

15,09

Ориентационный порядок в жидкокристаллических комплексах на основе лантаноидов

© Л.А. Добрун, А.П. Ковшик, Е.И. Рюмцев, А.А. Калинин

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: l.dobrun@spbu.ru

(Поступила в Редакцию 7 июля 2017 г.

В окончательной редакции 28 сентября 2017 г.)

Впервые для серии жидкокристаллических комплексов на основе лантаноидов (Eu^{+3} , Gd^{+3} , Tb^{+3} , Dy^{+3}) с одинаковым лигандным составом в температурном интервале существования нематической фазы определена степень ориентационного порядка S с использованием экспериментальных результатов рефрактометрии. Обнаружена четно-нечетная альтернация S при последовательном увеличении количества протонов в ионах комплексообразователя. Полученные значения S сопоставляются с соответствующими величинами степени порядка каламитных органических жидких кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке СПбГУ (гранты № 11.41.455.2017 и 11.41.435.2017).

DOI: 10.21883/FTT.2018.04.45697.227

Жидкокристаллические координационные соединения на основе лантаноидов (лантанидомезогены) обладают уникальным сочетанием магнитных, люминесцентных и жидкокристаллических свойств. Надмолекулярная организация лантанидомезогенов позволяет получать высокоэффективные люминесцентные среды для использования, например, в качестве компонентов различных органических оптоэлектронных устройств. Поэтому в последние годы интенсивно изучаются физические свойства лантанидомезогенов и возможности их практического применения. Для целенаправленного синтеза лантанидомезогенов с заданными свойствами необходимо установить связь между химической структурой комплексов и их физическими свойствами. Результаты исследования магнитных и свойств лантанидомезогенов показали, что замена иона лантаноида в комплексах с одинаковым лигандным составом может изменять величину анизотропии магнитной восприимчивости на порядок и даже изменять ее знак [1]. Для установления влияния иона комплексообразователя на оптическую анизотропию $\Delta n = n_e - n_o$ (n_e и n_o — главные показатели преломления) лантанидомезогенов были определены n_e и n_o ряда комплексов на основе лантаноидов с последовательным изменением зарядового числа Z и одинаковым лигандным окружением [2]. В качестве объектов исследования были использованы жидкокристаллические комплексы лантаноидов $\text{Ln}(\text{CPDk}_{3-5})\text{Vru}_{17-17}$, где Ln — ион-комплексообразователь (Eu^{+3} , Gd^{+3} , Tb^{+3} , Dy^{+3}); CPDk_{3-5} — 1-[4-(4-пропилциклогексил)фенил]октан-1,3-дион, Vru_{17-17} — 5,5'-ди(гептадецил)-2,2'-бипиридин. Величины оптической анизотропии большинства органических каламитных жидких кристаллов в несколько раз превышают Δn исследованных комплексов. При сопоставлении величин Δn исследованных комплексов при одинаковой относительной температуре $T_o - T$ (T_o — температура перехода жидкий кристалл-

изотропная жидкость) обнаружен четно-нечетный эффект в зависимости оптической анизотропии от количества протонов в ионах комплексообразователя. Величина Δn изменялась в среднем на 17%. Вариация оптической анизотропии может быть вызвана, как изменением анизотропии электронной поляризуемости комплексов $\Delta b = b_1 - b_2$ (b_1 и b_2 — поляризуемости вдоль длинной и поперечной молекулярных осей соответственно), так и изменением в мезофазе степени ориентационного порядка S . Вопрос о степени влияния S и Δb на величину оптической анизотропии жидкого кристалла может быть решен путем экспериментального определения этих величин.

Целью настоящей работы было определение величины S в температурном интервале существования нематической фазы и установление влияния комплексообразователя на ориентационную упорядоченность комплексов $\text{Ln}(\text{CPDk}_{3-5})\text{Vru}_{17-17}$.

Степень ориентационного порядка жидких кристаллов связана с молярными рефракциями R_e , R_o , R_{is} и анизотропией рефракции $\Delta R = R_e - R_o$ соотношениями (1)–(5):

$$R_e = \left(\frac{n_e^2 - 1}{\langle n^2 \rangle + 2} \right) \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \left(b + \frac{2}{3} \Delta b S \right), \quad (1)$$

$$R_o = \left(\frac{n_o^2 - 1}{\langle n^2 \rangle + 2} \right) \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \left(b - \frac{1}{3} \Delta b S \right), \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \Delta R = R_o - R_e &= \left(\frac{n_e^2 - 1}{\langle n^2 \rangle + 2} - \frac{n_o^2 - 1}{\langle n^2 \rangle + 2} \right) \frac{M}{\rho} \\ &= \frac{4}{3} \pi N_A \Delta b S, \end{aligned} \quad (3)$$

$$R_{is} = \left(\frac{n_{is}^2 - 1}{\langle n_{is}^2 \rangle + 2} \right) \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A b, \quad (4)$$

$$\frac{\Delta R}{R_{is}} = \frac{\Delta b}{b} S. \quad (5)$$

Здесь b — средняя поляризуемость молекулы, Δb — анизотропия поляризуемости, M — молекулярная масса, ρ — плотность, N_A — число Авогадро, $\langle n^2 \rangle = (n_e^2 + 2n_o^2)/3$ — среднее значение квадрата показателя преломления. Знаменателем в формулах является $\langle n^2 \rangle + 2$, так как при малой величине Δn рассматриваемых лантанидомезогенов действующее на молекулу электрическое поле можно считать изотропным.

Для определения S жидких кристаллов можно использовать экспериментально полученные значения n_e и n_o , соотношение (3) и экстраполяцию линейной зависимости $\lg(\Delta R)$ от $\lg(T_o - T)$ или $\lg(1 - T/T_o)$ к температуре 0 К [3–5]. В предположении, что при $T = 0$ К степень ориентационного порядка жидких кристаллов равна единице, определяются величины Δb и, следовательно, значения S в жидкокристаллической фазе.

При отсутствии экспериментальных данных о плотности ρ жидкого кристалла, необходимых для вычисления ΔR , экстраполяция зависимости $\lg(\Delta R/R_{is})$ от $\lg(T_o - T)$ к температуре 0 К позволяет в соответствии с уравнением (5) получить отношение анизотропии поляризуемости молекул к средней поляризуемости $\Delta b/b$ и, следовательно, найти степень ориентационного порядка S .

В настоящей работе с использованием температурных зависимостей главных показателей преломления лантанидомезогенов n_e , n_o и n_{is} [2] были вычислены отношения анизотропии рефракции к рефракции в изотропной фазе $\Delta R/R_{is} = (n_e^2 - n_o^2)/(\langle n^2 \rangle - 1)$ в интервале температур существования нематической фазы. На рис. 1 представлена экстраполяция зависимостей $\lg(\Delta R/R_{is})$ от $\lg(T_o - T)$ к температуре 0 К для комплексов европия, гадолиния, тербия и диспрозия. Проходящие через экспериментальные точки линии должны пересекать нормали к оси $\lg(T_o - T)$ в точках $\lg(T_o - 0)$. Поскольку температуры перехода в изотропную фазу T_o для исследованных лантанидомезогенов близки (см. таблицу), нормали для различных лантанидомезогенов представлены на обсуждаемом рисунке единой линией.

С использованием значений $\lg(\Delta R/R_{is})$, полученных при пересечении экстраполяционных прямых с нормалью, были определены величины $\Delta b/b$ (см. таблицу),

Сокращенные обозначения исследованных лантанидомезогенов, количество протонов в ядре иона-комплексообразователя Z , температуры фазовых переходов T_o , отношение анизотропии поляризуемости комплексов к средней поляризуемости $\Delta b/b$

Лантанидомезогены	Z	$T_o, ^\circ\text{C}$	$\Delta b/b$
Eu(CPDk ₃₋₅) ₃ Вру ₁₇₋₁₇	63	131	0.19
Gd(CPDk ₃₋₅) ₃ Вру ₁₇₋₁₇	64	137	0.21
Tb(CPDk ₃₋₅) ₃ Вру ₁₇₋₁₇	65	137	0.22
Dy(CPDk ₃₋₅) ₃ Вру ₁₇₋₁₇	66	160	0.22

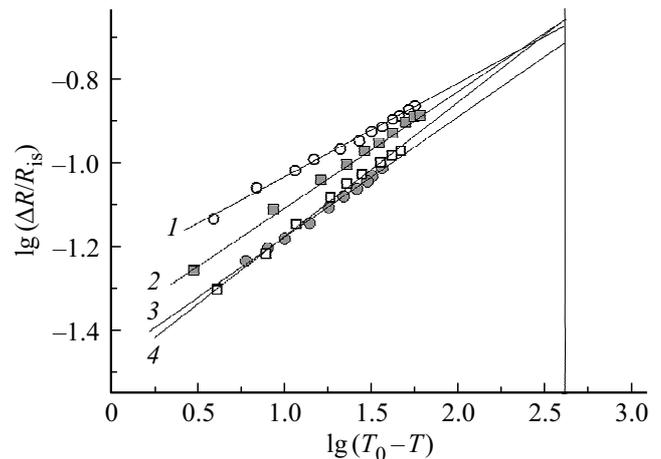


Рис. 1. Зависимости $\lg(\Delta R/R_{is})$ от относительной температуры $\lg(T_o - T)$ для лантанидомезогенов: 1 — Gd(CPDk₃₋₅)Вру₁₇₋₁₇, 2 — Dy(CPDk₃₋₅)Вру₁₇₋₁₇, 3 — Eu(CPDk₃₋₅)Вру₁₇₋₁₇, 4 — Tb(CPDk₃₋₅)Вру₁₇₋₁₇.

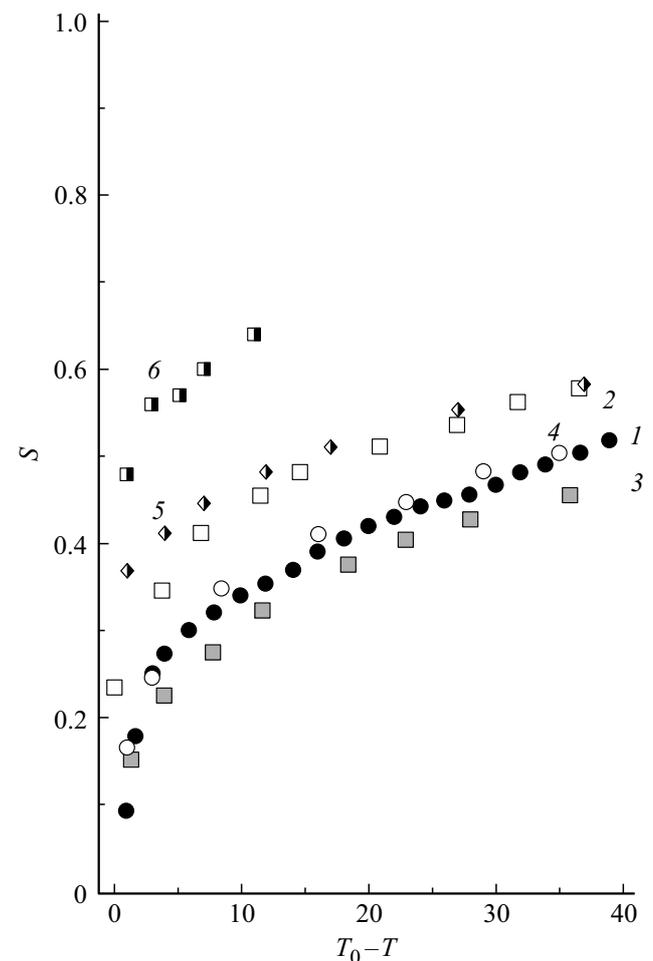


Рис. 2. Зависимость степени ориентационного порядка S от относительной температуры $T_o - T$: 1 — Eu(CPDk₃₋₅)Вру₁₇₋₁₇, 2 — Gd(CPDk₃₋₅)Вру₁₇₋₁₇, 3 — Tb(CPDk₃₋₅)Вру₁₇₋₁₇, 4 — Dy(CPDk₃₋₅)Вру₁₇₋₁₇, 5 — ПАА, 6 — 5ЦБ.

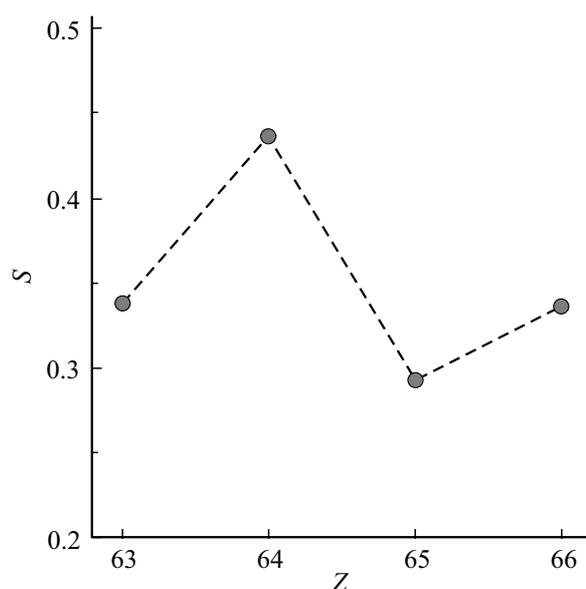


Рис. 3. Зависимость степени ориентационного порядка S от количества протонов Z в ионе комплексообразователя.

которые для исследованных лантанидомезогенов практически совпадают. Это возможно в случае постоянства величин Δb и b при вариации комплексообразователя или при пропорциональном изменении Δb и b . Для всех исследованных образцов из отношения значений $\Delta R/R_{is}$ к $\Delta b/b$ были получены зависимости S от относительной температуры $T_o - T$ (рис. 2). Там же для сравнения показаны температурные зависимости S органических жидких кристаллов пентилцианобифенила (5ЦБ) и пара-азоксианизола (ПАА) [6]. Из рисунка видно, что ориентационная упорядоченность 5ЦБ и ПАА несколько превосходит ориентационную упорядоченность исследованных лантанидомезогенов, а также что смена иона-комплексообразователя изменяет величину S исследованных лантанидомезогенов. Для более наглядного представления влияния вариации иона комплексообразователя на ориентационную упорядоченность лантанидомезогенов на рис. 3 показана зависимость S от количества протонов Z в ионах комплексообразователей Eu, Gd, Tb, Dy при относительной температуре $T_o - T = 10^\circ\text{C}$. Рис. 3 демонстрирует четно-нечетную альтернацию S при последовательном увеличении Z в ряду исследованных лантанидомезогенов. При этом вариация комплексообразователя изменяет S комплексов в среднем на 12%. Величины S для лантанидомезогенов на основе ионов с четным Z превышают ориентационную упорядоченность комплексов с нечетным количеством протонов.

Таким образом, впервые определена фундаментальная термодинамическая характеристика жидких кристаллов — степень ориентационного порядка мезофазы S жидкокристаллических координационных соединений на основе лантаноидов. Дальнейшие исследования оптических свойств жидкокристаллических комплексов должны быть направлены на расширение круга изучаемых

лантанидомезогенов путем вариации комплексообразователя и лигандного окружения.

Список литературы

- [1] V.I. Dzhabarov, A.A. Knyazev, M.V. Strelkov, E.Yu. Molostova, V.A. Schustov, W. Haase, Yu.G. Galyametdinov. *Liquid Crystals* **37**, 285 (2010).
- [2] Л.А. Добрун, А.П. Ковшик, Е.И. Рюмцев, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов. *ФТТ* **59**, 797(2017).
- [3] H.A. Haller, H.R. Huggins, T.R. Lilienthal, Mc. Guire. *J. Phys. Chem.* **77**, 950 (1973).
- [4] Sushmita Sen, Pradir Brahma, Subir. K. Roy, D.K. Mukherjee, S.B. Roy. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **100**, 327 (1983).
- [6] S. Chandrasekhar, N.V. Madhusudana. *J. de Phys. Coll. C4*. **30**, 4 (1969).