

ИССЛЕДОВАНИЕ ОРИЕНТАЦИОННОГО ПОРЯДКА В ТОНКИХ СЛОЯХ ДИСКООДОБНЫХ ГЕПТАМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ ПОЛИЦИКЛОСИЛОКСАНА С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА НАКЛОННОГО ПОЛЯРИЗОВАННОГО ЛУЧА

© 2005 г. А. Е. Грищенко*, доктор физ.-мат. наук; Н. Н. Макарова**, канд. хим. наук; Н. А. Михайлова*, канд. физ.-мат. наук; Л. В. Наумова*; А. С. Губарев*; Н. В. Чиждова**, канд. хим. наук

* НИИ физики им. В.А. Фока СПбГУ, Санкт-Петербург

** Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

С помощью метода наклонного поляризованного луча исследовано двойное лучепреломление (ДЛП) в тонких слоях дископодобного гептамерного полициclosилоксана (ГПЦС). Определены значения коэффициента поверхностного ДЛП (B) при различных температурах. Обнаружено, что в области температур от комнатной до 40 °C величина B не зависит от T , а при дальнейшем нагревании образцов B уменьшается по абсолютной величине до нуля. Проведена теоретическая оценка анизотропии поляризуемостей молекул ГПЦС $\Delta\gamma = -450 \times 10^{-25} \text{ см}^3$. Определен параметр ориентационной упорядоченности молекул ГПЦС относительно межфазных границ $\langle S \rangle = -0,25$. Показано, что оси симметрии шестого порядка молекул ГПЦС ориентируются относительно нормали к поверхности слоя преимущественно перпендикулярно. Предложена модель надмолекулярных структур, связанная с образованием доменов в виде стопок преимущественно параллельно расположенных дископодобных молекул ГПЦС.

Коды OCIS: 230.0230; 230.3720.

Поступила в редакцию 08.06.2004.

Введение

Жидкие кристаллы нашли широкое применение в различных индикаторных и информационных устройствах. Они используются для визуализации внешних электрических, магнитных, акустических и температурных полей, что лежит в основе создания методов оптической обработки информации, неразрушающих методов контроля поверхностей и т. д. [1–4].

Синтез новых химических соединений, проявляющих жидкокристаллические (ЖК) свойства, расширяет потенциальные возможности их практического применения и представляет большой научный интерес. Имеются сообщения о получении новых классов звездоподобных ЖК соединений с разной архитектурой центрального ядра – как органической (триазиновой, трифениленовой, трициклохиназолиновой, антрохиноновой, порфириновой) [5–9], так и элементоорганической (циclosилоксановой, октасилсеквиоксановой, металлотриазадициклоны с карбонильными группами как лигандами) [10, 11]. В последнее время получены дискотические гептамерные ЖК соединения на основе трифениленов [12]. Пространственное расположение мезогенных групп, соединенных с центральным ядром, зависит от химической природы центрального ядра (для органического ядра мезогенные группы и ядро характеризуются планарным расположением, а для элементоорганических соединений мезогенные группы расположены относительно цикла под углом приблизительно в 120° за счет

мостика $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, что создает возможность образования нескольких пространственных изомеров). В работе [13] получены стереорегулярные “гибридные” ЖК соединения со стереорегулярными центральными циклосилоксанами, соединенными с мезогенными группами через химический радикал $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$. Этот мостик в отличие от $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, вследствие гибкой $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -связи, может изменять валентный угол $\angle \text{SiOSi}$ от 140° до 178°, что обеспечивает различную ориентацию мезогенных групп от приблизительно параллельной до приблизительно перпендикулярной к плоскости циклосилоксана. Для полициclosилоксанов пента- и гептамерного типов возможно образование дископодобных ЖК соединений при использовании мезогенных групп в качестве терминальных [14, 15].

Предварительные исследования оставляют много нерешенных вопросов, связанных с ориентационной упорядоченностью дископодобных молекул друг относительно друга, морфологическими особенностями надмолекулярных структур, образованных этими молекулами, и их поведением на межфазных границах.

В настоящей работе приведены результаты исследования дископодобного гептамерного полициclosилоксана (ГПЦС), молекулы которого обладают осью симметрии шестого порядка [14, 15].

Для количественных оценок упорядоченности молекулярных структур в работе использован метод наклонного поляризованного луча [16–19], позволяющий определять двойное лучепреломление (ДЛП) в

тонких слоях веществ или пленках при различных углах падения светового луча на поверхность слоя. В свою очередь величина ДЛП позволяет оценить эффекты, связанные с ориентацией молекулярных структур друг относительно друга и относительно межфазных границ.

Образцы и методика

В работе исследованы оптические свойства тонких слоев ГПЦС (рис. 1). Предметные стекла с нанесенным слоем ГПЦС перед началом измерений прогревались до 75 °С, а затем охлаждались до комнатной температуры.

Ориентационный порядок молекул в поверхностных слоях веществ может возникать без специальных воздействий на исследуемые образцы. Одним из эффективных методов, позволяющих получать информацию о спонтанной ориентации анизотропных молекул в поверхностных слоях, является метод ДЛП при прохождении линейно поляризованного света через плоскопараллельный слой вещества под углами к поверхности, отличными от нормального. При этом разность фаз (δ) между обыкновенным и необыкновенным лучами, которая измеряется экс-

периментально, следующим образом зависит от угла падения (i) луча на поверхность слоя [16, 17]:

$$\delta = B(1 - \cos^2 i), \quad (1)$$

где в случае однородной ориентации молекул в исследуемом слое коэффициент поверхностного двойного лучепреломления [16, 20]

$$B = -\frac{\pi N_A \rho}{n^3 \lambda} \frac{\Delta \gamma}{M} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 < S > H. \quad (2)$$

Здесь ρ и n – плотность и показатель преломления вещества, λ – длина волны света, H – толщина слоя, $\Delta \gamma$ – разность главных поляризуемостей молекулы, M – молекулярная масса.

Ориентационная упорядоченность молекул в тонких поверхностных слоях количественно характеризуется средним значением параметра ориентационного порядка

$$< S > = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1), \quad (3)$$

где θ – угол между направлением γ_1 и нормалью к поверхности слоя n (рис. 2). Из формулы (3) видно,

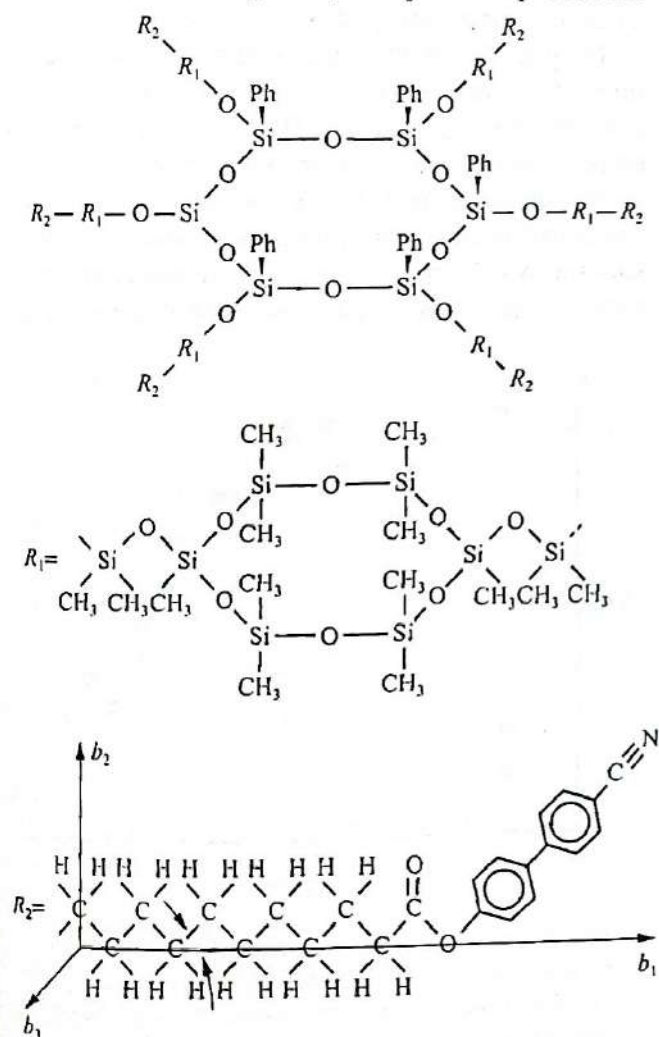


Рис. 1. Структурная формула дископодобного гептамерного полициклоксилосана.

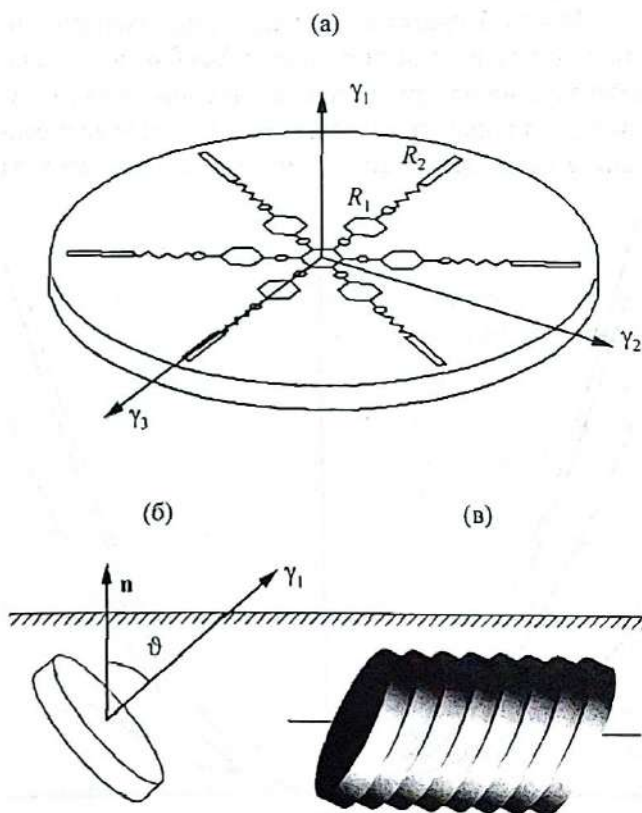


Рис. 2. Молекулярная модель ГПЦС (а), схема ориентации дископодобной молекулы ГПЦС относительно нормали n к поверхности слоя в поверхностном слое (б) и модель надмолекулярной структуры и ее ориентации относительно межфазной границы (в).

что в отсутствие преимущественной ориентации молекул относительно поверхности слоя ($\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$, $\langle S \rangle = 0$) ДЛП не будет наблюдаться независимо от угла падения луча на поверхность слоя. Если $\langle S \rangle \neq 0$, то при прохождении луча перпендикулярно к поверхности слоя ($i = 0$) тонкий прозрачный слой вещества будет казаться оптически изотропным. Если $i \neq 0$, то возникает ДЛП, зависящее от угла падения i .

Экспериментальные результаты

Рассмотрим результаты исследования зависимости от температуры коэффициента поверхностного ДЛП тонких слоев ГПЦС в процессах нагревания и охлаждения образцов.

Оптическая разность фаз δ , возникающая после прохождения светом слоя ГПЦС, определялась визуально с помощью компенсатора Брейса [17, 21]. При небольших значениях разности фаз δ_0 , создаваемой слюдяной пластинкой компенсатора, $\delta = \delta_0 \sin 2\Delta\varphi$ (здесь $\delta_0 = 0,076$; $\Delta\varphi = \varphi - \varphi_0$ — разность отсчетов компенсатора при расположении исследуемого слоя под углом к оптической оси установки и при нормальном падении поляризованного луча на пленку).

На рис. 3 представлены типичные экспериментальные зависимости разности фаз δ от угла падения луча на поверхность исследуемого слоя ГПЦС при различных температурах в процессе нагревания и охлаждения. Видно, что с увеличением угла

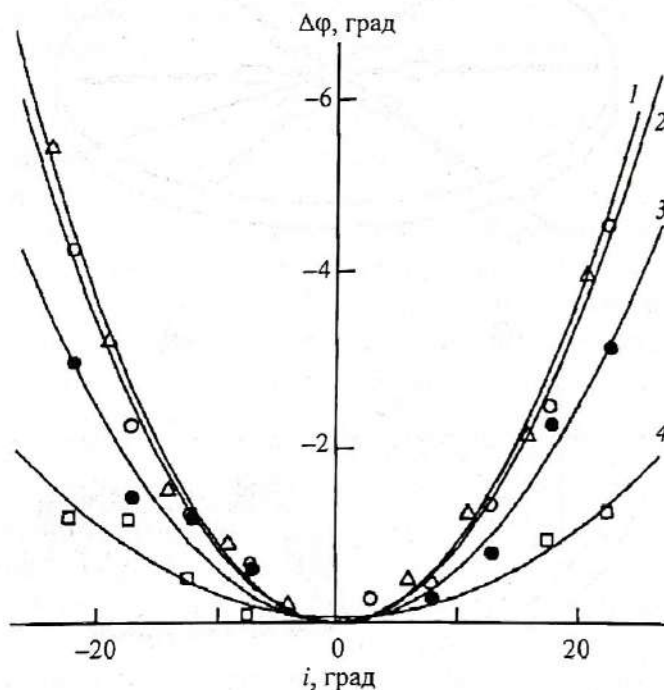


Рис. 3. Зависимости $\Delta\varphi$ ($\delta \sim \Delta\varphi$) от угла падения луча на поверхность исследуемого слоя ГПЦС. Кривые, проведенные с помощью метода наименьших квадратов, соответствуют следующим температурам: 1 — 17, 2 — 35, 3 — 46, 4 — 55 °C.

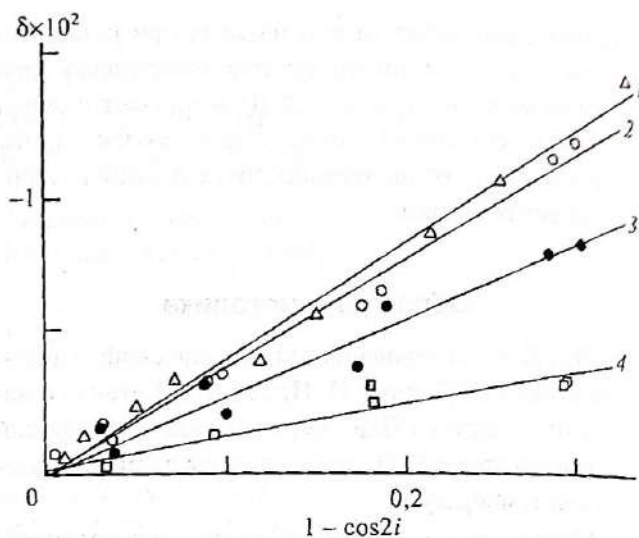


Рис. 4. Зависимости δ от $(1 - \cos 2i)$ для тех же температур, что и на рис. 3.

падения поляризованного луча на слой разность фаз $\delta \sim \Delta\varphi$ возрастает.

На рис. 4 представлены зависимости δ от $1 - \cos 2i$. В соответствии с формулой (1) эти зависимости оказались линейными, что позволило исследуемые слои ГПЦС охарактеризовать коэффициентами поверхностного ДЛП B , численно равными тангенсам углов наклонов прямых на рис. 4.

На рис. 5 для примера представлена зависимость B от температуры для слоя ГПЦС толщиной $H = 0,005$ мм. Для слоев ГПЦС с другими толщинами были получены аналогичные зависимости.

Как видно из рис. 5, для пленки ($H = 0,005$ мм) экспериментальное значение коэффициента поверхностного ДЛП при комнатной температуре оказалось отрицательным и равным $-0,04$. В области тем-

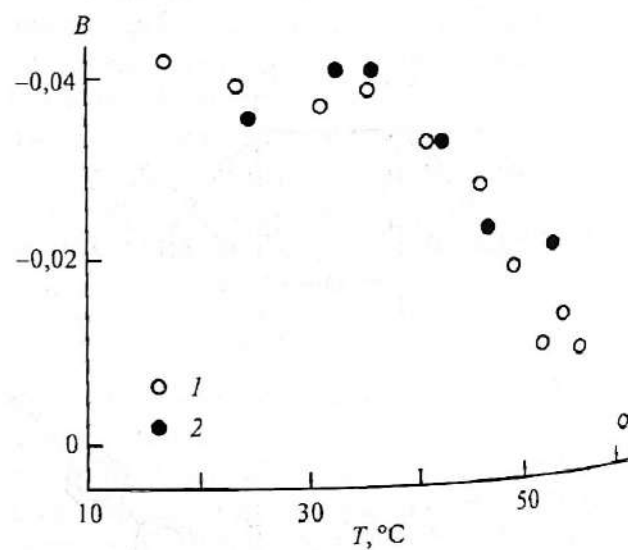


Рис. 5. Зависимость от температуры коэффициента поверхностного ДЛП слоя ГПЦС с толщиной $H = 0,005$ мм (1 — при нагревании, 2 — при охлаждении).

ператур от комнатной до 40 °С значение B не зависит от температуры. При дальнейшем нагревании образца коэффициент B уменьшается по абсолютной величине и при $T \geq 60$ °С поверхностное ДЛП оказывается равным нулю. Обнаруженные зависимости B от T коррелируют с данными, полученными для ГПЦС с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии [14, 15]. Нагревание до $T > 60$ °С приводит к изотропизации. Обращает на себя внимание, что переходы из анизотропной фазы в изотропную и обратный переход являются взаимно обратимыми.

Оценка разности главных поляризуемостей молекулы ГПЦС

Как видно из формулы (2), экспериментально определенное значение коэффициента поверхностного ДЛП позволяет сделать количественные выводы о характере ориентации и о параметре ориентационного порядка молекул ГПЦС на межфазной границе. Для этого необходимо оценить разность главных поляризуемостей $\Delta\gamma$ молекулы ГПЦС (рис. 2а)

$$\Delta\gamma = \gamma_1 - (\gamma_2 + \gamma_3)/2 = \gamma_1 - \gamma_2, \quad (4)$$

используя предположение о тензорной аддитивности поляризуемостей химических групп и связей, составляющих молекулу [17, 21–23]. Очевидно, что суммарная величина оптической анизотропии молекулы $\Delta\gamma$ является результатом сложения оптических анизотропий химических групп, составляющих центральный цикл, шести смежных диметилсилоксановых циклов и шести радикалов R_2 .

Обозначим разности главных поляризуемостей фенилсилоксановых звеньев, входящих в центральный цикл, через Δa^{PhSi} , а диметилсилоксановых звеньев, входящих в шесть боковых циклов, через Δa^{MeSi} . Тогда, исходя из того, что названные звенья лежат в плоскости молекулы ГПЦС (рис. 2а), можно вычислить вклад центрального цикла и шести химических радикалов R_1 в оптическую анизотропию молекулы ГПЦС:

$$\Delta C = (6\Delta a^{\text{PhSi}} + 48\Delta a^{\text{MeSi}}) \frac{1}{2} (3\cos^2(\pi/2) - 1) = \approx 17,5 \times 10^{-25} \text{ см}^3. \quad (5)$$

При вычислении ΔC было учтено то обстоятельство, что углы между направлениями силоксановых звеньев и осью γ_1 молекулы равны $\pi/2$, $\Delta a^{\text{PhSi}} = -13,5 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ [21], $\Delta a^{\text{MeSi}} = 0,96 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ [21].

Оценим вклад шести радикалов R_2 в оптическую анизотропию молекулы. Обозначим главные поляризуемости радикала R_2 через b_1, b_2, b_3 (рис. 1). Тогда анизотропия поляризуемости Δb радикала в собственных осях

$$\Delta b = b_1 - \frac{b_2 + b_3}{2} = \sum \Delta a_i F_i(\vartheta) = \frac{1}{2} (3\cos^2 \vartheta - 1) \times \\ \times [2\Delta a^{\text{C-O}} + 12\Delta a^{\text{C-C}} + \Delta a^{\text{C=N}} + \Delta a^{\text{Si-C}} + 2\Delta a^{\text{Ph}}] + \\ + \frac{1}{2} (3\cos^2(\pi/2) - 1) [\Delta a^{\text{C=O}} + 20\Delta a^{\text{C-H}}]. \quad (6)$$

Для вычисления Δb воспользуемся табличными значениями оптических анизотропий связей: $\Delta a^{\text{C-C}} = 18,6 \times 10^{-25} \text{ см}^3$, $\Delta a^{\text{C=N}} = 17 \times 10^{-25} \text{ см}^3$, $\Delta a^{\text{Ph}} = 29,6 \times 10^{-25} \text{ см}^3$, $\Delta a^{\text{C=O}} = 12,4 \times 10^{-25} \text{ см}^3$, $\Delta a^{\text{C-H}} = 2,1 \times 10^{-25} \text{ см}^3$, $\Delta a^{\text{C-O}} = 13,5 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ [17, 22, 23], $\Delta a^{\text{Si-C}} \approx \Delta a^{\text{C-C}}$ [21]. Кроме того, предполагаем, что все химические связи, образующие радикал R_2 , расположены под углом $\vartheta = 34^\circ$ к оси b_1 . В результате получим $\Delta b \approx 156 \times 10^{-25} \text{ см}^3$.

С учетом (5) и (6) теоретическое значение $\Delta\gamma$ всей молекулы ГПЦС в молекулярной системе координат

$$\Delta\gamma = \Delta C + 6F(\varphi)\Delta b = \Delta C + 6\Delta b \frac{1}{2} (3\cos^2(\pi/2) - 1) = \\ = \Delta C - 3\Delta b \approx -450 \times 10^{-25} \text{ см}^3. \quad (7)$$

Очевидно, эта величина является теоретическим нижним пределом вклада, вносимого всеми химическими связями и радикалами в оптическую анизотропию молекулы ГПЦС, поскольку в реальных условиях фенилсилоксановые, диметилсилоксановые звенья и радикалы R_2 могут иметь угол с осью γ_1 молекулы (рис. 2а), отличный от $\pi/2$.

Ориентационный порядок молекул ГПЦС на межфазных границах

Экспериментальное значение коэффициента поверхностного ДЛП $B = -0,04$ и теоретическая величина оптической анизотропии ГПЦС $\Delta\gamma = -450 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ позволяют оценить по формуле (2) параметр ориентационного порядка $\langle S \rangle \approx -0,25$. Отрицательный знак параметра $\langle S \rangle$ говорит о том, что оси молекул ГПЦС, соответствующие γ_1 (рис. 2а), ориентируются на межфазных границах тонких слоев ГПЦС преимущественно перпендикулярно относительно нормали n к поверхности слоя. А большое значение экспериментально определенной величины $\langle S \rangle = -0,25$ свидетельствует о высокой степени упорядоченности молекул ГПЦС вблизи межфазных границ. Следует иметь в виду, что абсолютное значение параметра $\langle S \rangle$ является нижней оценкой этой величины.

Обнаруженные закономерности могут быть объяснены, если привлечь представление о наличии координационного и ориентационного порядков в распо-

ложении соседних дискообразных молекул ГПЦС. В качестве структурной модели надмолекулярных образований можно принять модель, связанную с параллельной укладкой большого числа дискообразных молекул ГПЦС, в результате чего образуются ансамбли таких молекул в виде стопок преимущественно параллельно расположенных дискообразных молекул ГПЦС. На межфазных границах надмолекулярные образования ориентируются преимущественно параллельно поверхности (рис. 2в) тонких слоев ГПЦС, что автоматически приводит к полученным в настоящей работе оценкам ориентационного порядка исследуемых молекул ГПЦС.

Заключение

Следует отметить, что метод наклонного поляризованного луча, примененный в настоящей работе, впервые используется для исследования оптических свойств и поведения вещества, находящегося в ЖК фазе, на межфазной границе. Результаты опытов позволили не только оценить параметр ориентационного порядка молекул дископодобного ГПЦС, но и сделать выводы о морфологии надмолекулярных образований (доменов), образующих стопки преимущественно параллельно расположенных дископодобных молекул ГПЦС. Домены, образованные молекулами ГПЦС, в свою очередь ориентируются преимущественно параллельно относительно поверхности тонкого слоя вещества.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о перспективности использования метода наклонного поляризованного луча для подобного рода исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. De Gennes P.G. The Physics of Liquid Crystals. Oxford: Clarendon Press, 1974.
2. Капустин А.П. Экспериментальные исследования жидких кристаллов. М.: Наука, 1978. 368 с.
3. Блинов Л.М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1978. 384 с.
4. Томилин М.Г. Взаимодействие жидких кристаллов с поверхностью. СПб.: Политехника, 2001. 325 с.
5. Mormann W., Zimmermann G. // *Liq. Cryst.* 1995. V. 19. № 4. P. 481.
6. Bay R., Li S., Zou Y. // *Liq. Cryst.* 2001. V. 21. № 12. P. 1873.
7. Kopitzke J., Wendorff J.H., Glusen B. // *Liq. Cryst.* 2000. V. 27. № 5. P. 643.
8. Kleinan E., Kumar S., Singh S., Chirlando R., Wachtel E.J. // *Liq. Cryst.* 1992. V. 11. № 2. P. 157.
9. Усольцева Н.В., Быкова В.В., Апаньева Г.А., Корнилова Т.В. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 1995. Т. 59. № 3. С. 56.
10. Kreuzer F.H., Andrejewski D., Hass W., Heberle N., Riepl G. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1991. V. 199. P. 345.
11. Schmidt S., Lattermann G., Kleppinger R., Wendorff J.H. // *Liq. Cryst.* 1994. V. 16. № 4. P. 693.
12. Plesvivy T., Ringsdorf H., Schuhmacher P., Nutz U., Diale S. // *Liq. Cryst.* 1997. V. 18. № 12. P. 185.
13. Макарова Н.Н., Волкова Л.М., Чижова Н.В., Матухина Е.В., Казначеев В.А., Петровский П.В. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2003. № 11.
14. Макарова Н.Н., Годовский Ю.К., Матухина Е.В., Волков Л.М., Лаврухин Б.Д., Якубович О.В. // *Высокомол. соед. А.* 1993. Т. 35. С. 136.
15. Godovsky Yu.K., Makarova N.N., Matukhina E.V. // *ACS Sym. Ser.* 2000. V. 729. P. 98.
16. Гриценко А.Е., Черкасов А.Н. Ориентационный порядок в поверхностных слоях полимерных материалов // *УФН.* 1997. Т. 167. № 3. С. 269–285.
17. Гриценко А.Е. Механооптика полимеров. СПб.: СПбГУ, 1996. 196 с.
18. Гриценко А.Е., Рюмцев Е.И., Турков В.К. // *Оптический журнал.* 1997. Т. 64. № 5. С. 26–30.
19. Гриценко А.Е., Михайлова Н.А., Хотимский В.С., Юмагузин Г.К., Литвинова Е.Г. // *Оптический журнал.* 2003. Т. 70. № 10. С. 30–33.
20. Гриценко А.Е., Павлов Г.М., Вихорева Г.А. // *Высокомол. соед.* 1999. Т. 41Б. № 8. С. 1347–1350.
21. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 719 с.
22. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: СПбГУ, 1977. 320 с.
23. Denbigh K.G. The polarisabilities of bonds // *Trans. Faraday Soc.* 1940. № 233. P. 936–948.