

УДК 543.422.27

ОБ УПОРЯДОЧЕННОСТИ И ПОДВИЖНОСТИ МОЛЕКУЛ
В НЕКОТОРЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

А. Ц. САРКИСЯН, Л. С. БЕЖАНОВА, С. М. ЯЙЛОЯН

Институт прикладных проблем физики АН АрмССР

(Поступила в редакцию 25 июня 1988 г.)

Методом ЭПР с помощью спинового зонда проведено исследование молекулярной подвижности (вращательной диффузии) и степени упорядоченности в жидких кристаллах: 4-н-бутил-4'-н'-гептаноилоксиазоксибензол (А); п-цианфениловый эфир п-гексилбензойной кислоты (В); п-цианфениловый эфир п-гептилбензойной кислоты (С) и их смесей. Установлено заметное уменьшение скорости вращательной диффузии в вышеуказанных жидких кристаллах с понижением температуры, а также сильное изменение скорости вращательной диффузии при добавлении (А) к (В) или к (С).

Среди многообразных особенностей фазовых переходов в жидких кристаллах заслуживает внимание образование нематической фазы при смешивании двух органических соединений, каждое из которых не обладает жидкокристаллическими свойствами [1] и образование смектик А фазы при смешивании двух нематиков. Изучение механизма образования смектик А из двух нематиков представляет интерес, как с точки зрения практического применения жидких кристаллов, так и для понимания роли молекулярной структуры и характера межмолекулярных взаимодействий в образовании смектической фазы.

В процессе смектизации двух нематиков, при смешивании в определенных мольных соотношениях, в некотором температурном интервале особую роль играет взаимное влияние одного компонента на молекулярную подвижность, на анизотропное вращение молекул другого компонента и наоборот. Причиной смектизации могут являться также влияние на конформации смешиваемых веществ, изменение электронной структуры этих молекул, которые, как указано в [2, 3], влияют на фазовый переход НЖК—ИЖ, и т. д.

Настоящая работа посвящена изучению молекулярной подвижности и упорядочению жидких кристаллов: 4-н-бутил-4'-н'-гептаноилоксиазоксибензол (А); п-цианфениловый эфир п-гексилбензойной кислоты (В); п-цианфениловый эфир п-гептилбензойной кислоты (С), обладающих нематической фазой в температурных областях: 35—76°С, 44—48°С, 44—56°С соответственно. Добавление первого вещества ко второму или к третьему веществу определенными концентрациями приводит к образованию смектик А фазы.

Исследование проведено методом ЭПР с помощью спинового зонда. В качестве такого зонда использован нитроксильный радикал 1-оксил-2, 2, 6, 6-тетраметил-4-оксиперидин (Т). Измерения проводились на спектрометре РЭ-1301 в температурном интервале: —25°С — +70°С.

Температура измерялась медь-константановой термопарой с точностью $\pm 0,3^\circ \text{C}$.

Как известно, положение и сверхтонкое расщепление резонансных линий спинового зонда связаны с упорядоченностью молекул исследуемого объекта, а их динамические свойства связаны с шириной и формой этих линий.

Экспериментальные результаты показывают, что температурная зависимость молекулярной подвижности в исследуемых веществах при замораживании сильно отличаются. Как видно из рис. 1, при температурах $+18 - +21^\circ \text{C}$ форма линий спектров спинового зонда в матрицах (А) и (В) почти одинаковые. Эти спектры похожи на спектр спинового зонда ПД-ТЕМПОН в такой жидкокристаллической среде, где время корреля-

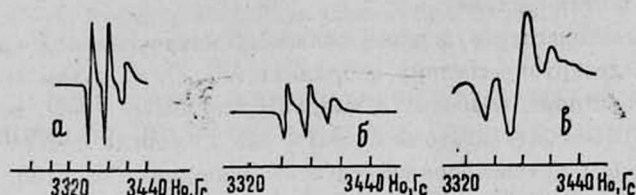


Рис. 1. Спектры ЭПР радикала (Т) в жидких кристаллах: а — в веществе (А) при температуре 19°C ; б — в веществе (В) при температуре 21°C ; в — в веществе (С) при температуре 18°C .

ции вращательной диффузии $\tau_c \sim 10^{-9}$ сек [4]. Ниже температуры $+9^\circ \text{C}$ формы линий спектров во всех трех матрицах резко отличаются друг от друга. В соединениях (А) и (С) с понижением температуры линии сильно уширяются и при температуре ниже -10°C линия, соответствующая магнитному квантовому числу $m = -1$, полностью исчезает. В отличие от этих соединений у соединения (В) сравнительно быстрое вращение спинового зонда прекращается гораздо раньше. Уже при температуре $+6^\circ \text{C}$ экстремумы первой производной линии поглощения сильного поля ($m = -1$) практически не наблюдаются (рис. 26).

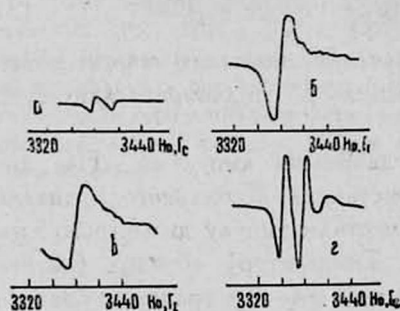


Рис. 2. Спектры ЭПР радикала (Т) в жидких кристаллах: а — в веществе (А) при температуре 2°C ; б — в веществе (В) при температуре 6°C ; в — в веществе (С) при температуре -13°C ; г — в смеси веществ 46% (С) + 54% (А) при температуре -19°C .

Совершенно иная картина наблюдается в композициях ((А) + (В)) или ((А) + (С)). Спектр спинового зонда в композиции: (36% (С) и 64% (А)) по весу, приведенный на рис. 2г, показывает что вышеуказанная линия для $m = -1$ четко наблюдается вплоть до температуры -19°C . Такая «долгоживучесть» этой линии свидетельствует о том, что в среде раствора двух жидких кристаллов сравнительно высокая скорость вращения

молекул сохраняется до таких низких температур, при которых определенные степени свободы замораживаются в каждом из компонентов раствора в отдельности.

Из всего сказанного следует, что в исследуемых объектах наблюдается молекулярная подвижность, свойственная жидкостям высокой вязкости. Такая подвижность молекул, далеко за точкой перехода жидкий кристалл-твердое тело, указывает на то, что в твердой фазе эти вещества находятся либо в газокристаллическом, либо в стеклообразном состоянии, где сохраняются степени свободы анизотропного вращения вокруг длинных осей молекул.

Для выяснения упорядоченности в исследуемых соединениях проведено измерение g -фактора и константы сверхтонкой структуры (СТС) спинового зонда в этих системах.

Для дальнейшего обсуждения свяжем с нитроксильной группой спинового зонда декартову систему координат X', Y', Z' таким образом, чтобы ось X' была ориентирована в направлении связи $N-O$, ось Z' — в направлении $2p\pi$ -орбитали атома азота, а ось Y' определялась в соответствии с выбором правосторонней системы координат. В этой системе отсчета тензор сверхтонкого взаимодействия $\hat{A}$ и тензор $\hat{g}$ можно считать диагональными [5]. Угол θ между Z' и осью Z лабораторной системы координат, вдоль которой направлено магнитное поле, определяется соотношением:

$$\cos^2 \theta = [(A_{xx} - A)(\langle g \rangle - g) - (g_{xx} - g)(\langle A \rangle - A)] / [(g_{zz} - g_{xx})(\langle A \rangle - A) - (\langle g \rangle - g)(A_{zz} - A_{xx})], \quad (1)$$

а степень упорядоченности S выражением [2]

$$S = (\langle A \rangle - A) / [(A_{zz} - A_{xx}) \cos^2 \theta + A_{xx} - A], \quad (2)$$

где индексами xx, zz обозначены соответствующие главные значения тензоров $\hat{A}$ и $\hat{g}$ в молекулярной системе координат:

$$A = (A_{xx} + A_{yy} + A_{zz})/3, \quad g = (g_{xx} + g_{yy} + g_{zz})/3, \quad (3)$$

$\langle A \rangle$ и $\langle g \rangle$ — экспериментальные значения констант сверхтонкого взаимодействия и g -фактора спинового зонда в жидkokристаллической среде.

Измерение g -фактора проводилось с двойными ампулами. На дне ампулы большого диаметра поместили кристаллик стабильного радикала с известным g -фактором. В эту ампулу поместили ампулу диаметром 5 мм с исследуемым веществом и термопарой. Температуру образца (нагрев или охлаждение) варьировали со скоростью 0,4—0,5 град/мин. Запись спектров проводилась через каждые три минуты.

Анализ экспериментальных результатов с помощью вышеприведенных соотношений показывает, что при одной и той же температуре степень упорядоченности у индивидуального вещества (А) больше, чем у смесей (А)+(В) или (А)+(С) в различных молярных концентрациях. Причем, если при данной температуре смесь находится в нематической фазе, то ее степень упорядоченности больше чем в чистых (В) или (С) (упорядочен-

ность у этих веществ меньше, чем у вещества (А)). А в области температур, когда данная смесь находится в смектической фазе, ее упорядоченность получается значительно меньше упорядоченности индивидуальных компонент этой смеси.

Таким образом, можно заключить, что добавление вещества (А) к (В) или (С) увеличивает молекулярную подвижность и ухудшает упорядоченность исследуемых систем из-за образования смектической фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ziemnicka B., Ade Vrtes, Doane J. W. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 132, 289 (1986).
2. Аверьянов Е. М. ФТТ, 24, 2839 (1982).
3. Аверьянов Е. М. ФТТ, 25, 293 (1983).
4. Polnaszek C. F., Freed J. H. J. Phys. Chem., 79, 2283 (1975).
5. Bordeaux D. et al. Organic Magnetic Resonance, 5, 47 (1973).

ՈՐՈՇ ՀԵՂՈՒԿ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ ՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ԿԱՐԳԱՎՈՐՎԱԾՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՇԱՐԺՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա. Յ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Լ. Ս. ԲԵԺԱՆՈՎԱ, Ս. Մ. ՅԱՅԼՈՅԱՆ

ԷՊՐ-ի միջոցով, սպինային զոնդի օգնությամբ կատարվել է 4-ն-բուտիլ-4'-ն-հեպտանիլ-օրթիազօքսիբենզոլ (А), պ-հեքսիլբենզոլաթթվի պ-ցիանֆենիլային էթեր (В), պ-հեպտիլբենզոլաթթվի պ-ցիանֆենիլային էթեր (С) հեղուկ բյուրեղներում և դրանց խառնուրդներում մոլեկուլային շարժունակության (պտտական դիֆուզիա) և կարգավորվածության աստիճանի ուսումնասիրություն:

Այդ նյութերում դիտվել է պտտական դիֆուզիայի նկատելի փոքրացում շերմաստիճանի իջեցմանը զուգընթաց, ինչպես նաև՝ (А)-ն (В)-ին և (С)-ին ավելացնելիս՝ պտտական դիֆուզիայի արագության ուժեղ փոփոխություն:

ON THE ORDERING AND MOBILITY OF MOLECULES IN SOME LIQUID CRYSTALS

A. Ts. SARKISYAN, L. S. BEZHANOVA, S. M. YAILOYAN

The mobility (rotary diffusion) and ordering of molecules are investigated by means of EPR technique with the help of a spin probe in liquid crystals of 4-n-butyl-4'-n-heptanoiloxazoxybenzene (A), n-cyanophenyl ether of n-hexilbenzoic acid (B), n-cyanophenyl ether of n-heptylbenzoic acid (C) and in their mixtures. Remarkable reduction in rotary diffusion rate in the mentioned liquid crystals with decreasing temperature, as well as strong change of this rate when (A) was added to (B) or (C) were observed.