

УДК 535.347-15 : 532.783

ДИХРОИЗМ В ДЛИННОВОЛНОВЫХ ИК СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ И ДВИЖЕНИЕ МОЛЕКУЛ В НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

Либов В. С., Перова Т. С.

В рамках представлений о видах движения молекул в ориентированных нематических жидких кристаллах (НЖК) и модели, описывающей формирование интегральной интенсивности длинноволнового ИК (ДИК) спектра поглощения, получено выражение для дихроизма поляризованных ДИК спектров. Показано, что расчетные и экспериментальные значения дихроизма удовлетворительно согласуются между собой. Сделан вывод о возможности определения параметров, характеризующих степень заторможенности молекулярных движений в НЖК, спектроскопическим методом.

Нематические жидкие кристаллы (НЖК) интенсивно изучаются методом длинноволновой ИК (ДИК) спектроскопии [1]. Однако данных о поляризованных ДИК спектрах НЖК пока явно недостаточно. Вместе с тем эти данные представляют несомненный интерес как с точки зрения получения дополнительных сведений о строении НЖК, так и для понимания природы формирования ДИК спектров жидких систем. В [2] впервые были получены количественные данные о поляризованных ДИК спектрах поглощения ориентированных НЖК и показано, что эти спектры обладают ярко выраженным дихроизмом. Настоящая работа посвящена анализу наблюдаемого дихроизма на основании известных представлений о механизме формирования ДИК спектров жидкостей и характере движения молекул в НЖК.

Получим выражение для дихроичного отношения в ДИК спектрах поглощения ориентированных НЖК. Для НЖК, представляющих одноосную анизотропную систему, величина дихроичного отношения в ДИК спектрах поглощения определяется следующим образом:

$$N = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}}, \quad (1)$$

где A_{\perp} и A_{\parallel} — значения интегральных интенсивностей поглощения для направления электрического вектора падающего на образец света, соответственно перпендикулярного и параллельного оси директора НЖК.

Поскольку молекулы типичных НЖК обладают постоянным дипольным моментом, целесообразно в качестве исходного выражения для интегральной интенсивности ДИК спектра поглощения использовать формулу, выведенную в [3] для квадрата дипольного момента квантового перехода,

$$p^2 = \frac{\pi}{c} \left(\frac{(\mathbf{e} \times \boldsymbol{\mu})_x^2}{I_x} + \frac{(\mathbf{e} \times \boldsymbol{\mu})_y^2}{I_y} + \frac{(\mathbf{e} \times \boldsymbol{\mu})_z^2}{I_z} \right). \quad (2)$$

где $\boldsymbol{\mu}$ — постоянный дипольный момент; I_x, I_y, I_z — составляющие тензора момента инерции молекулы; \mathbf{e} — единичный вектор, характеризующий ориентацию электрического вектора световой волны в молекулярной системе координат; c — скорость света.

Формула (2) неоднократно применялась [4, 5] для расчета интегральной интенсивности ДИК спектров изотропных жидкостей. Хотя результаты расче-

тов по этой формуле и данные опыта не всегда хорошо коррелируют между собой, тем не менее выражение (2) правильно отражает неоспоримый экспериментальный факт, состоящий в возрастании интенсивности ДИК спектра с увеличением дипольного момента молекулы [4].

Найдем сначала в соответствии с (2) составляющие интегрального коэффициента поглощения по главным осям молекулы (a_1 и a_2). При этом необходимо иметь в виду, что форма молекул типичных НЖК является палочкообразной и, следовательно, с хорошим приближением может быть аппроксимирована симметричным волчком ($I_z = I_1$, а $I_x = I_y = I_2$, где индексы 1 и 2 относятся соответственно к длинной и короткой осям молекулы). Постоянный дипольный момент μ составляет угол β с длинной осью. При этих условиях выражения для a_1 и a_2 , согласно (2), имеют следующий вид:

$$a_1 = \frac{\pi\mu^2 \sin^2 \beta}{cI_2} \quad (3)$$

и

$$a_2 = \frac{\pi\mu^2}{c} \left(\frac{\cos^2 \beta}{I_2} + \frac{\sin^2 \beta}{2I_1} \right). \quad (4)$$

Теперь необходимо учесть специфику строения НЖК, который характеризуется определенной степенью упорядоченности [9] молекул

$$S = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \quad (5)$$

относительно оси директора НЖК. В соответствии с представлениями, развитыми в [6-8], каждый вид движения молекулы в НЖК характеризуется своим «коэффициентом участия» в формировании значений диэлектрической проницаемости и других физических характеристик, имеющих различные значения для параллельного и перпендикулярного направлений относительно оси директора. Задача об учете ориентационно-статистических свойств НЖК и характера движения молекул решена в [9, 10]. Запишем, подобно [9, 10], выражения для соответствующих интегральных коэффициентов поглощения A_{\parallel} и A_{\perp} в следующем виде:

$$A_{\parallel} = [a_1 (1 + x_1) \cos^2 \vartheta + a_2 (1 + x_2) \sin^2 \vartheta] L_{\parallel} \quad (6)$$

и

$$A_{\perp} = \frac{1}{2} [a_1 \sin^2 \vartheta + a_2 (1 + x_2) (1 + \cos^2 \vartheta)] L_{\perp}, \quad (7)$$

где $L_{\parallel} = (n_{\parallel}^2 + 2)^2 / 9n_{\parallel}$ и $L_{\perp} = (n_{\perp}^2 + 2)^2 / 9n_{\perp}$ — лорентцовские факторы эффективного поля; x_1 и x_2 — коэффициенты, характеризующие степень заторможенности вращательного движения молекулы относительно поперечной и продольной осей по сравнению с изотропной жидкостью. При значениях $x_1 = x_2 = 0$ характер движения молекул соответствует изотропной жидкости. При условии $x_1 = x_2 = -1$ данный вид молекулярного движения не вносит вклад в формирование интегральной интенсивности ДИК спектра. Параметр x_2 может принимать даже положительные значения [6-8]. Это означает, что в ориентированном НЖК движение молекул вокруг продольной оси является более свободным, чем в изотропной жидкости. Подставляя (3) и (4) в (6) и (7), а (6) и (7) в (1), получим окончательное выражение для дихроичного отношения в поляризованных ДИК спектрах поглощения

$$N = \frac{[(1 + 2S)(1 + x_1) \sin^2 \beta / I_2] + [(\cos^2 \beta / I_2) + (\sin^2 \beta / I_1)](1 - S)(1 + x_2)}{[(1 - S) \sin^2 \beta / I_2] + 0.5 [(\cos^2 \beta / I_2) + (\sin^2 \beta / I_1)](2 + S)(1 + x_2)} L, \quad (8)$$

где $L = L_{\parallel} / L_{\perp}$.

Если дипольный момент молекулы направлен вдоль ее длинной оси ($\beta = 0$), то формула (8) преобразуется и принимает более простой вид

$$N_1 = \frac{2(1 - S)}{2 + S} L. \quad (9)$$

Как видно из выражения (9), когда дипольный момент направлен вдоль длинной оси молекулы, то дихроизм в ДИК спектрах поглощения определяется исключительно величиной S , т. е. характеристикой НЖК. Если учесть, что для типичных молекул НЖК палочкообразной формы соотношения между моментами инерции $I_1/I_2 \approx 0.1$, а в соответствии с данными [11, 12], в которых детально изучались механизмы диэлектрической поляризации НЖК, коэффициенты x_1 и x_2 составляют значения $x_1 = -0.4$ и $x_2 = 0.1$, то выражение (8) для $\beta = 90^\circ$ принимает вид, аналогичный (9). Следовательно, для предельных углов β (0 и 90°) формулы, определяющие дихроичное отношение в ДИК спектрах поглощения, становятся одинаковыми. Исходя из структуры формулы (9), можно заключить, что в обоих этих случаях движение (либрация) молекулы вокруг своей продольной оси вносит преимущественный вклад в формирование величины дихроизма.

С помощью выражений (8) и (9) выполним расчет величины дихроичного отношения и сопоставим полученные значения с экспериментальными данными, найденными из результатов [2]. Приведем вначале сведения о ДИК спектрах и некоторых характеристиках рассматриваемых НЖК, необходимые для расчета. В таблице представлены значения экспериментальной величины $N_{\text{экс}} = \frac{A_{\text{экс}}^{\parallel}}{A_{\text{экс}}^{\perp}}$, характеризующей отношение соответствующих интегральных интенсивностей поляризованных ДИК спектров поглощения, а также значения степени упорядоченности. Из таблицы видно, что для всех изученных НЖК $N_{\text{экс}} < 1$.

Вид ЖК	S	$N_{\text{экс}}$	$N_{\text{расч}}$	
			по (9)	по (8)
I	0.65	0.35 ± 0.05	0.35	—
II	0.7	0.35	0.3	—
III	0.65	0.4	0.35	—
IV	0.6	0.5	—	0.5
V	0.65	0.5	—	0.45
VI	0.7	0.4	—	0.4

В таблице использованы следующие обозначения: I — 4-пентил-4'-цианобифенил, II — смесь цианобифенилов, III — смесь бициклооктанов, IV — МББА, V — МББА+ЭББА (1 : 1), VI — МББА+ЭББА (1 : 24).

Для группы НЖК I, II, III дипольный момент направлен вдоль длинной оси молекулы. Из таблицы видно, что расчетные и экспериментальные значения дихроичного отношения в целом вполне удовлетворительно согласуются между собой.

Для МББА и смесей МББА+ЭББА (НЖК IV, V, VI) направление дипольного момента составляет угол $\beta = 60^\circ$ с длинной осью. Соотношение между моментами инерции молекулы относительно продольной и поперечной осей оценено из размеров этих осей и принималось равным $I_1/I_2 \approx 0.10$. Что касается коэффициентов x_1 и x_2 , то были использованы значения $x_1 = -0.4$ и $x_2 = 0.1$, заимствованные из [11, 12] и соответствующие равновесной поляризации НЖК. Величины дихроичных отношений, рассчитанные при этих условиях по формуле (8), как видно из таблицы, совпадают с наблюдаемыми на опыте.

Вместе с тем аргумент нельзя утверждать, что значения параметров x_1 и x_2 , которые могут быть получены из результатов оптических измерений (т. е. из ДИК спектров поглощения), будут в точности соответствовать значениям этих величин, найденным по данным о диэлектрической поляризации НЖК. Иными словами, несмотря на общность проявлений процесса заторможенности молекулярного движения как в ДИК спектрах поглощения, так и в явлении диэлектрической поляризации НЖК, количественные характеристики этого процесса (значения коэффициентов x_1 и x_2) могут быть различны. Этот интересный вопрос нуждается в дополнительном исследовании.

В заключение отметим, что для НЖК IV, V и VI расчетное значение дихроичного отношения уменьшается в зависимости от увеличения степени упорядо-

ченности. Небольшое, но вполне отчетливое повышение $N_{\text{эфе}}$ в этом ряду наблюдается на опыте.

Таким образом, экспериментальный дихроизм в ДИК спектрах поглощения ряда НЖК вполне удовлетворительно описывается с помощью представлений об определенных видах движения молекулы, характерных для анизотропных НЖК. Результаты этой работы свидетельствуют о возможности проведения независимой спектроскопической оценки параметров, отражающих свойства межмолекулярных взаимодействий в ориентированной жидкокристаллической среде. Не исключена возможность, что в рамках используемых моделей и, в частности, при учете особенностей молекулярного движения, удастся более точно описать абсолютные значения интегральных интенсивностей ДИК спектров и в изотропных полярных жидкостях.

Авторы признательны Н. Г. Бахшиеву и Е. И. Рюмцеву за обсуждение работы и ценные замечания.

Литература

- [1] Либов В. С., Перова Т. С. — Тр. ГОИ, 1986, т. 60, в. 194, с. 1—25.
- [2] Бродский И. А., Либов В. С., Перова Т. С., Ситникова М. И. — В кн.: Оптические свойства жидких кристаллов и их применение. Л., 1984, с. 66—71.
- [3] Gordon R. — J. Chem. Phys., 1963, v. 38, N 7, p. 1724—1729.
- [4] Либов В. С., Перова Т. С. — Опт.-мех. пром-сть, 1979, № 5, с. 52—58.
- [5] Reid C., Vij J. — J. Chem. Soc. Far. Trans. II, 1982, v. 78, N 10, p. 1649—1659.
- [6] Цветков В. Н. — Кристаллография, 1969, т. 14, № 4, с. 681—686.
- [7] Цветков В. Н. — Вестн. ЛГУ. Физика. Химия, 1970, № 4, с. 26—37.
- [8] Цветков В. Н., Рюмцев Е. И. — ЖВХО, 1983, т. 28, № 2, с. 214—218.
- [9] Tsvetkov V. N. — Acta Physicochim., 1942, v. 16, p. 132.
- [10] Maier W., Maier G. — Z. Naturforsch., 1961, B. 16, S. 262.
- [11] Рюмцев Е. И., Ковшик А. П., Адоменас П. В., Дените Ю. Н., Цветков В. Н. — Кристаллография, 1978, т. 23, № 1, с. 144—149.
- [12] Рюмцев Е. И., Ковшик А. П., Полушин С. Г., Адоменас П. В. — Кристаллография, 1980, т. 25, № 2, с. 343—348.

Поступило в Редакцию 7 апреля 1986 г.