження показали, що кристал і мезофаза ІРК композиції Pb,Co|C₉H₁₉COO характеризуються бішаровим упорядкуванням молекул. Структура мезофази – смектік А. Різниця товщини бішарів у мезофазі і кристалі пояснюється стисненням електростатичних шарів, яке відбувається при фазовому перетворенні кристал – рідкий кристал. Розрахована кореляційна довжина смектичного впорядкування.

Встановлено, що в діелектричних спектрах термотропних іонних рідких кристалів (ІРК) спостерігається діелектрична релаксація, яка описується рівнянням Коул-Коула. Як і у випадку класичних молекулярних термотропних рідких кристалів, даний тип релаксації обумовлений обміном зарядів на межі електрод – іонний рідкий кристал. Отримана температурна залежність провідності зразків у ізотропному розплаві і мезофазі. Встановлено, що провідність іонних рідких кристалів на чотири порядки більша провідності класичних молекулярних рідких кристалів.

Здійснено запис динамічних голограм на ІРК зразках з домішками віологенів та на зразках іонних смектичних стекел деканоату кобальту. Дифракційна ефективність першого дифракційного порядку сягала 6% при кімнатній температурі. З'ясовано, що іонні смектичні стекла є дуже стабільними і проявляють стабільні голографічні характеристики. Вони мають швидкі часи теплової релаксації в порівнянні з іншими комірками на основі органічних сполук.

Практична цінність

Створені нові рефрактивні рідкокристалічні середовища і проведено запис динамічних голографічних решіток. Такі середовища можуть стати новими перспективними матеріалами для надшвидких оптичних перемикачів в телекомунікаційних системах.

Перелік основних наукових публікацій, доповідей на конференціях, семінарах

1. Полищук А.П, Вишняков А.Ю, Полищук И.Ю, Гринева Л.Г. Влияние электронных эффектов заместителей на строение дикатионов 4,4'-дипиридила // Кристаллография. 2002. Т. 46. № 3. С. 446.
2. Полищук А.П, Вишняков А.Ю, Полищук И.Ю, Электронная природа заместителей и строение дикатионов 4,4'-дипиридила. Кристаллическая структура дипержлората N,N'-ди(карбэтоксиметил)-4,4'-дипиридила. //Кристаллография. 2002. Т.46. № 6. С. 1049-1053.
3. A.P. Polishchuk, A.Yu. Vishnyakov, I.Yu. Polishchuk Structure of viologenes and novel photorefractive materials // SPIE, 2002. V.4418. P. 106-110.
4. Electric properties of metal-organic lyotropic liquid crystals.
5. G.V. Klimusheva, A.V. Kovalchuk // Semiconductor Physics Quantum Electronics and Optoelectronics. - V. 6, №2. - 2003. - pp. 259-263.
6. Photorefractive processes in dye-doped ionic lyotropic liquid crystals. S.A. Bugaychuk, G.V. Klimusheva, A. Sadovenko, T.A. Mirnaya, A.A. Ischenko // Proceedings of SPIE. - V. 5257. - 2003. - pp. 88-91.
7. Dye-doped ionic lyotropic liquid crystals: electrooptical properties. G.V. Klimusheva, A.V. Kovalchuk, A. Kozlenko, S.A. Bugaychuk, L.P. Yatsenko, T.A. Mirnaya // Proceedings of SPIE. - V. 5257. - 2003. - pp. 91-97.
8. "Proceedings of the XVI International School-Seminar spectroscopy of Molecules and Crystals" (book of abstracts). 25.05-1.06 2003, Sevastopol, Ukraine. Тезиси трех докладов на стр.: 259, 266, 275.
9. Technical Program XI Conference on Laser Optics. 30.06-4.07 2003, St. Petersburg, Russia. Тезиси доклада на стр.: 63.
10. Abstracts XV Conference on Liquid Crystals (Chemistry, Physics and Applications). 13.10-17.10 2003, Zakopane, Poland. Тезиси доклада на стр.: 157.
11. A.V. Bordyuh, G. V. Klimusheva, A. V. Koval'chuk, T. A. Mirnaya, A. P. Polishchuk Electro-optical properties of ionic liquid crystals with electrochromic admixtures // Proceedings of SPIE, V. 5507, pp. 203-209, 2004.
12. А.Б. Бордюг, А.П. Полищук, И.Ю. Полищук, Г.В. Климушева, Т.А. Мирна, Г.Г. Яремчук, О.В. Ковальчук Спектральні та електричні характеристики іонних рідких кристалів, допованих віологеном // Український фізичний журнал, Т. 49, №11, сс. 1098-1103, 2004.
13. G.V. Klimusheva, A.V. Grydyakina, A.P. Polishchuk and all. Spectral and electric properties of cobalt (II) ions in crystalline metal decanoate systems// Proceedings of SPIE, V. 5507, p. 242, 2004.
14. Электронная природа заместителей и строение дикатионов виологенов. А.П. Полищук, И.Ю. Полищук, Г.В. Климушева, А.В. Гридякина, А.Б. Бордюг, Л.Г. Гринева. // Кристаллография (Москва). 2003.
15. А.Б. Бордюг, А.П. Полищук, Г.В. Климушева, А.С. Толочко, Т.А. Мирная, Г.Г. Яремчук. Структура и межмолекулярное взаимодействие в ионных жидких кристаллах с электрохромной примесью виологена. (Москва). 2004 (в печати) Журнал физической химии (Москва). 2004.
16. А.В. Гридякина, Г.В. Климушева, А.П. Полищук, А.В. Ковальчук, Т.А. Мирная Физические свойства ионных жидких кристаллов на основе деканоата свинца. Журнал физической химии. (Москва) 2004.