

УДК 532.783

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ КОМПОНЕНТОВ НА ИНДУЦИРОВАНИЕ МЕЗОФАЗ В НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Л.С. БЕЖАНОВА, З.В. БАГДАСАРЯН, М.Л. БАБУРЯН

Институт прикладных проблем физики НАН Армении

(Поступила в редакцию 3 мая 2006 г.)

С учетом особенностей молекулярной структуры компонентов исследованы диэлектрические свойства нематических жидкокристаллических (НЖК) систем в температурном интервале существования мезофаз. С помощью анализа спектров ЭПР, проведенного на основе теории спиновой релаксации, получены и исследованы зависимости параметра порядка и энергии активации вращения от температуры и состава ЖК системы, а также оценены значения локальной вязкости систем в рамках гидродинамической модели. Установлено появление индуцированной и возвратной мезофаз. Показано, что в НЖК системах с нецентросимметричными молекулами корреляция между энергией активации и термостабильностью должна быть обратной по сравнению с моделью Майера-Заупе.

Фазовые диаграммы бинарных систем нематических жидких кристаллов (НЖК) за счет многообразия фазовых реакций и образования областей расслаивания значительно усложняются. В реальных жидкокристаллических системах наблюдаются сильные межмолекулярные взаимодействия, что может приводить к отклонениям рассчитанных данных от экспериментальных и к появлению индуцированных и возвратных фаз. И хотя при рассмотрении термотропного фазового перехода требуется учет энергии, зависящей от ориентации, стерические факторы (силы отталкивания) играют преобладающую роль, поскольку они ответственны за упаковку и, следовательно, за межмолекулярные расстояния. Таким образом, структура жидких кристаллов определяется в основном стерическими факторами, ими же определяется и температура просветления. При классификации ЖК мезофаз мы располагаем достаточно подробными сведениями о геометрии таких систем в целом, однако, не имеем достоверных сведений о динамических свойствах этих систем. Вопросы молекулярной структуры и динамических свойств ЖК мезофаз связаны с общей проблемой: каким образом скорости молекулярных движений связаны со специфической структурой жидкокристаллической фазы.

Настоящая работа посвящена исследованию молекулярной подвижности, индуцирования смектической и возвратной нематической фаз, а также зависимости термостабильности мезофаз от молекулярной структуры и состава НЖК бинарной системы; исследованию диэлектрических характеристик вблизи фазовых переходов.

Объектами исследования являются нематические жидкие кристаллы: 4-цианофенил-4'-гептилбензоат -C₇H₁₅-C₆H₄-COO-C₆H₄-CN [Кр-43°C-Н-58°C-ИЖ] – {I}; 4-пентил-4'-цианобифенил -C₅H₁₁-C₆H₄-C₆H₄-CN [Кр-24°C-Н-36°C-ИЖ] – {II}; гексилоксибензил-4'-бутилбензоат -C₄H₉-C₆H₄-COO-C₆H₄-OC₆H₁₃ [Кр-32°C-Н-49°C-ИЖ] – {III} и их бинарные системы.

Диэлектрические измерения проводились с помощью устройства, действующего по принципу мостов Шеринга. Диэлектрическим измерениям подверглись планарно ориентированные в ячейках типа “сэндвич” ЖК образцы с толщиной слоя 10 мкм. Измерения проводились на низких частотах, при которых ориентационная поляризация меняется в такт с внешним полем.

ЭПР исследования проводились на спектрометре ЭПР “РЭ-1301”, работающем на частоте 9 ГГц, с помощью спинового зонда 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил (ТМОПО). Исследуемые системы получали смешиванием двух жидких кристаллов в изотропном состоянии. К смеси добавляли радикал ТМОПО в таком количестве, чтобы свести к минимуму уширение из-за диполь-дипольного взаимодействия (концентрация радикала составляла 10⁻⁴ моль/л). Образцы помещались в резонатор в тонкостенных стеклянных ампулах с внешним диаметром 5 мм. Температура исследуемого образца измерялась с точностью 0,1 °С.

Спектры ЭПР парамагнитного зонда ТМОПО в ЖК представляют собой три узкие, хорошо разрешенные линии сверхтонкой структуры, возникающие за счет взаимодействия неспаренного электрона с ядерным спином атома азота. Анализ этих спектров проведен на основе теории спиновой релаксации [1-3], согласно которой в области быстрого вращения ширины Г⁻¹ трех резонансных линий поглощения ($m = 0, \pm 1$; где m – ядерное квантовое число) в наиболее общем виде определяются соотношением

$$\Gamma_2^{-1} = (A + B m + C m^2) \chi + \tau, \quad (1)$$

где χ не зависит от m и вводится для учета всех возможных вкладов, не связанных с рассматриваемым механизмом уширения и принимается равным $\chi = (1/3)A$ [3], τ – время корреляции вращения радикала, а параметры A, B, C зависят от величины магнитной анизотропии и скорости молекулярной переориентации в жидкости.

Для упрощения анализа спектров ЭПР предполагается, что тензор вращательной диффузии D является аксиально симметричным. Отметим, что координатная система (x, y, z) – неподвижная лабораторная система, ось z которой направлена по директору, а оси x, y – в перпендикулярной оси z плоскости. Причем, $A_{xx} = A_{yy} = A_{\perp}$, $A_{zz} = A_{\parallel}$, a_N – среднее значение константы сверхтонкого расщепления: $a_N = 1/3(A_{x'x'} + A_{y'y'} + A_{z'z'})$, где $A_{x'x'} = 5,2$ Гс, $A_{y'y'} = 5,2$ Гс, $A_{z'z'} = 31$ Гс есть главные значения тензора константы сверхтонкого расщепления ТМОПО в координатной системе (x', y', z') , связанной с радикальным фрагментом: ось x' выбрана вдоль связи N–O, ось z' – вдоль направления $2p\pi$ -орбитали атома азота и ось y' перпендикулярна двум другим осям. A_{\parallel} – константа сверхтонкого расщепления экспериментального спектра в случае, когда постоянное магнитное поле \mathbf{H} параллельно оси z , A_{\perp} константа сверхтонкого расщепления при $\mathbf{H} \perp z$; $a'_N = 1/3(A_{\parallel} + 2A_{\perp})$ и вносится в качестве поправки в выражение для вычисления параметра порядка $S = [(A_{\parallel} - A_{\perp}) / (A_{z'z'} - A_{x'x'})] \cdot a_N / a'_N$. D_3 – компонент вращательной диффузии вокруг оси z , а D_1 – компонент вокруг осей x и y . D_1 и D_3 определяются с помощью соответствующих вре-

мен корреляции, которые можно вычислить из спектров ЭПР при помощи уравнения [3]

$$\begin{aligned}
T_2^{-1} = & m^2 \frac{4\pi^2}{5} \xi^2 \left\{ A_0^2 \tau_0 \left[\frac{8}{3} - (1 + \omega_a^2 \tau_0^2)^{-1} - \frac{1}{3} (1 + \omega_b^2 \tau_0^2)^{-1} \right] + 2A_2^2 \tau_0 \times \right. \\
& \times \left[\frac{8}{3} - (1 + \omega_a^2 \tau_2^2)^{-1} - \frac{1}{3} (1 + \omega_b^2 \tau_2^2)^{-1} \right] \left. \right\} + m \frac{\pi}{10} \omega_0 \xi \left\{ g_0 A_0 \tau_0 \left[\frac{16}{3} + 4(1 + \omega_b^2 \tau_0^2)^{-1} \right] + \right. \\
& + 2g_2 A_2 \tau_2 \times \left[\frac{16}{3} + 4(1 + \omega_b^2 \tau_2^2)^{-1} \right] \left. \right\} + I(I+1) \frac{4\pi^2}{5} \xi^2 \left\{ A_0^2 \tau_0 \left[(1 + \omega_a^2 \tau_0^2)^{-1} + \right. \right. \\
& + \frac{7}{3} (1 + \omega_b^2 \tau_0^2)^{-1} \left. \right] + 2A_2^2 \tau_2 \left[(1 + \omega_a^2 \tau_2^2)^{-1} + \frac{7}{3} (1 + \omega_b^2 \tau_2^2)^{-1} \right] \left. \right\} + \frac{\omega_0^2}{80} \left\{ g_0^2 \tau_0 \times \right. \\
& \times \left[\frac{8}{3} + 2(1 + \omega_b^2 \tau_0^2)^{-1} \right] + 2g_2^2 \tau_2 \times \left[\frac{8}{3} + 2(1 + \omega_b^2 \tau_2^2)^{-1} \right] \left. \right\} + \chi,
\end{aligned} \quad (2)$$

где $\xi = |\gamma_e| \gamma_N h / 2\pi$, $\omega_\alpha = a_N |\gamma_e| / 2$, $\tau_0^{-1} = 6D_1$, $\tau_2^{-1} = 2D_1 + 4D_3$, ω_0 – резонансная частота ЭПР, γ_e, γ_N – гиромагнитные отношения для свободного электрона и ядра азота, I – спин ядра атома азота. Величины A_0, A_2, g_0, g_2 определяются через компоненты тензоров \hat{A} и \hat{g} в системе координат, где эти тензоры диагональны. В частности, $A_0 = (3/2)^{1/2} (A_{z'z'} - a_N)$, $A_2 = (A_{x'x'} - A_{y'y'}) / 2$ [4].

Анализ ширины линии спектров ЭПР и расчеты времен корреляции τ_i по В и С с помощью (3) показывают, что условие $\tau_i = \tau_i^{(b)}$ ($i = 0, 2$) выполняется, когда зонд в среде ориентируется таким образом, что ось x' становится параллельной оси z лабораторной системы отсчета, а параметр анизотропии вращения $Q = \tau_\perp / \tau_\parallel$ в исследуемых ЖК системах в области "быстрых вращений" ($\omega_0^2 \tau_2^2 \gg 1$, $\omega_\alpha^2 \tau_2^2 \ll 1$) не зависит от температуры и равен $Q = 2,6 \pm 0,3$. Само значение Q свидетельствует о существенной роли межмолекулярного взаимодействия в определении симметрии вращения радикала, а постоянство параметра Q соответствует гидродинамической модели вращения. В случае, когда поле \mathbf{H} направлено вдоль оси симметрии z , ширина компонент спектра будет определяться лишь вращением радикала с частотой τ_\perp^{-1} . В рамках этой модели, с помощью выражения

$$\tau_\perp = \frac{4\pi\eta r^3}{3kT}, \quad (3)$$

где r – эффективный радиус радикала, k – постоянная Больцмана, T – температура образца, нами оценены значения локальной вязкости η исследуемых ЖК систем, которые приведены в табл.1.

Табл.1. Значения коэффициента вязкости ЖК систем при различных температурах.

$t(^\circ\text{C})$	{III}/50%{I}	{III}/20%{I}	{III}/50%{II}	{III}/20%{II}
	η , мПа·с	η , мПа·с	η , мПа·с	η , мПа·с
35	12	11	16	13
39	10	28	14	11
44	5	2	9	6

Концентрационные зависимости локальной вязкости η свидетельствуют об изменении характера межмолекулярного взаимодействия, которое нами связывается с разрушением молекулярных ассоциатов индивидуальных компонентов и образованием новых смешанных ассоциатов, что может привести к индуцированию новых мезофаз. В исследуемых ЖК системах, кроме системы {III}/20%{I}, с понижением температуры значение η , как и следовало ожидать, возрастает. В ЖК системе {III}/20%{I} значение η при понижении температуры от 44 °С до 39 °С резко увеличивается от значения 2 мПа·с до 28 мПа·с. При дальнейшем понижении температуры до 35 °С значение η резко уменьшается и принимает значение $\eta = 11$ мПа·с. Как будет показано ниже, такое поведение η в области температур 44-35 °С подтверждает образование смектической фазы в данной системе в области температур 37-41 °С, а факт уменьшения η при температуре 35 °С находится в полном согласии с поведением поперечной составляющей диэлектрической проницаемости ϵ_{\perp} и параметра порядка S в температурной области 35-37 °С, в которой будет установлено образование возвратной нематической мезофазы.

Результаты расчета параметра порядка S в зависимости от температуры и состава системы приведены на рис.1. Во всех индивидуальных соединениях и их бинарных системах при фазовом переходе ЖК(ИЖ S скачкообразно уменьшается.

Поведение S в температурном интервале существования мезофазы во всех исследованных объектах, кроме бинарной системы {III}/20%{I}, схоже. Для системы {III}/20%{I} поведение S в температурном интервале 41-45 °С совпадает с поведением S в остальных системах. Однако, для данной системы, вблизи точки $t = 41$ °С, с понижением температуры значение S увеличивается и в определенном температурном интервале (41-37 °С) принимает характерные для смектической фазы значения. Из рис.1 видно также, что при дальнейшем понижении температуры, вблизи точки $t = 37$ °С, S в указанной системе уменьшается, принимая значения, соответствующие нематической фазе. Такое поведение параметра порядка указывает на индуцирование в ЖК системе {III}/20%{I} смектической и возвратной нематической мезофаз. Тот факт, что в ЖК системах {III}/30%{I} и {III}/50%{I} вышеописанного поведения S не наблюдается (рис.1), свидетельствует о том, что увеличение концентрации компонента {I} не приводит к индуцированию новой фазы. Факт исчезновения индуцированных фаз в ЖК системах при замене компонента {I} соединением {II}, по-видимому, можно связать с различием энергии взаимодействия молекул в димерах указанных соединений. Согласно [5], силы притяжения и отталкивания распределены вдоль молекулы и

во взаимодействии между двумя молекулами участвует та часть распределенных сил, которая соответствует участкам молекул, находящихся в непосредственной близости друг от друга. Резонно предположить, что в НЖК системах $\{III\}/\{II\}$ влияние соединения $\{III\}$ на димеры компонента $\{II\}$, вызванное структурными особенностями молекул $\{III\}$, уменьшается, что приводит к невозможности индуцирования мезофаз в указанной системе.

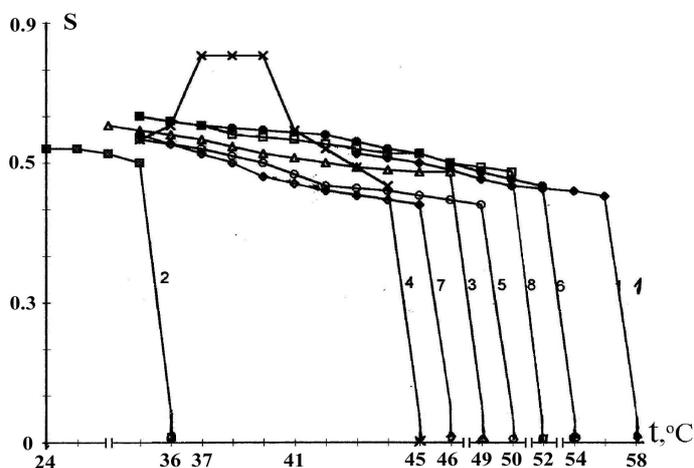


Рис.1. Зависимость параметра порядка S от температуры в ЖК системах: 1 – $\{I\}$, 2 – $\{II\}$, 3 – $\{III\}$, 4 – $\{III\}/20\% \{I\}$, 5 – $\{III\}/30\% \{I\}$, 6 – $\{III\}/50\% \{I\}$, 7 – $\{III\}/20\% \{II\}$, 8 – $\{III\}/50\% \{II\}$.

Вышеописанное изменение η и параметра порядка S , вызванное индуцированием мезофаз и их исчезновением в зависимости от температуры и состава системы, подтверждается и экспериментальными результатами диэлектрических измерений (рис.2). Отметим некоторые особенности диэлектрических свойств $\{I\}$, $\{II\}$ и $\{III\}$ -ЖК различных химических классов. Наименьшее значение ϵ_{\perp} соответствует соединению $\{II\}$. Наличие мостиковой группировки COO у $\{I\}$ и $\{III\}$, которая вносит вклад как в параллельную, так и в перпендикулярную составляющие ориентационной поляризации, а также алкилокси-группы в конце молекулы $\{III\}$, приводит к относительному увеличению поперечного дипольного момента молекул, а значит и к относительному увеличению ϵ_{\perp} (рис.2).

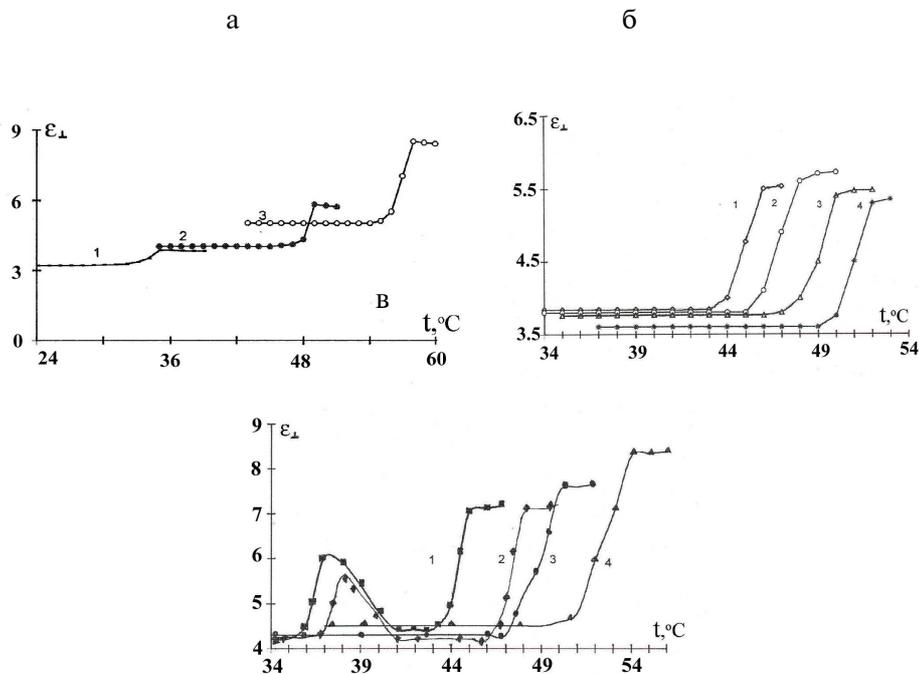


Рис.2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_{\perp} в ЖК системах: а) 1 – {II}, 2 – {III}, 3 – {I}; б) 1 – {III}/20%{II}, 2 – {III}/25%{II}, 3 – {III}/30%{II}, 4 – {III}/50%{II}; в) 1 – {III}/20%{I}, 2 – {III}/25%{I}, 3 – {III}/30%{I}, 4 – {III}/50%{I}.

Таким образом, становится очевидным влияние молекулярной структуры исследуемых НЖК на значение поперечной составляющей диэлектрической проницаемости.

Влияние смектического порядка на температурной шкале также сказывается на диэлектрических свойствах системы {III}/I вследствие дипольной корреляции молекул, приводя к увеличению ϵ_{\perp} (рис.2). Из температурного хода ϵ_{\perp} для систем {III}/III следует также, что данные системы обладают одной единственной мезофазой – нематической. Что касается систем {III}/I, то, как было отмечено, при определенных концентрациях компонентов в них индуцируются смектическая и возвратная нематическая мезофазы. Заметим, что точка плавления указанных систем не зависит от концентрации компонентов. Однако, обратим внимание на то, что в отличие от точки плавления, точки просветления $t_{пр}$ с увеличением концентрации {III} в системах {III}/III продвигаются вперед, то есть повышается термостабильность мезофазы. Полученные результаты, обусловленные сложным характером межмолекулярного взаимодействия в НЖК системах, указывают на необходимость учета специфики взаимодействующих веществ разных химических классов.

Расчет энергии активации вращения E_a с помощью времен релаксации τ_i для разных систем {III}/I показывает, что минимальное значение $E_a = 6,6$ ккал/моль соответствует ЖК системе, когда {I} составляет 20 моль% смеси, а наибольшее $E_a = 18,4$ ккал/моль – индивидуальному {III} (рис.3). Заметим что минимальная энергия активации вращательной диффузии наблюдается при таких соотношениях концентрации компонентов, при которых индуцирована смектическая фаза.



Рис.3. Концентрационная зависимость энергии активации E_a (1) и температуры просветления $t_{пр}$ (2) для {III}/{I} ЖК системы.

Полученные неаддитивные концентрационные зависимости $t_{пр}$ и E_a параметров бинарных систем НЖК (рис.3) свидетельствуют об изменении характера межмолекулярного взаимодействия по сравнению с исходными компонентами. Отметим, что уменьшение энергии активации E_a при одновременном увеличении температуры просветления (рис.1) не может быть объяснено в рамках теории среднего поля Майера–Заупе, поскольку, согласно теории, высота потенциального барьера, который необходимо преодолеть вращающейся частице, т.е. энергия активации E_a пропорциональна температуре просветления $t_{пр}$ и должна увеличиваться с увеличением $t_{пр}$ [6]. Однако экспериментально наблюдается обратная зависимость.

Если считать, что исходные компоненты центросимметричны, а их бинарные системы ($c = 20\text{--}50\%$) нецентросимметричны из-за разрушения димеров {I} и {II} и образования ассоциатов из молекул цианопроизводного и матрицы {III} [7], тогда становится возможной интерпретация полученных результатов в рамках работы [8], в которой показано, что в нематиках с нецентросимметричными молекулами (или ассоциатами) корреляция между энергией активации и термостабильностью должна быть обратной по сравнению с моделью [6].

Поскольку для компонентов {I} и {II} характерно образование димеров [7], то в их системах {III}/{I} и {III}/{II} разной концентрации возможно существенно нелинейное изменение корреляционных факторов и образование перекрестных димеров, которое может привести к увеличению $t_{пр}$ и уменьшению E_a .

ЛИТЕРАТУРА

1. **K.Matsuura, Y.Kotake, K.Kuwata**. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **140**, 327 (1986).
2. **Ч.Сликтер**. Основы теории магнитного резонанса. М., Мир, 1981.
3. **S.A.Goldman, G.V.Bruno, C.F.Polnaszek, J.H. Freed**. J. Chem. Phys., **56**, 716 (1972).
4. **А.Н.Кузнецов**. Метод спинового зонда (основы и применение). М., Наука, 1976.
5. **S.M.Yayloyan, L.S.Bezhanova, A.M.Yayloyan**. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **365**, 747 (2001).
6. **A.C.Diogo, A.F.Martins**. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **66**, 133 (1981).
7. **А.Ц.Саркисян, Л.С.Бежанова**. Ж. физ. хим., **63**, 2504 (1989).
8. **В.В.Беляев, А.А.Герасимов, М.Ф.Гребенкин, Л.Н.Лисецкий**. ЖЭТФ, **29**, 815 (1984).

ՆԵՄԱՏԻԿ ՀԵՂՈՒԿ ԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՒՄ ՄԵԶՈՓՈՒԼԵՐԻ ՄԱԿԱԾՄԱՆ ՎՐԱ ԲԱՂԱԴՐԻՉՆԵՐԻ ՍՈՒԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Լ.Ս. ԲԵԺԱՆՈՎԱ, Զ.Վ. ԲԱԴԴԱՍԱՐՅԱՆ, Մ.Լ. ԲԱԲՈՒՐՅԱՆ

Մեզոփուլերի գոյության ջերմաստիճանային ինտերվալում հետազոտված են նեմատիկ հեղուկ բյուրեղական (ՆՀԲ) համակարգերի դիէլեկտրական հատկությունները՝ հաշվի առնելով բաղադրիչների մոլեկուլային կառուցվածքի առանձնահատկությունները: Սպինային ռելակսացիայի տեսության հիման վրա կատարված ԷՊՌ սպեկտրերի անալիզի օգնությամբ ստացված և հետազոտված են կարգի պարամետրի և պտույտի ակտիվացիայի էներգիայի կախվածությունները ջերմաստիճանից և ՀԲ համակարգի բաղադրությունից, ինչպես նաև հիդրոդինամիկ մոդելի շրջանակներում գնահատված են համակարգերի լոկալ մածուցիկության արժեքները: Հաստատված է մակադված և ռեենտրանտ փուլերի հայտնությունը: Ցույց է տրված, որ ոչ կենտրոնասիմետրիկ մոլեկուլներով ՆՀԲ համակարգերում ակտիվացիայի էներգիայի և ջերմակայունության միջև կորելացիան պետք է լինի հակառակ համեմատած Մայեր-Չաուպեի մոդելի հետ:

INFLUENCE OF THE MOLECULAR STRUCTURE OF COMPONENTS ON THE INDUCTION OF MESOPHASES IN NEMATIC LIQUID CRYSTAL SYSTEMS

L.S. BEZHANOVA, Z.V. BAGHDASARYAN, M.L. BABURYAN

In the thermal range of mesophase existence, taking into consideration the peculiarities of molecular structure of components, the dielectric characteristics of nematic liquid crystals (NLC) are studied. The dependences of the ordering parameter and activation energy on the temperature and LC system composition are obtained and investigated by means of EPR spectra analysis based on the spin relaxation theory. Within the framework of hydrodynamic model the values of local viscosity of systems are estimated. The appearance of the induced and reentrant mesophases is established. It is shown that in NLC systems with noncenter-symmetric molecules the correlation between the activation energy and thermostability must be inverse in comparison with the Maier-Saupe model.