

Новый эффект проявления статистической природы ориентационной упорядоченности примесного нематика

Е. М. Аверьянов¹⁾, В. Г. Румянцев*

Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения РАН, 660036 Красноярск, Россия

* НИИ органических полупродуктов и красителей (НИОПиК), 141700 Долгопрудный, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 27 мая 2002 г.

Обнаружена температурная инверсия знака расщепления поляризованных полос электронного поглощения примесных молекул красителя в матрице нематического жидкого кристалла. Эффект обусловлен статистической природой ориентационной упорядоченности примесных молекул и проявлением высших моментов функции ориентационного распределения.

PACS: 42.70.Df, 61.30.Cz, 61.30.Gd, 78.40.Me

1. Ориентационная упорядоченность одноосных молекул в нематическом жидком кристалле (ЖК) относительно директора \mathbf{n} имеет статистическую природу и характеризуется моментами $\langle P_n(\cos\theta) \rangle$ функции ориентационного распределения $f(\theta)$. Здесь θ – угол между продольной осью молекулы \mathbf{l} и \mathbf{n} , $P_n(\cos\theta)$ – четные полиномы Лежандра, скобки $\langle \dots \rangle$ означают статистическое усреднение. Параметр $\langle P_2 \rangle = S$ определяет степень упорядоченности молекул, а неоднородность их ориентационного распределения характеризуется дисперсиями $\Delta_{mq} = \langle P_m P_q \rangle - \langle P_m \rangle \langle P_q \rangle$, зависящими от параметров $\langle P_n \rangle$ с $n \geq 4$. Эффекты проявления последних в физических свойствах ЖК представляют большой интерес для понимания природы ЖК состояния, развития молекулярно-статистической теории и практических приложений. Так, соотношение S и $\langle P_4 \rangle$ определяет отношение K_{33}/K_{11} модулей упругой деформации нематика [1], анизотропию коэффициентов вязкости Лесли α_i [2], интенсивность поляризованных полос комбинационного рассеяния света [3], дихроизм двухфотонного поглощения [4], расщепление поляризованных полос поглощения примесных молекул в нематической матрице [5] и другие свойства ЖК. Это стимулировало большое число работ по измерению $\langle P_{2,4} \rangle$ различными методами и теоретической интерпретации наблюдаемых зависимостей $\langle P_4 \rangle$ от S .

В последнее время интерес к эффектам проявления моментов $\langle P_n \rangle$ с $n \geq 6$ в анизотропных статистически-упорядоченных молекулярных средах существенно возрос в связи с тем, что зависимости $\langle P_n \rangle$, или Δ_{mq} , от S являются чувствительными индикаторами тонких структурных различий, свя-

занных с возникновением структурной анизотропии среды в результате внешних воздействий или молекулярной самоорганизации [6]. Недавно выполнены первые нейтронографические измерения $\langle P_{2-6} \rangle$ в различных фазах ЖК [7], однако физические эффекты, обусловленные моментами $\langle P_n \rangle$ с $n = 2-6$ в ЖК, пока не наблюдались. В настоящей работе сообщается о первом эффекте, связанном с проявлением моментов $\langle P_n \rangle$ с $n = 2-8$ в нематической фазе.

2. Для наблюдения эффектов, обусловленных моментами $\langle P_n \rangle$ с $n \geq 4$, следует выбрать свойство ЖК, целиком зависящее от дисперсий Δ_{2n} с $n \geq 2$, поскольку величина Δ_{2n} содержит вклады слагаемых $\sim \langle P_n \rangle, \langle P_{n\pm 2} \rangle$. Таким свойством является различие $\Delta\nu = \nu_{\parallel} - \nu_{\perp}$ максимумов ν_j (расщепление) полос $D_j(\nu)$ электронного поглощения одноосных примесных молекул в нематической матрице при поляризации световой волны параллельно ($j = \parallel$) и перпендикулярно \mathbf{n} ($j = \perp$) [8]. Для полос примесного поглощения с дипольным моментом перехода $\mathbf{d} \parallel \mathbf{l}$ величина ν_j дается выражением [8]

$$\nu_j = \nu_i - S_m \sum_{n \geq 2} A_n(S_m) \left[\langle P_n \rangle + \frac{C_j \Delta_{2n}}{1 + C_j S} \right], \quad (1)$$

где суммирование ведется по четным n , $C_{\parallel} = 2$, $C_{\perp} = -1$, ν_i – максимум полосы $D_i(\nu)$ примесного поглощения в изотропной фазе ЖК, S_m – параметр ориентационного порядка молекул матрицы. Коэффициенты $A_n(S_m) = A_{n0} + A_{n1} S_m$ [5] характеризуют изменение энергии анизотропного взаимодействия примесь-матрица при электронном возбуждении примеси, а значения и знаки параметров $A_{n0,1}$ определяются вкладом различных типов межмолекулярных взаимодействий.

¹⁾e-mail: aver@iph.krasn.ru

Расщепление $\Delta\nu$ отражает статистический характер ориентационной упорядоченности молекул в нематической фазе, а его величина

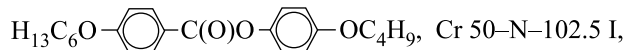
$$\Delta\nu = -\frac{3S_m}{(1-S)(1+2S)} \sum_{n \geq 2} A_n(S_m) \Delta_{2n} \quad (2)$$

зависит от баланса вкладов дисперсий Δ_{2n} и параметров $\langle P_q \rangle$ с $q \geq 4$. Параметры Δ_{2n} изменяются с температурой мезофазы и характеризуются различной зависимостью от S [6], что должно проявиться в особенностях температурного изменения ν_j . Одним из возможных эффектов является температурная инверсия знака $\Delta\nu$ за счет взаимной компенсации вкладов Δ_{2n} в $\Delta\nu$, что возможно только при учете, как минимум, $n = 2, 4$ и значений $\langle P_{2-6} \rangle$. При этом в точке инверсии должно выполняться $\nu_{\parallel} = \nu_{\perp} \neq \nu_i$. Данный эффект проявления моментов $\langle P_n \rangle$ с $n \geq 6$ легко отличить от температурной инверсии знака $\Delta\nu$ при учете в (2) только одного слагаемого с $n = q$ и обращением A_q в этой точке в нуль, поскольку в этом случае справедливо соотношение $\nu_j = \nu_i$.

3. Для обеспечения заметного вклада дисперсий Δ_{2n} с разными n в $\Delta\nu$ необходим выбор молекул, при электронном возбуждении которых существенно изменяется целый комплекс молекулярных свойств – дипольный момент, анизотропия линейной и нелинейных поляризуемостей и другие. К таким объектам относятся линейные молекулы с системой π -сопряженных фрагментов, имеющие концевые π -электронно-донорные и акцепторные заместители, связанные полярным сопряжением через систему молекулярных фрагментов. В работе использовался краситель Д6



удовлетворяющий указанным требованиям. В качестве матрицы взят 4-бутоксифениловый эфир 4'-гексилоксибензойной кислоты (ВЕНА [9])



с указанными температурами ($^{\circ}\text{C}$) фазовых переходов кристалл-нематик-изотропная жидкость (Cr-N-I) и широким интервалом нематической фазы. ВЕНА относится к нематикам с высокими значениями S_m [9], которые хорошо аппроксимируются формулой $S_m = S_{m0}(1 - T/T_1)^{\beta}$ с параметрами $S_{m0} = 1.223$, $\beta = 0.177$, $T_1 - T_{\text{NI}} = 0.314 \text{ K}$.

Спектры поляризованных компонент $D_j(\nu)$ оптической плотности образца в области электронного поглощения Д6 снимались в плоскопараллельной ячейке

толщиной $d = 40 \text{ мкм}$ с однородной планарной ориентацией директора при весовой концентрации красителя 0.3%, не оказывающей заметного влияния на значение T_{NI} , двулучепреломление образца и степень упорядоченности матрицы. Запись и автоматическая обработка спектров проводились на приборе РУ-8800. Слабое фоновое поглощение чистой матрицы в высокочастотном крыле примесной полосы вычиталось из поглощения примесного ЖК при одинаковых значениях d и приведенной температуры $\Delta T = T - T_{\text{NI}}$ для каждой компоненты спектра. Результирующие спектры $D_j(\nu)$ использовались для определения $D_j(\nu_j)$ и ν_j в нематической и изотропной фазах. На рис.1 представлены такие спектры $D_j(\nu)$ при $\Delta T = -21.5 \text{ K}$ и $D_i(\nu)$ при $\Delta T = 6 \text{ K}$. Изолирован-

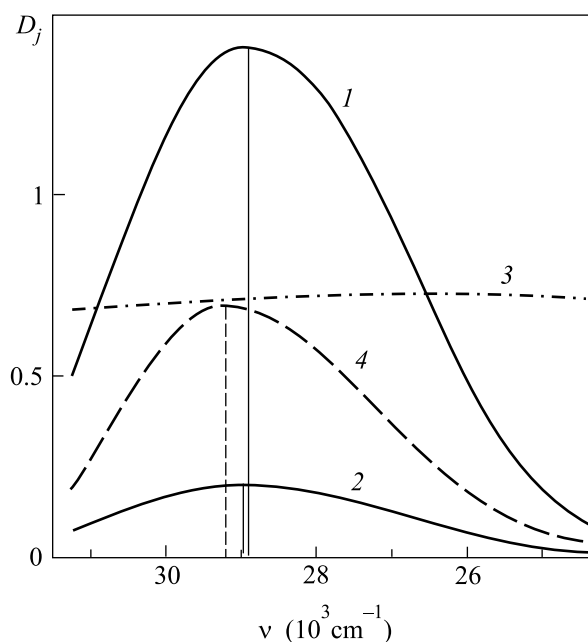


Рис.1. Спектральные зависимости компонент оптической плотности образца $D_{\parallel}(\nu)$ (1), $D_{\perp}(\nu)$ (2) и дихроичного отношения $0.1D_{\parallel}(\nu)/D_{\perp}(\nu)$ (3) в нематической фазе при $\Delta T = -21.5 \text{ K}$ и $D_i(\nu)$ (4) в изотропной фазе при $\Delta T = 6 \text{ K}$

ный, невырожденный длинноволновый электронный переход в Д6 поляризован вдоль длинной молекулярной оси, а дихроизм $N_1(\nu) = D_{\perp}(\nu)/D_{\parallel}(\nu)$ практически не зависит от ν в пределах полосы поглощения, что указывает на ее однородную поляризацию и отсутствие скрытых неразрешенных вибронных переходов. Поэтому наблюдаемое отличие ν_j от ν_i и ν_{\parallel} от ν_{\perp} обусловлено изменением анизотропных взаимодействий примесь-матрица при электронном возбуждении примеси.

Зависимости $\nu_j(\Delta T)$, представленные на рис.2, характеризуются рядом особенностей, не наблюдав-

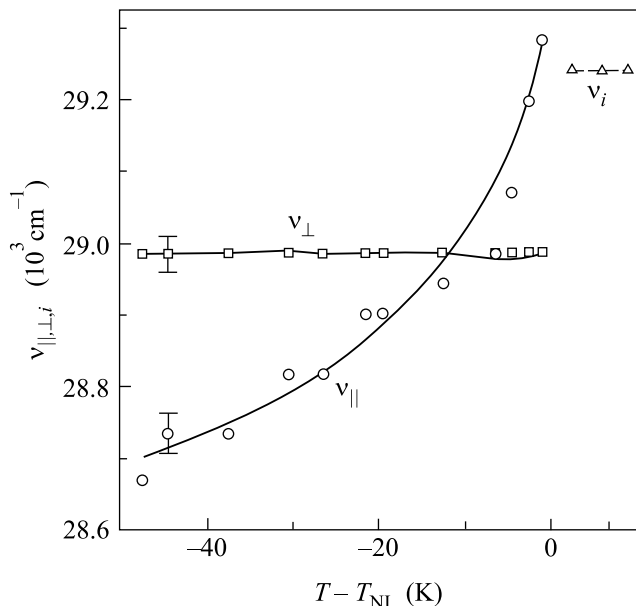


Рис.2. Температурные зависимости максимумов $\nu_{i,j}$ полос примесного поглощения $D_{i,j}(\nu)$ красителя Д6 в нематической матрице ВЕНА. Сплошные линии – интерполяция значений ν_j , рассчитанных по формуле (1) с приведенными в тексте параметрами

шихся ранее для переходов с $\mathbf{d} \parallel \mathbf{l}$. При $\Delta T = \Delta T^* = -6.5$ К имеет место температурная инверсия знака $\Delta\nu$ при постоянстве ν_{\perp} во всем интервале мезофазы и сильной зависимости $\nu_{\parallel}(\Delta T)$ с изменением соотношения между ν_i и ν_{\parallel} вблизи T_{NI} . Полосы $D_{\parallel}(\nu)$ и $D_{\perp}(\nu)$ соответствуют поглощению ортогонально поляризованных нормальных световых волн в ЖК, не взаимодействующих между собой, вследствие чего наблюдается точное вырождение $\nu_{\parallel} = \nu_{\perp}$ в точке ΔT^* . При этом различие $\nu_i > \nu_j$ в точке ΔT^* указывает на присутствие в (2) вкладов дисперсий Δ_{2n} с несколькими значениями $n \geq 2$ и взаимную компенсацию этих вкладов в $\Delta\nu$ в данной точке.

Для интерпретации наблюдаемых особенностей изменения $\nu_j(\Delta T)$ на основе (1) при значениях ΔT , отвечающих экспериментальным значениям $\nu_j(\Delta T)$ на рис.2, были определены значения S с использованием выражений [10]

$$S = \frac{N_1 g - 1}{N_1 g + 2}, \quad g = \frac{n_{b\parallel} f_{b\perp}^2}{n_{b\parallel} f_{b\parallel}^2}, \quad (3)$$

где $N_1 = D_{\parallel}(\nu_{\parallel})/D_{\perp}(\nu_{\perp})$, $n_{bj} = n_j(\nu_j)$ – показатели преломления матрицы (фоновые показатели преломления для примесного поглощения), $f_{bj} = 1 +$

$+ L_j(n_{bj}^2 - 1)$ – фоновые компоненты тензора локального поля световой волны в полосе примесного поглощения. Значения $n_j(\nu_j)$ получены из температурных зависимостей $n_j(\lambda = 546 \text{ нм})$ и дисперсионных зависимостей $n_j(\lambda)$ [9]. Компоненты L_j тензора Лоренца определены по известной методике [10] из дихроичных отношений $N_1, N_2 = D_{\perp}(\nu_{\perp})/D_i(\nu_i)$, значений $n_j(\nu_j)$ и плотности ρ, ρ_i нематической и изотропной фаз [9]. Установлено, что во всем интервале нематической фазы отношение $f_{b\perp}/f_{b\parallel} = 1 \pm 0.02$ и поправка к S на анизотропию тензора f_b незначительна для спектральной области поглощения Д6. Температурные зависимости параметров $N_1, n_j(\nu_j), L_j, S$ и детали отмеченных процедур будут опубликованы отдельно. Отметим, что в окрестности точки ΔT^* зависимости $N_1(\Delta T)$ и $S(\Delta T)$ не имеют каких-либо особенностей. При интерпретации эксперимента использовались экспериментальные значения S , хорошо аппроксимируемые формулой $S = S_0(1 - T/T_2)^{\beta}$ с параметрами $S_0 = 1.026, \beta = 0.124, T_2 - T_{NI} = 0.18$ К. При одинаковых значениях ΔT параметры S и S_m близки между собой.

Для расчета параметров $\langle P_n \rangle$ и дисперсий Δ_{2n} в (1) использовалась функция распределения

$$f(\theta) = (1/Z) \exp[\lambda_2(S) P_2(\cos \theta)],$$

$$Z = \int_{-1}^1 \exp[\lambda_2(S) P_2(\cos \theta)] d \cos \theta, \quad (4)$$

соответствующая эксперименту [5–7] при высоких значениях S для собственных и примесных молекул без концевых цепей. Параметры $\lambda_2(S)$ определяются из уравнения $S = \partial \ln Z / \partial \lambda_2$. Анализ показал, что учет в (1) слагаемых с $n = 2, 4$ и определение подгоночных параметров $A_{n0,1}$ по значениям ν_j в двух точках ΔT , или значениям ν_{\perp} в четырех точках ΔT , дает линейную зависимость $\nu_{\parallel}(\Delta T)$ с инверсией знака $\Delta\nu$ при значениях ΔT , близких к середине температурного интервала мезофазы.

Учет в (1) слагаемых с $n = 2-6$ существенно улучшает согласие теории и эксперимента. На рис.2 приведены зависимости $\nu_j(\Delta T)$, отвечающие минимальному среднеквадратичному отклонению рассчитанных значений $\nu_j(\Delta T)$ от экспериментальных, с параметрами $A_{20} = 2518, A_{21} = 2456, A_{40} = -20734, A_{41} = 10563, A_{60} = 38105$ и $A_{61} = -31717 \text{ см}^{-1}$. Согласие теории и эксперимента свидетельствует о взаимосогласованности всех отмеченных выше особенностей изменения $\nu_j(\Delta T)$ и их соотношений с ν_i .

Максимальное расхождение теоретических и экспериментальных значений $\nu_j(\Delta T)$ наблюдается в

точке инверсии ΔT^* и быстро убывает при удалении от нее. В интервале изменения $S = 0.503-0.795$ для обсуждаемой системы и функции (4) с ростом S зависимость $\Delta_{22}(S)$ монотонно убывает, а зависимости $\Delta_{24}(S)$ и $\Delta_{26}(S)$ изменяются немонотонно, проходя через максимум соответственно при $S = 0.55$ и 0.74 . Поскольку экспериментальное значение $S(\Delta T^*) = 0.623$ близко к величине 0.638 , при которой с ростом S разность $\Delta_{22}(S) - \Delta_{24}(S)$ меняет знак с положительного на отрицательный, то расхождение расчета и эксперимента в окрестности ΔT^* может быть связано с небольшим отличием реальной функции распределения от модельной (4).

Таким образом, обнаруженная температурная инверсия знака $\Delta\nu$ и другие наблюдаемые особенности зависимостей $\nu_j(\Delta T)$ являются следствием статистической природы ориентационной упорядоченности примесных молекул и проявлением моментов функции ориентационного распределения $\langle P_n \rangle$ с $n = 2-8$. Спектральные особенности поляризованного примесного поглощения могут служить эффективными и пока уникальными индикаторами тонких струк-

турных особенностей анизотропных статистически-упорядоченных молекулярных сред.

1. D. A. Dunmur and K. Toriyama, In *Physical Properties of Liquid Crystals*, Eds. D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, and V. Vill, Weinheim: Wiley-WCH Publ., Ch. 5, 1999, p. 151.
2. F. Schneider and H. Knepppe, *Ibidem*, Ch. 8, 1999, p. 352.
3. S. Jen, N. A. Clark, P. S. Pershan, and E. B. Priestley, *J. Chem. Phys.* **66**, 4635 (1977).
4. S. D. Durbin and Y. R. Shen, *Phys. Rev.* **A30**, 1419 (1984).
5. Е. М. Аверьянов, В. М. Муратов, В. Г. Румянцев, *Опт. и спектр.* **67**, 603 (1989).
6. Е. М. Аверьянов, *Mol. Mats.* **14**, 233 (2001).
7. I. W. Hamley, G. R. Luckhurst, R. M. Richardson, and F. Santos, *J. Chem. Phys.* **116**, 3887 (2002).
8. Е. М. Аверьянов, *Опт. и спектр.* **63**, 790 (1987).
9. L. M. Blinov, V. A. Kizel, V. G. Romyantsev, and V. V. Titov, *J. de Phys., Colloq. C1*, **36**, C1-69 (1975).
10. Е. М. Аверьянов, *Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов*, Новосибирск: Наука, 1999.