

УДК 539.194.01

АНИЗОТРОПИЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ МОЛЕКУЛ ТОЛАНА, БЕНЗАЛЬАНИЛИНА, АЗОБЕНЗОЛА И СТИЛЬБЕНА

К. Эйднер и М. Ф. Вукс

Определена оптическая анизотропия молекул толана, бензальанилина, азобензола и стильбена по интенсивности анизотропного рассеяния света в растворах четыреххлористого углерода. Для четырех молекул получены соответственно следующие значения γ^2 : 410, 460, 490, 470 Å⁶.

Упомянутые молекулы являются основой для образования ряда нематических жидких кристаллов. Изучение анизотропии поляризуемости этих молекул представляет значительный интерес для интерпретации оптических свойств жидко-кристаллических веществ.

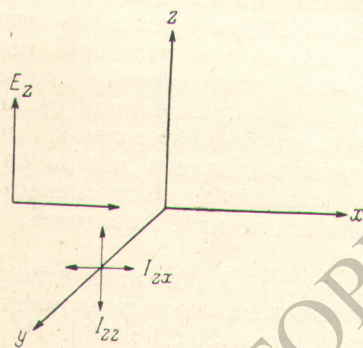


Рис. 1.

E_z — электрический вектор падающей волны, I_{zx} , I_{zz} — поляризованные компоненты рассеянного луча.

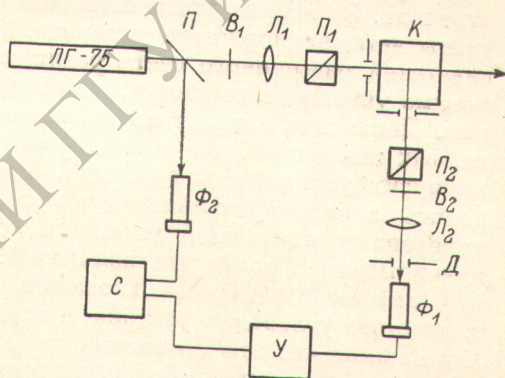


Рис. 2. Схема установки.

ЛГ-75 — лазер, К — кювета с жидкостью, П — стеклянная пластинка, B_1 , B_2 — пластинки в четверть волны, $П_1$, $П_2$ — поляризационные призмы, L_1 , L_2 — линзы, Д — диафрагма, Φ_1 , Φ_2 — ФЭУ-51 и ФЭУ-15А, У — усилитель У1-2, С — самописец КСП-4.

Оптическая анизотропия молекул определялась по интенсивности анизотропного рассеяния света в растворах. Рассеяние возбуждалось с помощью поляризованного луча с электрическим вектором, направленным по оси z (рис. 1). Измерялись относительные интенсивности поляризованных компонент рассеянного света I_{zx} и I_{zz} . Схема экспериментальной установки изображена на рис. 2. Свет от лазера ЛГ-75 направляется с помощью линзы L_1 узким пучком в кювету К с жидкостью. На пути луча стоят пластинка в четверть волны B_1 и поляризационная призма $П_1$, которые позволяют создать нужную поляризацию падающего луча. Та или другая поляризованная компонента рассеянного луча выделяется посредством поляризатора $П_2$. С помощью линзы L_2 рассеянный пучок света собирается на фотокатод Φ_1 . В фокусе линзы находится диафрагма

D , которая ограничивает апертурный угол рассеянных лучей до 2° . Для превращения линейно поляризованного луча в циркулярно поляризованный на пути луча ставится пластинка в четверть волны B_2 . Это делается для того, чтобы избежать погрешности от неодинаковой чувствительности фотокатода к лучам различной поляризации. После усиления тока на усилителе U сигнал подается на самописец C , куда одновременно подводится сигнал сравнения от возбуждающего источника света.

Последний получается путем ответвления от основного луча с помощью стеклянной пластинки II небольшой доли света и его усиления на фотоэлектронном усилителе Φ_2 . Самописец регистрирует отношение интенсивностей двух пучков света. На пути возбуждающего луча ставится еще (не указанный на схеме) интерференционный светофильтр, который устраняет все паразитное излучение лазера. Яркость ответвленного пучка света регулируется с помощью ослабителей. Перед кюветой со стороны падающего луча стоит еще диафрагма, которая ограждает кювету от попадания паразитного света. Аналогичная диафрагма со стороны рассеянного луча служит для ограничения рассеиваемого объема.

Растворы и жидкости наливались в стандартные кюветы от спектрофотометра «Спекаль» длиной 10 мм (вдоль падающего луча) и шириной 8 мм. С помощью эпоксидного клея на кювету наклеивалась крышка со шлифом и пробкой. Для погашения паразитного света и создания черного фона в кювету вставлялся отрезок трубки с вырезом из черного стекла. Растворы и жидкости очищались от пыли пропусканием через микропористый фильтр с диаметрами пор 0,2 мкм. Температура в кювете поддерживалась с точностью $\pm 0,2^\circ$.

Исследованные вещества растворялись в четыреххлористом углероде. Рассеяние от растворов сравнивалось с рассеянием от четыреххлористого углерода. За единицу интенсивности была взята интенсивность zz -компоненты четыреххлористого углерода, $I_{zz}(CCl_4)=1$. При сравнении интенсивностей рассеянного света различных жидкостей или растворов необходимо учитывать поправку, обусловленную различием показателей преломления. Последняя зависит не только от показателей преломления сравниваемых жидкостей, но и от геометрии падающих и рассеянных лучей и других условий эксперимента. Поправочный множитель можно определить экспериментально, если сравнить отношения интенсивностей, измеренных на данной установке, с отношениями интенсивностей, полученных из абсолютных измерений.

Нами были измерены отношения интенсивностей I_{zz} бензола, четыреххлористого углерода и гептана, имеющих разные показатели преломления. Мы нашли, что эти интенсивности относятся как 1,56 : 1 : 0,89. Из результатов измерений абсолютных интенсивностей [1] получаем 1,53 : 1 : 0,91. Как видно, два ряда чисел практически совпадают. Расхождения лежат в пределах 2%, т. е. не выходят за границы погрешности наших измерений (4%). Таким образом, мы можем считать, что у нашей установки поправочный множитель равен единице и никаких поправок на различие показателей преломления вводить не нужно.

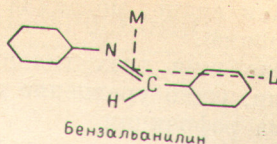
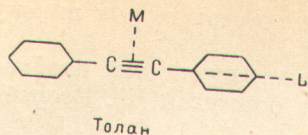
Интенсивность анизотропного рассеяния zx -компоненты раствора может быть вычислена по формуле [1, 2]

$$R_{zx} = \frac{16\pi^4}{\lambda^4} \frac{3}{45} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 N_0 \gamma^2 + R'_{zx}, \quad (1)$$

где первое слагаемое справа выражает рассеяние от растворенных молекул, а второе R'_{zx} — рассеяние от растворителя, λ — длина волны, n — показатель преломления раствора, N_0 — число молекул растворенного вещества в 1 см³ раствора, γ^2 — их оптическая анизотропия

$$\gamma^2 = \frac{1}{2} [(a_L - a_M)^2 + (a_L - a_N)^2 + (a_M - a_N)^2], \quad (2)$$

a_L, a_M, a_N — главные поляризуемости молекул толана, бензальанилина, азобензола и стильбена.



Ось N направлена перпендикулярно к плоскости молекулы.

Исследования растворов проводились при различных концентрациях и температурах от 20 до 90° С. Расплавы исследовались как выше точки плавления, так и ниже в переохлажденном состоянии. У четыреххлористого углерода анизотропное рассеяние очень слабо ($I_{zz}=0.026$), поэтому в растворах рассеяние от растворителя учитывается просто.

Для графического изображения результатов эксперимента целесообразно преобразовать формулу (1) к другому виду. Перенесем второе слагаемое налево, поделим обе части равенства на $[(n^2+2/3)]^2$ и введем

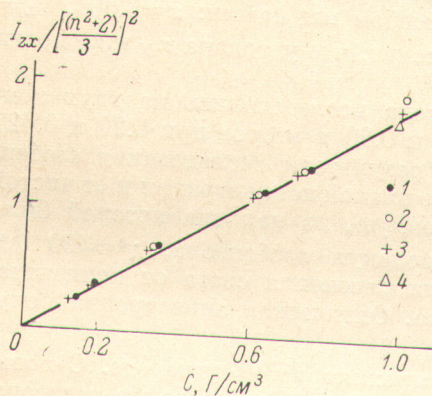


Рис. 3. Зависимость функции интенсивности анизотропного рассеяния света растворов толана в CCl_4 от весовой концентрации толана (включая чистый толан) при различных температурах.

1 — 30, 2 — 50, 3 — 70, 4 — 90° С.

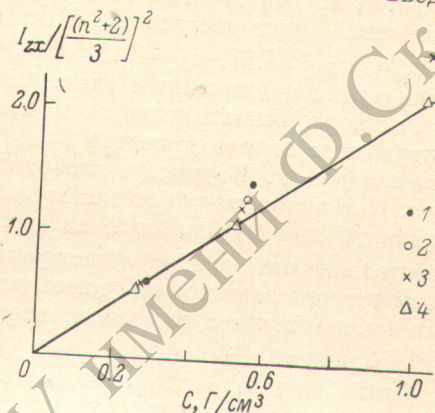


Рис. 4. Зависимость функции интенсивности анизотропного рассеяния света растворов азобензола в CCl_4 от весовой концентрации азобензола (включая чистый азобензол) при различных температурах.

1 — 30, 2 — 50, 3 — 70, 4 — 90° С.

в формулу весовую концентрацию $c = N_0 m$ (г/см^3), где m — масса растворенной молекулы, тогда получаем

$$(R_{zz} - R'_{zz}) \left/ \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \right. = \frac{16\pi^4}{\lambda^4} \frac{3}{45} \frac{1}{m} \gamma^2 c. \quad (3)$$

Формула (3) показывает, что если по оси абсцисс откладывать весовую концентрацию c , а по оси ординат функцию интенсивности рассеяния, стоящей в левой части равенства, то получится прямая линия, выходящая из начала координат.

На рис. 3 изображены результаты исследования растворов толана. По оси ординат отложены относительные интенсивности рассеяния света от молекул толана. Толан исследовался на пяти концентрациях при весовых долях 0.089, 0.13, 0.25, 0.50, 0.625, а также в чистом виде как выше точки плавления, так и ниже в переохлажденном состоянии. На рис. 3 приведены результаты исследования растворов при 30, 50 и 70° С, а также чистого толана при 50, 70 и 90° С. Как видно, все точки раствора хорошо ложатся на прямую линию. На эту же прямую ложатся точки от чистого толана при температурах 70 и 90° С. Чтобы найти абсолютные интенсивности рассеяния света R_{zz} достаточно умножить относительные интенсивности на $5.00 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$. Эта абсолютная интенсивность zz -компоненты чистого четыреххлористого углерода для длины волны 632.8 нм: $R_{zz} = I_{zz} \cdot 5.00 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$. Из наклона прямой на рис. 3 получаем для толана

$\gamma^2 = 410 \text{ \AA}^6$. Как видно, молекула толана имеет весьма высокую оптическую анизотропию.

Для определения трех главных поляризуемостей необходимо иметь три уравнения. Одно уравнение дается формулой (2). Второе уравнение получается из рефракции

$$3\alpha = \alpha_L + \alpha_M + \alpha_N, \quad (4)$$

где α — средняя поляризуемость. Для толана $\alpha = 25.15 \text{ \AA}^3$. Так как третьего уравнения у нас нет, то можно говорить только о приближенном решении задачи. Как было показано ранее [3], для такого вида молекул хорошие результаты могут быть получены на основании следующего предположения: будем считать, что поляризуемости в направлении короткой и средней оси изменяются в одинаковой степени против аддитивных значений

$$\alpha_N = \alpha_N^{\text{ад}}x, \quad \alpha_M = \alpha_M^{\text{ад}}x, \quad \alpha_L = \alpha_L^{\text{ад}}y.$$

Тогда вместо трех неизвестных нужно определить только два и двух уравнений будет достаточно. Таким способом мы нашли: $x = 0.994$, $\alpha_L = 36.96$, $\alpha_M = 24.97$, $\alpha_N = 13.52 \text{ \AA}^3$. Это значит, что у толана α_M и α_N почти совпадают с аддитивными значениями.

Растворы бензальанилина и азобензола исследовались на двух концентрациях: первое вещество при 0.087 и 0.20 и второе при 0.20 и 0.427 весовых долях. На рис. 4 изображены результаты исследования азобензола. Как видно, точки от раствора более низкой концентрации и от чистой жидкости при 90° ложатся на одну прямую, из наклона которой была определена оптическая анизотропия молекул азобензола, $\gamma^2 = 490 \text{ \AA}^6$. Аналогичная зависимость интенсивности рассеяния света от концентрации была получена для бензальанилина. Оптическая анизотропия получилась равной 460 \AA^6 .

Стильбен плохо растворяется в четыреххлористом углероде. С повышением температуры растворимость улучшается. Исследование раствора, содержащего 0.04 весовой доли стильбена (при 70°C), привело к оптической анизотропии, равной 470 \AA^6 .

Анизотропия поляризуемости молекул

Вещество	$\gamma^2, \text{ \AA}^6$	$\alpha, \text{ \AA}^3$	$\alpha_L, \text{ \AA}^3$	$\alpha_M, \text{ \AA}^3$	$\alpha_N, \text{ \AA}^3$
Толан	410	25.15	36.96	24.97	13.52
Бензальанилин	460	25.10	37.56	24.94	12.80
Азобензол	490	25.05	38.00	24.70	12.45
Стильбен	470	25.83	38.30	25.90	13.29

Главные поляризуемости молекул бензальанилина, азобензола и стильбена определялись таким же способом, как у толана. Все полученные нами результаты приведены в таблице. Таблица показывает, что все четыре молекулы имеют приблизительно одинаково высокую оптическую анизотропию. У всех четырех молекул поляризуемость в направлении длинной оси почти в три раза выше, чем в направлении самой короткой.

Полученные данные свидетельствуют также о том, что в жидком толане, бензальанилине и азобензоле при температуре 90°C и выше отсутствует корреляция в ориентациях молекул.

Литература

- [1] М. Ф. Вукс. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Изд. ЛГУ, Л., 1977.
- [2] N. Asting, A. Gaglani, W. H. Nelson. J. Coll. Interface Sci., 43, 170, 1973.
- [3] И. А. Богданов, М. Ф. Вукс, Н. Б. Рождественская. В сб.: Оптические исследования в жидкостях и растворах. Ташкент, 1965.

Поступило в Редакцию 26 августа 1977 г.