

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

На правах рукописи

ХАКИМОВ ИКРАМ НОРМУХАММЕДОВИЧ

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОРФИЗМА  
В МЕЗОГЕНАХ РЯДА АЛКОКСИЦИАНОБИФЕНИЛОВ  
И ВЛИЯНИЕ НА НЕГО ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

01.04.07 – физика твердого тела

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Киев – 1994

118 2001  
Диссертация является рукописью

Работа выполнена в Институте физики АН Украины

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,  
профессор

Пучковская Г.А.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,  
профессор

Погорелов В.Е.

кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник

Загайнова Л.И.

Ведущая организация: Саратовский государственный  
университет, физический факультет.

Защита состоится "24" ФЕВРАЛЯ 1994 г. в 15 час.  
на заседании специализированного совета К 016.04.01 при  
Институте физики АН Украины, 252650, ГСП, Киев-22,  
пр.Науки,46.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института  
физики АН Украины.

Автореферат разослан "24" ЯНВАРА 1994 г.

Отзывы и замечания просьба направлять по адресу: 252650,  
ГСП, Киев-22, пр.Науки,46. Ученому секретарю  
специализированного совета.

Ученый секретарь  
специализированного совета  
канд.физ.-мат.наук

Пронская О.В.

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00801502 (G)

## ВВЕДЕНИЕ

*Актуальность проблемы.* Исследование взаимосвязи анизотропных оптических и спектральных свойств жидких кристаллов (ЖК) со свойствами молекул, их структурой, упорядоченностью и межмолекулярными взаимодействиями является одной из важных проблем физики ЖК в научном и прикладном аспектах. Ее решение позволяет получить информацию об особенностях ориентационной упорядоченности молекул и их отдельных фрагментов, параметрах ориентационного порядка различного ранга, их однородных и смешанных дисперсиях, функции ориентационного распределения в ЖК различного типа, молекулярных свойствах (конформации, поляризуемости, энергетическом спектре, электронной и колебательной структуре) и характеристиках анизотропного межмолекулярного взаимодействия. Это важно для понимания природы ЖК состояния и развития микроскопической теории этих объектов в рамках общей модели анизотропных статически упорядоченных молекулярных сред.

Большое внимание уделяется в последние годы исследованию изменений физических свойств ЖК в результате воздействия на них ионизирующего излучения (ИИ). Тем не менее такие исследования еще далеки от своего завершения, так как многое остается не выясненным.

Что касается влияния ИИ различных типов на термодинамические свойства, мезофазы, динамику образования и природу радиационно-индуцированных примесей, электрофизические и оптические свойства облученных ЖК, то прогнозировать указанные изменения, исходя из опыта исследования других хорошо изученных сред, например полимеров, не представляется возможным, поскольку следует ожидать, что и сам процесс взаимодействия ИИ с ЖК и его последствия в большой степени определяются специфической молекулярной упорядоченностью ЖК, которая отличается от упорядоченности молекул как в твердых телах, так и в жидкостях.

Таким образом, изучение изменений свойств ЖК в результате воздействия ИИ представляет научный интерес. Подобные исследования позволяют расширить круг практических применений ЖК, например, за счет создания индикаторов и дозиметрических устройств ИИ, позволяют прогнозировать поведение приборов на

основе ЖК в условиях повышенного радиационного фона, а также направленно модифицировать свойства ЖК посредством воздействия на них ИИ. Наконец, актуальность работы определяется и той большой ролью, которую играет жидкокристаллическое состояние в строении и функционировании биологических систем. Немногочисленные результаты были получены, в основном, при изучении растворов холестерических ЖК (ХЖК) и их смесей.

*Целью настоящей работы* стало комплексное экспериментальное исследование изменений структуры и межмолекулярного взаимодействия при фазовых переходах в соединениях гомологического ряда 4-циано-4'-n-алкоксианилинов (nОЦБ) и влияние различных доз  $\gamma$ -излучения на мезоморфные свойства этих соединений. Для достижения этого следует:

1. Установить общие закономерности и индивидуальные особенности изменений ИК и КР спектров исследуемых веществ при фазовых переходах исходных и облученных образцов.

2. На основании расчета частот и интенсивностей соответствующих им полос поглощения, выполненного для различных конформеров nОЦБ, n=3-8 (n-число атомов углерода в алкильном радикале) провести интерпретацию спектров этих соединений, выяснить на молекулярном уровне особенности фазовых переходов в этих кристаллах.

3. Определить температуры фазовых переходов (ТФП), интервал существования ЖК фазы, ее тип, а также влияние на эти характеристики ИИ излучения различных доз.

4. Исследовать температурную зависимость электропроводности и ее анизотропию, подвижность и концентрации носителей заряда nОЦБ в зависимости от дозы ИИ.

5. Установить основные механизмы радиационно-химических превращений и природу радиационно-индуцированных примесей в нематических и смектических ЖК.

*Научная новизна работы*

1. На основе детального исследования КР и ИК спектров поглощения ( $33-4000 \text{ см}^{-1}$ ) соединений гомологического ряда nОЦБ установлены корреляции между их спектральными свойствами, молекулярной и кристаллической структурами и способностью к образованию мезофазы.

2. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и дифференциального термического анализа (ДТА) определены температуры, энтальпии и энтропии фазовых переходов  $n$ ОЦБ,  $n=3-8$  в интервале температур 77-450К. Установлено, что (ТМН и последовательность полиморфных превращений зависит от тепловой предистории образца.

3. Выполнен расчет частот, форм и интенсивностей нормальных колебаний различных конформеров гомологов  $n$ ОЦБ  $n=3-8$ .

4. Проведено комплексное исследование изменений ТМН, а также температурного интервала существования ЖК фазы, электропроводности, подвижности и концентрации носителей заряда, в ЖК фазе 3ОЦБ и 7ОЦБ в зависимости от дозы ИИ.

5. Исследованы механизмы образования и структура радиационно-индуцированных примесей, а также установлена связь между строением молекул и чувствительностью ЖК и ИИ.

*Практическая значимость:*

1. Результаты работы позволяют глубже понять причины изменения свойств и структуры исследованных соединений, а также других органических соединений более сложного строения при фазовых переходах, условия реализации ЖК состояния.

2. Прогнозирование возможности работы устройств на основе ЖК в обстановке с повышенным радиационным фоном.

3. Расчеты колебательных спектров молекул  $n$ ОЦБ могут быть использованы для интерпретации спектров более сложных родственных соединений.

4. Направленные изменения термодинамических, электрофизических и оптических свойств ЖК веществ.

*На защиту выносятся:*

1. Результаты экспериментальных исследований КР и ИК спектров поглощения  $n$ ОЦБ в области  $40-3600 \text{ см}^{-1}$  в широком интервале температур и их интерпретация на основе расчета нормальных колебаний

2. Экспериментальные результаты исследования ТМН (энтропии и энтальпии фазовых переходов ЖК)  $n$ ОЦБ, подвергнутых воздействию ИИ, позволившие установить характер зависимости диаграммы фазовых состояний от дозы ИИ.

3. Экспериментальные результаты исследования удельной электропроводности и ее анизотропии, подвижности и концентрации носителей заряда.

4. Результаты исследования методами ЭПР и ИК-спектроскопии облученных n-ОПБ позволили выяснить основные механизмы образования радиационно-индуцированных стабильных примесей в нематических и смектических кристаллах.

*Апробация работы:* Результаты диссертации докладывались и обсуждались на 6 Всесоюзном координационном совещании по спектроскопии полимеров (Минск, 1989), 9, 10, 11 Республиканских школах-семинарах (Тернополь, 1989, Сумы, 1991, Харьков, 1993), Всесоюзном координационном совещании по квантовой химии (Новосибирск, 1990), Всесоюзном семинаре "Теория оптических спектров многоатомных молекул" (Москва, 1990, 1992), 2 Всесоюзном семинаре "Оптика ИК" (Красноярск, 1990), 8 Всесоюзном симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Новосибирск 1990), Международной школе "Новые физические проблемы в электронных материалах" (Варна, 1990), Республиканском семинаре "Спектральный анализ и ИТТ" (Мелитополь, 1990), I региональной конференции республик Средней Азии и Казахстана "Радиационная физика твердого тела" (Самарканд, 1991), 20, 21 Европейских конгрессах по молекулярной спектроскопии (Загреб, 1991, Вена, 1992), I Украинско-польском симпозиуме по водородной связи (Одесса, 1992), Республиканском научно-практическом семинаре "Оптика и спектроскопия и их применение в народном хозяйстве и экологии" (Каменец-Подольский, 1992), Международной школе и физике конденсированных состояний "Электронные и фотоэлектронные материалы XXI века" (Варна, 1992), Региональном семинаре "Структурно-динамические процессы в неупорядоченных средах" (Самарканд, 1992), X семинаре по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Одесса, 1993), Международной летней школе по оптике конденсированных состояний (Киев, 1993), 11 Международной конференции по молекулярной спектроскопии с международным участием (Вроцлав, 1993), Конференции по колебательной спектроскопии, посвященной 80-летию со дня рождения Б.И. Степанова (Минск, 1993), на научных семинарах ОФА и ИК ИФ АН Украины.

*Объем и структура диссертации.* Диссертация изложена на 150 страницах машинописного текста. Содержит 43 рисунков и 26 таблиц. Состоит из введения, пяти глав, основных выводов и списка литературы из 130 наименований.

*Во введении* показана актуальность проблемы и объектов исследования, сформулированы цель, научная новизна и практическая значимость настоящей работы.

*Первая глава* представляет собой обзор литературных данных по рентгено-структурному анализу (РСА) кристаллов  $n$ ОЦБ,  $n=1-5$ , обсуждаются основные особенности молекулярного строения и кристаллической структуры ОЦБ в зависимости от длины алкильного радикала (АР). Отличия в упаковке молекул в кристалле определяет мезоморфные свойства веществ. В этой же главе приведены данные по термодинамическим характеристикам и полиморфизму  $n$ ОЦБ. Однако термодинамические характеристики были получены для отдельных гомологов, часто без указания на тепловую историю образца и скорость нагрева, что приводит к различию этих величин у разных авторов. Эти измерения были выполнены методом ДСК только в режиме нагрева образца от комнатной температуры до перехода в изотропную жидкость. ИК и КР спектры наиболее подробно исследованы только для  $n$ ОЦБ с длинными радикалами  $n=7,8,12$  в области  $\alpha$ -с=н) колебаний. Расчет нормальных колебаний молекул  $n$ ОЦБ не проводился, подробная интерпретация колебательных спектров и анализ изменений их характеристик при фазовых переходах не проводился. На основании анализа литературных данных была сформулирована задача настоящего исследования.

*Вторая глава* посвящена изучению структурных особенностей и полиморфных превращений гомологов  $n$ ОЦБ  $n=3-8$ . Исследование велось методами ИК и КР спектроскопии, дифференциального термического анализа (ДТА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и поляризационной микроскопии (ПМ) в различных фазовых состояниях: твердый кристалл (ТК), жидкий кристалл (ЖК), изотропная жидкость (ИЖ). Сводка измеренных термодинамических параметров  $n$ ОЦБ ( $n=3+8$ ) приведена в таблице I (скорость изменения температуры - 1 К/мин). Можно отметить чередование величин  $\sum$  в зависимости от четности или нечетности номера гомолога.

Таблица I. Термодинамические параметры фазовых переходов nOЦБ  
(метод ДСК)

n	Переходы в тв. кристалле				Плавление		Просветление		$\Sigma S_{1,x} \times 10^{-2}$ ккал/ моль · К <sup>-1</sup>	
	T <sub>2</sub> , К	ΔH, ккал/ моль	T <sub>1</sub> , К	ΔH <sub>1</sub> , ккал/ моль	T <sub>пл</sub> , К	ΔH <sub>пл</sub> , ккал/ моль	T, К	ΔH, ккал/ моль		
3	н				345	5,58			1,61	
	о			311,8	1,58	334	3,61	337	0,11	1,62
4*	н				346	5,18			1,5	
5	н				321,3	6,09	341,1	0,065	1,89	
	о				295,2	5,63	341	0,08	1,93	
6	н				329,7	6,48	348,7	0,19	2,02	
	о				287,8	3,43	348,5	0,166	1,24	
7*	н				322	6,67	338	0,502	2,17	
8	н	324,2	0,22	327,9	4,032	339**	0,002	353,1	0,308	1,384
	о			307,1	5,47	339	0,002	352,9	0,306	1,87

примечание: \* - определены методом ДТА, н - нагрев, о - охлаждение, ... - переход СЖК → НЖК

Полученные результаты относительно температур и энтальпий фазовых переходов в 5OЦБ находятся в удовлетворительном соответствии с результатами других авторов, полученными в режиме нагрева.

На рис. I представлены фазовые состояния 3OЦБ, полученные методом ДСК в режиме нагрева и охлаждения образца при разных скоростях процесса.

Установлено, что энтальпия монотропного фазового перехода ИЖ → НЖ в 3OЦБ при T=337,1К удовлетворительно воспроизводится во всех четырех циклах охлаждения и составляет ΔH=0,11 ккал/моль не зависимо от скорости охлаждения. Энтальпии же переходов в ТК-состояния различаются в зависимости от скорости охлаждения, однако их сумма остается приблизительно постоянной и равной

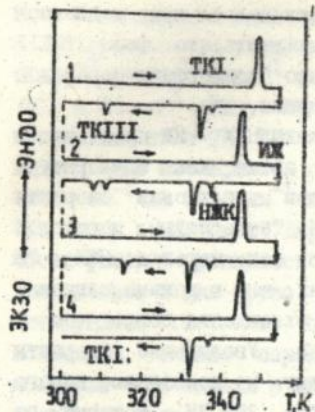


Рис.1.

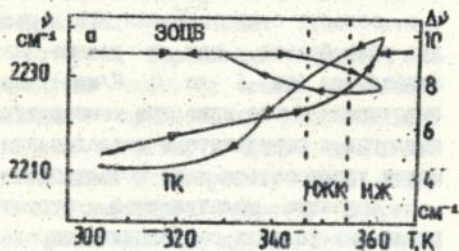
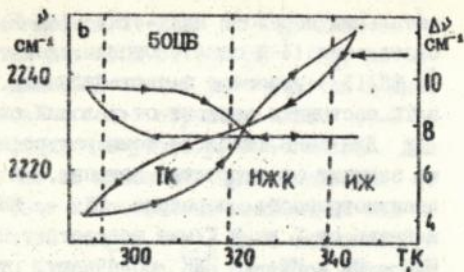


Рис.3.

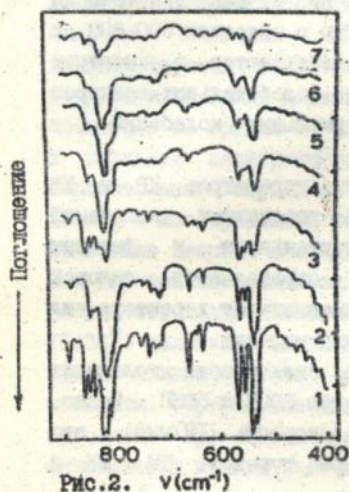


Рис.2.  $\nu(\text{cm}^{-1})$

Рис.1. Фазовые состояния 30ЦБ. Скорость изменения температуры: 1,2 - 1К/мин, 3 - 3К/мин, 4 - 0,25К/мин

Рис.2. ИК спектры 30ЦБ при различных температурах: (1) 100К, (2) 300К, (3) 300К, (4) ИЖ, 350К, (5) НЖК, 335К, (6) 300К, быстрое охлаждение из ИЖ, (7) 300К, медленное охлаждение из ИЖ; (3) - образец, полученный охлаждением расплава, все остальные - в виде суспензии в вазелиновом масле.

Рис.3. Температурная зависимость положения максимума полос  $\alpha(\text{см}^{-1})$  и ее полуширины  $\Delta\nu$  для 30ЦБ (а) и для 50ЦБ (б).

энтальпии перехода НЖК → ТКІ ( $\Delta H=5,3$  ккал/моль) при медленном охлаждении (4-й цикл). Отсюда, следует заключить, что фазы ТКІІІ (и ТКІІІ") являются метастабильными. Число полиморфных переходов в ТК состоянии зависит от условий охлаждения.

Для 50СБ (табл.І) температура перехода НЖК → ИЖ практически не зависит от скорости нагрева, в то время как температура энантиотропного перехода ТК → НЖК при увеличении скорости нагрева: от 1 до 3 К/мин возрастает на 2К. Температуры переходов НЖК → ИЖ и ИЖ → НЖК совпадают, тогда как переход НЖК → ТК наблюдается при более низких температурах, чем в режиме нагрева, т.е. область существования НЖК в режиме охлаждения более чем в два раза больше, чем в режиме нагрева. Увеличение скорости охлаждения (от 1 до 3 К/мин) приводит к появлению нового эндотермического пика при температуре  $T_1=290,7$ К, который по аналогии с результатами исследования методом ДСК кристаллов 30СБ может трактоваться как метастабильное ТК состояние.

Изучение молекулярной структуры исследуемых пОСБ в различных фазовых состояниях, определенных выше методом ДСК и ДТА, было выполнено методами ИК и КР спектроскопии. В качестве примера на рис.2 приведены ИК спектры поглощения 30СБ в различных фазовых состояниях. Видно, что наибольшее различие наблюдается при переходе ТК → ИЖ, спектры ИЖ и НЖК практически совпадают, а спектры ТКІ и ТКІІ отличаются в областях 500-600 и 800-900  $\text{см}^{-1}$ . Подобные же изменения наблюдаются в спектрах других гомологов. Детальная интерпретация колебательных спектров пОСБ, выполненная на основе расчета нормальных колебаний, приводится в главе 3.

Рассмотрим более детально изменения параметров КР и ИК спектров в области характеристических валентных колебаний  $\nu_{\text{C-N}}$ , которые оказались чувствительными к фазовым превращениям. Частоты этих колебаний определяются силовой постоянной, а полуширины, как известно, зависят от характера сил межмолекулярного взаимодействия и динамики молекул.

На рис.3 приведены температурные зависимости положения полосы  $\nu_{\text{C-N}}$  и ее полуширины для гомологов 30СБ и 50СБ. Видно, что в режиме нагрева и охлаждения (скорость 1К/мин) эти зависимости имеют форму гистерезиса. При переходе ТК → ИЖ и

ИК + ИЖ положение максимума смещается от  $2236 \text{ см}^{-1}$  до  $2228 \text{ см}^{-1}$ ; полуширина полосы увеличивается для 30ЦБ от  $4-5 \text{ см}^{-1}$  (ТК) до  $8-10 \text{ см}^{-1}$  (ЖК) и  $10 \text{ см}^{-1}$  (ИЖ), для 50ЦБ от  $4-5 \text{ см}^{-1}$  (ТК) до  $8 \text{ см}^{-1}$  (ЖК) и  $12 \text{ см}^{-1}$  (ИЖ). ИК-полоса  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  образцов nЦБ ( $n=3-8$ ) исследовалась в ТК, ЖК- и ИЖ-фазах и в растворе в n-гексана. Для 30ЦБ и 50ЦБ наблюдалось смещение ее максимума при плавлении от  $2232 \text{ см}^{-1}$  до  $2226 \text{ см}^{-1}$  в ЖК-фазе и оставалось неизменным как в ЖК, так и в ИЖ-фазах. Ширина этой полосы  $\Delta\nu_{1/2}$  была одинаковой в обоих фазах и равнялась  $10 \pm 0.5 \text{ см}^{-1}$ , а в растворе гексана уменьшалась в два раза и составляла  $\Delta\nu_{1/2} = 5 \pm 0.3 \text{ см}^{-1}$ . Установлено [1], что ориентационная релаксация для этого колебания, момент перехода которого параллелен длинной оси молекулы ЦБ, вклад в полуширину не дает, а такие механизмы уширения полос КР обусловленные процессами колебательной релаксации; резонансная передача энергии, диполь-дипольные индуцированные переходы, колебательная дефазировка, дают малый вклад. Важную роль играет внутримолекулярный перенос энергии. Методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей установлено, что молекулы nЦБ, являясь биполярными, в ЖК и ИЖ-фазах образуют посредством диполь-дипольного взаимодействия устойчивые димеры. Наличие такой структуры позволило нам предположить новый механизм энергетического обмена - внутридимерный перенос энергии. Молекулы nЦБ имеет протяженную структуру и характеризуется значительным дипольным моментом -  $4.5 \text{ Д}$ , направленным вдоль длинной оси. Наличие сопряженной системы, состоящей из группы  $\text{C}\equiv\text{N}$ , фенильных колец и группы  $\text{C}-\text{O}$ , приводит к смещению электронного облака от  $\text{O}$  к  $\text{N}$ , и к появлению отрицательного заряда на  $\text{N}^-$  и положительного на  $\text{O}^+$ . Длина такого диполя в изолированной молекуле ЦБ составляет  $13.5 \text{ \AA}$ . Если в кристалле энергия взаимодействия между молекулами определяется ван-дер-ваальсовскими силами, то при переходе в ЖК или ИЖ в результате незначительной трансляции молекул на длину связи  $\text{C}-\text{O}$  ( $1.36 \text{ \AA}$ ) молекулы располагаются одна под другой, так что диполь одной компенсируется антипараллельным ей диполем другой молекулы. Образование димера становится энергетически наиболее выгодным. При таком расположении связь  $\text{C}\equiv\text{N}$  одной молекулы оказывается в непосредственной близости от связи  $\text{C}-\text{O}$  другой

молекулы. Рассматривая данную связь  $C \equiv N$  как донор, ближайшую связь  $C-O$  на соседней молекуле ассоциата можно считать акцептором электронов.

Для определения дополнительного уширения  $\Delta\nu$  полосы  $\nu(C \equiv N)$  на частоте  $\nu$  за счет донорно-акцепторного взаимодействия  $C \equiv N$  и  $C-O$  группы в димере было использовано уравнение (1):

$$3 \frac{2\pi\nu}{hc} P_a^2 \frac{T_2}{1 + (T_2 E/h)^2} \left[ \frac{c/2\pi\nu}{R} \right]^6 \frac{1}{\tau_{кл}} = 1, \quad (1)$$

где  $m$  - масса электрона,  $P_a$  - дипольный момент перехода акцептора,  $T_2^{-1} = 2\pi\Delta\nu$  - время поперечной релаксации донора,  $E$  - разность между энергиями возбуждения осциллятора донора и осциллятора акцептора,  $R$  - расстояние между донором и акцептором,  $\tau_{кл}$  - время затухания классического электронного осциллятора.

В (1) известными являются  $\tau_{кл} \approx 10^{-8} \text{ с}^{-1}$ ,  $R = 0.5 \text{ нм}$  и экспериментально найденная нами по рассеянию частота связи  $C \equiv N$  в жидкости  $\nu = 3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-1} = 2228 \text{ см}^{-1}$ . Неопределенными являются два параметра:  $P_a$  и  $E$ . Возьмем для  $P_a$  значение, соответствующее дипольному моменту связи  $C-O$  -  $P_a = 0.7 \text{ Д}$ . Если принять  $E = 1.88 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$  ( $\approx 500 \text{ см}^{-1}$ ), то решение уравнения (1) относительно  $T_2$  согласуется со средним экспериментальным значением для уширения полосы  $\nu(C \equiv N)$  (т.е. разности ширины полосы в жидком состоянии и в растворе  $n$ -гексана):  $\Delta\nu \approx 6 \text{ см}^{-1}$ . В растворе неполярного гексана димеры распадаются на изолированные молекулы, что приводит к сужению полосы  $\nu(C \equiv N)$  на  $6 \text{ см}^{-1}$ .

### Третья глава

Обширный экспериментальный материал по колебательным спектрам  $n$ -ОЦБ, измеренным при разных температурах, требует систематизации и интерпретации. В третьей главе теоретически исследованы измеренные спектры  $n$ -ОЦБ. Расчеты частот, форм нормальных колебаний, смещений атомов при колебаниях и интенсивностей полос ИК проведен по методике Грибова-Дементьева (метод фрагментов в приближении валентно-силового поля). В качестве фрагментов были взяты ацетонитрил, параксилол, фенилацетат,  $n$ -бутан. Расчет был выполнен для нескольких

конформеров 30ЦБ и 50ЦБ, полученных поворотом бензольного кольца относительно плоскости второго кольца и алкильного радикала на углы  $\psi_1 = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$ , а также поворотом алкильного радикала относительно плоскости бензольных колец  $\psi_2 = 0^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ$ . Был также проведен расчет ИК-спектров для нескольких конформеров 70ЦБ и 80ЦБ, полученных поворотом алкильного радикала относительно плоскости кольца  $\psi_2 = 0^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ$ .

На основании полученных результатов теоретического расчета интерпретированы измеренные спектры ИК и КР. Наблюдаемые в спектрах изменения параметров ИК полос, наиболее чувствительные к изменению температуры и фазового состояния, объяснены в большинстве случаев изменением угла  $\psi_1$ , а также изменением ориентации АР относительно остальной части молекулы. Наиболее чувствительные к изменениям температуры полосы относятся к колебаниям структурных элементов молекулы nОЦБ, являющихся смешанными для ее фрагментов:  $527, 720, 804, 912 \text{ см}^{-1} - \rho(\text{СН})$  и  $\kappa$  (неплоские колебания фенильных колец),  $551, 652, 779, 1024, 1392, 1419, 1492, 1501 \text{ см}^{-1} - \gamma(\text{ССС}), \alpha(\text{ССС}), \beta(\text{ССС})$  (плоские деформационные колебания фенильных колец). Приведенные колебания смещаются по частоте в коротковолновую область при повышении температуры. Интенсивности их в большинстве случаев возрастают. Анализ этих изменений в теоретическом спектре и температурных изменений в экспериментальных спектрах дает основание сделать вывод о конформационных превращениях в гомологическом ряду nОЦБ при изменении температуры и фазовых переходах.

В качестве иллюстрации на рис.4 сравниваются экспериментальные и теоретические спектры 50ЦБ. Здесь полоса, отнесенная в соответствии с расчетом к неплоским колебаниям бензольных колец ( $\kappa, \rho(\text{СН})$ ) с частотой  $\nu_{24} = 804 \text{ см}^{-1}$  при  $\psi_1 = 0^\circ$ , обладает очень большой интенсивностью. С коротковолновой стороны от нее имеется пик малой интенсивности с частотой  $\nu_{25} = 824 \text{ см}^{-1}$ , также соответствующий неплоским колебаниям бензольных колец  $\kappa$  и  $\rho(\text{СН})$ . При повороте бензольного кольца наблюдается сближение частот этих колебаний и уравнивания их интенсивностей ( $\psi_1 = 90^\circ$ ). Такая же тенденция прослеживается при переходе от ТК к ИК и НК в области  $800-850 \text{ см}^{-1}$  (рис.4в). Это соответствует данным рентгеноструктурного анализа: в ТК фазе 50ЦБ плоский фрагмент

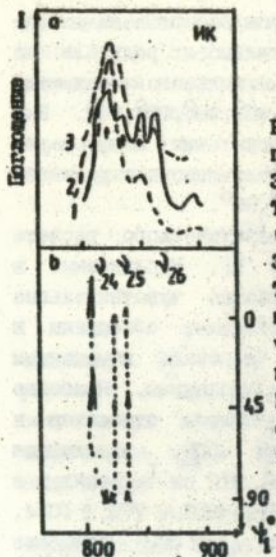


Рис.4.  $\nu, \text{cm}^{-1}$

Рис.4. Спектры ИК-поглощения ЗОЦБ при ЗООК (кривая 1, ТК I), 347, 348К (кривая 2, НКК, ИК), ЗООК (кривая 3, ТК II) (а); зависимости рассчитанных частот и интенсивностей колебаний ИКС от взаимной ориентации бензольных колец (б).

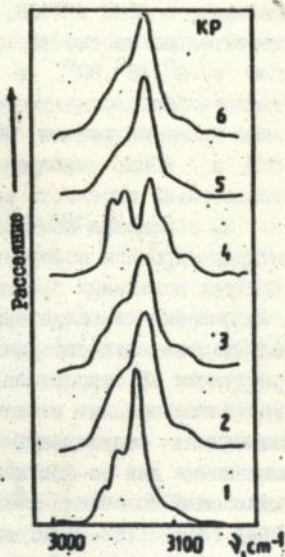


Рис.5.

Рис.5. КР спектры в области «сн» колебаний: (1) ЗОЦБ, ЗООК (ТК), (2) ЗОЦБ, З53К (ИК), (3) ЗОЦБ, З35К (НКК); (4) ЗОЦБ, ЗГСК (ТК), (5) ЗОЦБ, З24К (НКК), (6) ЗОЦБ, З48К (ИК).

Рис.6. Температурные зависимости удельной электропроводности  $\delta$  и подвижности носителей заряда  $\mu$ :  $\Delta$ ,  $\Delta$  - значения  $\delta$  для облученного и необлученного образцов;  $\circ$ ,  $\bullet$  - значения  $\mu$  для облученного и необлученного образцов соответственно; дозе  $\gamma$ -облучения ЗОЦБ - 40 кГр.

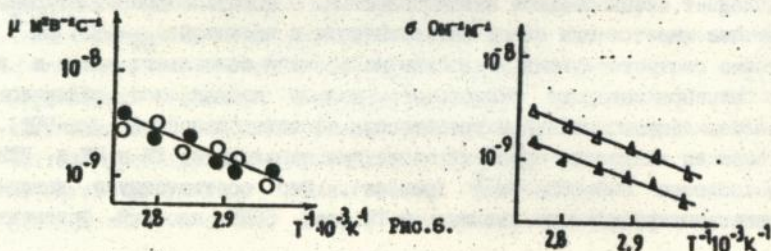


Рис.6.

(угол  $\psi_1 = 0,82^\circ$ ), в НЖК угол  $\psi_1$  увеличивается до  $30-35^\circ$ , переходя в более энергетически выгодную конформацию.

Анализ измеренных ИК спектров ЗОЦБ и рассчитанной зависимости частот и интенсивностей нормальных колебаний молекулы от величины угла  $\psi_1$  между плоскостями бензольных колец позволяет сделать вывод о том, что при понижении температуры от комнатной до  $100\text{K}$  угол  $\psi_1 = 47^\circ$  ( $300\text{K}$ ) уменьшается в результате более плотной упаковки а при переходе в ИЖ и НЖК также уменьшается, приближаясь к величине  $32^\circ$ , характерной для свободной молекулы. Такой вывод коррелирует с данными рентгеноструктурного анализа. Анализ зависимости частот и интенсивностей нормальных колебаний молекулы ЗОЦБ от величины угла  $\psi_2$  поворота АР относительно плоскости бензольных колец позволяет сделать вывод о том, что при понижении температуры угол ориентации АР увеличивается, приближаясь предположительно к  $30^\circ$ , а при переходе в ИЖ и НЖК уменьшается.

Полезную информацию об изменении внутри- и межмолекулярных взаимодействий (ММВ) в ЗОЦБ при их нагревании можно извлечь из анализа колебательных спектров в области валентных колебаний  $\langle\text{C}=\text{N}\rangle$  ( $2230\text{ см}^{-1}$ ),  $\langle\text{C}=\text{N}\rangle$  ( $2880-3100\text{ см}^{-1}$ ),  $\langle\text{C}-\text{C}\rangle$  ( $1605\text{ см}^{-1}$ ) фенильных колец. Эти колебания характерны по частоте, форме и интенсивности, очень чувствительны к изменению структуры и ММВ. Им соответствуют полосы в колебательных спектрах, достаточно удаленные от соседних полос, что позволяет произвести прецизионные измерения положений их максимумов и формы.

Результаты анализа измерений КР спектров в этих областях подтверждают результаты конформационных превращений, сделанные на основе ИК спектров.

При плавлении кристаллов ЗОЦБ и БОЦБ их спектры КР в области  $3030-3100\text{ см}^{-1}$  становятся одинаковыми (рис.5). Наблюдаемое расщепление полос в СКР, объясняемое сопряжением фенильных колец в случае плоского конформера (рис.5,4), исчезает, а максимум полос смещается в коротковолновую область на  $9\text{ см}^{-1}$  вследствие образования димеров. Удирение полосы  $\langle\text{C}-\text{C}\rangle$  в два раза при переходе в НЖК и ИЖ осуществляется за счет либрационных колебаний относительно осей, перпендикулярных длинной оси молекулы. При этом сама полоса в КР смещается в

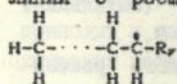
длинноволновую сторону - на  $2 \text{ см}^{-1}$  в 30ЦБ и на  $9 \text{ см}^{-1}$  в 50ЦБ. Ее положение в НК и ИК одинаково для всех гомологов ( $\nu=1605 \text{ см}^{-1}$ ). Отметим, что анализ ИК и КР спектров в областях  $\alpha(\text{СН})$  показал, что, начиная с  $n=6$ , они идентичны, что свидетельствует об одинаковой упаковке этих молекул в кристалле, которая определяется взаимодействием между длинными алкильными радикалами. Отсюда также делается вывод об изменении взаимной ориентации фенильных колец при повышении температуры, причем после плавления их ориентация ( $\psi_1$ ) одинакова во всем гомологическом ряду.

Таким образом, комплексный анализ колебательных спектров, измеренных при различных температурах и фазовых состояниях, позволяет сделать вывод об изменении конформаций молекул и изменении ММБ.

*Четвертая глава* посвящена исследованию изменения физических свойств ИК свойств  $n$ ОЦБ под действием ионизирующего излучения, динамики образования и структуры радиационно-индуцированных примесей (РИП). Интерес для практики при этом представляет величина температурного интервала существования жидкокристаллического состояния и электрофизические свойства, важные при использовании ИК в разнообразных датчиках и устройствах отображения информации. Было показано, что в алканоатах холестерина ( $n\text{АХ}$ ) ТМН после облучения даже малыми дозами (до 150 кГр) резко падали (на 5-8 градусов), формируя холестерин вообще терял свойства ИК. Исследования, проведенные нами, показали, что в образцах, не содержащих стероидных ядер ( $n$ ОЦБ), при дозах до 1000 кГр ТМН не изменяется и лишь при дозах 3000 кГр понижается на несколько градусов. В случае 30ЦБ интервал существования НК увеличивается примерно в 4,5 раза, в случае 80ЦБ на 6 градусов уменьшается интервал существования СК. Неблизкий сдвиг ТМН можно объяснить появлением в системе РИП. Для изучения их природы были проведены измерения электрофизических и спектральных характеристик.

Измерения температурной зависимости средней удельной электропроводности  $\sigma$  и подвижности носителей заряда  $\mu$  показала (см. рис.6), что механизм электропроводности носит активационный характер:  $\sigma = \sigma_0 \exp(-U/kT)$ , где  $U$  - энергия активации. При

облучении образца ЗОЦБ величина  $\sigma$  резко возрастает, энергии активации остаются неизменными; в случае формата холестерина  $\mu$  уменьшается на порядок. В изотропной фазе облученных и необлученных  $\mu$ ОЦБ  $v_{\sigma}$  и  $v_{\mu}$  практически одинаковы. Это означает, что процесс электропроводности в обоих случаях обусловлен только переносом зарядов, в отличие от холестериков, где наблюдается процесс термической генерации носителей из число РИП. Отсутствие такой генерации в ЗОЦБ при дозах облучения 40 кГр позволяет оценить число примесей как  $10^{-7}$ - $10^{-9}$  относительно общего число молекул. В то же время в АХ их содержание составляло  $10^{-1}$ - $10^{-2}$ . Для выяснения химической природы возникающих РИП были использованы спектры ЭПР облученных  $\mu$ ОЦБ и измерены ИК спектры необлученных и облученных  $\mu$ ОЦБ при различных дозах облучения. Спектры ЭПР  $\mu$ ОЦБ, облученного  $\gamma$ -квантами при 77К, содержит пять линий с расщеплением 100-110 Гс, характерных для радикала



что свидетельствует об отрыве протона от

алкильной цепи, затем, при нагреве - образуется спектр, характерный для перекисного радикала. Дальнейшую трансформацию спектра ЭПР для ЗОЦБ можно трактовать следующим образом: протон, оторвавшись от алкильной цепочки, присоединяется к бензольному кольцу, что соответствует расщеплению 160 Гс, характерному для

радикала вида  $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{R}$ . В случае  $\mu$ ОЦБ ИК спектры необлученных и облученных (доза до 500 кГр) образцов практически не различались. Лишь при дозах 1000 и 3000 кГр можно заметить изменения в ИК спектре. Эти изменения характерны в основном для полос валентных колебаний  $\text{C}=\text{C}$  в бензольном кольце ( $1600$ - $1400 \text{ см}^{-1}$ ). Можно наблюдать перераспределение интенсивности полос и их уширение. Карбоксильных групп (больше 1-2%) в спектрах ЗОЦБ, облученного дозой 3000 кГр, не обнаружено, т.е. можно сказать, что число РИП для НКК гораздо меньше, чем в АХ, и структура их иная. Изменения в ИК спектрах ЗОЦБ связаны в основном с изменением структуры бензольного кольца, очевидно, с его частичным гидрированием и образованием хиноидной структуры.

В пятой главе дано краткое описание спектральной аппаратуры

и описаны методики исследований ЖК, использованные при выполнении работы и приготовлении образцов, а также методики расчета поглощенных доз ИИ из экспозиционных значений. Для определения термодинамических характеристик использовался прибор Mettler TA300 (Швеция). ИК спектры измерялись с помощью ИК спектрофотометров UR-20, FIS-3, IFS-88 (Bruker), КР спектры измерялись на спектрофотометре SPEX RAMALOG (USA),  $\lambda_0 = 514,5$  нм.

*Основные результаты и выводы:*

Сформулируем основные результаты, полученные в работе и выводы:

1. Методами калориметрии установлены полиморфные модификации в кристаллах nОЦБ. Показано, что их число и последовательность переходов зависит от тепловой предистории образца. Впервые получены термодинамические параметры фазовых переходов (энтальпия, энтропия) для членов гомологического ряда nОЦБ,  $n=3-8$ .

2. Измерены спектры ИК поглощения и комбинационного рассеяния в диапазоне частот  $100-4000 \text{ см}^{-1}$  в интервале температур  $100-450 \text{ K}$ , охватывающем переходы ТК-ТК, ТК-ЖК, ЖК-ИЖ nОЦБ. Полученные спектры интерпретированы на основании расчетов нормальных колебаний и интенсивностей полос ИК, проведенных для различных моделей конформеров молекул 3ОЦБ и 5ОЦБ с учетом данных РСА о структуре некоторых кристаллов. Выделены полосы, чувствительные к температурным и фазовым изменениям, и установлены спектрально-структурные корреляции, на основе которых дано объяснение этих изменений на молекулярном уровне.

3. Установлено, что в 3ОЦБ угол между фенильными кольцами, равный  $47,4^\circ$  при  $T = 300 \text{ K}$ , при переходе к НЖК и ИЖ уменьшается, приближаясь к величине, характерной для свободной молекулы. Алкильный радикал при изменении температуры поворачивается относительно связи с-о, соответствующий угол увеличивается при понижении температуры и уменьшается приблизительно до  $30^\circ$  при повышении температуры и переходе в НЖК и ИЖ.

4. В НЖК, ИЖ, газовой фазе и растворе реализуются неплоские ( $\psi_1 = 32^\circ$ ) конформеры, объединенные в димеры за счет диполь-дипольного взаимодействия - независимо от номера гомолога. В кристаллическом состоянии конформация молекулы изменяется по ме-

ре роста алкильного радикала. В 3ОЦБ  $\psi_1 = 47.5^\circ$ , в 5ОЦБ  $\psi_1 = 0.82^\circ$ , что определяется способом упаковки молекул. Спектроскопические исследования показывают, что начиная с  $n=6$  конформация молекулы ( $\psi_1$ ) остается постоянной в ТК фазе, что свидетельствует о тождественности их упаковки.

5. Предложен механизм формирования полос КР и ИК в НЖК и ИЖ фазах, объясняющий уширение этих полос, по сравнению с раствором, наличием димеров, связанных диполь-дипольным взаимодействием и образующихся в результате смещения молекул nОЦБ на длину связи с-о при переходе ТК-ЖК или ТК-ИЖ. Если в кристалле молекулы ОЦБ находятся в кристаллическом поле и энергия взаимодействия с соседними молекулами определяется силами Ван-дер-Ваальса, то при плавлении энергетически более выгодным становится образование димеров, что приводит к компенсации их полярных зарядов. В растворе n-гексана димеры распадаются на отдельные молекулы, что приводит к изменению силового поля на связях с=и и с-о. Механизм уширения полосы  $\alpha$  с=и при переходе от раствора к ИЖ, НЖК может быть охарактеризован как внутридимерный перенос энергии.

6. Изучено изменение мезоморфных свойств nОЦБ (температуры фазовых переходов, интервалы существования мезофаз) под действием ионизирующего излучения в зависимости от его дозы. Показано, что в отличие от холестерических ЖК, влияние ИИ начинает сказываться при значительно больших дозах (1000 кГр по сравнению с 40 кГр), что говорит о их значительно большей радиационной стойкости.

7. Изучено изменение спектральных, электрофизических свойств nОЦБ, облученных ИИ, показало, что причиной их изменений является образование радиационно-индуцированных примесей. Спектроскопические исследования и данные ЭПР позволили предложить механизм образования примесей. Отрыв атома водорода от алкильной цепочки на первом этапе, миграция заряда по молекуле, вероятно, приводит к образованию хиноидных структур вместо фенильных колец, т.е. происходит частичное гидрирование бензольных колец. Оценено количество таких примесей -  $10^{-7}$ - $10^{-6}$  относительно остального числа молекул).

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Бабков Л.М., Пучковская Г.А., Хакимов И.Н. Колебательные спектры, структура и мезоморфизм 4-циано-4'-n-алкоксибифенилов //Тезисы докл. 4-Всесоюз.коор.совещания по спектроскопии полимеров. Минск,1989.С-14
2. Линева В.А., Пучковская Г.А., Хакимов И.Н. и др. ИК, ЭПР-спектры и структура некоторых  $\gamma$ -облученных мезогенов //Тез. докл. 2 Всесоюз. семинара "Оптика жидких кристаллов". Красноярск, 1990, С-91.
3. Бабков Л.М., Головина Н.А., Пучковская Г.А., Хакимов И.Н. Колебательные спектры и структура некоторых мезогенов с алкильными радикалами // Тез. докл. 2 Всесоюз. семинара "Оптика жидких кристаллов". Красноярск,1990.С-75.
4. Бабеев А., Линева В.А., Пучковская Г.А., Хакимов И.Н., Якубов А.А. Влияние радиционно-индуцированных примесей на жидкокристаллические свойства вещества // Тез. докл. I-Региональной конференции республик Средней Азии и Казахстана, в 3-х частях. Самарканд,1990.ч.3,С-285.
5. Babkov L.M., Golovina N.A., Puchkovskaya G.A., Khakimov I.N. Phase transitions and conformation mobility of mesogen molecules with alkyl radicals // Abstract 20-European Congress on Molecular Spectroscopy. Yugoslavia.1991.P-175.
6. Babkov L.M., Khakimov I.N., Puchkovskaya G.A. et al. IR study of the 4-cyano-4'-n-alkoxybiphenyl conformation mobility. Abstr. 21 Europ. Congr. on Molecular Spectroscopy. Vienna, Austria. 1992. P.80.
7. Пучковская Г.А., Хакимов И.Н. Влияние радиационного облучения на трансформации Н-связей в ряду алкоксибензойных кислот //Тез. докл. I-Украинско-Польского симпозиума по водородной связи.Одесса.1992.С-53.
8. Бабков Л.М., Головина Н.А., Пучковская Г.А., Хакимов И. Н. Фазовые переходы и конформационная подвижность молекул в гомологических рядах мезогенов с алкильными радикалами.//Журн физ.хим-1992- Т.66,№2-С.411-416.
9. Лисецкий Л.Н., Пучковская Г.А., Хакимов И.Н. ИК-спектры и термодинамические характеристики n-алкоксициано бифенилов.

//Тезисы докл. республиканского научно-практического семинара "Оптика и спектроскопия и их применение в народном хозяйстве и экологии". Каменец-Подольск, 1992. С.39.

10. Пучковская Г.А., Хакимов И.Н. Межмолекулярные взаимодействия и фазовые переходы в мезогенах алкоксицианобифенилов. //Сб. регионального семинара "Структурно-динамические процессы в неупорядоченных средах", Самарканд, 1992. 2ч. С.63.
11. Бабков Л.М., Давидова Н.А., Пучковская Г.А., Хакимов И.Н. Спектры ИК-поглощения и структура 4-циано-4'-n-алкоксибифенилов. Журн.струк.Химии. 1993. -Т.34, №1-С.105-111.
12. Лицев В.А., Хакимов И.Н., Пучковская Г.А. и др. Спектроскопическое изучение радиационно-индуцированных примесей в жидких кристаллах. // Сб "Оптическая спектроскопия" -Киев "Из-во ИФ АНУ"1993.2ч.С.201-205.
13. Бабков Л.М., Головина Н.А., Пучковская Г.А., Хакимов И.Н., Якубов А.А. Полиморфизм в длинноцепочечных алифатических соединениях. //Тез. докл. 11 Украинской школы - семинара "Спектроскопия молекул и кристаллов". Херьков-1993. С.81
14. Babkov L. M., Khakimov I. N., Puchkovskaya G. A. et al. IR study of the 4-cyano 4'-n-alkoxybiphenyl conformation mobility //J. Mol. Structure. 1993. 298. -P. 29-33.
15. Бабков Л.М., Габрусенок Е., Пучковская Г.А., Хакимов И.Н., Горшкова О.В. Колебательные спектры и конформационная подвижность алкоксицианобифенилов // Тез. докл. конференции по колебательной спектроскопии. Минск, 1993. -С.112.
16. Бабков Л.М., Пучковская Г.А., Хакимов И.Н. Методы ИК-спектроскопии в исследовании полиморфизма длинноцепочечных алифатических соединений //Там же, С.111.
17. Лицев В.А., Хакимов И.Н., Пучковская Г.А. и др. Спектроскопическое изучение радиационно-индуцированных примесей в жидких кристаллах. // Укр. физич. журн. 1993-38. в. 10. -С.510-516.

#### Литература

1. Bulkin B. J., Grunbaum D., J. Phys. Chem. 1975, 79, 821.
2. Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. "Наука-1978" Москва.

ХАКИМОВ ИКРАМ НОРМУХАММЕДОВИЧ

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОРФИЗМА  
В МЕЗОГЕНАХ РЯДА АЛКОКСИЦИАНОБИФЕНИЛОВ  
И ВЛИЯНИЕ НА НЕГО ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Подписано в печать 21.01.94 г. Формат бумаги 60x84/16. Бумага  
офсетная 72 г/м<sup>2</sup>. Офсетная печать. Усл.-печ.листов 1,25.  
Уч.-изд.листов 1. Тираж 100. Зак.5. Бесплатно.

---

Институт физики АН У, ОНТИ.

252022, Киев-22, ГСП, проспект Науки, 46.

461021

БЕСПЛАТНО

АВ 29.351  
АВ 29.351