

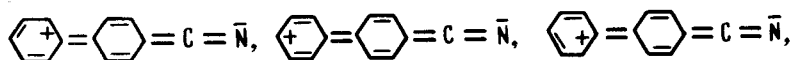
## ИЗМЕНЕНИЕ КОНФОРМАЦИИ МЕЗОГЕННОЙ МОЛЕКУЛЫ, ИНДУЦИРОВАННОЕ ФАЗОВЫМИ ПЕРЕХОДАМИ СМЕКТИК А — НЕМАТИК — ИЗОТРОПНАЯ ЖИДКОСТЬ

*Е.М.Аверьянов, В.А.Жуйков, П.В.Адоменас*

Предложен и экспериментально реализован метод исследования конформации мезогенных молекул при фазовых переходах в жидких кристаллах с использованием поляризационной ИК спектроскопии. В двух ЖК классах цианобифенилов обнаружено индуцированное фазовыми переходами изменение конформации ароматического скелета молекул и зависимость ее от ориентационного и трансляционного порядка.

1. Изменение конформации мезогенных молекул, индуцированное фазовыми переходами в ЖК, интенсивно исследуется сейчас в экспериментальном [1 — 3] и теоретическом [4] плане. В отличие от концевых алифатических цепей, конформационные превращения ароматического молекулярного скелета изучены очень слабо. Отдельные результаты, полученные в этом направлении с помощью различных модификаций метода ЯМР [5, 6], пока уникальны. Сложность подобных экспериментов, связанная с необходимостью селективного допирования молекул дейтерием и изотопами  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$ , приводит к сильному расхождению результатов для одних и тех же объектов [5, 6] и конфликтующим вариантам интерпретации [1, 7]. В этих условиях актуальна разработка новых методов исследования, основанных на иных физических принципах. В данной работе предлагается метод поляризационной спектроскопии ИК поглощения, индуцированного мезомерным эффектом.

2. Классическим примером влияния межмолекулярных взаимодействий на конформацию молекулы является бифенил, для которого двугранный угол  $\phi$  между бензольными кольцами равен  $42, 30$  и  $0^\circ$  соответственно в газовой фазе, изотропном растворе и в кристалле [8]. С другой стороны, би- и полифенильные фрагменты входят в состав многих мезогенных молекул, например, цианобифенилов, которые и будут рассмотрены ниже. Идея предлагаемого метода заключается в следующем. В молекуле бифенила валентное характеристическое колебание связи  $C - C (\alpha)$  между бензольными кольцами не активно в ИК поглощении по правилам отбора. В цианобифениле сопряжение сильной электроноакцепторной группы  $C \equiv N$  с бифенильным скелетом приводит к появлению резонансных валентных структур типа



и поляризации  $\pi$ -электронной системы молекулы в основном состоянии (мезомерный эффект). Дипольный момент  $\pi$ -системы  $\mu (r)$  (мезомерный момент) в замещенных бензола и бифенила возрастает линейно с длиной  $r$  цепи сопряжения [9], а его приращение  $\Delta\mu$  при переходе от бензонитрила к цианобифенилу зависит от угла  $\phi$ :  $\Delta\mu = \Delta\mu_{max} \cos^2 \phi$  [10]. Из экспериментальных данных [9] для  $\mu$  и соотношения длин цепи сопряжения в этих соединениях находим  $\Delta\mu = 0,28\text{Д}$ ,  $\Delta\mu_{max} = 0,37\text{Д}$  и  $\phi = 30^\circ$  (изотропный раствор) в согласии с известным значением для бифенила [8]. Теперь колебание  $\alpha$ -связи вызывает изменение длины  $\pi$ -сопряжения, мезомерного момента  $\Delta\mu_{max}$  и поэтому становится активным в ИК поглощении. Интегральная оптическая плотность образца в полосе ИК поглощения  $\alpha$ -колебания  $I_\alpha \sim \langle (\partial \Delta\mu / \partial r)^2 \rangle \sim \langle \cos^4 \phi \rangle$ , скобки  $\langle \dots \rangle$  означают статистическое усреднение. Таким образом, по изменению интенсивности этой полосы можно следить за изменением среднего угла  $\bar{\phi}$  между кольцами, определяемого соотношением  $\bar{\phi} \equiv \langle \cos^4 \phi \rangle^{1/4}$ .

3. Для исключения паразитного влияния многократного рассеяния и ошибок, связанных с применением поляризаторов (обычно несовершенных в ИК области спектра), в поляризационном ИК эксперименте удобно использовать ЖК-пленки в ячейках с гомеотропной ориентацией молекул. Можно показать, что отношение  $N_\alpha = I_{\alpha\perp} / I_{\alpha i}$  оптических плотностей  $\alpha$ -полосы в нормальной директору ( $\perp$ ) компоненте спектра мезофазы и в изотропножидкой фазе ( $i$ ) связано с параметром ориентационного порядка  $S$  и углом  $\phi$  соотношением

$$N_\alpha = \frac{(1 - S) \langle \cos^4 \phi \rangle}{g_\alpha \langle \cos^4 \phi_i \rangle}, \quad g_\alpha = \frac{\rho_i n_{\alpha i}^\phi}{\rho n_{\alpha i}^\phi} \left( \frac{f_{\alpha i}^\phi}{f_{\alpha i}^\phi} \right)^2. \quad (1)$$

Здесь  $\rho_i$  и  $\rho$  — плотности фаз,  $n_{\alpha i}^\phi$  и  $f_{\alpha i}^\phi$  — фоновые показатели преломления и компоненты тензора локального поля в  $\alpha$ -полосе поглощения,  $\phi_i$  — значение угла  $\phi$  в изотропной фазе. Для валентного характеристического колебания связи  $C \equiv N (\beta)$ , ориентированной как и  $\alpha$  вдоль длинной оси молекулы, имеет место соотношение  $N_\beta = (1 - S) / g_\beta$ . Поскольку различие между частотами  $\nu_\alpha$  ( $1287 \text{ см}^{-1}$ ) и

$\nu_{\beta}$  ( $2222 \text{ см}^{-1}$ ) много меньше их расстояния до нижней полосы электронного перехода, определяющего значения  $n_{\perp, i}^{\phi}$ , то различием  $\xi_{\alpha}$  и  $\xi_{\beta}$  можно пренебречь. С учетом вышесказанного из формулы (1) получаем

$$\bar{\phi} = \arccos \left[ \cos \phi_i \left( N_{\alpha} / N_{\beta} \right)^{1/4} \right]. \quad (2)$$

4. Эксперимент проведен на кристаллах 4-н-гексил-4'-цианобифениле (6ЦБ) и 4-н-октил-4'-цианобифениле (8ЦБ). Температуры ( $^{\circ}\text{C}$ ) переходов между твердо-кристаллической (К), смектической А-типа ( $\text{C}_{\text{MA}}$ ), нематической (Н) и изотропной (И) фазами этих веществ равны соответственно К  $14,4^{\circ}$  Н  $28,5^{\circ}$  И и К  $20,9^{\circ}$   $\text{C}_{\text{MA}}$   $33,5^{\circ}$  Н  $40^{\circ}$  И. Совершенная гомеотропная ориентация молекул в слоях ЖК толщиной  $20 \text{ мкм}$  (измерение  $N_{\beta}$ ) и  $40 \text{ мкм}$  ( $N_{\alpha}$ ) индуцировалась стенками ячейки-сэндвича из флюорита ( $\text{CaF}_2$ ) без их специальной химической обработки или текстурирования. Точность фиксации температуры и термостабилизации  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . Точность измерения  $N_{\alpha}$  ниже, чем  $N_{\beta}$  (рис. 1), из-за слабости  $\alpha$ -полосы (в изотропной фазе при фиксированной толщине ячейки  $l_{\alpha} / l_{\beta} = 0,08$ ).

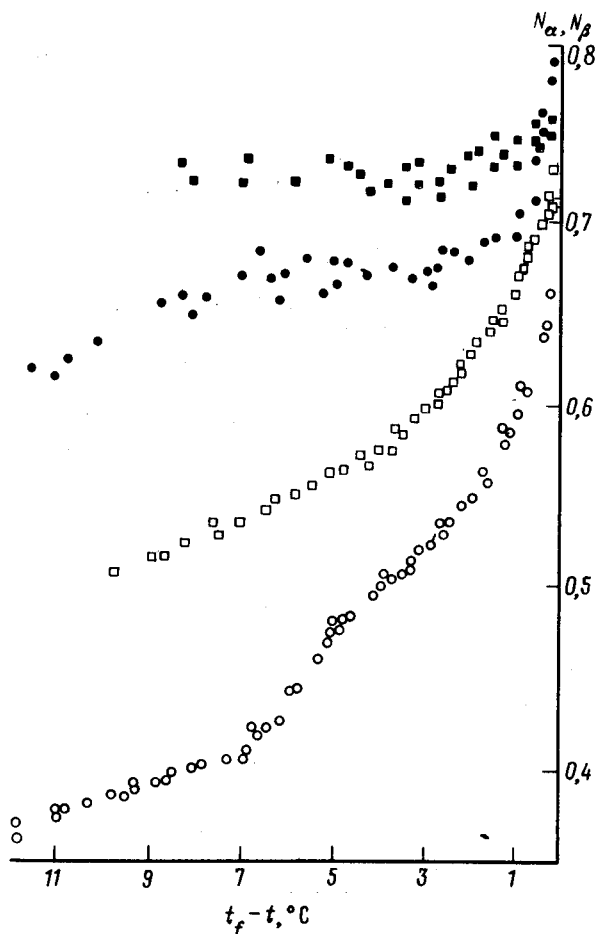


Рис. 1. Температурное поведение величин  $N_{\beta}$  ( $\square, \circ$ ) и  $N_{\alpha}$  ( $\blacksquare, \bullet$ ) в жидких кристаллах 6ЦБ ( $\square, \blacksquare$ ) и 8ЦБ ( $\circ, \bullet$ ).  $t_f$  — температура перехода между нематической фазой и изотропной жидкостью

Из экспериментальных данных  $N_{\alpha}, \beta$  (рис. 1) по формуле (2) определены значения  $\bar{\phi}$  в мезофазе (рис. 2), причем угол  $\phi_i = 30^{\circ}$ , как было

найденно выше. Угол  $\bar{\phi}$  скачком изменяется при переходе из изотропной фазы в нематическую и затем уменьшается с ростом  $S$  ( $= 1 - N_{\beta} g_{\beta}$ ) как при понижении температуры нематической фазы обоих кристаллов, так и при переходе от 6ЦБ к 8ЦБ при фиксированном  $\Delta t$ . Изменение  $\bar{\phi}$  в нематической фазе этих веществ сравнимо с тем же для 4-метоксибензилиден-4'-бутиланилина по данным ЯМР [5]. При этом точность настоящего метода не хуже чем в [5] и выше, чем в [6].

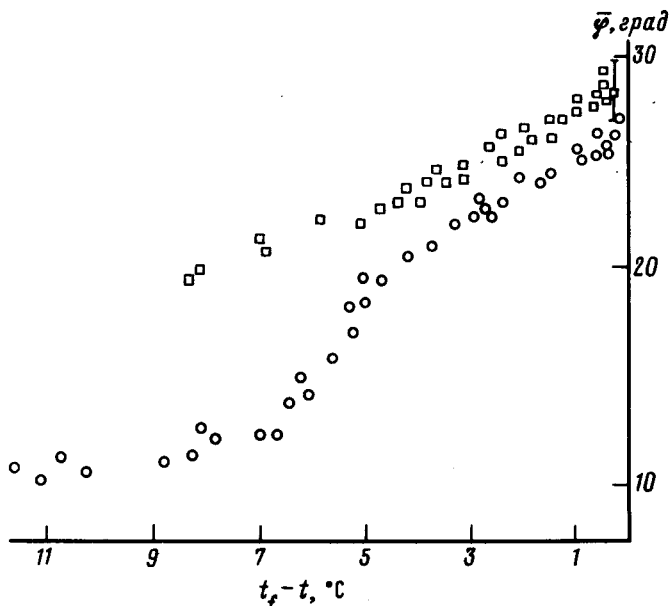


Рис.2. Изменение двугранного угла  $\bar{\phi}$  между бензольными кольцами бифенильного фрагмента молекул в мезофазе 6ЦБ (□) и 8ЦБ (○)

Изменение  $\phi$  отражает и предпереходное увеличение  $S$  в нематической фазе 8ЦБ вблизи перехода Н –  $S_M A$ . Трансляционное упорядочение молекул при этом переходе также существенно влияет на конформацию их ароматического скелета, как и изменение  $S$  в нематической фазе.

Наши данные подтверждают предположение [1, 4] об изменении конформации ароматического скелета мезогенных молекул в мезофазе и при переходе между двумя фазами одинаковой симметрии – Н и  $S_M A$ . Роль таких конформационных превращений в особенностях фазовых переходов в ЖК, как и функциональная зависимость  $\bar{\phi}$  от  $S$ , требуют дальнейшего экспериментального и теоретического исследования.

Институт физики  
им. Л.В.Киренского  
Академии наук СССР  
Сибирское отделение

Поступила в редакцию  
6 января 1981 г.

## Литература

- [1] V. Deloche, J. Charvolin. J. de Phys. Lett., **41**, 39, 1980.
- [2] Л.А. Береснев, Л.М. Блинов, Г.В. Пурванецкас. Письма в ЖЭТФ, **31**, 37, 1980.
- [3] Е.М. Аверьянов, В.А. Жуйков, А.Я. Корец, В.Ф. Шабанов, П.В. Адоменас. Письма в ЖЭТФ, **31**, 511, 1980.
- [4] A.F. Martins. Phys. Rev. Lett., **44**, 158, 1980.
- [5] R.Y. Dong, E. Tomchuk, C.G. Wade, J.J. Visintainer, E. Bock. J. Chem. Phys., **66**, 4121, 1977.
- [6] A. Höhener, L. Müller, R.R. Ernst. Mol. Phys., **38**, 909, 1979.
- [7] P.J. Vos, J.W. Doane. Phys. Rev. Lett., **40**, 1030, 1978.
- [8] М.Ф. Вукс. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Изд. ЛГУ, Л., 1977.
- [9] K.V. Everard, L.E. Sutton. J. Chem. Soc., **625**, 2818; **626**, 2821, 1951.
- [10] E.G. McRay, L. Goodman. J. Chem. Phys., **29**, 334, 1958.
-