

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА»**

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ



На правах рукописи

ПОМОГАЙЛО ДАРЬЯ АНАТОЛЬЕВНА

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРИЕНТАЦИОННОЙ УПОРЯДОЧЕННОСТИ И
СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ СМЕКТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ
КРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ ПАРАМАГНИТНОГО ЗОНДА**

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Воробьёв
Андрей Харлампьевич

Москва – 2016

Оглавление

Введение.....	4
1. Ориентационная и трансляционная упорядоченность смектических жидких кристаллов (обзор литературы)	9
1.1. Структурные и динамические характеристики жидких кристаллов.....	9
1.1.1. Структурные характеристики жидких кристаллов.....	9
1.1.2. Диффузионные характеристики жидких кристаллов.....	15
1.2. Методы определения ориентационной и трансляционной упорядоченности смектических жидких кристаллов	17
1.2.1. Двулучепреломление	17
1.2.2. ИК-спектроскопия.....	20
1.2.3. Рамановская спектроскопия.....	23
1.2.4. Поляризационная оптическая спектроскопия в видимой и УФ области (испускание и поглощение).....	26
1.2.5. Рассеяние нейтронов.....	30
1.2.6. Рентгеновская дифракция.....	33
1.2.7. Ядерный магнитный резонанс	37
1.2.8. Электронный парамагнитный резонанс.....	41
1.3. Заключение	44
2. Методика эксперимента	46
2.1. Используемые вещества.....	46
2.2. Приготовление образцов.....	50
2.2.1. Растворы парамагнитных зондов в жидких кристаллах	50
2.2.2. Полимерно-жидкокристаллические композиции	51
2.2.3. Монодоменные образцы	52
2.3. Ориентирование образцов	52
2.4. Регистрация спектров ЭПР	53
2.4. Методика моделирования спектров ЭПР	54
2.5. Определение магнитнорезонансных параметров радикалов	56
2.6. Определение ориентационных функций распределения при низких температурах	58
2.7. Определение ориентационных функций распределения при	63
температурах существования мезофаз	63
2.8. Тензоры инерции молекул зондов	65
3. Результаты эксперимента и их обсуждение	68
3.1. Структурная организация образцов.....	68
3.2. Ориентационные функции распределения парамагнитных зондов в переохлаждённых смектических жидких кристаллах	70
3.3. Вращательная подвижность молекул зондов в жидких кристаллах при температурах существования смектических мезофаз.....	78
3.4. Ориентационные функции распределения парамагнитных зондов в жидких кристаллах при температурах существования мезофаз.....	83
3.5. Структурные характеристики жидких кристаллов, определённые из анализа диполь-дипольного уширения спектров ЭПР.....	97

3.5.1. Парамагнитные жидкие кристаллы	97
3.5.2. Растворы зондов в жидких кристаллах	104
4. Основные результаты и выводы	116
5. Список литературы	117
6. Приложения	136
Приложение А.....	136
Приложение Б.....	144

Введение

Широкое применение жидких кристаллов в дисплейных технологиях, физике, медицине и т.п. делает актуальной задачу изучения строения и молекулярной организации жидкокристаллических (ЖК) сред. Понимание природы магнитных, механических, диэлектрических свойств жидкокристаллических материалов необходимо для синтеза материалов с требуемыми в каждом конкретном случае свойствами. В связи с этим является важным изучение строения и молекулярной организации ЖК материалов. Для направленного создания смесей жидкокристаллических веществ с заданными свойствами важна информация об ориентационной упорядоченности, вращательной подвижности и локализации молекул, внесенных в ЖК фазу.

Для изучения строения жидких кристаллов используются различные экспериментальные методы. Наиболее часто ЖК материалы изучают оптическими методами, которые, однако, позволяют определять только усредненные параметры ориентационной упорядоченности молекул (ориентационные параметры порядка второго ранга). Тип мезофазы ЖК, толщина слоя в смектических ЖК и его симметрия могут быть определены из анализа данных дифракции рентгеновского излучения и рассеяния нейтронов. Перспективным методом, позволяющим исследовать упорядоченные жидкие кристаллы, является метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в варианте методики парамагнитного зонда. При использовании этого метода изучаются характеристики специально вводимого в матрицу парамагнитного зонда. Несмотря на то, что метод ЭПР дает косвенные характеристики частично упорядоченной среды, преимуществом данного метода является возможность определения параметров ориентационного порядка высоких рангов. Эти величины определяют ориентационную функцию распределения (ОФР) молекул, которая является наиболее информативной характеристикой молекулярной упорядоченности.

К настоящему времени нематические ЖК достаточно хорошо изучены методом спектроскопии ЭПР в варианте методики парамагнитного зонда. В

частности, в нашей лаборатории из анализа угловой зависимости спектров ЭПР специально введенных парамагнитных зондов определены ОФР различных нитроксильных радикалов в нематических жидких кристаллах [1-3]. Сведений о смектических ЖК в литературе существенно меньше. В связи с этим актуальна разработка методов выяснения молекулярной организации таких сред, то есть определения взаимного расположения и ориентации, как молекул жидкого кристалла, так и молекул добавок. В настоящее время, однако, возможности экспериментального изучения молекулярной организации жидких кристаллов весьма ограничены. Известны немногочисленные работы [4-6], посвященные определению трансляционных и ориентационных параметров порядка примесных молекул в смектических ЖК. В этих работах установлено место локализации примесных молекул в структуре смектических жидких кристаллов методом ЯМР.

Таким образом, целью работы является определение ориентационной упорядоченности и структурной организации смектических ЖК с помощью спектроскопии ЭПР в варианте методики парамагнитного зонда. Решение поставленной задачи включает следующие этапы:

- 1) определение ориентационной упорядоченности смектических жидких кристаллов в переохлажденном состоянии, в котором отсутствует вращательная подвижность молекул;
- 2) определение вращательной подвижности парамагнитных зондов в ориентированных и неориентированных образцах смектических жидких кристаллов при температурах существования смектических мезофаз;
- 3) определение ориентационной упорядоченности смектических жидких кристаллов при температурах существования смектических мезофаз с учетом вращательной подвижности зондов;
- 4) определение структурных характеристик ЖК и расположения в них парамагнитных молекул из анализа угловых зависимостей диполь-дипольного уширения спектров ЭПР.

Научная новизна. В работе впервые разработана методика определения структурных характеристик смектических жидких кристаллов из анализа угловой

зависимости диполь-дипольного уширения спектров ЭПР. Эта методика применена для определения взаимного расположения молекул в парамагнитных жидких кристаллах и парамагнитных зондов в диамагнитных смектических жидких кристаллах. В работе получены новые данные, характеризующие направление молекулярных ориентационных осей и ориентационную функцию распределения, для ряда нитроксильных зондов в смектических жидких кристаллах в переохлаждённом состоянии (при температуре $77 \div 110$ К) и при температурах существования смектических мезофаз. Впервые экспериментально доказано, что нитроксильный радикал может занимать два различных положения в смектическом слое.

Теоретическая и практическая значимость. Разработанные методы определения структурной организации жидких кристаллов можно применять для характеристики различных частично упорядоченных материалов: ЖК разных типов (нематических, холестерических, смектических), частично ориентированных полимеров, биологических и искусственных мембран. Полученные ориентационные функции распределения позволяют провести дискриминацию существующих моделей взаимодействия молекул, составляющих жидкий кристалл, и служат основой дальнейшего развития физики жидких кристаллов.

Методология и методы исследования. В работе был использован метод ЭПР в варианте методики парамагнитного зонда. Для определения ориентационных и вращательных характеристик спиновых зондов в упорядоченных жидких кристаллах производилась регистрация подробных угловых зависимостей спектров ЭПР с шагом 10 градусов. Определяемые параметры получались посредством численного моделирования экспериментальных спектров с использованием нелинейного метода наименьших квадратов. Структурные характеристики жидких кристаллов и взаимное расположение в них парамагнитных молекул определялось при моделировании угловых зависимостей диполь-дипольного уширения спектров ЭПР.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методика определения структурных характеристик жидкокристаллической среды из анализа угловых зависимостей диполь-дипольного уширения спектров ЭПР парамагнитных жидких кристаллов и растворов парамагнитных зондов в диамагнитных жидких кристаллах.
2. Результаты определения ориентационных параметров порядка до 8-го ранга, детально характеризующих ориентационные функции распределения зондов в переохлаждённых смектических жидких кристаллах.
3. Результаты определения параметров ориентационного потенциала и характеристик молекулярной вращательной подвижности зондов в смектических жидких кристаллах при температуре существования мезофазы.
4. Возможность для нитроксильного радикала занимать различные положения в смектическом слое жидкого кристалла.
5. Результаты применения модели ориентирующего потенциала для описания угловых зависимостей спектров ЭПР зондов в ориентированных смектических жидких кристаллах при температуре существования мезофазы.
6. Неаксиальность локального окружения молекул зонда, проявляющаяся в угловой зависимости спектра ЭПР зонда.

Степень достоверности и апробация работы. Достоверность полученных в работе данных обеспечивается высоким экспериментальным уровнем исследования, использованием современного радиоспектрометра и применением количественного численного моделирования спектров ЭПР. Результаты работы докладывались на следующих международных и всероссийских конференциях: 6-ая Международная конференция по нитроксильным радикалам «SPIN-2011» (Марсель, Франция, 2011), 15-ая Международная конференция-школа «Актуальные проблемы магнитного резонанса и его применений» (Казань, Россия, 2012), 9-ая Международная конференция по жидкостям (Лиссабон, Португалия, 2014), 25-ая Международная конференция по жидким кристаллам

(Дублин, Ирландия, 2014), 7-ая Международная конференция по нитроксильным радикалам «SPIN-2014» (Зеленогорск, Россия, 2014), 9-ая Всероссийская конференция-школа «Высокореакционные интермедиаты химических и биохимических реакций, ChemInt2014» (Подмосковье, Россия, 2014), 11-ая Международная конференция по диффузии в твердых телах и жидкостях (Мюнхен, Германия, 2015), 23-ий Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике «ChemKin 2015» (Подмосковье, Россия, 2015), Международный химический конгресс сообществ Тихоокеанского Бассейна «Pacifichem» (Гонолулу, Гавайи, 2015).

1. Ориентационная и трансляционная упорядоченность смектических жидких кристаллов (обзор литературы)

1.1. Структурные и динамические характеристики жидких кристаллов

1.1.1. Структурные характеристики жидких кристаллов

Жидкие кристаллы занимают промежуточное положение между кристаллическим и аморфным состоянием вещества. Если ЖК состояние (мезофаза) образуется при растворении вещества в растворителе, то такой ЖК называется лиотропным. Если твёрдое вещество переходит в мезофазу в результате термического воздействия (нагревания или охлаждения), то его называют термотропным ЖК. В случае лиотропных ЖК, образующихся в растворах, определенный структурный тип мезофазы реализуется при строго фиксированных значениях концентрации вещества в растворе и при определенных температурах.

В зависимости от характера молекулярной упорядоченности различают смектические, нематические и холестерические ЖК. В смектических жидких кристаллах центры тяжести молекул расположены в равноотстоящих плоскостях и подвижны в двух измерениях (в смектической плоскости). В нематических ЖК длинные оси молекул ориентированы преимущественно в одном направлении, но центры тяжести молекул расположены хаотично. В холестерических ЖК молекулы расположены так же, как в нематических, при переходе от слоя к слою реализуется структура с закручиванием в направлении, перпендикулярном их длинным осям; в целом реализуется винтообразная структура. Дискотические ЖК – система молекулярных столбиков, образующих двумерную решетку. Обычно дискотические мезофазы образуют жидкие кристаллы, молекулы которых расположены, как в нематических ЖК, при этом отсутствует дальний ориентационный порядок, или жидкие кристаллы, в которых молекулы упакованы в колонки, при этом присутствует дальний ориентационный порядок.

Структура основных типов жидких кристалов представлена на рисунке 1.1. Формулы некоторых распространенных ЖК приведены в таблице 1.1.

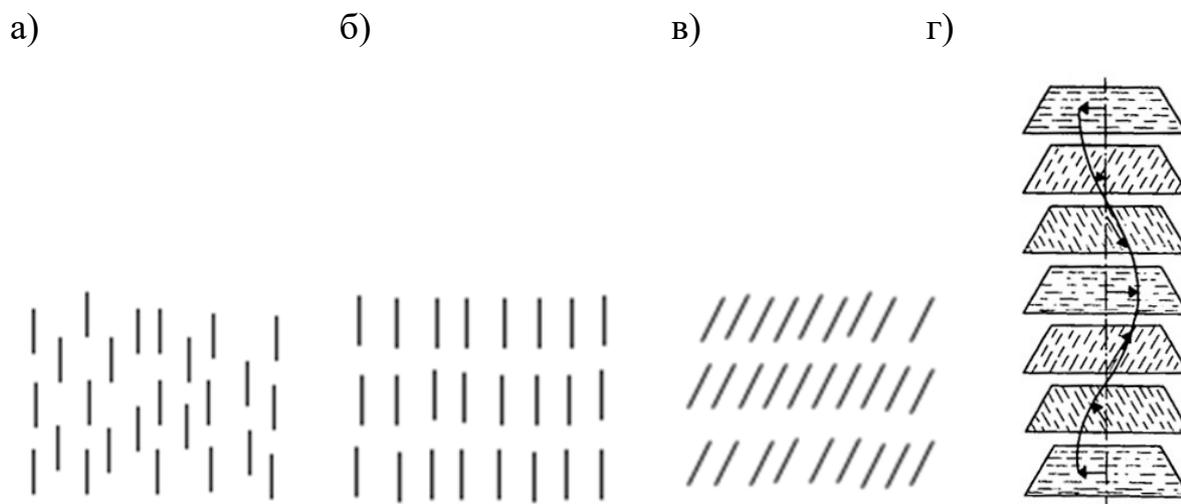
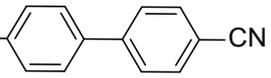
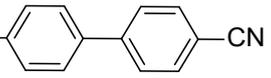
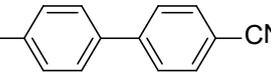
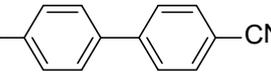
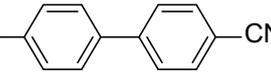
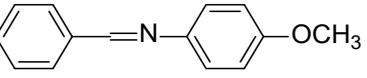
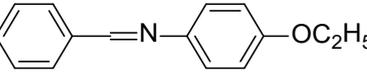
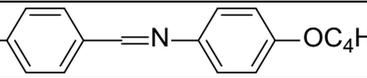
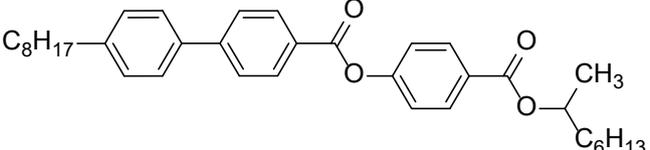
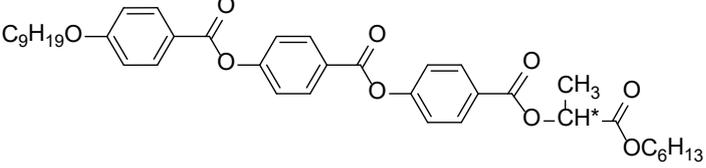


Рисунок 1.1 – Структура основных типов ЖК: а) нематик, б) смектик А, в) смектик С, г) холестерик

Таблица 1.1 – Формулы молекул некоторых ЖК

Название	Формула	Аббре-виатура
4'-октил-[1,1'-бифенил]-4-карбонитрил	C_8H_{17} 	8CB
4'-пентил-[1,1'-бифенил]-4-карбонитрил	C_5H_{11} 	5CB
4'-(пентилокси)-[1,1'-бифенил]-4-карбонитрил	$C_5H_{11}O$ 	5OCB
4'-(гексилокси)-[1,1'-бифенил]-4-карбонитрил	$C_6H_{13}O$ 	6OCB
4'-(октилокси)-[1,1'-бифенил]-4-карбонитрил	$C_8H_{17}O$ 	8OCB
N-(4-бутилбензилиден)-4-метоксианилин	C_4H_9 	MBBA
N-(4-бутилбензилиден)-4-этоксианилин	C_4H_9 	EBBA
4-бутокси-N-(4-октилбензилиден)ани	C_8H_{17} 	408

лин (Е)-этил-3-(4-((4-ацетокси-бензилиден)-амино)фенил)-акрилат		EABAC
N,N'-(1,4-фениленбис(метанилиден))бис(N-(4-бутилфенил)-метанимин		TBBA
4-((4-(гексилокси)-бензилиден)-амино)-бензонитрил		HBAB
(Е)-изобутил-3-(4-((1,1'-бифенил]-4-илметил)-амино)фенил)-акрилат		IBPBAC
1-(4-гексилциклогексил)-4-изотиоцианат-бензол		6CHBT
1,2-бис(4-метоксифенил)-дiazен 1-оксид		РАА
1,2-бис(4-(гептилокси)-фенил)дiazен-оксид		HOAB
4-((4-этоксифенил)-дiazенил)-фенилалкиноат		EPAP
4-(5-(4-((4-(додексилокси)бензоил)окси)-фенил)-1,3,4-оксадiazол-2-ил)фенил фенилбензоат		C5-Ph-ODBP-Ph-OC12
S-(4-пентилфенил) 4-(децилокси)-бензотионат		10S5
1,2-дифтор-4-(4-(2-(4-пропилциклогексил)этил)-циклогексил)-бензол		3Cy2CyBF2
4-(3,4-дифторфенэтил)4'-пропил-1,1'-би(циклогексан)		5CyCy2BF2

4-((октан-2-илокси)-карбонил)фенил 4'-октил-[1,1'-бифенил]-4-карбоксилат		МНРОВОС
(1-(гексилокси)-1-оксопропан-2-ил-4-((4-((4-(нонилокси)бензоил)-окси)бензоил)окси)бензоат		9HL

Направление преимущественной ориентации молекул ЖК называют директором ЖК (n).

Ориентационная функция распределения является наиболее точной характеристикой ориентационной упорядоченности молекул. Эта функция показывает долю частиц, ориентированных в угловом интервале $\alpha + d\alpha$, $\beta + d\beta$, $\gamma + d\gamma$ (α , β , γ – углы Эйлера, которые связывают систему координат отдельной частицы с системой координат образца):

$$\rho(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{\partial^3 N}{\partial \alpha \partial \beta \partial \gamma} \quad (1.1)$$

В самом общем случае, если частицы не обладают элементами симметрии и образец не обладает аксиальной симметрией, ориентационная функция распределения зависит от трёх углов и может быть представлена в виде ряда обобщенных сферических гармоник (функций Вигнера):

$$\rho(\alpha, \beta, \gamma) = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m'=-j}^j \sum_{m=-j}^j \frac{2j+1}{8\pi^2} \langle D_{m'm}^j \rangle D_{m'm}^j(\alpha, \beta, \gamma) \quad (1.2)$$

где $D_{m'm}^j(\alpha, \beta, \gamma)$ – обобщенные сферические функции (функции Вигнера), $\langle D_{m'm}^j \rangle$ – коэффициенты разложения, угловые скобки – усреднение по всему ансамблю молекул, * – комплексное сопряжение. Коэффициенты $\langle D_{m'm}^j \rangle$ называют параметрами порядка или моментами функции распределения.

Если аксиально-симметричные частицы распределены в образце произвольным образом, то ориентационная функция распределения зависит от двух углов. Функция распределения несимметричных частиц в аксиально-

симметричном образце также зависит от двух углов. В этих случаях ориентационную функцию распределения можно представить в виде разложения по сферическим гармоникам:

$$\rho(\beta, \gamma) = \frac{1}{2\pi} \sum_{j=0}^{\infty} \left(\frac{1}{2} a_{j0} P_j(\cos \beta) + \sum_{m=1}^j P_{jm}(\cos \beta) [a_{jm} \cos m\gamma + b_{jm} \sin m\gamma] \right) \quad (1.3)$$

где $P_{jm}(\cos \beta)$ – присоединенные функции Лежандра первого рода степени j и порядка m ; a_{jm} , b_{jm} – действительные коэффициенты с чётными j .

Обычно упорядоченность частично ориентированных материалов характеризуют степенью упорядоченности, параметрами порядка или матрицей упорядочения Заупе.

Параметры порядка можно выразить через коэффициенты разложения функции распределения (1.3) следующим образом:

$$\langle P_{jm} \rangle = \frac{a_{jm}}{2j+1} \sqrt{\frac{(j+m)!}{(j-m)!}} \quad (1.4)$$

Функция распределения (1.3) может быть представлена в виде фигуры в трехмерном пространстве.

Если образец обладает аксиальной симметрией и состоит из аксиально-симметричных частиц, то ориентационная функция распределения зависит только от одного угла (между осью анизотропии частицы и осью симметрии образца). Такая функция может быть представлена в виде разложения по полиномам Лежандра (индексы 0,0 в записи $\langle P_{j00} \rangle$ часто опускают):

$$\rho(\beta) = \sum_{j=0}^{\infty} A_{j0} P_j(\cos \beta) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{2j+1}{2} \langle P_{j00} \rangle P_j(\cos \beta) \quad (1.5)$$

где A_{j0} – коэффициенты разложения аксиальной функции распределения по полиномам Лежандра, $P_{j0} = \langle P_{j00} \rangle$ – ориентационные параметры порядка.

Функцию (1.5) можно представить в виде линии на плоскости.

Степень упорядоченности – вероятность ориентации длинных осей молекул вдоль директора, вычисляется по формуле:

$$S = \frac{3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} \quad (1.6)$$

где θ – угол между директором ЖК и длинной осью молекулы, усреднение производится по всем молекулам, составляющим образец [7, 8]. Иногда параметр S в литературе обозначают как P_2 , он соответствует параметру порядка $\langle P_{m'm}^j \rangle$ с $j=2, m=0, m'=0$.

Матрица упорядочения Заупе представляет собой матрицу с элементами

$$S_{ik} = \frac{\langle 3 \cos \theta_i \cos \theta_k - \delta_{ik} \rangle}{2} \quad (1.7)$$

где $i, k=x, y, z$, угол θ_i – угол между осью i молекулы и директором ЖК, δ_{ik} – символ Кронекера. Когда эта матрица приведена к системе координат ориентационных осей молекулы (x, y, z), она определяется только двумя элементами S_{zz} и $(S_{xx}-S_{yy})$ [9, 10].

Помимо ориентационной упорядоченности, в смектических ЖК появляется еще один вид упорядоченности, называемый трансляционным. Под трансляционными параметрами порядка понимают величины

$$\tau_n = \left\langle \cos\left(\frac{2\pi n z}{l_0}\right) \right\rangle \quad (1.8)$$

где l_0 – расстояние между слоями, z – положение центра масс каждой молекулы вдоль направления нормали к слою, n – номер трансляционного параметра порядка. Трансляционный параметр порядка показывает, насколько эффективно молекулы упорядочены в слои [11-14].

В общем случае упорядоченность жидкокристаллической среды характеризуется также смешанными трансляционно-ориентационными параметрами порядка σ_{mn} , которые определяют степень связи ориентационного и трансляционного параметра порядка [15]:

$$\sigma_{mn} = \left\langle P_m(\cos \theta) \cos\left(\frac{2\pi n z}{l_0}\right) \right\rangle \quad (1.9)$$

К настоящему времени в литературе нет данных по экспериментальному определению смешанного параметра порядка.

В смектических ЖК появляется еще одна характеристика структурной упорядоченности. Угол наклона молекул (θ) – угол между длинной молекулярной осью и нормалью к смектическим слоям.

1.1.2. Диффузионные характеристики жидких кристаллов

В ЖК трансляционная диффузия описывается тензором второго ранга, симметрия которого определяется симметрией ЖК. В системе координат (x, y, z) , где главная ось z параллельна директору n , а две другие главные оси x и y перпендикулярны директору, тензор диффузии может быть описан тремя компонентами: $D_{xx}=D_{\perp 1}$, $D_{yy}=D_{\perp 2}$, $D_{zz}=D_{\parallel}$ [16]. Для нематической, смектической А и смектической В фаз $D_{\perp 1}=D_{\perp 2}=D_{\perp}$. Тензор трансляционной диффузии может быть охарактеризован коэффициентом анизотропии $k=D_{\perp}/D_{\parallel}$. В зависимости от типа ЖК величина k может быть как меньше, так и больше 1. Для нематических ЖК обычно $k < 1$. Выше температуры перехода в изотропную фазу, где отсутствует макроскопический порядок, тензор диффузии становится изотропным. В смектических ЖК коэффициент k может быть гораздо больше 1. Например, для смектика А С12-ВАА он принимает значение около 10 [17]. Качественно это можно объяснить, используя концепцию Чу-Морой [18, 19], в которой предполагается диффузия молекул ЖК в слоях, как в жидкости (D_{\perp}), а от слоя к слою возможны прыжки, как в твердом веществе (D_{\parallel}).

Одним из методов определения коэффициентов трансляционной диффузии является метод меченых молекул. При изучении ЖК обычно используют радиоактивные метки (замещая ^1H на ^3H или ^{12}C на ^{14}C) [20] или оптические метки (например, красители) [21]. В методе квазиупругого рассеяния нейтронов диффузионное движение молекул наблюдают как квазиэластичное уширение спектральной линии падающего луча [22, 23]. Это уширение прямо пропорционально коэффициенту диффузии. Методами ЯМР и ЭПР также можно определить коэффициенты диффузии [24, 25]. Использование метода ядерного спинового эха дает возможность наблюдать уменьшение намагниченности вследствие диффузии, используя сильные градиенты магнитного поля (стационарно или импульсно). Например, в работе [26] используют метод многоимпульсного ЯМР. В отличие от ядерного магнитного резонанса, метод электронного парамагнитного резонанса требует для изучения диффузии

введения специальных парамагнитных зондов [27]. Кроме перечисленных методов, диффузию в ЖК можно изучать методами вынужденного рэлеевского рассеяния [28], флуоресценции [29-31], восстановления флуоресценции после фотоотбеливания (выцветания) на пленках ЖК [32-35], слежения за отдельными молекулами [32, 36]. Из анализа данных, полученных перечисленными выше методами, [23, 37-44] можно сделать вывод, что коэффициенты трансляционной самодиффузии молекул ЖК меняются в диапазоне 10^{-8} - 10^{-6} см²/с, что согласуется с данными, приведёнными в монографии [47]. Коэффициенты трансляционной диффузии зондов в ЖК обычно находятся в интервале 10^{-8} - 10^{-7} см²/с [28-30, 32, 36, 45, 46].

В таблице 1.2 приведены значения коэффициентов вращательной диффузии молекул в ЖК. Из таблицы 1.2 видно, что характерные значения коэффициента вращательной диффузии, как правило, составляют величины порядка 10^7 - 10^8 с⁻¹.

Таблица 1.2 – Коэффициенты вращательной диффузии молекул в ЖК (МД – молекулярная динамика, РН– рассеяние нейтронов)

ЖК	Т, К (мезофаза)	Д _⊥ , с ⁻¹	Метод определения	Ссылка
5СВ	N	(5-15)•10 ⁷	ЯМР	48
5СВ	303 (N)	7.1•10 ⁷	МД	49
6СВ	296.5 (N)	5.8•10 ⁷	МД	49
7СВ	310 (N)	5.8•10 ⁷	МД	49
8СВ	307 (N)	4.0•10 ⁷	ЭПР	50
8СВ	307 (N)	5.5•10 ⁷	МД	49
8СВ	307(N)	30•10 ⁷	МД	48
8СВ	N	(5-30)•10 ⁷	ЯМР	51
8СВ	300 (SmA)	5.0•10 ⁷	ЭПР	50
9СВ	322 (N)	37•10 ⁷	МД	49
РАА	390 (Cr)	1.1•10 ¹⁰	МД	52
РАА	395 (N)	10 ¹⁰ -10 ¹¹	РН (оценка)	53

1.2. Методы определения ориентационной и трансляционной упорядоченности смектических жидких кристаллов

1.2.1. Двулучепреломление

Двулучепреломление является одним из методов определения ориентационной упорядоченности ЖК. Метод двойного лучепреломления основывается на разнице показателей преломления из-за неодинаковой поляризуемости вдоль разных направлений в образце.

Величину параметра порядка второго ранга (P_2) в методе двулучепреломления определяют как отношение разницы показателей преломления к внутреннему преломлению, которое наблюдалось бы, если бы все молекулы были ориентированы вдоль оси симметрии образца:

$$\langle P_2 \rangle = \frac{\Delta n}{\Delta n^0} \quad (1.10)$$

Обычно экспериментально двулучепреломление определяют, измеряя коэффициенты преломления поляризованного излучения вдоль различных направлений в образце (рефрактометрия).

Проблема определения параметра порядка методом двулучепреломления состоит в приближенном определении знаменателя в уравнении (1.10). Чаще всего его находят экстраполяцией температурной зависимости параметра порядка к $T=0$ К [54, 55, 56].

Параметры порядка P_2 нематического 5OCB, определенные методом двулучепреломления и методом ЯМР, отличаются на 0.1, что составляет примерно 15% величины [54].

На рисунке 1.2 приведено сравнение параметров порядка РАА, полученных методом двулучепреломления, с величинами, измеренными другими экспериментальными методами.

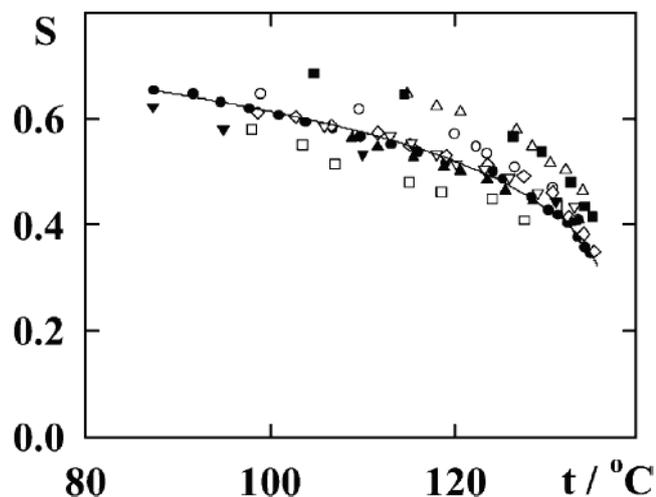


Рисунок 1.2 – Температурная зависимость параметра порядка (S) для PAA \circ, \diamond – по данным анизотропии диамагнитной восприимчивости ([57] и [58]), ∇ – по данным двулучепреломления, используя модель Вукса [59], \blacktriangledown – по данным поглощения поляризованного излучения в УФ-диапазоне [59], \square – по данным ИК спектроскопии [60], \blacksquare – по данным двулучепреломления и ЯМР [61], \triangle – по данным двулучепреломления с использованием тензора Лоренца [62], \blacktriangle – по данным двулучепреломления с использованием модели Нойгебауера [60], по данным двулучепреломления (\bullet и $-$, [55]). Рисунок взят из работы [55]

В то время как параметр порядка второго ранга, определённый методом двулучепреломления, принимает значения 0.4–0.65, величина этого параметра, найденная методом оптического поглощения в УФ- и видимом диапазоне, меньше на 0.03–0.1 по абсолютному значению. При температуре выше 118 °C значения P_2 , определённые методом оптической спектроскопии, совпадают с найденными в работе [55]. ИК-спектроскопия даёт заниженные значения параметра порядка (разница до 0.07). Величина P_2 , определённая методом ЯМР, существенно выше значения, полученного методом двулучепреломления (как и в работе [54]).

В таблице 1.3 приведены значения параметров порядка P_2 , определённые методом двулучепреломления, ИК-спектроскопии, флуоресценции и оптической спектроскопии.

Таблица 1.3 – Ориентационные параметры порядка P_2 , определенные в ЖК различными методами

ЖК	Мезо-фаза	T, K	P_2	Метод определения	Ссылка
5CB	N	294	0.58	Двулучепреломление	63
5CB	N	294-308	0.58-0.56	Двулучепреломление	64
5CB	N	294-308	0.59-0.33	Двулучепреломление	65
6CB	N	296	0.52	Двулучепреломление	63
7CB	N	300	0.57	Двулучепреломление	63
8CB	N	307	0.52	Двулучепреломление	63
8CB	SmA	294	0.60	Двулучепреломление	63
8CB	SmA	294-306	0.64-0.61	Двулучепреломление	65
8CB	N	306-313	0.61-0.38	Двулучепреломление	65
8CB	SmA	306	0.54	Двулучепреломление	66
8CB	N	307	0.51	Двулучепреломление	66
8OCB	SmA	328-353	0.8	Двулучепреломление	55
8OCB	N	353-341	0.3-0.5	Двулучепреломление	55
HOAB	SmC	368-340	0.62-0.68	Двулучепреломление	55
HOAB	N	396-368	0.25-0.6	Двулучепреломление	55
MBVA	N	298	0.55	Двулучепреломление	67
EPAP гептаноат	Cr	302	0.69	Двулучепреломление	68
EPAP валерат	Cr	309	0.77	Двулучепреломление	68
EPAP ундецилноат	N	375	0.5	Двулучепреломление	68
EPAP гексаноат	N	367	0.7	Двулучепреломление	68
6CB	N	298	0.57	ИК-спектроскопия	69
5CB	N	299	0.4	ИК-спектроскопия	70
6CHVT	N	298	0.55	ИК-спектроскопия	69
MBVA	N	294.5	0.59	ИК-спектроскопия	71
8CB	N	309	0.51	Оптическая спектроскопия	72
8OCB	SmA	329	0.67	Оптическая	72

				спектроскопия	
6СНВТ	N		0.23	Оптическая спектроскопия	73
5СyСy2BF2	SmB	305	0.82	ЯМР, Оптическая спектроскопия, диэлектрические измерения	74
5СyСy2BF2	N	346	0.7	Оптическая спектроскопия	74
8ОСВ	N	347	0.48	Двулучепреломление	75
8ОСВ	N	347	0.5	Флуоресценция	75
8ОСВ	N	347	0.52	Оптическая спектроскопия	75
7СВ	N	301	0.65	Оптическая спектроскопия	76
6СНВТ	N	301	0.58	Оптическая спектроскопия	76

Недостатком определения ориентационных параметров порядка с использованием метода двулучепреломления является неточное определение знаменателя в формуле (1.10) экстраполяцией температурной зависимости коэффициента преломления, а также возможность определения только параметров порядка второго ранга. Трансляционную упорядоченность методом двулучепреломления не определяют.

1.2.2. ИК-спектроскопия

Метод ИК-спектроскопии обладает высокой химической селективностью, так как большинство функциональных групп поглощают ИК излучение разных длин волн. Таким образом, ИК-спектроскопия дает качественную и количественную информацию о химической природе образца, его структуре и т.д.

Определение параметров порядка с помощью ИК-спектроскопии основано на том, что излучение поглощается, если электрический вектор падающего излучения имеет компоненту, параллельную дипольному моменту перехода. Ориентационное распределение моментов перехода колебательных мод

определяют по измерениям интенсивностей поглощения образцом поляризованного ИК-излучения для разных направлений поляризации.

Упорядоченность дипольного момента оптического перехода может быть охарактеризована величиной, называемой оптическим дихроизмом:

$$d = \frac{A_{par} - A_{per}}{A_{par} + 2A_{per}} \quad (1.11)$$

В формуле (1.11) A_{par} и A_{per} – поглощения при различных (параллельной и перпендикулярной) ориентациях направления поляризации света и оси анизотропии образца.

Величина оптического дихроизма равна ориентационному параметру порядка P_2 , если вектор дипольного момента перехода параллелен длинной оси молекулы [70, 77, 78]. В общем случае оптический дихроизм описывается формулой [77, 78]:

$$d = P_2 \cdot \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2} \quad (1.12)$$

где α – угол между дипольным моментом оптического перехода и ориентационной молекулярной осью.

Параметр порядка P_2 жидкого кристалла РАА, определенный методом поляризационной ИК-спектроскопии, отличается от значения параметра порядка, полученного методом двулучепреломления, не менее чем на 0.1 по абсолютному значению, что составляет порядка 15% (рисунок 1.2).

Метод ИК-спектроскопии позволяет определять угол наклона молекул в слое смектического ЖК. Например, на рисунке 1.3 приведено сравнение этого параметра, определенного с помощью ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракцией [79].

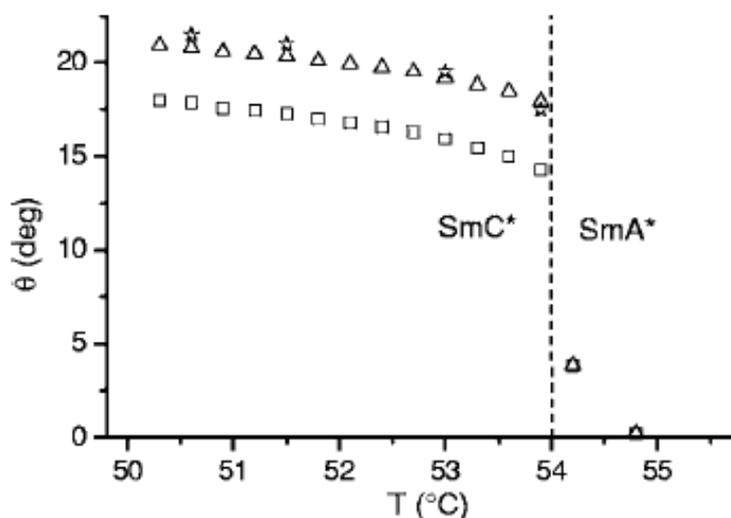


Рисунок 1.3 – Температурная зависимость угла наклона молекул в хиральном смектическом ЖК. Квадраты и треугольники – значения угла наклона, полученные методом ИК-спектроскопии в предположении непрерывного и скачкообразного изменения параметра порядка при переходе из смектической А* к смектической С* фазе, соответственно [79], звёздочки – значения угла наклона из рентгеновских данных [80]. Рисунок взят из работы [79]

В работе [79] расчет угла наклона молекул проводили по формуле:

$$\theta = \arccos \sqrt{\frac{2}{3} \left(\frac{P_2}{P_2'} + \frac{1}{2} \right)} \quad (1.13)$$

где P_2' – экстраполированное значение параметра порядка в смектической А* фазе к соответствующему значению P_2 в более низкотемпературной фазе.

Из рисунка 1.3 видно, что угол наклона молекул в слоях, определённый методом ИК-спектроскопии в предположении о скачкообразном изменении параметра порядка при переходе из SmA* к SmC* фазе, совпадает с углом наклона, определенным методом рентгеновской дифракции. Если такое предположение не выполняется, то ИК-спектроскопия и рентгеновская дифракция приводят к несколько отличающимся значениям угла наклона в SmC* (не более чем на 4°).

Недостатком ИК-спектроскопии является возможность определения лишь ориентационного параметра порядка P_2 . Трансляционные параметры порядка методом ИК-спектроскопии не определяют.

1.2.3. Рамановская спектроскопия

Рамановской спектроскопией называют неупругое рассеяние света. Интенсивность рамановского рассеяния зависит от поляризуемости, связанной с рассматриваемым колебанием молекулы. Поляризуемость представляет собой тензор второго ранга α_{XYZ} (тензор поляризуемости, тензор Рамана). Параметры P_2 и P_4 определяют из соотношений деполяризации $D_p = \frac{I_{yz}(\omega)}{I_{zz}(\omega)}$ [81]. Интенсивность рамановского рассеяния в лабораторной системе координат как функция ориентации ω выражается через производные тензора поляризуемости по формуле:

$$I_{ij}(\omega) = I_0 \int_0^h \int \int |\alpha'(\alpha, \beta, X; \omega)|^2 f(\alpha, \beta) d\alpha d\beta dX \quad (1.14)$$

Где $f(\alpha, \beta)$ – ориентационная функция распределения, I_0 – интенсивность входящего пучка, индексы i, j означают, что образец помещен между скрещенными ($i \neq j$) или параллельными ($i = j$) поляризаторами. В плоско-ориентированном образце ω – угол между осью симметрии и направлением поляризуемости линейно-поляризуемого пучка, h – толщина ориентированной ячейки, α, β, X – переменные интегрирования. Ориентационные параметры порядка, определенные рассматриваемым методом, приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Ориентационные параметры порядка P_2 и P_4 , определенные в ЖК методами флуоресценции и рамановской спектроскопии

ЖК	Мезо-фаза	T, K	P_2	P_4	Метод	Ссылка
5CB	N	297-308	0.62-0.38	0.03-0.2	Спектроскопия Рамана	86
5CB	N	297-307	0.57-0.38		Спектроскопия Рамана	87
8CB	SmA	305	0.56±0.02	0.15±0.02	Спектроскопия Рамана	81
8CB	N	307	0.52±0.02	0.10±0.02	Спектроскопия Рамана	81
8CB	N	309	0.45	-0.16	Флуоресценция	72
8OCB	SmA	329	0.62	0.05	Флуоресценция	72

8OCB	N		0.44	-0.2	Флуоресценция	72
6CHBT	N	307	0.22	-0.45	Флуоресценция	73
MBBA	N	294.5	0.52	0.09	Флуоресценция	71
C5-Ph- ODBP- Ph- OC12	SmX	431	0.76	0.48	Спектроскопия Рамана	84
7CB	N	301	0.55	-0.10	Флуоресценция	76
6CHBT	N	301	0.48	-0.12	Флуоресценция	76

Значения P_2 в нематической фазе 9HL (формула приведена в таблице 1.1), полученные с помощью рамановской спектроскопии, двулучепреломления [81] и ЯМР [82], хорошо согласуются между собой. Параметры порядка P_2 и P_4 , полученные из рентгеновских данных, значительно ниже тех, что получены с использованием рамановской спектроскопии, наибольшая разница наблюдается для P_4 .

Используя приближенное уравнение $d = L \langle \cos \beta \rangle$, где d – межслоевое расстояние, L – длина молекулы, β – угол между длинной молекулярной осью и директором ЖК, авторы работы [81] определили межслоевое смектическое расстояние (рисунок 1.4). Для получения межслоевого расстояния с помощью рамановской спектроскопии (d_{Raman} на рисунке 1.4) рассчитывали $\langle \cos \beta \rangle$ из ориентационных параметров порядка, полученных по данным рамановской спектроскопии. Аналогичным способом были получены значения d рентгеновской дифракцией (d_{X-ray} на рисунке 1.4). Из рисунка 1.4 видно, что различие между межслоевыми расстояниями d , определенными методами рамановской спектроскопии и рентгеновской дифракции, находится в пределах 5%.

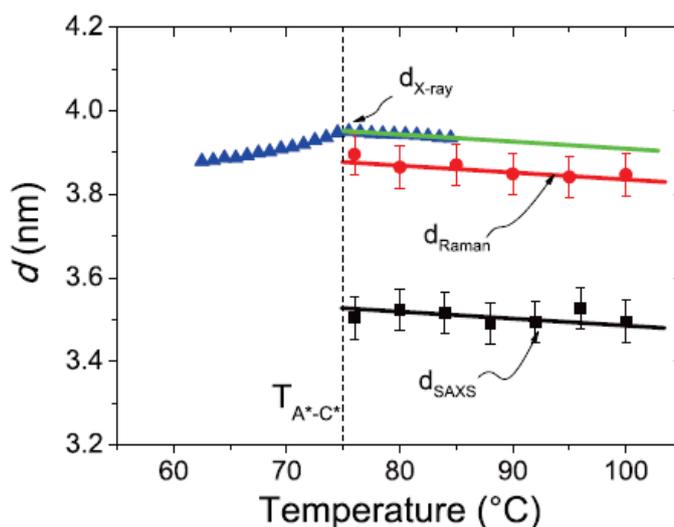


Рисунок 1.4 – Температурная зависимость межслоевого расстояния [81], вычисленная по уравнению $d = L \langle \cos \beta \rangle$. Экспериментальные значения d были получены методом малоугловой рентгеновской дифракции (d_{SAXS}) [83]

Для биаксиального нематика C5-Ph-ODBP-Ph-OC12 [84] определены аксиальные параметры порядка P_{20} и P_{40} и биаксиальные параметры порядка P_{22} , P_{42} и P_{44} . Максимальные достигаемые значения P_{22} , P_{42} и P_{44} составляют соответственно 0.1 ± 0.02 , -0.15 ± 0.02 и -0.18 ± 0.02 . Авторами установлено, что с уменьшением температуры увеличиваются значения биаксиальных параметров порядка. В работе [85] для похожего по форме молекулы ЖК получены биаксиальные параметры порядка для всех фенильных колец, кроме одного. Биаксиальные параметры порядка принимают значения от -0.2 до 0 . Минимальное из этих значений соответствует фенильному кольцу, расположенному в центре [85].

Значение P_2 для смектического 8СВ в температурном диапазоне 296-304 К, определённое с помощью рамановской спектроскопии [81], лежит в интервале 0.35-0.55, что согласуется со значением, найденным методом двулучепреломления [63]. Обычно P_2 , рассчитанный из данных рамановской спектроскопии, меньше P_2 , полученного методом оптического поглощения. Параметр P_2 , полученный с помощью флуоресценции, обычно ниже соответствующего значения, полученного из измерений оптического поглощения, а значение P_4 часто принимает отрицательные значения.

Достоинством рамановской спектроскопии является возможность определения ориентационных параметров порядка второго и четвёртого рангов. В литературе имеются данные по определению биаксиальных параметров порядка второго и четвёртого рангов, однако надёжность и точность определения параметров порядка четвёртого ранга остается под вопросом.

1.2.4. Поляризационная оптическая спектроскопия в видимой и УФ области (испускание и поглощение)

Определение ориентационной упорядоченности молекул образца методом оптической спектроскопии основано на зависимости поглощения света образцом от угла между вектором электрической компоненты световой волны и вектором оптического момента перехода. Параметр P_2 вычисляют так же, как в методе ИК-спектроскопии (формула 1.11).

Для изучения ориентационной упорядоченности методом флуоресценции небольшое количество молекул хромофора вводят в матрицу (если в молекулу матрицы не входит флуоресцирующая группа). Хромофор поглощает падающий свет и флуоресцирует. Ориентационную упорядоченность определяют по упорядочению хромофорных групп, которые поглощают и/или испускают свет в преимущественных направлениях [85].

Параметр порядка в работе [88] определяли по формуле:

$$P_2 = \frac{R-1}{R+2} \quad (1.15)$$

где R – отношение интенсивности флуоресценции в плоскости, параллельной директору, к интенсивности флуоресценции в плоскости, перпендикулярной директору.

Согласие параметров порядка P_2 , полученных с использованием измерений оптического поглощения и флуоресценции, в нематической и смектической А фазах жидкого кристалла 10S5 (формула приведена в таблице 1.1), находится в пределах экспериментальных погрешностей [89], что видно из рисунка 1.5, где также показаны значения параметров P_4 , определённые методом флуоресценции. В наклонной смектической С фазе появляется различие между этими величинами

(0.77 и 0.70, соответственно). Ошибка определения параметров порядка из данных флуоресценции превышает ошибку определения параметров порядка из спектров оптического поглощения. При определении P_4 она особенно велика. Вывод о том, что P_2 , определённый из данных оптического поглощения, сильно зависит от молекулярной структуры красителя, вводимого в ЖК, был сделан авторами [89] на основании того, что значения P_2 при одних и тех же температурах для разных красителей оказались различными.

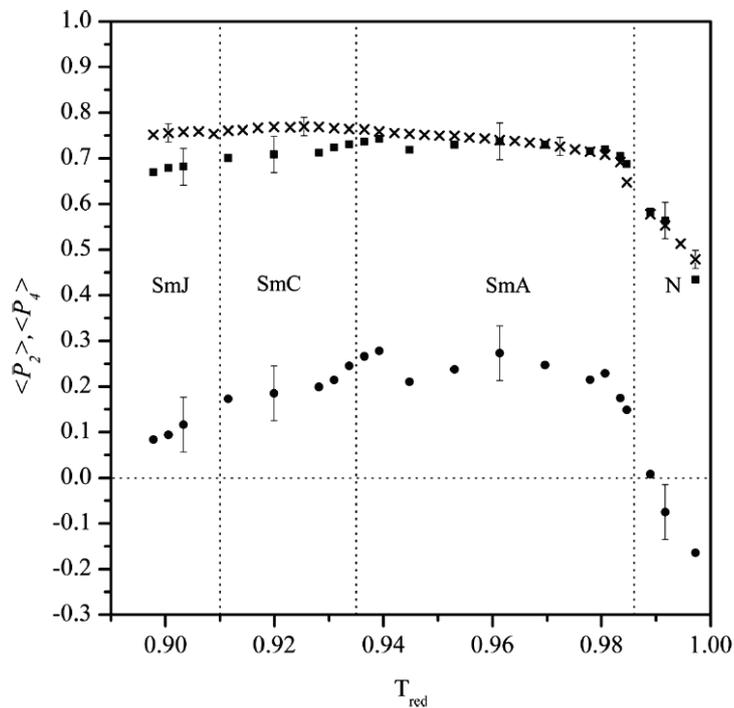


Рисунок 1.5 – Температурная зависимость параметров порядка P_2 и P_4 жидкого кристалла 10S5, определённых методами флуоресценции (P_2 – квадраты, P_4 – кружки) и двулучепреломления (P_2 – крестики). T_{red} – приведённая температура, равная отношению T/T_{NI} [89]

В более ранней работе этих авторов [90] параметр P_2 , полученный с помощью метода оптического поглощения, отличается от параметра, определённого методом флуоресценции, не более чем на 10%.

Из данных, полученных методом оптического дихроизма, были определены параметры порядка P_2 и P_4 для ряда жидких кристаллов и жидкокристаллических

полимеров [76]. На рисунке 1.6 приведены параметры порядка P_2 и P_4 , полученные по данным различных методов [75].

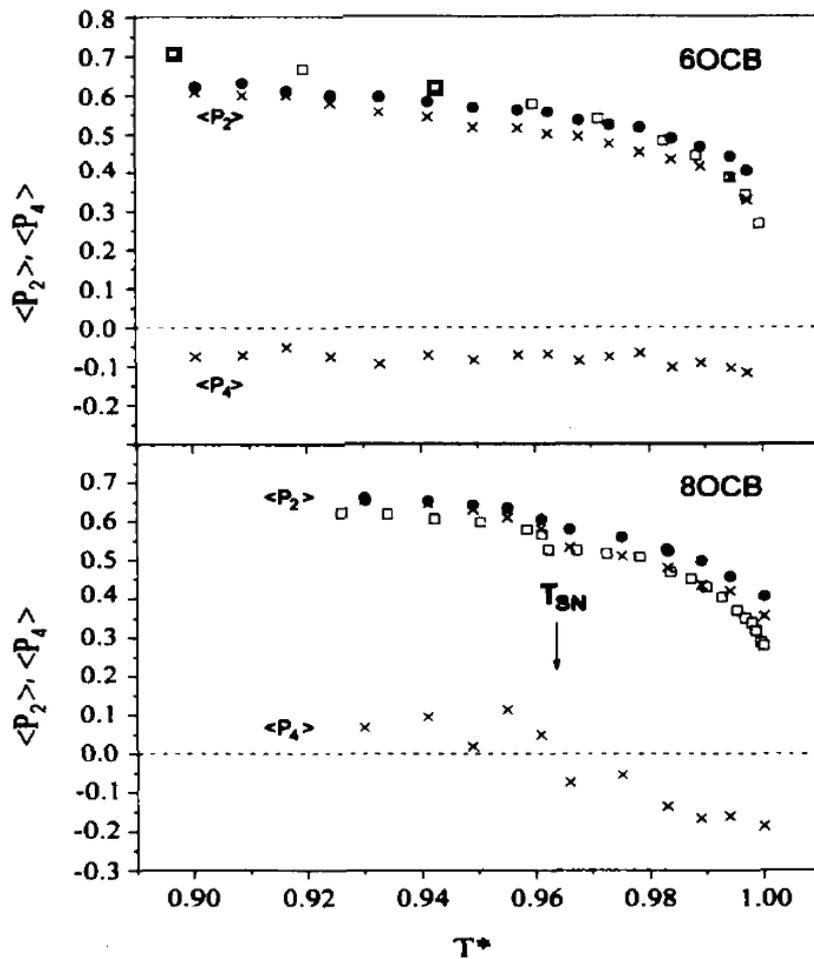


Рисунок 1.6 – Температурные зависимости параметров порядка P_2 и P_4 , определённых различными методами (точки – P_2 , определённые по данным оптического поглощения, квадраты – P_2 , определённые методом двулучепреломления, крестики – P_2 и P_4 , определённые методом флуоресценции, T^* – приведённая температура, равная отношению температуры к температуре перехода нематик-изотроп для 6OCB и 8OCB, соответственно) [75]

Из рисунка 1.6 видно, что в смектической фазе 8OCB (формула в таблице 1.1) значения P_2 , определённого методами флуоресценции и оптического поглощения, совпадают, в нематической фазе этого ЖК появляется различие между этими величинами, составляющее $\sim 15\%$. Аналогичная закономерность наблюдается для нематического 6OCB: с увеличением температуры разница

между значениями параметров порядка, найденными теми же методами, растет. Значения P_2 , определённые по данным оптического поглощения, превышают величины, найденные методом двулучепреломления (максимальное отличие составляет около 20% для 8OCB). Двулучепреломление и флуоресценция в нематической фазе 8OCB дают близкие значения параметра P_2 , в смектической фазе различие составляет не более 8%.

Параметр порядка второго ранга $P_2=0.5$ [91], полученный с помощью рамановской спектроскопии, значительно превышает P_2 , определённый другими методами (двулучепреломления, поляризационной оптической спектроскопии и флуоресценции), которые равны ~ 0.23 и 0.3 в зависимости от используемых зондов [92]. Таким образом, в работе [92] показано расхождение в значениях параметров упорядоченности ЖК, полученных разными методами.

В работе [71] методом поляризационной флуоресценции определены параметры P_2 и P_4 для нематического MBVA, которые хорошо согласуются с параметрами, полученными методом рамановской спектроскопии для допированных ЖК. Величины P_2 в гомологическом ряду 4-цианофенил-4'-N-алкилбензоатов, определенные с помощью флуоресценции, хорошо согласуются со значениями, полученными методом оптического поглощения [93].

В таблице 1.5 представлены параметры порядка красителя N,N-диметил-4-(4-нитростирил)-анилина, растворенного в ЖК 10S5. Из данных таблицы 1.5 видно, что параметры порядка P_2 , определенные методами флуоресценции и оптического поглощения, в целом, отличаются менее чем на 10%.

Таблица 1.5 – Параметры порядка P_2 и P_4 , определённые для красителя N,N-диметил-4-(4-нитростирил)анилина, растворенного в жидком кристалле 10S5 [89]

Параметр	Метод определения	SmJ	SmC	SmA	N
P_2	Флуоресценция	0.66-0.68	0.7-0.73	0.69-0.72	0.45-0.6
$P_2(\pm 0.02)$	Оптическое поглощение	0.75-0.76	0.75-0.77	0.77-0.67	0.5-0.6
$P_4(\pm 0.08)$	Флуоресценция	0.08-0.12	0.17-0.22	0.11-0.25	-0.18-0.0

С помощью поляризационной флуоресценции можно определить параметры P_2 и P_4 . Применение флуоресценции для нахождения ориентационной упорядоченности ограничено подвижностью молекул красителя за время жизни возбуждённого состояния. Параметры трансляционного порядка этим методом не определяют.

1.2.5. Рассеяние нейтронов

Метод рассеяния нейтронов широко используется для определения структуры вещества. Особенностью методов малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновского излучения является возможность анализа структуры неупорядоченных систем [94]. Параметры ориентационной упорядоченности могут быть определены из экспериментальной угловой зависимости интенсивности рассеяния [95, 96]. Данным методом определены параметры порядка P_2 , P_4 , P_6 в смеси обычных водородных и дейтерированных молекул в N, SmA и SmC фазах мезогена 2',3'-дифтор-4-гептил-4''-нонил-п-терфенила [95]. Авторы показали, что выбор конформации значительно влияет на параметры порядка. Значения найденного методом рассеяния нейтронов параметра порядка P_2 совпадает со значением, полученным методом ЯМР, для образца, дейтерированного в центральной части, в нематической фазе (рисунок 1.7). Имеется работа, в которой методом рассеяния нейтронов определены ориентационные параметры до восьмого ранга в нематической и смектических A, B, C и G фазах [97] смеси дейтерированного и незамещенного ЖК 4-н-пентилоксибензилиден-4'-н-гептиланилина.

В нематической фазе PAA методом рассеяния нейтронов при температуре 109 °C определены параметры порядка $P_2=0.67\pm 0.03$ и $P_4=0.14\pm 0.02$ [96], при 126.5 °C $P_2=0.59\pm 0.03$ и $P_4=0.07\pm 0.02$ [96]. Этими же авторами в работе [98] найдены значения параметров порядка $P_2=0.63\pm 0.01$ и $P_4=0.24\pm 0.01$ при 108 °C, $P_2=0.51\pm 0.02$ и $P_4=0.15\pm 0.02$ при 130 °C. То есть, в работе [98] P_2 ниже, чем в [96], а P_4 примерно в два раза выше. Таким образом, точность получаемых методом рассеяния нейтронов значений ориентационных параметров порядка невысока.

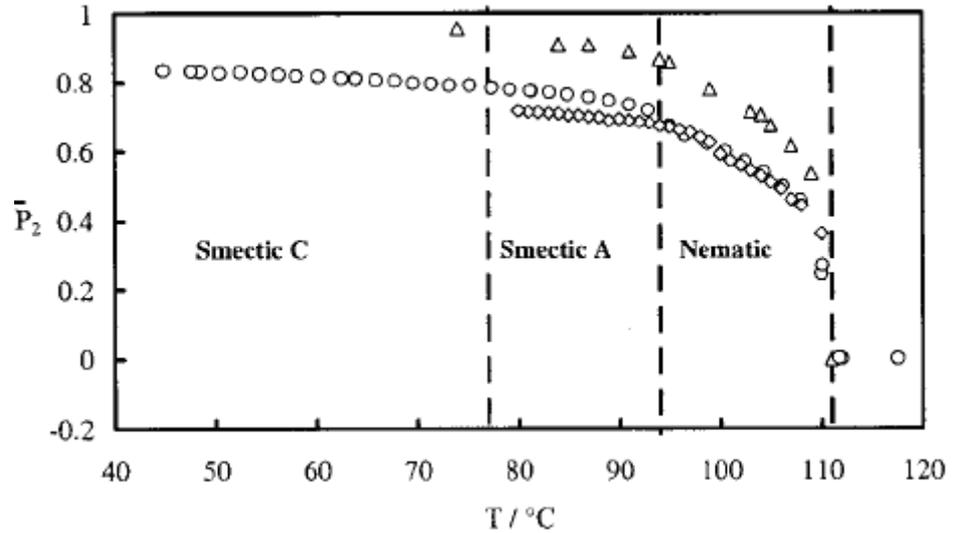


Рисунок 1.7 – Температурная зависимость ориентационного параметра порядка второго ранга P_2 ЖК 2',3'-дифтор-4-гептил-4''-нонил-п-терфенила, определённого методом рассеяния нейтронов (кружки), ЯМР изотопомера, дейтерированного в центральной (ромбы) и углеводородной (треугольники) частях [95]

Кроме ориентационной упорядоченности методом малоуглового рассеяния нейтронов можно определить трансляционный параметр порядка. Например, трансляционный параметр порядка τ_1 определен в работе [99] из интенсивности отражения слоя I_{001} :

$$\tau = \frac{1}{d} \frac{1}{|M(G)|} \left(\frac{W}{\rho N_A} \right) \sqrt{I_{001}} \quad (1.16)$$

где d – толщина слоя, $G=2\pi/d$ – вектор рассеяния, $M(G)$ – молекулярный форм-фактор, W – молекулярная масса пары молекул, ρ – плотность материала.

Этим способом для незамещённого и дейтерированного в центральной части 8СВ авторы [99] определили $\tau_1=0.46\pm 0.05$ и 0.57 ± 0.05 , соответственно. Для этого же ЖК методом рентгеновской дифракции найдено, что τ_1 меняется в интервале 0.64-0.74 в смектической А фазе. Таким образом, трансляционные параметры порядка 8СВ, определенные методами рассеяния нейтронов и рентгеновской дифракцией, принимают близкие значения.

Трансляционные параметры порядка ЖК, определённые методами рассеяния нейтронов и рентгеновской дифракцией, приведены в таблице 1.6. В таблице 1.7 представлены данные по ориентационной упорядоченности.

Таблица 1.6 – Трансляционные параметры порядка, определённые в ЖК методами рассеяния нейтронов и дифракции рентгеновского излучения

ЖК	Мезофаза	T, К	τ_1	τ_2	τ_3	Метод	Ссылка
9HL			0.82			Дифракция	81
8CB	SmA	293-305	0.57-0.46			Рассеяние нейтронов	99
8CB	N	309.5 - 307.5	0.64-0.74			Дифракция	100
МНРОВС	Iso	428	0.74			Дифракция	100
МНРОВС	SmC	385	0.65	0.2	0.5-0	Дифракция	101
МНРОВС	SmA	400	0.65	0.2		Дифракция	101

Таблица 1.7 – Ориентационные параметры порядка, определённые методами рассеяния нейтронов и дифракции рентгеновского излучения

ЖК	Мезофаза	T, К	P_2	P_4	Метод	Ссылка
РАА	N	381	0.63 ± 0.01	0.24 ± 0.01	Рассеяние нейтронов	98
РАА	N	398-403	0.51 ± 0.02	0.15 ± 0.02	Рассеяние нейтронов	98
ТВВА	N	501	0.56		Дифракция	102
ТВВА	SmA	484	0.70		Дифракция	102
ТВВА	SmC	474	0.63		Дифракция	102
408	N	338	0.67	0.3	Дифракция	102
408	SmA	324	0.76	0.47	Дифракция	102
ІВРВАС	N	485	0.27	0.05	Дифракция	102

В целом, можно заключить, что имеются работы по определению методом рассеяния нейтронов ориентационных параметров порядка до 6-8 ранга включительно, однако точность определения этих параметров недостаточно

высока. Рассмотренным методом определяют трансляционную упорядоченность, обычно ограничиваясь определением трансляционного параметра порядка τ_1 , хотя известны работы, в которых кроме τ_1 определяют ещё и τ_2 , τ_3 .

1.2.6. Рентгеновская дифракция

Под рентгеновской дифракцией понимают отклонение дифрагированных лучей в результате упругого рассеяния вторичных волн электронами вещества. Широкоугольная рентгеновская дифракция (WAXD) позволяет определить ориентационное распределение молекул в образце. Параметры порядка определяют из интенсивности рентгеновского излучения с поправкой на фоновое рассеяние [102, 104]. В работах [102, 105] для различных жидких кристаллов дифракцией рентгеновского излучения были определены параметры порядка P_2 и P_4 . Температурная зависимость параметров P_2 и P_4 , определенных различными методами, показана на рисунке 1.8. Из этого рисунка видно, что параметры P_2 и P_4 , определённые методом рентгеновской дифракции, хорошо согласуются с параметрами, определёнными рамановской спектроскопией и двулучепреломлением.

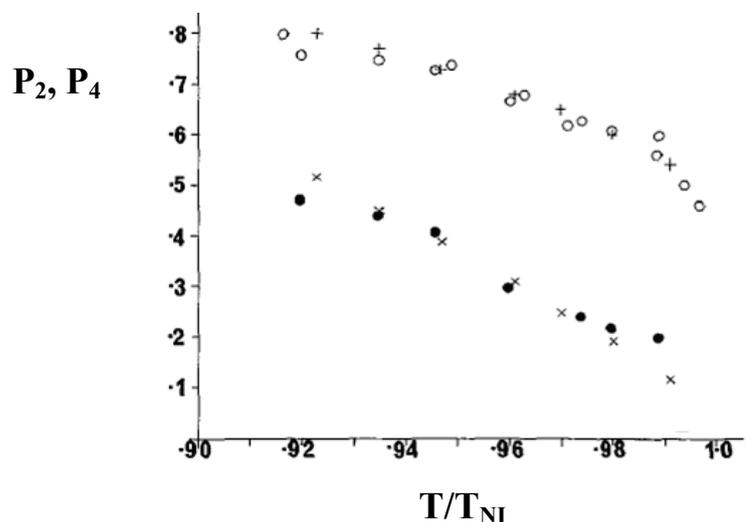


Рисунок 1.8 – Температурная зависимость P_2 , P_4 , определённых дифракцией рентгеновского излучения (пустые и полные кружки, соответственно) [102], рамановской спектроскопией (плюсы и крестики, соответственно), и P_2 , определённых методом двулучепреломления (шестиугольники) [106] ЖК 408 [102]

Точные экспериментальные значения межслоевого расстояния получают из малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS) смектических слоев. Обычно трансляционный параметр порядка τ_1 получают методом, предложенным в работе [107]. Для использования этого метода необходимо наличие рентгеновских пиков высокого порядка, с трудом наблюдающихся в большинстве смектических ЖК. Авторы работы [100] предложили более общую процедуру, в которой трансляционный параметр порядка определяют экстраполяцией температурной зависимости интенсивности основного пика смектического слоя, обычно наблюдаемой методом малоугловой рентгеновской дифракции, к $T=0$ К. Можно отметить, что методика определения трансляционного порядка в этом случае аналогична способу определения ориентационного параметра порядка экстраполяцией температурной зависимости оптического двулучепреломления к $T=0$ К [108]. Согласно [Лидбеттер в 10] трансляционный порядок получают из отношения интенсивности пика $I(T)$, характеризующейся индексом Миллера (001), наблюдаемой при некоторой температуре T , к интенсивности I_0 , которая наблюдалась бы для смектической структуры с идеальным трансляционным порядком. Величина I_0 относится к гипотетическому состоянию вещества, поэтому основной проблемой в любом экспериментальном определении трансляционного порядка является приемлемая оценка этой величины. По мнению авторов [100] предложенный подход можно применить ко всем смектическим ЖК при условии, что температурный диапазон смектической А фазы достаточно широкий для обеспечения надёжной экстраполяции. К сожалению, большинство смектических ЖК имеет узкий диапазон существования смектической фазы. Из-за того, что температуры смектических мезофаз находятся в области, далеко отстоящей от температуры абсолютного нуля, экстраполяция приводит к неточным значениям трансляционного порядка. Полученные значения трансляционных параметров порядка для 8СВ, 8ОСВ и МНРОВС (формулы этих ЖК приведены в таблице 1.1) принимают типичные значения в интервале 0.5-0.7 [100] (рисунок 1.9), что согласуется с теоретическими предсказаниями и ранними экспериментальными результатами, приведенными в работе [107].

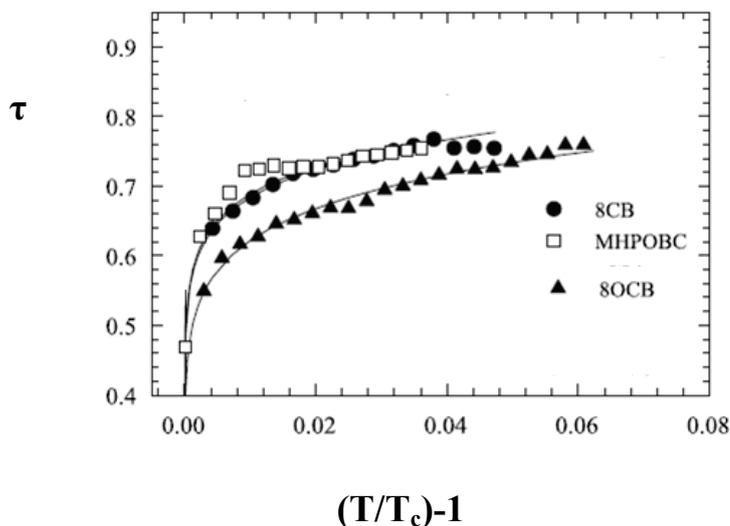


Рисунок 1.9 – Зависимости трансляционного параметра порядка от приведенной температуры (T_c – температура перехода N-SmA для 8CB и 8OCB, температура перехода I-SmA для MHPBC) [100]

В работе [109] методом дифракции рентгеновского излучения определены трансляционные параметры порядка для 3,5-бис-(п-5-гексенил-1-оксифенил)-изоксазола в температурном интервале 99-125 °C (рисунок 1.10). Из рисунка 1.10 видно, что трансляционный параметр порядка в N фазе принимает нулевое значение, вблизи перехода в SmA фазу растет до 0.45, в SmA фазе значение этого параметра составляет примерно 0.85-0.95. Кроме того, авторы [109] определяют ориентационные параметры порядка: в SmA фазе параметры P_2 и P_4 принимают значения 0.65-0.72 и 0.22-0.32, соответственно; в N фазе максимально достигаемые значения P_2 и P_4 составляют 0.62 и 0.18.

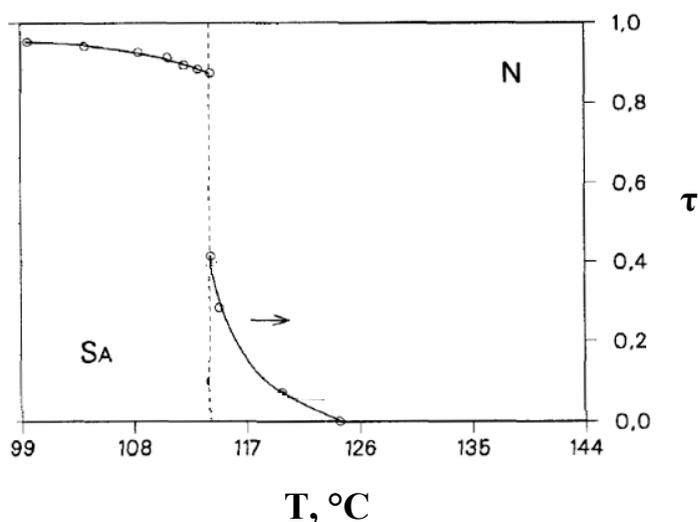


Рисунок 1.10 – Температурная зависимость трансляционного параметра порядка 3,5-бис-(п-5-гексенил-1-оксифенил)-изоксазола в SmA и N фазах [109]

Смешанный ориентационно-трансляционный параметр порядка σ был рассчитан по теории МакМиллана: σ меняется от 0.64 при 20 °С до 0.28 при 67.5 °С (SmA-N) [110]. Авторам не удалось сравнить теорию с экспериментом из-за отсутствия какого-либо способа вычисления смешанного параметра порядка из экспериментальных данных.

Имеются работы по определению методом SAXS угла наклона молекул ЖК [111, 95]. Значение угла наклона, определённое в работе [111], немного меньше значения, полученного оптическим методом: различие составляет порядка 3°. Показано, что зависимость угла наклона от температуры может быть аппроксимирована уравнением [110]:

$$\theta = \theta_0 (T_{SmC SmA} - T)^\beta \quad (1.17)$$

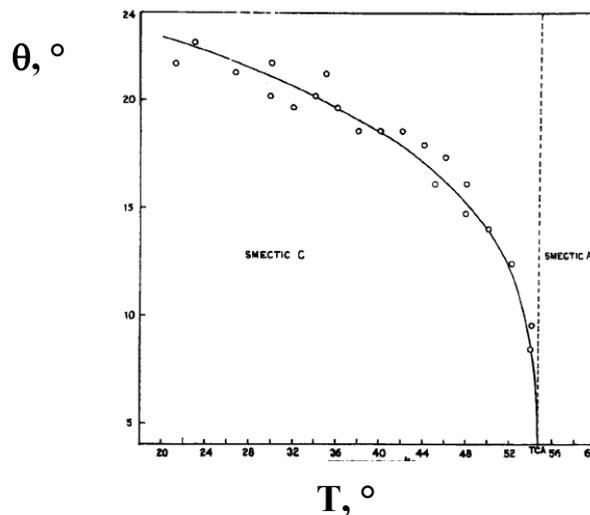


Рисунок 1.11 – Температурная зависимость измеренного угла наклона (точки) в SmC фазе жидкого кристалла 6040 [110]. Линия – расчет по уравнению (1.15), $T_{SmC SmA} = 54.7$ °С – температура перехода SmC – SmA

Таким образом, рентгеновской дифракцией можно определять и ориентационный, и трансляционный порядок в ЖК. Определение ориентационных параметров порядка ограничивается значениями P_2 и P_4 . Значения трансляционного параметра порядка получают экстраполяцией температурной зависимости интенсивности рассеяния к 0 К, поэтому получаемое значение этого параметра является не очень точным. Трансляционные параметры

порядка, определённые методами рассеяния нейтронов и рентгеновской дифракции, хорошо согласуются между собой.

1.2.7. Ядерный магнитный резонанс

Параметры ориентационной упорядоченности методом ЯМР получают из анизотропии химического сдвига, анизотропии дипольного и квадрупольного взаимодействий. Жесткие и относительно маленькие молекулы растворяют в ЖК и определяют матрицу упорядочения Заупе [9,10] из данных ЯМР [4].

Значения P_2 для жидкокристаллических веществ $3\text{Cu}_2\text{CuBF}_2$ и $5\text{CuCu}_2\text{BF}_2$ (формулы приведены в Таблице 1.1), определённые методом ЯМР, согласуются с P_2 , полученными методами двулучепреломления и с использованием диэлектрической проницаемости: различия в абсолютных значениях не превышают 0.1 [74]. Методом ЯМР в работе [74] ориентационный параметр порядка получали двумя способами: 1) из дипольных расщеплений ^{13}C - ^{19}F , учитывая вклады, появляющиеся из анизотропного скалярного взаимодействия, и возможные деформации геометрии из-за гармонических колебаний (NMR_{dip}), 2) по анизотропии химического сдвига ^{13}C (NMR_{Sh}) (рисунки 1.12 и 1.13).

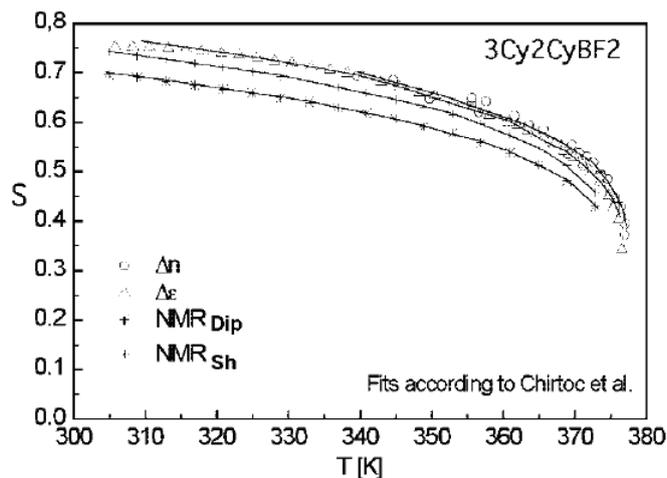


Рисунок 1.12 – Температурная зависимость параметра порядка второго ранга S в N фазе $3\text{Cu}_2\text{CuBF}_2$, определенная оптическим методом (Δn), диэлектрическим методом ($\Delta \epsilon$) и из дипольных расщеплений ^{13}C - ^{19}F (NMR_{Dip}), по химическим сдвигам ^{13}C (NMR_{Sh}) [74]

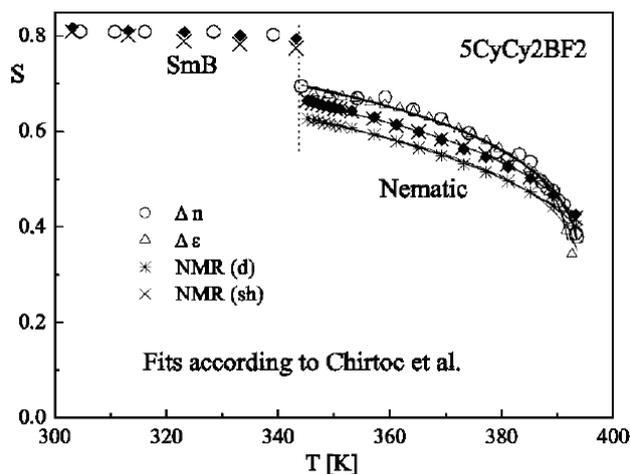


Рисунок 1.13 – Температурная зависимость параметра порядка S в N и SmB фазах $5\text{CyCy}2\text{BF}2$. Подписи аналогичны рисунку 1.12 [74]

Методом ЯМР (^{13}C) изучено ориентационное упорядочение в SmA фазе хирального жидкого кристалла 4-[4'-(1-метилгептилокси)]бифенил-4-(10-ундеценилокси)бензоата [112]. Количественный анализ химических сдвигов и дипольных расщеплений спектров ЯМР ароматических углеродов позволил авторам получить параметры порядка длинной молекулярной оси: элементы матрицы упорядочения Заупе S_{zz} и $(S_{xx}-S_{yy})$ в SmA фазе.

Метод ЯМР использовали для определения среднего значения S_{zz} (параметра порядка P_2 вдоль оси Z), который оказался равным 0.87 для бифенильных и 0.72 для фенильных фрагментов бинарной смеси нематических соединений, образующих смектическую Ad фазу. Ошибка определения S_{zz} составила около 10% [111].

Параметры P_2 РАА, определённые методом ЯМР и методом рассеяния нейтронов, хорошо согласуются между собой (рисунок 1.14).

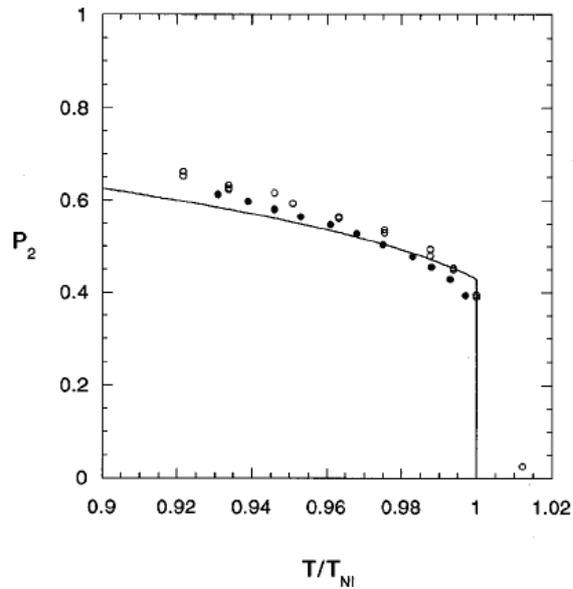


Рисунок 1.14 – Температурная зависимость P_2 РАА, определённого методами рассеяния нейтронов (пустые кружки) и ЯМР (полные кружки). Линия – зависимость, предсказываемая теорией Майера-Заупе [98]

Угол наклона молекул (рисунок 1.15) может быть определён методом ЯМР, как это сделано в работе [82].

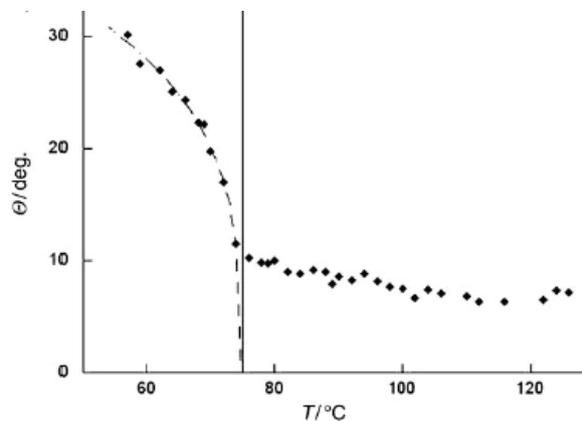


Рисунок 1.15 – Температурная зависимость угла наклона дейтерированной фенильной части образца 9HL-d₂ в SmA и SmC* фазах. Пунктирная линия – результат моделирования по формуле (1.17) [82]

Имеются работы, в которых методом ЯМР определяют и ориентационную, и трансляционную упорядоченность. Так, в работе [113] с помощью ЯМР (¹H) и ЯМР (²D) исследованы растворы бифенилена и пирена в N и SmA фазах 4,4'-

гептилазоксibenзола. На рисунке 1.16а приведены температурные зависимости трансляционных параметров τ_1 , τ_2 , τ_3 для этого ЖК. На рисунке 1.16б показаны τ_1 и τ_2 для различных зондов в данном ЖК. Отрицательные значения τ_1 и τ_2 указывают на то, что молекулы растворённых веществ «предпочитают» находиться в межслоевых областях, что подтверждается и в других работах [114-116]. Положительные значения трансляционных параметров порядка свидетельствуют о слоистой структуре SmA.

ЯМР (^1H) используют для определения коэффициентов диффузии в N и SmA фазах ЖК, затем из коэффициентов диффузии определяют трансляционный параметр порядка [117]. Авторами найдено, что трансляционный параметр порядка в гомологическом ряду алкилазоксibenзолов увеличивается с увеличением длины углеводородной цепи. Этот вывод согласуется с тем, что смектическая фаза образуется при увеличении углеводородного хвоста.

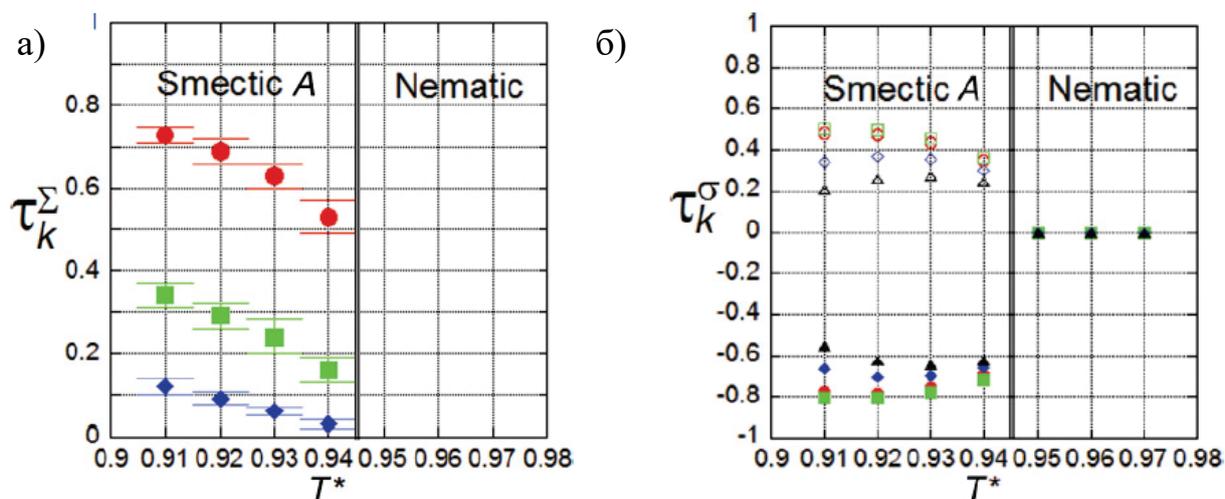


Рисунок 1.16 – Зависимость трансляционных параметров порядка τ_k от приведенной температуры $T^* = T/T_{NI}$: а) растворителя, индекс $k=1$ (красные кружки), $k=2$ (зеленые квадраты), $k=3$ (голубые ромбы), б) растворенного вещества: 1,4-дихлорбензол (красные кружки), нафталин (зеленые квадраты), бифенилен (голубые ромбы), пирен (черные треугольники). Закрытые символы соответствуют $k=1$, открытые символы соответствуют $k=2$ [113]

Таким образом, метод ЯМР позволяет определять ориентационную и трансляционную упорядоченность жидких кристаллов. Недостатком ЯМР является плохое разрешение спектральных линий.

1.2.8. Электронный парамагнитный резонанс

Одним из наиболее распространенных методов измерения вращательной подвижности молекул, определения их ориентационного порядка и исследования тонких структурных особенностей организованных органических и биологических материалов является спектроскопия ЭПР в варианте методики парамагнитного зонда. Парамагнитными зондами называют стабильные парамагнитные молекулы, вводимые в исследуемые системы. В качестве парамагнитных зондов могут быть использованы нитроксильные радикалы, перекисные радикалы, ион-радикалы, ионы переходных металлов и их комплексов [119]. Например, в работах [120-122] для исследования ЖК использовали парамагнитный зонд ванадилацетилацетонат. Наиболее часто в качестве парамагнитных зондов используются нитроксильные радикалы поскольку, во-первых, они устойчивы в широком интервале температур; во-вторых, их структура может быть модифицирована химическим путём практически без изменения парамагнитных свойств [Глава 10 в 118]. Помимо этого, магнитная анизотропия нитроксильных радикалов делает спектры ЭПР весьма информативными.

При изучении поведения крупных молекул и молекулярных ансамблей (полимеров, белков, биомембран и т.п.) парамагнитный зонд "пришивают" к изучаемому объекту химическими связями. В этом случае парамагнитный зонд называют парамагнитной меткой.

Электронно-спиновая релаксация и упорядочение в смектических и переохлаждённых нематических ЖК также изучены методом парамагнитного зонда [123].

Ориентационную функцию распределения (ОФР) часто представляют в виде экспоненты больцмановского типа [124-129]. Так, например, в работе [124]

были определены параметры порядка P_2 и P_4 нематического ЖК. Представляя ОФР в том же виде, параметры P_2 определены для нематической, смектической и холестерической мезофаз различных ЖК [125].

Авторы работ [130, 131] решением стохастического уравнения Лиувилля определили ориентационную упорядоченность парамагнитного зонда, учитывая влияние вращения молекул на форму спектра ЭПР.

В работе [132] найдено, что существует «включение» нитроксильного зонда между смектическими слоями ЖК, зависящее от относительной силы латеральных и межслоевых взаимодействий, и определены элементы матрицы Заупе; авторами было установлено, что зонды ведут себя по-разному в одном и том же смектическом ЖК: наибольшее значение параметра порядка наблюдается у «жестких» вытянутых зондов, что видно из рисунка 1.17.

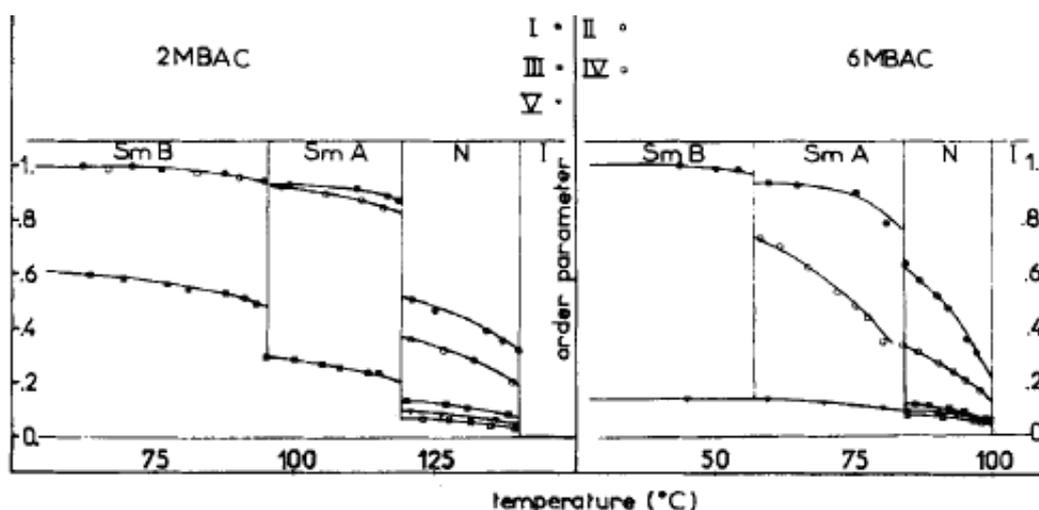


Рисунок 1.17 – Температурные зависимости параметра порядка длинной оси нитроксильных зондов [132]

Проф. Дж. Фрид (J. Freed, Cornell University, Ithaca, New York, USA) и соавторы [27] впервые применили метод ЭПР-томографии (DID-ESR) для изучения анизотропии трансляционной диффузии парамагнитных зондов холестанового ряда (CSL) и дейтерированного TEMPON в SmA фазе эвтектического жидкого кристалла. Авторы установили, что для парамагнитного зонда CSL $k=D_{\perp}/D_{\parallel} < 1$ при температуре ниже $T=26-27$ °C, что свидетельствует о

нематикоподобном поведении, а при температуре выше $T=26-27\text{ }^{\circ}\text{C}$ $k>1$, что свидетельствует о смектикоподобном поведении. Для дейтерированного TEMPON $k>1$ во всем температурном интервале. Таким образом, используя метод ЭПР, можно делать выводы об особенностях трансляционной диффузии зондов в ЖК.

В работах [133-136] был разработан другой алгоритм расчета ОФР, основанный на совместном численном моделировании угловой зависимости спектра ЭПР (под угловой зависимостью спектра ЭПР подразумевают набор спектров, зарегистрированных при различном положении образца относительно вектора напряжённости магнитного поля). В работах [1-3, 133] описанным методом получены ОФР различных радикалов в полимерных и жидкокристаллических матрицах. Было показано [1], что ряд стабильных нитроксильных радикалов, обладающих жёстким центральным фрагментом, намного лучше отражает ориентацию нематических жидких кристаллов, чем стандартные парамагнитные зонды пиперидинового ряда. Параметры порядка до 10 ранга включительно определены для различных нитроксильных зондов в нематическом 5СВ и смектическом 8СВ [3]. Теоретически такой метод определения ОФР позволяет определять параметры порядка любого ранга.

В таблице 1.8 приведены значения ориентационных параметров порядка различных жидких кристаллов. Сравнительный анализ данных, приведённых в таблицах 1.3, 1.4 и 1.8, показал, что для нематической фазы жидкого кристалла 5СВ параметр P_2 , определенный методом ЭПР, для разных парамагнитных зондов, находится в интервале 0.55-0.76 [3], что согласуется со значениями, найденными методами двулучепреломления [64, 65], рамановской спектроскопии [86, 87], ЯМР [137-140]. Для смектической А фазы жидкого кристалла 8СВ авторами работы [50] методом ЭПР получен гораздо более низкий параметр порядка, чем в [3], в котором он принимает значения 0.62-0.67, и чем методом двулучепреломления, которое даёт величины параметра порядка, находящиеся в интервале 0.54-0.60 [63, 65, 66]. Метод ЯМР даёт значение P_2 , равное 0.62, в то время, как параметр порядка второго ранга этого жидкого кристалла, найденный

методом флуоресценции [72], на 0,17 ниже. Рамановская спектроскопия и оптическая спектроскопия [84] дают значения P_2 ~ на 10% меньше.

Таблица 1.8 – Ориентационные параметры порядка различных ЖК, определенные методами магнитного резонанса

ЖК	Мезофаза	T, К	P_2	P_4	Метод	Ссылка
5CB	N	77	0.71	0.40	ЭПР	3
5CB	N	295-308	0.6-0.4		ЯМР	137
5CB	N	294-304	0.49-0.32		ЯМР	138
5CB	N	294-308	~0.6-0.3		ЯМР	139
5CB	N	306	0.68		ЯМР	140
5CB	N	297-308	0.76-0.35		ЭПР	141
5CB	N	303	0.64		ЭПР	141
6CB	N	300	0.64		ЯМР	140
7CB	N	313	0.64		ЯМР	140
8CB	N	311	0.62		ЯМР	140
8CB	SmA	77	0.76	0.51	ЭПР	3
8CB	SmA	295	0.45		ЭПР	50
8CB	N	308	0.26		ЭПР	50
3Cy2CyBF2	N	310	0.7		ЯМР _{Dip}	74
3Cy2CyBF2	N	310	0.74		ЯМР _{Sh}	74
5CyCy2BF2	SmB	305	0.82		ЯМР _{Sh}	74
5CyCy2BF2	N	346	0.62		ЯМР _d	74
5CyCy2BF2	N	346	0.66		ЯМР _{Sh}	74

1.3. Заключение

На основании проведенного анализа литературы можно сделать вывод, что имеется достаточно широкий спектр методов определения ориентационной упорядоченности, однако существующие методы, в основном, ограничиваются определением параметров порядка P_2 . В частности, величину параметра порядка второго ранга определяют с помощью измерений двулучепреломления и дихроизма оптического поглощения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной области. Параметры порядка P_2 и P_4 определяют с помощью рамановской спектроскопии и измерений поляризации флуоресценции.

Ориентационные параметры порядка высоких рангов ($>P_4$) измеряют с помощью рассеяния нейтронов, дифракции рентгеновского излучения и спектроскопии магнитного резонанса. Однако, в литературе имеются весьма ограниченные сведения о величинах параметров порядка высоких рангов и надёжность имеющихся данных не велика. Таким образом, задача построения надёжных ориентационных функций распределения для жидких кристаллов и выяснения закономерностей их изменений при изменении условий в настоящее время не решена.

Результаты измерения величин параметров порядка для одних и тех же ЖК с использованием различных экспериментальных методов часто демонстрируют довольно большие расхождения. По-видимому, эти расхождения вызваны тем, что различные методы характеризуют упорядоченность различных фрагментов молекул или различных молекулярных осей. В связи с этим, представляется полезным чёткое определение молекулярных осей, к которым относятся величины измеренных параметров порядка.

Сведений о пространственном расположении молекул жидкого кристалла и примесных молекул в жидкокристаллической среде в литературе явно недостаточно и они также характеризуются небольшой надёжностью. Известны лишь эпизодические, и только качественные сведения о локализации молекул зондов в структуре смектических ЖК.

2. Методика эксперимента

2.1. Используемые вещества

В работе были использованы следующие жидкокристаллические вещества. 4-н-октил-4'-цианобифенил (8CB) фирмы Aldrich был использован без дополнительной очистки. П-гексилоксифениловый эфир п-октилоксибензойной кислоты (Н-114) и п-гексилоксифениловый эфир п-децилоксибензойной кислоты (Н-115) были синтезированы РИАП (Киевский завод реактивов, индикаторов и аналитических препаратов) и очищены перекристаллизацией из этилацетата. Жидкий кристалл п-децилоксибензилиден-п-толуидин (Н-59) был очищен перекристаллизацией из этанола. Смесевой жидкий кристалл LQ-600 («ФИАН») использовали без дополнительной очистки. Структурные формулы молекул жидких кристаллов приведены на рисунке 2.1.

Использованные жидкокристаллические вещества при температурах выше существования кристаллической (Cr) фазы и ниже перехода в изотропную (Iso) фазу образуют нематические (N) и смектические (SmA, SmB, SmC, SmE) мезофазы. Ниже приведены температуры фазовых переходов используемых мезоморфных веществ в градусах Кельвина.

Cr – (295) – SmA – (305) – N – (313) – Iso для 8CB [142];

Cr – (329.1) – SmC – (338.6) – N – (362.4) – Iso для Н-114 [143, 144];

(SmE – (311.1) – SmB – (317.6)) – Cr – (335.6) – SmC – (350.6) – SmA – (356.4) – N – (362.0) – Iso для Н-115 [144, 145].

Cr – (318.8) – SmB – (335.7) – SmA – (347.3) – N – (348.6) – Iso для Н-59 [146];

Cr – (281) – SmC* – (325) – SmA* – (338) – N* – (344) – Iso для смешаного ЖК LQ-600 [температуры переходов LQ-600 были измерены в группе д. ф.-м. н. Е.П. Пожидаева].

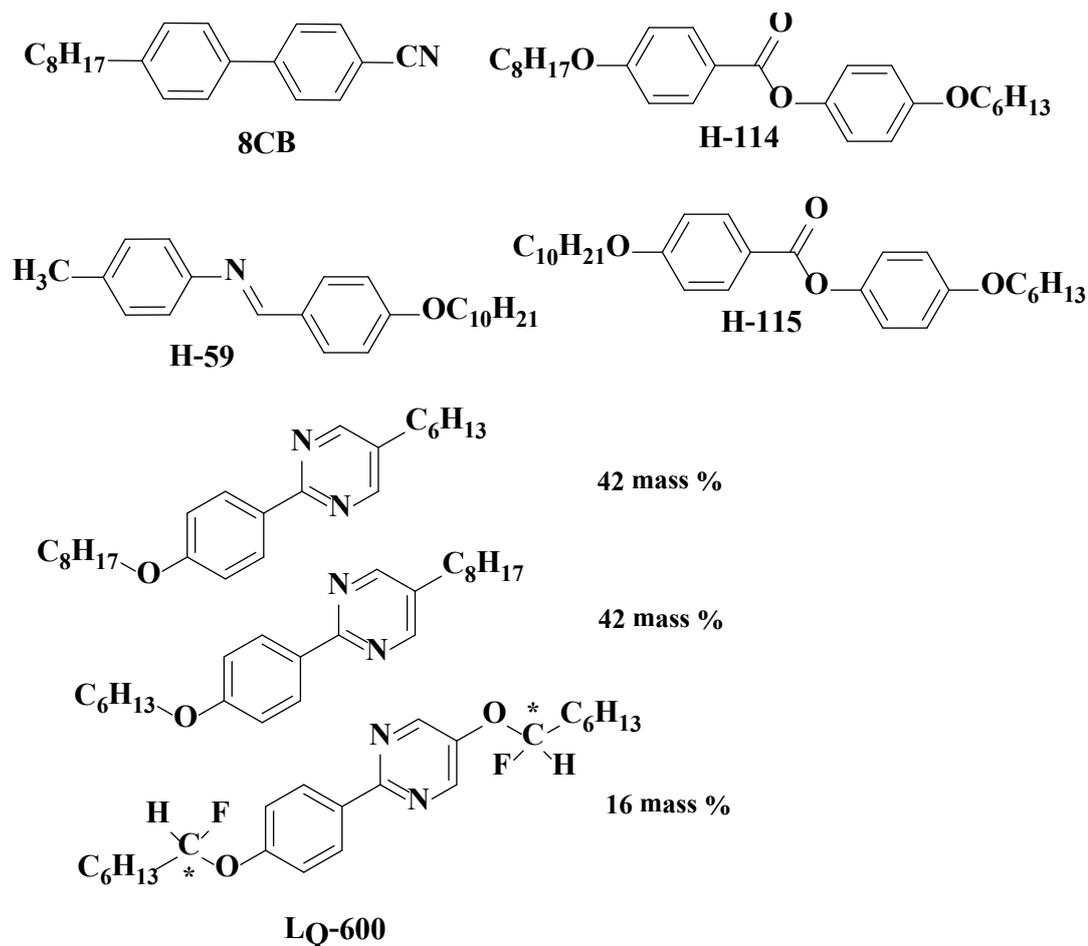


Рисунок 2.1 – Жидкокристаллические матрицы

В качестве парамагнитных зондов в работе использовали стабильные нитроксильные радикалы, формулы которых приведены на рисунке 2.2. Радикалы С4, С7, С11, С13, С15 были предоставлены профессором Р. Тамурой (Университет Киото, Япония). Методика синтеза этих радикалов описана в работах [147, 148]. Радикалы А1, А2, А3, А4, А5 синтезированы в лаборатории профессора С. Боттла (Университет Квинсленда, Австралия). Методики синтеза радикалов А1, А2 описаны в [149], А3 в [150], А4 в [151], А5 в [152]. Радикал TRV был любезно предоставлен В. К. Черкасовым (ИМХ РАН им. Г. А. Разуваева, Нижний Новгород, Россия). Выбор перечисленных нитроксильных радикалов был обусловлен следующими причинами. Парамагнитные зонды С4, С7, С11, С13 и С15 содержат фенилбензоатный фрагмент, присутствующий и в молекулах жидкокристаллических матриц Н-114, Н-115. Мы полагаем, что молекулы этих

зондов должны «хорошо» встраиваться в структуру жидких кристаллов Н-114, Н-115. Вещества А1, А2, А4, А5 имеют в своем составе конденсированные ароматические фрагменты. Мы считаем, что такие зонды могут вступать в стеклинговые взаимодействия с конденсированными системами, присутствующими в молекулах жидких кристаллов, и, таким образом, ориентироваться вместе с последними.

Нитроксильные радикалы $Сп$ проявляют жидкокристаллические свойства. Они образуют нематические (N), холестерические (N^*), смектические С (SmC) и хиральные смектические (SmC^*) мезофазы в следующих температурных интервалах [Т, К]:

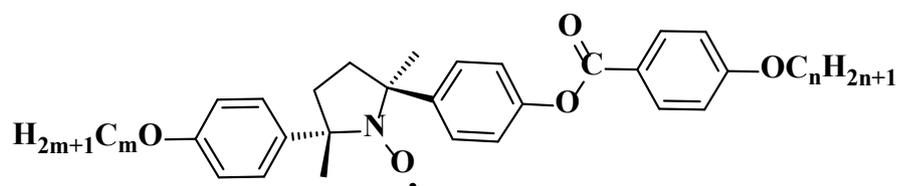
$Cr - (336.5) - N - (376.3) - Iso$ для (\pm) -C7

$Cr - (352.5) - N^* - (376.7) - Iso$ для (S,S)-C7,

$Cr - (345.1) - SmC - (359.3) - N - (363.5) - Iso$ для (\pm) -C13

$Cr - (340.4) - SmC^* - (359.2) - N^* - (364.0) - Iso$ для (S,S)-C13.

Вещества C7, C13 были исследованы в рацемической смеси и (S,S)-конфигурации, C4 – в форме (S,S)-энантиомера.



C4 (m=n=4), C7(m=7,n=8), C11 (m=n=11), C13(m=n=13),C15 (m=n=15)

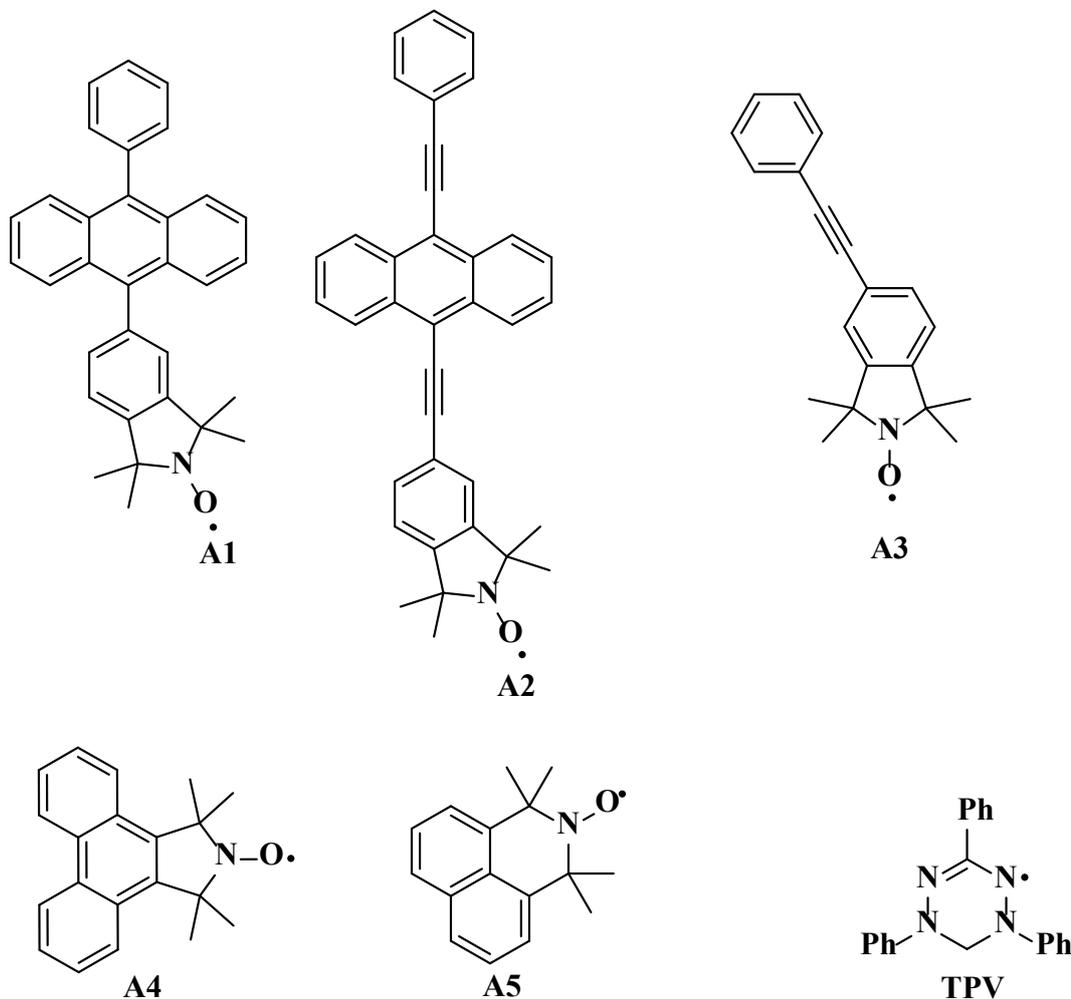


Рисунок 2.2 – Парамагнитные зонды

Пористый полиэтилен (ППЭ) содержит поры, диаметром 100-200 нм, ориентированные преимущественно в одном направлении. Такой полиэтилен был получен экструзией из расплава и любезно предоставлен нам профессором Г. К. Ельяшевич (Институт ВМС РАН, Санкт-Петербург). Степень кристалличности полимера составляет 57%, размер ламелей – 18 нм. На рисунке 2.3 изображены поры этого полиэтилена (а) и их распределение по размерам (б).

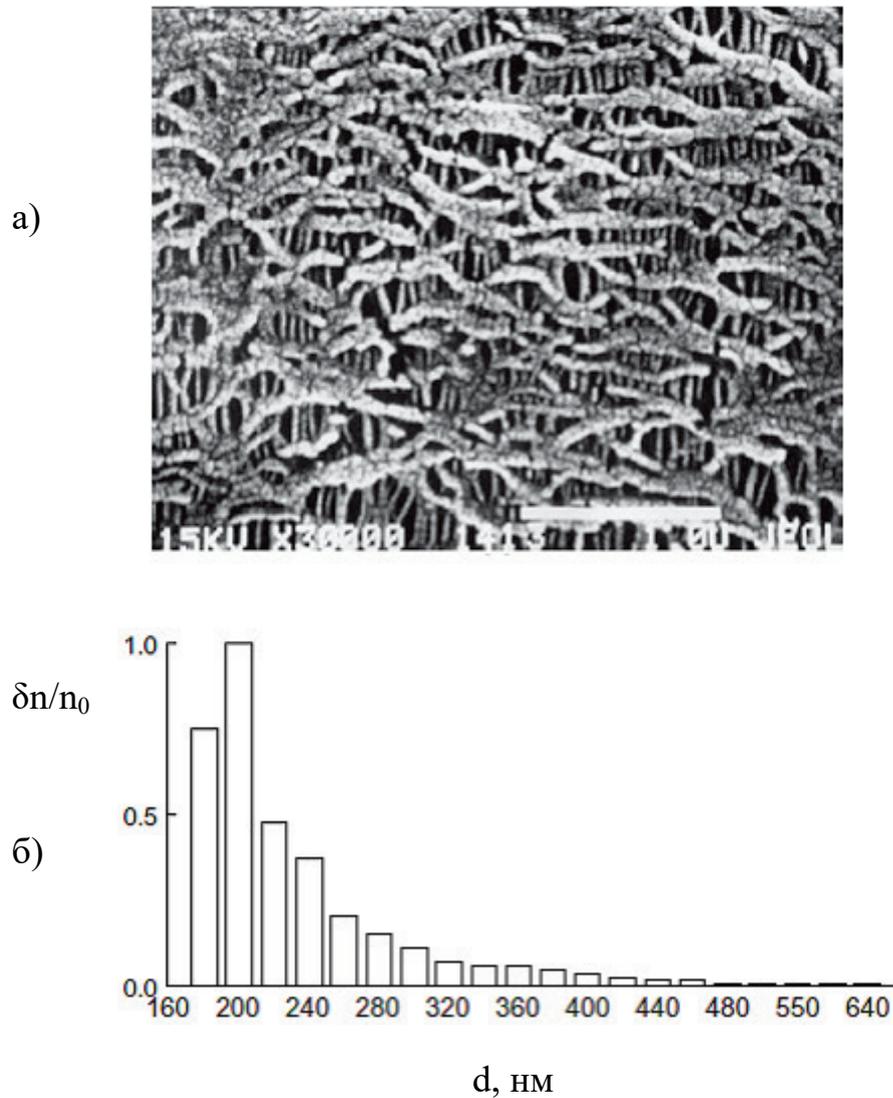


Рисунок 2.3 – Электронно-микроскопическая картина поверхности ППЭ, полученная методом сканирующей электронной микроскопии (а), и распределение по размерам сквозных каналов для ППЭ, полученное методом фильтрационной порометрии (б). На осях d – диаметр пор, $\delta n/n_0$ – число сквозных пор в интервале размеров от d_i до d_{i+1} по отношению к числу пор с размером, соответствующим наиболее вероятному значению функции распределения [153]

2.2. Приготовление образцов

2.2.1. Растворы парамагнитных зондов в жидких кристаллах

Растворы парамагнитных зондов в жидких кристаллах концентрацией около $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л помещали в кварцевые ампулы для спектроскопии ЭПР (внутренний

диаметр ампулы 3 мм, высота образцов до 10 мм) и вакуумировали в течение нескольких часов при давлении 10^{-3} мм. рт. ст.

Экспериментальное измерение угловых зависимостей чистых парамагнитных ЖК было проведено в Японии в группе проф. Р. Тамуры [154, 155]. Для этого были использованы тонкостенные сэндвичевые ЖК ячейки толщиной 4 мкм (ЕНС Со., Япония). Ячейка состояла из двух стеклянных пластинок, покрытых натёртым полиимидом. Размер ячейки составлял 25 мм × 12 мм. Направление натирки верхних и нижних пластинок было противоположным. Вещество в изотропном состоянии вводили в отверстие в ячейке под действием капиллярных сил в вакууме, затем ячейку охлаждали до комнатной температуры. Для получения данных по вращению вокруг двух осей использовали ячейки с направлениями натирки вдоль и поперёк длинной оси ячейки.

2.2.2. Полимерно-жидкокристаллические композиции

Для получения угловых зависимостей спектров ЭПР в температурной области существования нематической фазы использовали полимерно-жидкокристаллические композиции, которые представляли собой образцы пористого полиэтилена (ППЭ) с введёнными в них растворами зондов в ЖК. В настоящей работе в ППЭ вводились зонд С11 в жидком кристалле 8СВ и зонд С11 в жидком кристалле LQ-600. Для этого зонд С11 в жидком кристалле наносили на поверхность ППЭ, затем раствор самопроизвольно втягивался в поры полиэтилена под действием поверхностных сил, остатки жидкого кристалла удалялись с поверхности пленки. Когда весь жидкий кристалл входил внутрь пор полиэтилена, полимерную плёнку растягивали в несколько раз. Полученную растянутую пленку складывали «гармошкой» и прикрепляли к специальному держателю для образцов, как показано на рисунке 2.4. Направление растяжения полимера соответствовало направлению ориентации ЖК.

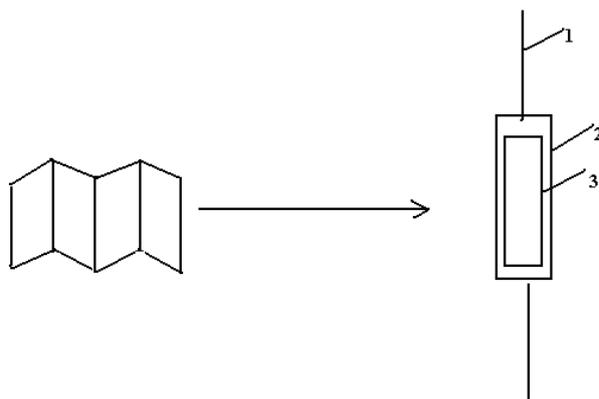


Рисунок 2.4 – Схема получения образца, содержащего полимерно-жидкокристаллические композиции. Обозначения: 1 – держатель для образца, 2 – стеклянные пластинки, 3 – плёнки пористого полиэтилена с введенным в них раствором жидкого кристалла, содержащего парамагнитный зонд. Направление растяжения ППЭ – горизонтальное

2.2.3. Монодоменные образцы

Монодоменные образцы парамагнитных зондов в жидких кристаллах получали следующим образом. Кварцевые пластинки гидрофобизовали согласно [156, 157]: помещали на 24 часа в атмосферу насыщенных паров $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$, после чего многократно промывали перегнанным хлороформом и высушивали. Затем между пластинками помещали раствор парамагнитного зонда в жидком кристалле. Монодоменные образцы были приготовлены для двух систем: С4/8СВ и А5/8СВ.

2.3. Ориентирование образцов

Для создания ориентационной упорядоченности раствор зонда в жидком кристалле выдерживали в магнитном поле ЭПР спектрометра (напряжённость поля составляла 5000-6000 Гс) при температуре существования изотропной фазы в течение 5 минут, затем понижали температуру до середины температурного интервала существования нематической фазы, при которой выдерживали образец в течение 5 минут, затем понижали температуру до середины температурного интервала существования смектической фазы, при которой вновь выдерживали образец в течение 5 минут. Ось анизотропии при приготовлении

ориентированного образца данным способом была направлена перпендикулярно оси ампулы.

В случае наличия нескольких смектических фаз у жидкого кристалла, сначала регистрировали угловую зависимость в высокотемпературной фазе, затем переходили к низкотемпературной.

Перед регистрацией угловой зависимости спектров ЭПР образцов при низких температурах ориентировали образец аналогичным образом и затем, не вынимая образец из магнитного поля, быстро охлаждали его до 77 К погружением в жидкий азот.

Образцы жидкого кристалла в ППЭ ориентировали действием пор. Было установлено, что жидкий кристалл, введённый в поры полиэтилена, не ориентируется магнитным полем ЭПР-спектрометра.

2.4. Регистрация спектров ЭПР

Спектры ЭПР образцов регистрировали с помощью спектрометров X-диапазона «Varian E-3» и «Bruker EMXplus».

При температуре кипения жидкого азота ($T=77$ К) для систем C4, C11, C15 в 8CB и A1–A5 в 8CB в спектрах наряду со спектром парамагнитных частиц регистрируется примесь спектра дисперсии (это явление называется «эффектом быстрого прохождения через резонанс» [158]). Повышение температуры до температуры кипения жидкого метана приводит к увеличению скорости релаксации и позволяет свести к минимуму «эффект быстрого прохождения», поэтому регистрация спектров в отсутствие вращения парамагнитных частиц осуществлялась при $T=111$ К (сосуд Дьюара заполнялся жидким метаном). Для систем, в которых отсутствует «эффект быстрого прохождения», спектры регистрировали при 77 К. Регистрация спектров на спектрометре «Varian E-3» осуществлялась в сжиженных газах в сосуде Дьюара. Температура газового потока на спектрометре «Bruker EMXplus» контролировалась с помощью температурной приставки.

При регистрации спектров образцов при температурах мезофаз ампулы в резонаторе спектрометра находились в дьюаровской трубке, через которую осуществлялся продув газообразного азота нужной температуры, которая контролировалась автоматически. С помощью специальных экспериментов было установлено, что образцы принимают заданную температуру в течение ~ 3 минут.

Угловая зависимость спектров ЭПР регистрировалась при изменении угла между осью анизотропии образца и направлением магнитного поля. При этом образец поворачивался вокруг оси, перпендикулярной его оси анизотропии (директору жидкого кристалла). Типичная угловая зависимость представляла собой 19 спектров, зафиксированных с шагом 10 градусов в интервалах $0-90^\circ$ и $95-175^\circ$. Образец поворачивали в резонаторе спектрометра с помощью гониометра. При регистрации угловой зависимости на спектрометре «Varian E-3» использовали ручной гониометр. При регистрации угловой зависимости на спектрометре «Bruker EMXplus» был использован автоматический гониометр. Точность установки угла составляла $\pm 0.5^\circ$.

Количество парамагнитных центров в образцах определяли с помощью стандартной процедуры [159]. В качестве стандарта использовали монокристалл $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с известным количеством парамагнитных центров.

2.4. Методика моделирования спектров ЭПР

Определение магнитнорезонансных параметров парамагнитных частиц, параметров ориентации и параметров вращения осуществляли путем минимизации суммы квадратов отклонений рассчитанных спектров от экспериментальных [160].

Численное моделирование спектров ЭПР в отсутствие вращательной подвижности молекул (в жёстком пределе) осуществляли согласно методу, описанному в [133, 134], при этом был использован спин-гамильтониан, включающий члены второго порядка теории возмущений в приближении слабого внешнего поля [161] в предположении совпадения главных осей тензора СТВ и g-тензора парамагнитного фрагмента зонда [Глава 6 в 118, 162].

Форма индивидуальной резонансной линии описывалась конволюцией (свёрткой) функций Гаусса и Лоренца:

$$F(H) = \frac{\sqrt{2}}{h_G \sqrt{\pi}} \operatorname{Re} \left\{ \omega \left[\frac{(H_0 - H)\sqrt{2}}{h_G} + i \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{h_L}{h_G} \right] \right\} \quad (2.1)$$

где $\omega(z) = e^{-z^2} \left(1 + \frac{2i}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt \right)$, H_0 – центр поля, h_G , h_L – расстояния между точками максимального наклона гауссовой и лоренцевой функций, соответственно.

Ширины линий описывались тензорами второго ранга. Выяснилось, что спектры ЭПР для всех изученных систем могут быть описаны в пределах ошибок регистрации при совпадении главных осей тензоров ширин линий и главных осей g-тензора.

Теоретические спектры ЭПР рассчитывались в соответствии с формулой:

$$I(H, \theta, \varphi) = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} F(H, g_{eff}, a_{eff}, h) \rho(\beta, \gamma) \sin \beta d\beta d\gamma \quad (2.2)$$

где $I(H, \theta, \varphi)$ – интенсивность резонансного сигнала, (θ, φ) – углы, определяющие положение вектора напряжённости магнитного поля в системе координат образца, (β, γ) – углы Эйлера, определяющие взаимную ориентацию оси симметрии образца и системы координат отдельной парамагнитной частицы, F – форма индивидуальной резонансной линии, g_{eff} и a_{eff} – эффективные значения g-фактора и константы СТВ, соответственно, h – значение ширины индивидуальной резонансной линии (расстояние между точками максимального наклона), $\rho(\beta, \gamma)$ – ориентационная функция распределения парамагнитных частиц в аксиальном образце.

Моделирование спектров ЭПР неориентированных образцов (образцов, в которых все частицы ориентированы статистически), зарегистрированных при температурах существования мезофаз, проводили с помощью программы [163], позволяющей учитывать влияние вращательной диффузии парамагнитных молекул на форму спектра ЭПР. Определяемыми параметрами являлись коэффициенты вращательной диффузии радикалов, а также углы,

характеризующие направление осей вращения в магнитной системе координат парамагнитной частицы.

2.5. Определение магнитнорезонансных параметров радикалов

Магнитнорезонансные параметры парамагнитного зонда и его параметры ориентации совместно влияют на форму спектра ЭПР, поэтому они не могут быть определены одновременно. В связи с этим сначала путём моделирования спектров ЭПР неориентированных образцов определяли магнитнорезонансные параметры радикалов. Затем, анализируя угловую зависимость спектров ЭПР этого же образца и используя полученные магнитнорезонансные параметры, определяли параметры ориентации.

На рисунке 2.5 в качестве примера приведён спектр зонда С11 в жидком кристалле 8СВ, зарегистрированный в жидком метане ($T=111\text{ K}$), а также результат его компьютерного моделирования. Видно, что отклонение расчётного спектра от экспериментального не превышает уровня экспериментального шума.

Поскольку расстояние между экстремумами крайних компонент спектра равно $2A_{zz}$, значение последней при моделировании определяется достаточно точно. В отличие от этого, компоненты СТВ A_{xx} и A_{yy} накладываются друг на друга в центральной части спектра, поэтому они определяются с большими погрешностями.

При моделировании экспериментальных спектров определялись магнитнорезонансные параметры, т.е. компоненты А- и g-тензоров. Кроме того, определяемыми параметрами были также ширины лоренцевой и гауссовой функций, описывающих форму линии. Лоренцева и гауссова ширины линий представлялись в виде тензоров второго ранга и определялись в ходе моделирования спектров. Магнитнорезонансные параметры изученных радикалов в жидких кристаллах, полученные при моделировании спектров, приведены в таблице 2.1.

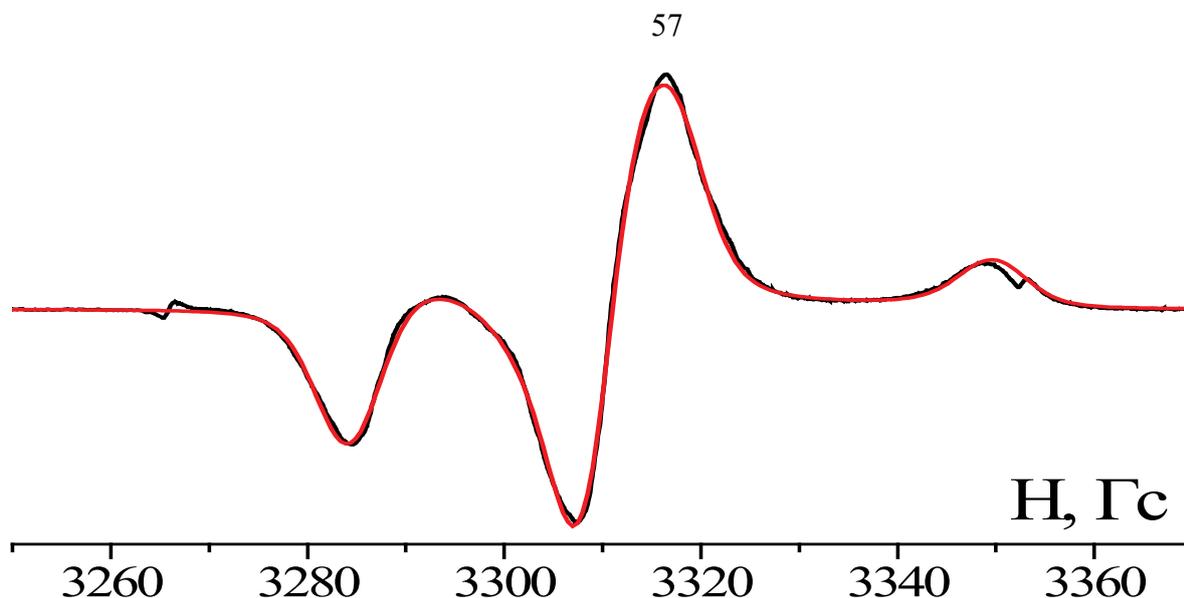


Рисунок 2.5 – Спектр ЭПР неориентированного образца радикала C11 в 8CB, зарегистрированный при температуре 111 К. Чёрная линия – экспериментальный спектр, красная линия – результат моделирования

Зонды A4 и A5 в жидком кристалле Н-115 выкристаллизовываются в отдельную фазу при замораживании, поэтому спектры этих образцов при низких температурах представляют собой неструктурированные синглеты. Экспериментально было проверено, что этот эффект не зависит от концентрации парамагнитных зондов. Магнитнорезонансные параметры для этих систем были взяты равными параметрам соответствующих зондов в жидком кристалле Н-114. При получении магнитных параметров A5 в Н-114 учитывали частичную кристаллизацию зонда, которая составляла $\sim 10\%$ от общего количества парамагнитных молекул.

Из данных таблицы 2.1 можно заключить, что магнитнорезонансные параметры радикалов в используемых жидкокристаллических матрицах близки. Различие наблюдается главным образом в анизотропии g_x-g_y . Кроме того, необходимо отметить, что магнитнорезонансные параметры не зависят от длины углеводородных заместителей в молекулах зондов C4, C11, C15.

Таблица 2.1 – Магнитнорезонансные параметры парамагнитных зондов в жидкокристаллических матрицах

Зонд	Матрица	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	A_{xx} , Гс	A_{yy} , Гс	A_{zz} , Гс
		± 0.0002	± 0.0002	± 0.0002			
C4	8CB	2.0090	2.0060	2.0021	2.6 \pm 1.8	4.8 \pm 0.6	32.87 \pm 0.23
C4	H-114	2.0089	2.0065	2.0023	3.3 \pm 0.3	3.8 \pm 0.1	32.18 \pm 0.07
C4	H-115	2.0089	2.0065	2.0023	4.0 \pm 0.3	3.7 \pm 0.1	32.18 \pm 0.07
C4	H-59	2.0089	2.0063	2.0024	1.7 \pm 1.1	3.8 \pm 0.3	32.21 \pm 0.15
C11	8CB	2.0090	2.0060	2.0021	2.6 \pm 1.8	4.8 \pm 0.6	32.68 \pm 0.23
C11	LQ-600	2.0091	2.0060	2.0022	2.2 \pm 0.8	4.6 \pm 0.3	32.10 \pm 0.13
C15	H-114	2.0089	2.0065	2.0023	3.3 \pm 0.3	3.8 \pm 0.1	32.18 \pm 0.07
C15	H-115	2.0089	2.0065	2.0023	4.0 \pm 0.3	3.7 \pm 0.1	32.18 \pm 0.07
A1	8CB*	2.0092	2.0068	2.0025	5.3 \pm 0.3	4.3 \pm 0.3	33.15 \pm 0.05
A2	8CB*	2.0090	2.0062	2.0024	4.2 \pm 0.3	4.7 \pm 0.3	33.70 \pm 0.05
A4	8CB*	2.0091	2.0066	2.0026	3.2 \pm 0.3	6.5 \pm 0.3	33.34 \pm 0.05
A5	8CB*	2.0097	2.0068	2.0023	7.0 \pm 0.3	4.8 \pm 0.3	34.17 \pm 0.05
A4	H-114	2.0089	2.066	2.0028	3.0 \pm 0.3	5.3 \pm 0.3	32.70 \pm 0.05
A5	H-114	2.0094	2.0068	2.0028	6.4 \pm 0.3	4.4 \pm 0.3	33.55 \pm 0.05

* – параметры определены в работе [3].

2.6. Определение ориентационных функций распределения при низких температурах

Путём совместного численного анализа угловой зависимости спектра ЭПР были определены коэффициенты разложения ОФР магнитных осей зонда и ОФР главной оси ориентации в ряд по ортонормированным функциям. Функция распределения магнитных осей зонда (формула 1.3 Главы 1) описывает ориентационное распределение директора образца в системе координат g -тензора парамагнитной молекулы. Такая функция распределения обладает орторомбической симметрией, поскольку главные оси A - и g -тензоров нитроксильных радикалов соосны. В связи с этим существует восемь неразличимых ориентаций частицы в спектре ЭПР. ОФР магнитных осей

представляет собой набор из восьми одинаковых «лепестков». Ненулевыми коэффициентами в случае орторомбической симметрии в ряду (1.3) являются коэффициенты a_{jm} с чётными j и m .

Параметры порядка магнитных осей X , Y , Z зонда могут быть рассчитаны из коэффициентов разложения ОФР магнитных осей в ряд сферических гармоник второго порядка a_{20} , a_{22} по следующим формулам:

$$F_X = -\frac{a_{20}}{10} - \frac{6a_{22}}{5} \quad (2.3)$$

$$F_Y = -\frac{a_{20}}{10} + \frac{6a_{22}}{5} \quad (2.4)$$

$$F_Z = \frac{a_{20}}{5} \quad (2.5)$$

Каждые два «лепестка», симметричные относительно центра координат, представляют собой функцию распределения главной ориентационной оси. Главной ориентационной осью (осью ориентации) называется ось, которая ориентируется в образце в максимальной степени. Аксиальная ориентационная функция распределения главной ориентационной оси молекулы описывается формулой:

$$\rho(\beta) = \sum_{j=0}^{\infty} A_{j0} P_j(\cos \beta) \quad (2.6)$$

Определяемыми параметрами моделирования при нахождении ОФР главной ориентационной оси являлись коэффициенты разложения ОФР и углы θ , φ , определяющие положение оси ориентации в системе координат g -тензора парамагнитной частицы. Угол θ – это угол между ориентационной осью и осью g_{zz} , которая направлена вдоль p -орбиталей атомов азота и кислорода парамагнитного фрагмента зонда. Угол φ – угол между проекцией ориентационной оси на плоскость $(g_{xx}g_{yy})$ и осью g_{xx} , совпадающей со связью NO. Направление главных осей g -тензора в нитроксильном фрагменте изображено на рисунке 2.6.

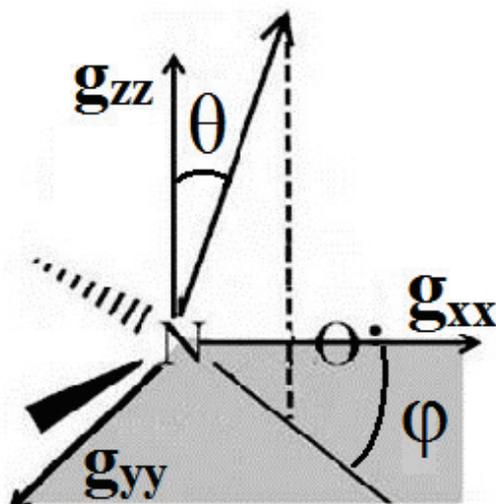


Рисунок 2.6 – Направление главных осей g -тензора в нитроксильном фрагменте парамагнитного зонда.

Для того чтобы выбрать необходимый порядок разложения ОФР моделирование производили несколько раз, при этом последовательно увеличивали порядок разложения. Если добавление членов следующего порядка не приводит к улучшению описания экспериментальных спектров (уменьшению "невязки" – суммы квадратов отклонений расчётных спектров от экспериментальных), делалось заключение, что коэффициенты следующего порядка не могут быть определены по имеющимся экспериментальным данным.

На примере зонда С4 в жидком кристалле Н-59 рассмотрим, как определить ОФР магнитных осей и главной оси ориентации. На рисунке 2.7а приведена экспериментальная угловая зависимость спектра ЭПР радикала С4 в переохлаждённом Н-59. Результат её моделирования показан на рисунке 2.7б. На рисунке 2.8 показано качество моделирования спектров, зарегистрированных при различных углах между вектором напряжённости магнитного поля и директором жидкого кристалла. Выяснилось, что в данном случае для описания угловой зависимости необходимы коэффициенты 2, 4 и 6 порядков.

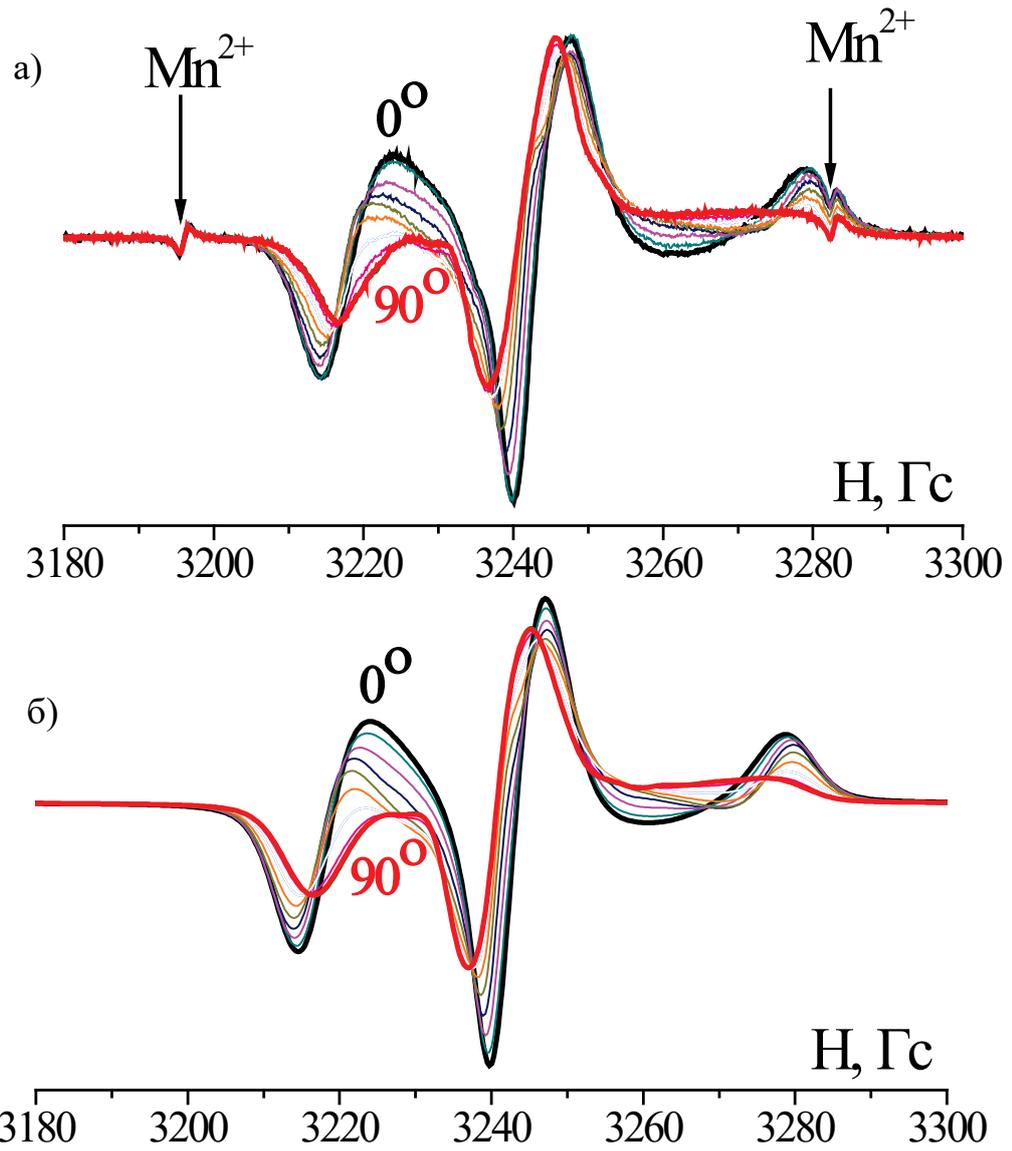
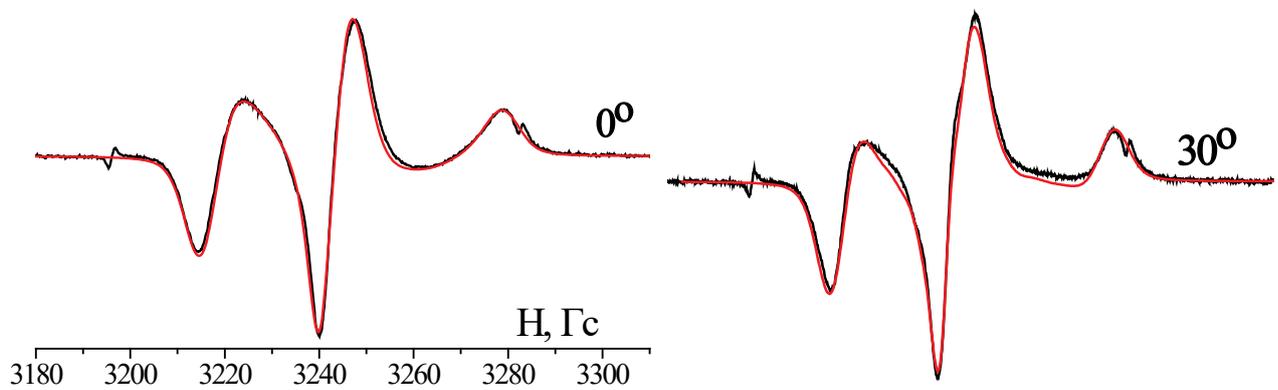


Рисунок 2.7 – Экспериментальная угловая зависимость спектра ЭПР парамагнитного зонда С4 в переохлаждённом ЖК Н-59 (а) и результат её моделирования (б).



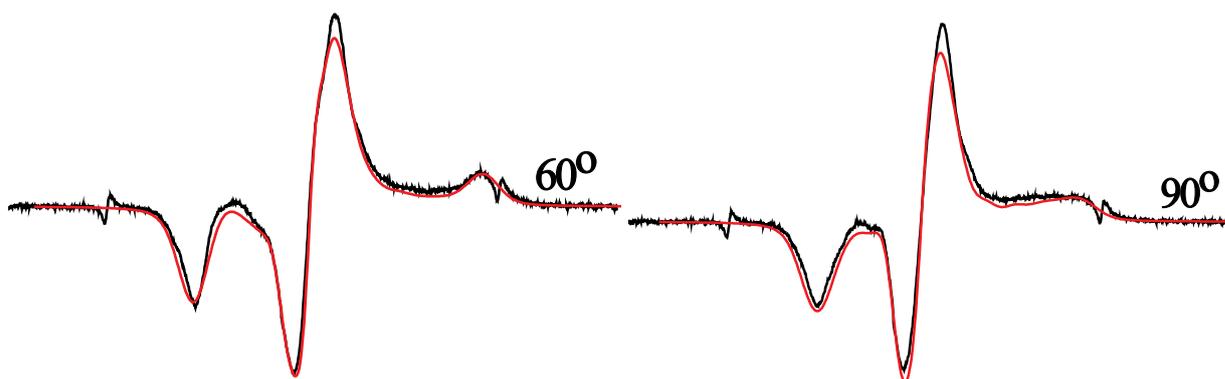


Рисунок 2.8 – Спектры ЭПР радикала С4 в переохлаждённом ЖК Н-59, зарегистрированные при углах 0°, 30°, 60°, 90° между вектором напряжённости магнитного поля ЭПР-спектрометра и директором жидкого кристалла.

Таблица 2.2 – Коэффициенты разложения ОФР магнитных осей радикала С4 в упорядоченном ЖК Н-59 в ряд сферических гармоник.

a_{00}	a_{20}	a_{22}	a_{40}	a_{42}	a_{44}	a_{60}	a_{62}	a_{64}	a_{66}
1.0	1.165	-0.210	-0.675	-0.077	0.003	-0.315	-0.007	0.0003	$-9 \cdot 10^{-6}$

Величины параметров порядка второго ранга магнитных осей X, Y и Z молекул С4 в Н-59, вычисленные по формулам 2.3-2.5, равны 0.14, -0.37 и 0.23, соответственно. Полученные величины означают, что парамагнитный зонд ориентирован преимущественно своей осью Z вдоль директора жидкого кристалла. Однако более информативной является ориентационная функция распределения главной ориентационной оси молекулы зонда. Определение углов, показывающих направление этой оси в системе координат магнитных осей молекулы, и коэффициентов разложения ОФР ориентационной оси описано в [164]. Эти характеристики для рассматриваемого примера приведены в Таблице 2.3.

Зная коэффициенты разложения ОФР главной ориентационной оси, можно определить параметры порядка ориентационной оси по формуле:

$$P_{j0} = \langle P_{j0} \rangle = \frac{A_{j0}}{2j+1} \quad (2.7)$$

Параметры порядка ориентационной оси более адекватно отражают степень ориентированности молекул зонда, чем факторы ориентации магнитных осей.

Полученные ориентационные функции распределения магнитных осей и ориентационной оси приведены на рисунке 2.9.

Таблица 2.3 – Коэффициенты разложения ОФР (A_{j_0}) и параметры порядка (P_{j_0}) ориентационной оси радикала С4 в ЖК Н-59 и углы, определяющие положение ориентационной оси.

A_{00}	A_{20}	A_{40}	A_{60}	P_{20}	P_{40}	P_{60}	$\theta, ^\circ$	$\varphi, ^\circ$
1.0	3.409	2.491	0.735	0.68	0.28	0.06	41	90

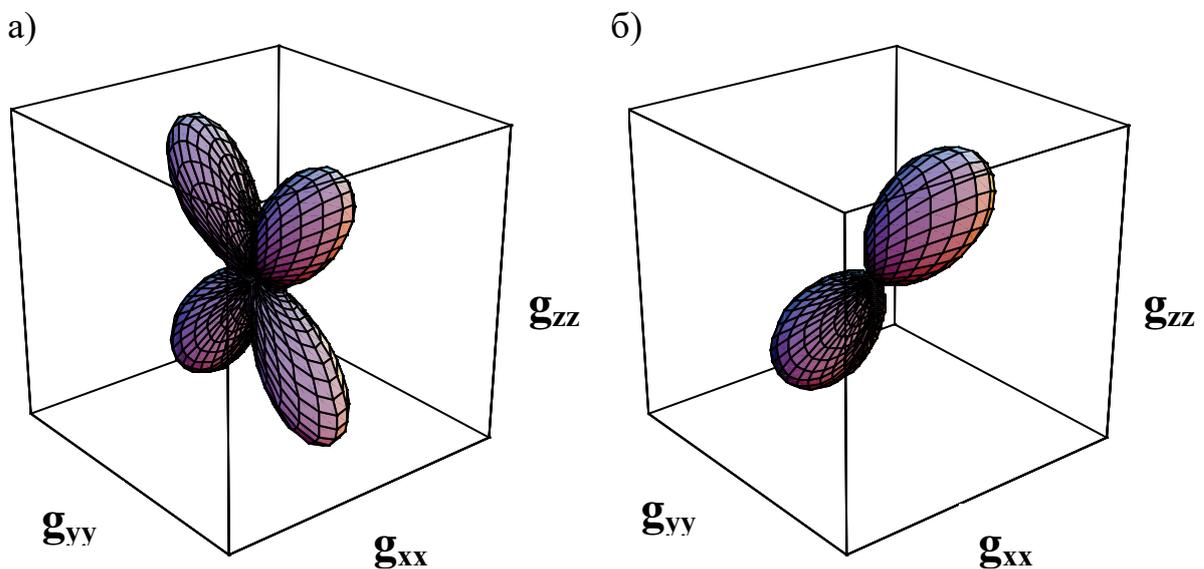


Рисунок 2.9 – Ориентационные функции распределения магнитных осей (а) и ориентационной оси (б) зонда С4 в переохлаждённом ЖК Н-59.

2.7. Определение ориентационных функций распределения при температурах существования мезофаз

Один из распространённых методов определения ОФР вращающихся парамагнитных зондов описан в работах, выполненных в группе проф. Дж. Фрида [131, 163]. Метод основан на предположении, что каждая парамагнитная молекула находится в поле ориентирующего потенциала $U(\beta, \gamma)$. Ориентационное

распределение молекул в потенциале определяется экспонентой больцмановского типа:

$$\rho(\beta, \gamma) = \frac{e^{-U(\beta, \gamma)/k_b T}}{\int e^{-U(\beta, \gamma)/k_b T} \sin \beta d\Omega} \quad (2.8)$$

Ориентирующий потенциал $U(\beta, \gamma)$ представляется рядом сферических функций:

$$\frac{U(\beta, \gamma)}{k_b T} = -\sum_j c_{j0} D_{00}^j(\beta, \gamma) - \sum_{j,m} c_{jm} [D_{0m}^j(\beta, \gamma) + D_{0-m}^j(\beta, \gamma)] \quad (2.9)$$

где $j, m=2, 4$.

Программная реализация метода ориентирующего потенциала основывается на решении стохастического уравнения Лиувилля. Доступное программное обеспечение этого метода использует предположение о том, что ось, вокруг которой происходит быстрое вращение парамагнитных молекул, направлена вдоль направления ориентирующего потенциала.

Формула (2.9), полученная в рамках модели ориентирующего потенциала, позволяет вычислить значения ориентационных параметров порядка любого ранга. Эти величины однако не являются независимыми характеристиками, поскольку все они задаются значениями коэффициентов c_{jm} . В связи с этим, рассчитанные величины, по-видимому, имеют ограниченную надёжность. Подробное рассмотрение приближений, которые используются при моделировании спектров ЭПР в рамках модели ориентирующего потенциала, и недостатков этой модели приведено в [164]. В настоящей работе мы используем модель ориентирующего потенциала с тем, чтобы экспериментально выяснить её применимость для описания угловых зависимостей спектров ЭПР для различных систем.

2.8. Тензоры инерции молекул зондов

Главные значения и главные оси тензора инерции молекул зондов S_n были рассчитаны с использованием молекулярной геометрии, оптимизированной методом DFT. Расчет равновесной структуры был выполнен с использованием программного пакета ORCA в модели B3LYP/6-31g(d,p) с учетом растворителя (толуол, $\epsilon=2.387$) в приближении континуальной модели COSMO. С помощью специальных расчётов было установлено, что геометрия центрального фрагмента молекул зондов S_n не зависит от длины и конформации боковых углеводородных заместителей. По этой причине вычисление главных значений и направлений осей тензора инерции для радикалов S_n проводили без учета алкильных заместителей. Энергетические барьеры рассчитаны для трёх различных внутримолекулярных вращений, обозначенных на рисунке 2.10 стрелками [165]. Расчет равновесной геометрии и определение полной энергии системы с шагом 10° проводили для каждого вращения.

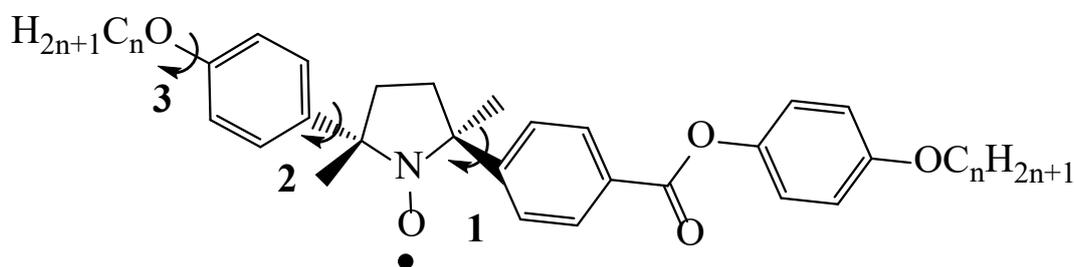


Рисунок 2.10 – Внутримолекулярные вращения в молекуле S_n

В таблице 2.4 приведены характеристики тензоров инерции для трёх возможных внутримолекулярных вращений. Очевидно, что данные повороты должны в наибольшей степени сказаться на инерционных свойствах центрального фрагмента радикала. Из данных таблицы 2.4 видно, что внутримолекулярные вращения незначительно влияют как на соотношение главных моментов инерции, так и на положение главной оси инерции. Тензор инерции молекул S_n практически аксиален. Углы β , γ показывают направление главной оси вращения в магнитной системе координат нитроксильной молекулы (системе координат главных осей g -тензора). Главная ось инерции центрального фрагмента молекул

зонда направлена приблизительно под углами $\beta \sim 50^\circ$, $\gamma \sim 84^\circ$ в системе координат g-тензора.

Таблица 2.4 – Характеристики тензора инерции для трёх возможных внутренних вращений в молекуле Sn [165].

	$\Delta E_{\text{вращ}}$, кДж/моль	I_x , а.е.м.·Å ²	I_y , а.е.м.·Å ²	I_z , а.е.м.·Å ²	β , °	γ , °
Оптимальная геометрия		12850	12712	883	52	84
Вращение 1	3.6	12778	12645	1008	48	88
Вращение 2	8.7	14296	13986	1229	50	80
Вращение 3	7.5	13548	13406	933	51	85

Для зондов A4, A5 также были проведены расчёты главных значений и главных осей тензора инерции молекул. Было установлено, что молекулы A4, A5 имеют плоскую структуру. Направление главных осей тензоров инерции этих радикалов соответствует симметрии их молекул. Главные моменты инерции приведены в таблице 2.5. На рисунке 2.11 показано направление инерционных осей радикалов A4, A5. Визуализация полученных результатов проводилась с использованием программы ChemCraft.

Таблица 2.5 – Главные моменты инерции молекул A4 и A5.

Радикал	I_x , а.е.м.·Å ²	I_y , а.е.м.·Å ²	I_z , а.е.м.·Å ²
A4	2087	1131	956
A5	1695	1084	831

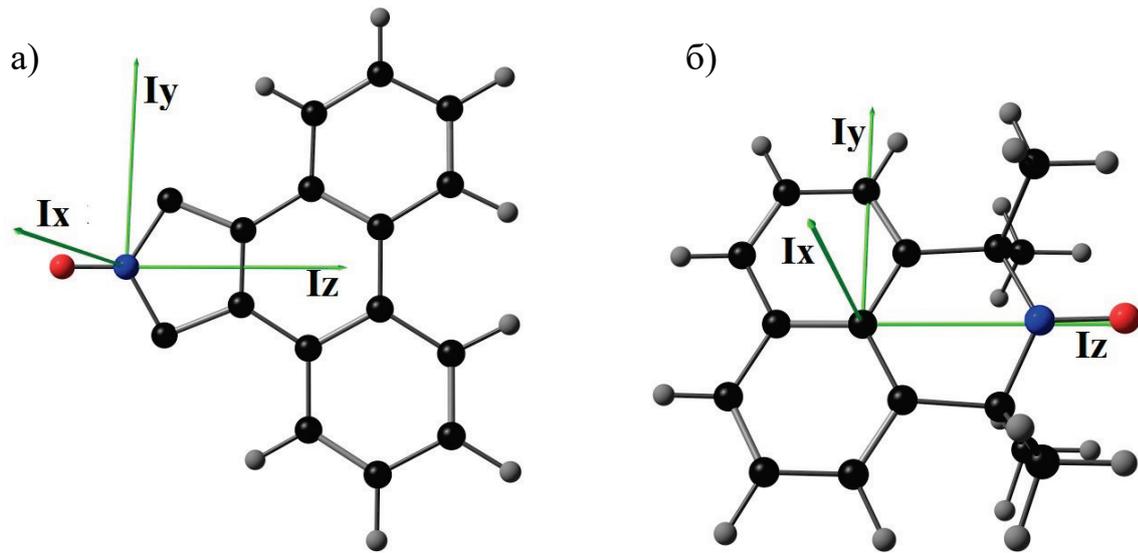


Рисунок 2.11 – Направление главных инерционных осей молекул А4 (а) и А5 (б).

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

3.1. Структурная организация образцов

Форма спектров ЭПР парамагнитных зондов в жидкокристаллических матрицах существенным образом зависит от степени ориентированности жидкого кристалла. Поскольку ориентированность ЖК сред может изменяться под действием малых внешних возмущений, в настоящей работе были разработаны несколько стандартных протоколов получения ЖК образцов с воспроизводимой макроскопической структурной организацией. Эти протоколы представлены в таблице 3.1: приведены способы получения неориентированных (изотропных) и ориентированных образцов в переохлаждённом состоянии. Известно, что при охлаждении большинство жидких кристаллов образует неравновесное переохлаждённое состояние, сохраняющее структуру мезофазы, самой низкой по температуре существования [166, 167]. В наших экспериментах подтвердилось это наблюдение. Для образцов А3/Н-115, А4/Н-115, А5/Н-115 получить спектры ЭПР переохлаждённых образцов не удалось, поскольку наблюдалось сильное уширение спектров при охлаждении образца. По-видимому, это уширение вызвано концентрированием молекул зонда вследствие уменьшения его растворимости при понижении температуры.

Спектры ЭПР неориентированных образцов в нематической мезофазе не удаётся получить при использовании стандартных ампул ЭПР, поскольку магнитное поле спектрометра ЭПР ориентирует жидкий кристалл за время меньшее 0.1 с. По этой же причине невозможно зафиксировать угловую зависимость спектров ЭПР в нематической мезофазе. Вследствие быстрой переориентации жидкого кристалла, наблюдаются идентичные спектры ЭПР при любой ориентации образца в спектрометре ЭПР. В связи с этим, для регистрации угловой зависимости в нематических мезофазах использовались два других способа

Таблица 3.1 – Получение образцов, содержащих парамагнитный зонд в жидком кристалле

	Переохлаждённая ЖК фаза при 77-111 К	Нематическая ЖК фаза	Смектическая ЖК фаза
Неориентированный (изотропный) образец	Выдерживание в течение 5 мин при температуре выше температуры перехода нематик–изотроп; быстрое охлаждение в отсутствие магнитного поля; выдерживание при низкой температуре несколько часов.	Невозможно.	Выдерживание в течение 5 мин при температуре выше температуры перехода нематик–изотроп; охлаждение до температуры эксперимента в отсутствие магнитного поля. **)
Образец, ориентированный магнитным полем	Выдерживание в течение 5 мин при температуре выше температуры перехода нематик–изотроп; выдерживание в течение 5 мин в магнитном поле ~ 6000 Гс; быстрое охлаждение; выдерживание при низкой температуре несколько часов.	Выдерживание в течение 5 мин при температуре выше температуры перехода нематик–изотроп; охлаждение до температуры эксперимента. *)	Выдерживание в течение 5 мин при температуре выше температуры перехода нематик–изотроп; выдерживание в течение 5 мин в магнитном поле ~ 6000 Гс; охлаждение до температуры эксперимента.

*) Угловая зависимость спектров ЭПР не может быть зафиксирована.

**) Наблюдается слабая угловая зависимость спектров ЭПР.

ориентирования жидкого кристалла: ориентирование в порах тянутого полиэтилена и ориентирование между ориентирующими пластинами. В таких экспериментах ориентирующее действие поверхностей значительно сильнее влияния магнитного поля. В таких экспериментах, однако, невозможно зафиксировать спектр ЭПР неориентированного образца жидкого кристалла.

В наших экспериментах было установлено, что смектические мезофазы не ориентируются магнитным полем ЭПР спектрометра. Это наблюдение соответствует литературным данным [125, 168, 169]. Неориентированные образцы смектических ЖК, приготовленные в соответствии с процедурой, описанной в таблице 3.1, демонстрировали весьма слабую, но заметную угловую зависимость спектров ЭПР. Ориентированные образцы в смектических мезофазах получали как ориентированием магнитным полем (таблица 3.1), так и ориентированием поверхностями (монокристаллы).

3.2. Ориентационные функции распределения парамагнитных зондов в переохлаждённых смектических жидких кристаллах

В этом разделе рассмотрим ориентационную упорядоченность переохлаждённых смектических жидких кристаллов [177-181, 183]. На рисунке 3.1 приведены типичные угловые зависимости спектров ЭПР для радикала С15 в переохлаждённом жидком кристалле Н-115 (а) и в переохлаждённом жидком кристалле Н-114 (б). Для наглядности на рисунках приведены только 10 спектров для каждой угловой зависимости, зарегистрированные при углах 0–90° между ориентационной осью образца и магнитным полем спектрометра с шагом 10°. Видно, что степень угловой зависимости одного и того же парамагнитного зонда в жидких кристаллах Н-114 и Н-115, различающихся длиной углеводородного заместителя в фенольной группе, неодинаковая. Моделирование угловых зависимостей спектров ЭПР зондов при низких температурах подробно описано в разделе 2.6 методики эксперимента. Результаты моделирования спектров приведённых угловых зависимостей показаны на рисунке 3.2.

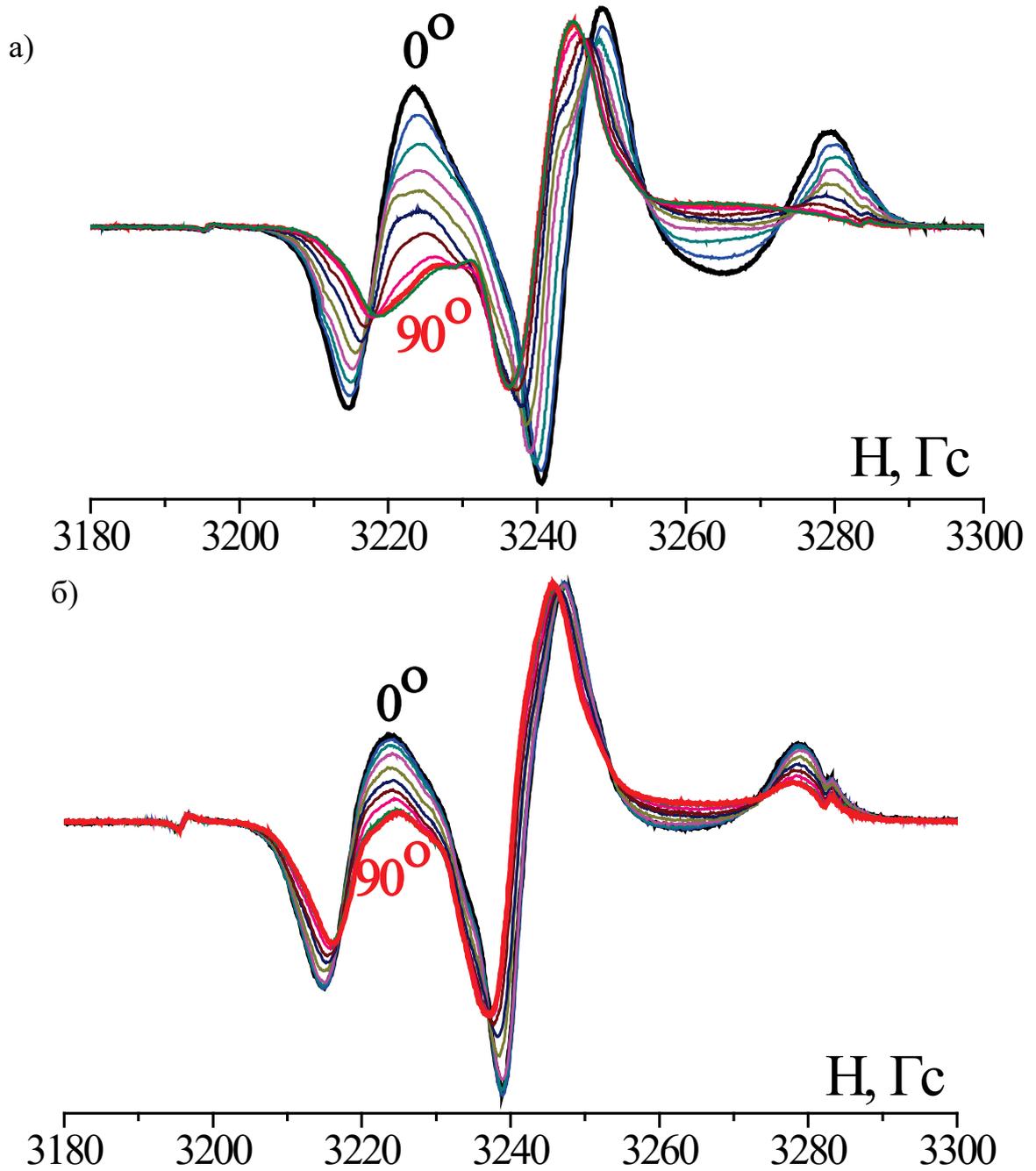


Рисунок 3.1 – Угловая зависимость спектра ЭПР зонда С15 в жидком кристалле Н-115 (а) и в жидком кристалле Н-114 (б) при 77 К.

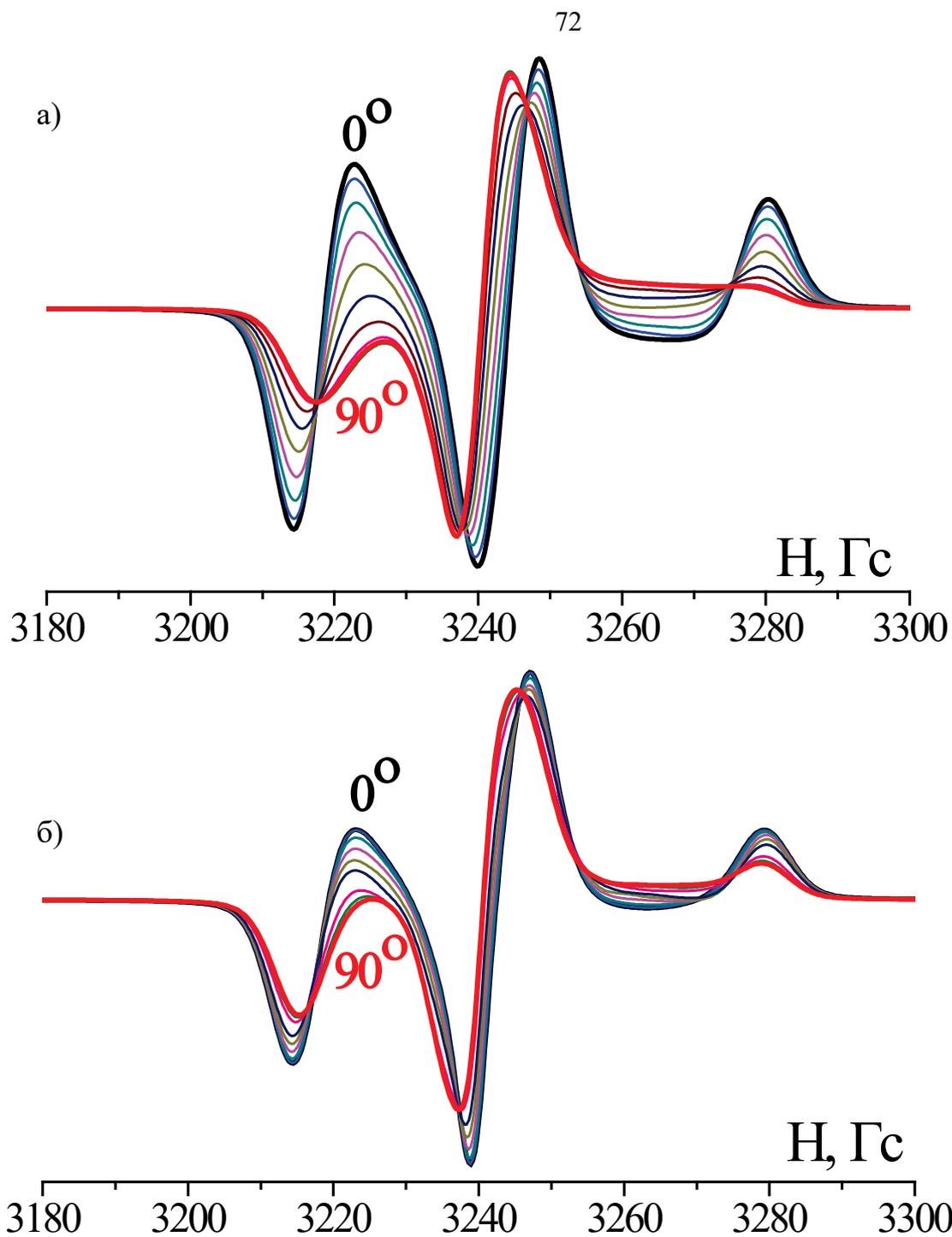
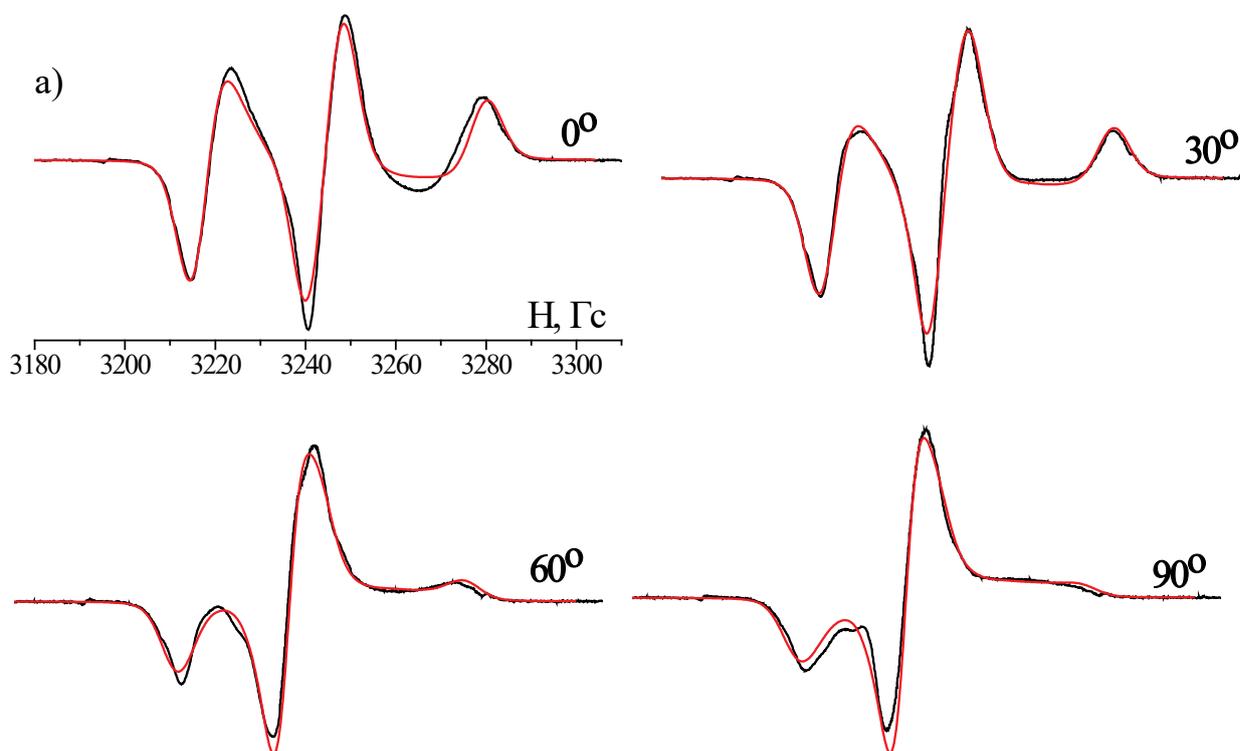


Рисунок 3.2 – Угловая зависимость спектра ЭПР зонда S15 в жидком кристалле H-115 (а) и в жидком кристалле H-114 (б), полученная моделированием экспериментальных спектров.

Качество моделирования этих спектров для некоторых ориентаций отдельно представлено на рисунке 3.3. В таблице 3.2 представлены ориентационные параметры порядка и углы, задающие положение ориентационной оси в системе

координат g -тензора парамагнитной частицы, для всех изученных систем зонд-матрица. Угловые зависимости спектров, ОФР молекулярных осей и главной ориентационной оси для этих систем приведены в Приложении 1. Из рисунков 3.1 и 3.2 можно сделать вывод, что изменение формы спектра при повороте образца удовлетворительно воспроизводится при моделировании для обеих систем. Из рисунка 3.3 видно, что качество моделирования спектров радикала С15 в Н-114 выше, чем в Н-115. Для удовлетворительного описания угловой зависимости спектра С15 в Н-114 оказалось необходимым определение коэффициентов 2, 4 и 6 порядков (см. формулу (2.6)). В отличие от этого, для описания спектров системы С15/Н-115 необходимы ещё и коэффициенты 8 порядка. Аналогичная закономерность наблюдается для радикала С4 в жидких кристаллах Н-114 и Н-115: для описания угловой зависимости спектра этого парамагнитного зонда в жидком кристалле Н-114 необходимы коэффициенты 2 и 4 порядков, в жидком кристалле Н-115 – ещё и коэффициенты 6 порядка. Значение параметра $\langle P_{2,0} \rangle$ существенно выше для жидкого кристалла Н-115 по сравнению с Н-114. Таким образом, степень упорядоченности одного и того же парамагнитного зонда в жидком кристалле Н-115 выше, чем в Н-114.



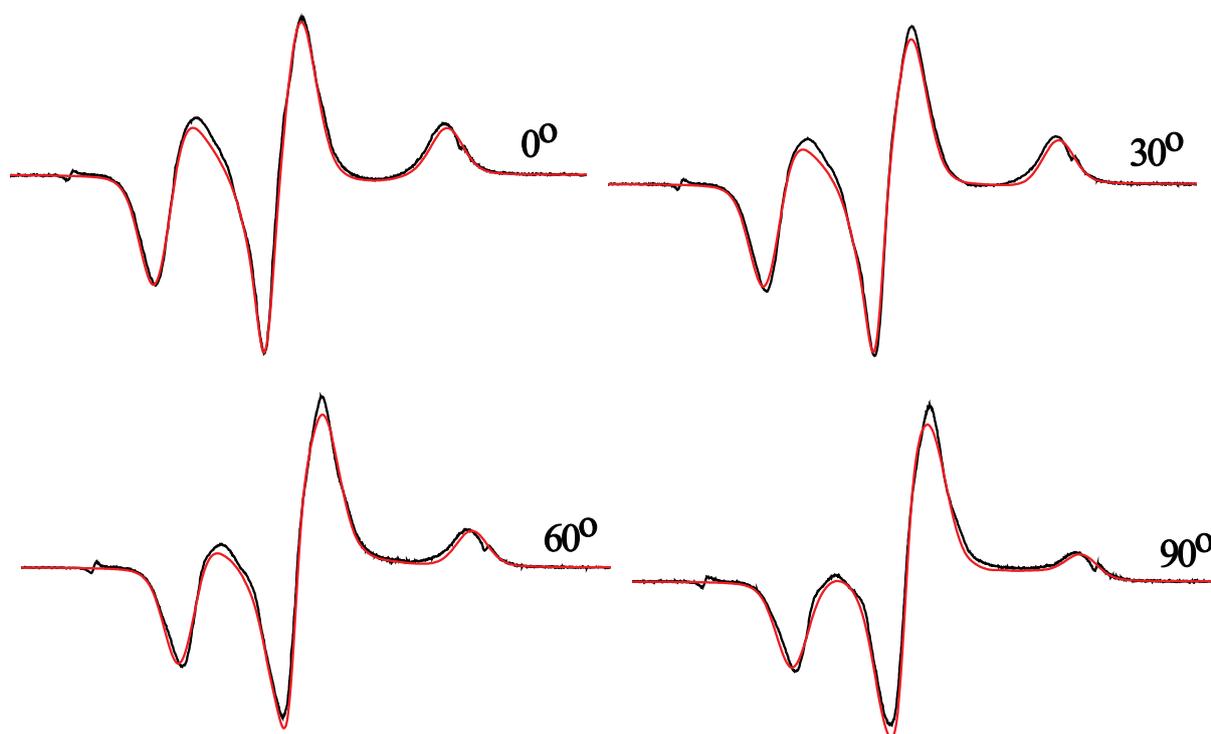


Рисунок 3.3 – Описание спектров ЭПР, соответствующих углам 0° , 30° , 60° , 90° , для парамагнитного зонда C15 в переохлаждённом жидком кристалле H-115 (а) и в H-114 (б).

Таблица 3.2 – Параметры порядка функции распределения ориентационной оси и углы, задающие положение этой оси в системе координат g-тензора парамагнитной частицы (см. формулы (2.6) и (2.7)). Погрешности определения параметров порядка обычно составляют ~ 0.01 , углов θ , φ менее $1-2^\circ$. Для остальных случаев погрешности приведены в скобках.

Зонд	ЖК	Фаза	$\langle P_{2,0} \rangle$	$\langle P_{4,0} \rangle$	$\langle P_{6,0} \rangle$	$\langle P_{8,0} \rangle$	$\theta, ^\circ$	$\varphi, ^\circ$
C4	8CB	SmA	0.64	0.33	0.10	–	34	88
C4	H-114	SmC	0.50	0.08	–	–	45	90
C4	H-115	SmC	0.71	0.32	0.07	–	39	90
C4	H-59	SmC	0.68	0.28	0.06	–	41	90
C11	5CB**	N	0.63	0.32 (0.04)	0.17	0.06	31	91(6)
C11	8CB	SmA	0.67	0.33	0.10	–	32	88
C11	8CB PPE	SmA	0.65	0.30	0.10	–	33	90
C11	LQ-600 ППЭ	SmC *	0.57	0.35 (0.03)	0.08	–	31	90(4)

C15	H-114	SmC	0.42 (0.04)	0.06	0.04	–	43	105
C15	H-115	SmC	0.74	0.39	0.15	0.04	33	90
A5	H-59	SmB	0.21	0.02	–	–	90	45
A4	H-114	SmC	0.46	0.16	0.01	0.01	90	66
A5	H-114	SmC	0.42	0.11	0.01	0.01	90	62

** – параметры ориентационной упорядоченности найдены ранее [1].

На рисунках 3.4, 3.5 показаны ОФР зондов C4 и C11 в различных жидких кристаллах. Видно, что, в целом, функции распределения с различной длиной углеводородных заместителей качественно близки: парамагнитные молекулы ориентированы приблизительно в одном направлении. Тем не менее, из данных, приведенных в таблице 3.2 можно заключить, что существует две группы систем: системы, в которых угол θ находится в диапазоне $31-34^\circ$ (системы C4/8CB, C11/8CB, C11/8CB/PPE, C11/LQ-600/PPE, C15/H-115), и системы, для которых этот угол равен $39-45^\circ$ (системы C4/H-114, C4/H-115, C4/H-59, C15/H-114). Ранее было установлено, что для нематических ЖК θ равен $30-32^\circ$ [1, 2]. На основании полученной информации мы предполагаем, что зонды в различных жидких кристаллах локализованы несколько по-разному.

Из данных таблицы 3.2 видно, что степень упорядоченности одного и того же зонда в разных ЖК различна. Из сравнения функций C11/8CB (рис. 3.4б) и C4/8CB (рис. 3.5в) можно сделать вывод, что вид ОФР не зависит от длины углеводородных заместителей в молекулах парамагнитных зондов. Ранее было установлено, что в нематическом MBVA длина углеводородного заместителя парамагнитного зонда C_n также не влияет на вид ОФР [1].

Кроме того, из таблицы 3.2 видно, что углы, определяющие положение ориентационной оси, для систем C11/5CB и C11/8CB близки. Таким образом, ориентационные функции распределения переохлаждённых смектических ЖК качественно похожи на аналогичные функции переохлаждённых нематических ЖК. Параметры ориентационного порядка C11 в 8CB выше, чем в 5CB, что указывает на более высокую ориентационную упорядоченность смектического ЖК по сравнению с нематическим.

Из таблицы 3.2 и рисунка 3.4 видно, что степень ориентированности C11 в 8СВ, упорядоченном порами, сравнима со степенью ориентированности в 8СВ, упорядоченном действием магнитного поля. Это означает, во-первых, что ориентирующее влияние поверхности пор на молекулы жидкого кристалла сравнимо с действием магнитного поля, и, во-вторых, что упорядоченность пор полиэтилена достаточно высока.

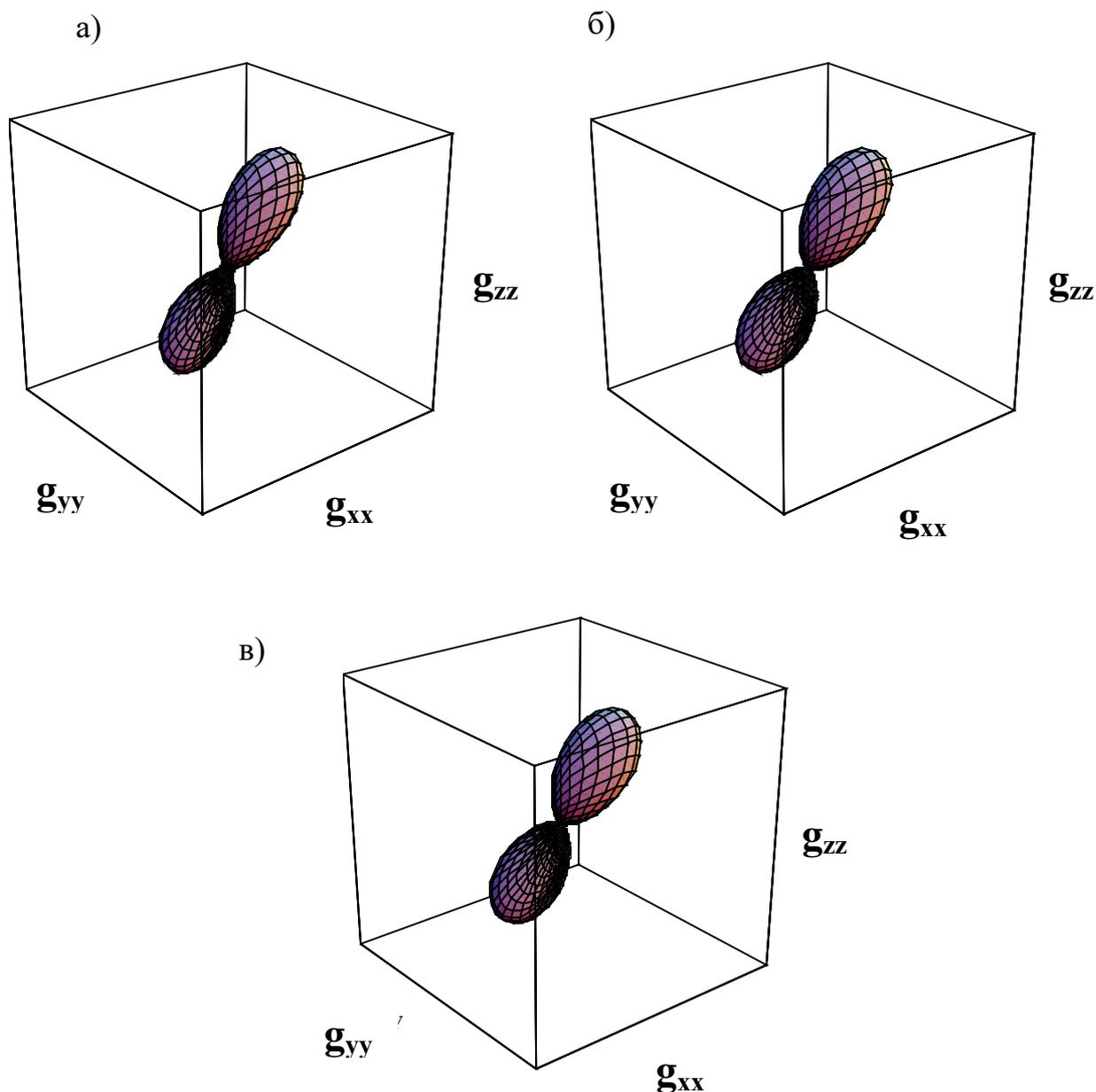


Рисунок 3.4 – ОФР оси ориентации зонда C11 в переохлаждённом 5СВ [1] (а), C11 в переохлаждённом 8СВ, ориентированном магнитным полем спектрометра (б), и C11 в переохлаждённом 8СВ, введенном в поры полиэтилена (в).

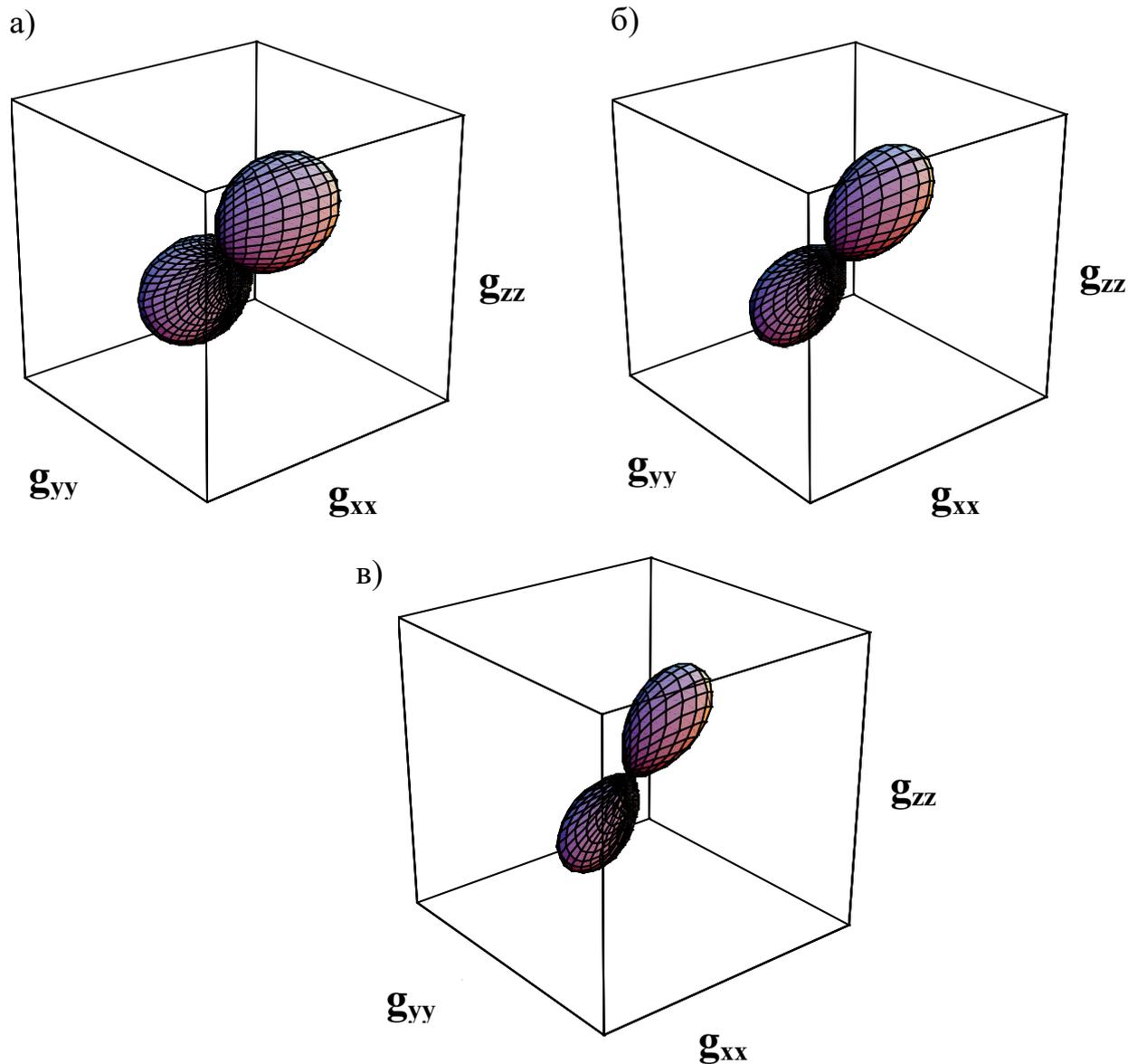


Рисунок 3.5 – ОФР оси ориентации зонда С4 в Н-114 (а), С4 в Н-115 (б), С4 в 8СВ (в) при температуре 77К.

Из данных таблицы 3.2 следует, что ориентационные оси радикалов А4 и А5 лежат в плоскости парамагнитных молекул. Параметры порядка радикалов А4, А5 в жидких кристаллах Н-114 и Н-59 значительно меньше параметров порядка других радикалов в этих жидких кристаллах. Возможно, при охлаждении ЖК молекулы зондов преимущественно локализуются в малоупорядоченных областях, образованных предельными заместителями молекул жидких кристаллов.

В целом, можно заключить, что моделирование угловых зависимостей спектров ЭПР зондов в переохлаждённых жидкокристаллических матрицах

позволяет определить ориентационные параметры порядка до 8-го ранга включительно, и таким образом, детально охарактеризовать ОФР зондов в переохлаждённых смектических ЖК.

3.3 Вращательная подвижность молекул зондов в жидких кристаллах при температурах существования смектических мезофаз

Одной из задач настоящей работы является определение характеристик вращательной подвижности парамагнитных зондов в жидких кристаллах. Для решения этой задачи производилось моделирование спектров ЭПР образцов при температурах существования мезофаз. Такое моделирование значительно проще производить в случае образцов, в которых молекулы зондов ориентированы статистически, поскольку в этом случае нет необходимости учитывать ориентированность среды. Рассмотрим результаты, полученные для таких неориентированных образцов следующих систем: С4 и С15 в матрицах 8СВ, Н-114 и Н-115, А1, А2, С11 в матрице 8СВ, а также С11 в LQ-600 [165, 178, 180, 181]. Методика моделирования спектров описана в разделе 2.4 методики эксперимента.

На рисунке 3.6 показан экспериментальный спектр неориентированного образца С4/8СВ в смектической А фазе и результат его моделирования. Разница между расчётным и экспериментальным спектром находится в пределах погрешности регистрации последнего. Аналогичное качество моделирования было достигнуто для спектров зондов С11, А1, А2 в матрице 8СВ. Полученные в результате моделирования спектров параметры приведены в таблице 3.3. В целом, результаты, приведенные в таблице 3.3 находятся в согласии с литературными данными (таблица 1.2 раздела 1.1.2 обзора литературы).

Рассмотрим сначала параметры, полученные при описании спектров радикалов С4 и С11 в жидком кристалле 8СВ. Из таблицы 3.3 видно, что вращение парамагнитных молекул в этих системах обладает значительной анизотропией: коэффициенты вращательной диффузии радикалов вокруг одной из осей молекулы превышают коэффициенты вращения вокруг

перпендикулярных осей на 2 порядка. Такая анизотропия вращения находится в соответствии с удлинённой формой молекул этих зондов. Приведённые в таблице 3.3 данные показывают также, что направление главной оси вращения как для радикалов с длинными (С11), так и с короткими (С4) алкильными заместителями в матрице 8СВ одинаково, и не зависит от температуры. Ось вращения ($\beta \sim 38^\circ$, $\gamma \sim 90^\circ$) направлена примерно вдоль центрального жёсткого фрагмента парамагнитной молекулы, но не совпадает с направлением его главной оси инерции ($\beta \sim 53^\circ$, $\gamma \sim 87^\circ$). По-видимому, вращение молекул С4 и С11 в матрице жидкого кристалла 8СВ определяется не только их геометрией, но также взаимодействием с молекулами матрицы. Для радикалов А1 и А2 в жидком кристалле 8СВ такой значительной разницы между коэффициентами вращения вокруг различных молекулярных осей не наблюдается: отношение коэффициентов вращательной диффузии D_z/D_x равно 3 и 14 для зондов А1 и А2, соответственно.

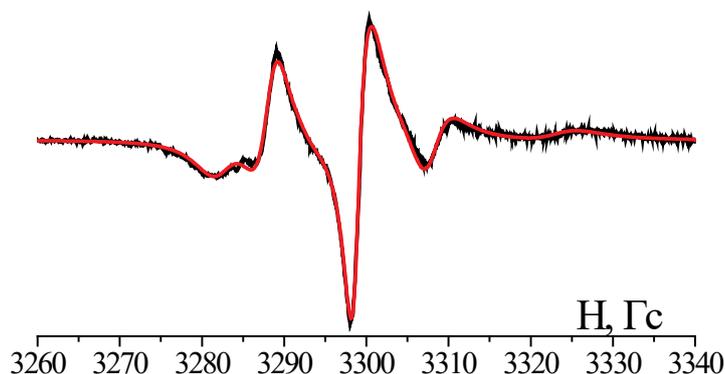


Рисунок 3.6 – Спектр ЭПР зонда С4 в SmA фазе 8СВ при 304 К (чёрная линия) и результат его моделирования (красная линия).

Таблица 3.3 – Параметры вращательной подвижности парамагнитных зондов в смектических мезофазах ЖК матриц. Коэффициенты вращательной диффузии $D_x=D_y$ принимают значения $<2 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$.

Зонд	ЖК	Фаза	Т, К	Доля частиц, %	D_z, c^{-1}	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$
С11	8СВ	SmA	301	100	$3.3 \cdot 10^8$	38	90
С4	8СВ	SmA	301	100	$3.8 \cdot 10^8$	38	90
С4	Н-114	SmC	332	49	$1.6 \cdot 10^9$	35	90
				51	$1.6 \cdot 10^8$	60	90

C15	H-114	SmC	332	59	$1.6 \cdot 10^9$	35	90
				41	$2.2 \cdot 10^8$	60	90
C4	H-115	SmC	340	41	$1.4 \cdot 10^9$	37	59
				59	$2.8 \cdot 10^8$	51	90
C4	H-115	SmA	353	52	$3.4 \cdot 10^9$	38	65
				48	$4.9 \cdot 10^8$	47	90
C15	H-115	SmC	340	58	$1.5 \cdot 10^9$	36	90
				42	$2.0 \cdot 10^8$	56	90
C15	H-115	SmA	353	62	$3.2 \cdot 10^9$	36	90
				38	$2.6 \cdot 10^8$	55	90
C11	LQ-600	N*	336	100	$5.6 \cdot 10^8$	40	90
C11	LQ-600	SmA*	330	100	$6.7 \cdot 10^8$	37	90
C11	LQ-600	SmC*	313	100	$5.8 \cdot 10^8$	34	90
A1	8CB	SmA	301	100	$8 \cdot 10^7$ $D_x=D_y=3 \cdot 10^7$	90	45
A2	8CB	SmA	301	100	$1.1 \cdot 10^8$ $D_x=D_y=8 \cdot 10^6$	90	47

Спектры парамагнитных зондов C4 и C15 в матрицах H-114 и H-115 демонстрируют более сложную форму. В качестве примера на рисунках 3.7а, б приведены спектры радикала C4 в H-115 и в H-114, зарегистрированные в смектических мезофазах. На рисунке 3.7а стрелками показаны дополнительные компоненты в области низкополевой компоненты спектра. Для описания этого спектра необходимо предположить наличие в образце двух типов молекул зонда, вращение которых в жидкокристаллической матрице происходит существенно различным образом. Результаты моделирования, при котором спектр ЭПР представляет собой сумму спектров молекул зонда различных типов, также показаны на рисунке 3.7. На этих рисунках отдельно представлены также спектры зондов обоих типов. Представленное моделирование показало, что указанные два типа молекул зондов различаются величинами коэффициента вращательной диффузии и направлением главной оси вращения. По-видимому, причиной этих различий является различная локализация радикалов в жидком кристалле. Характеристики вращения для двух типов частиц приведены в таблице 3.3.

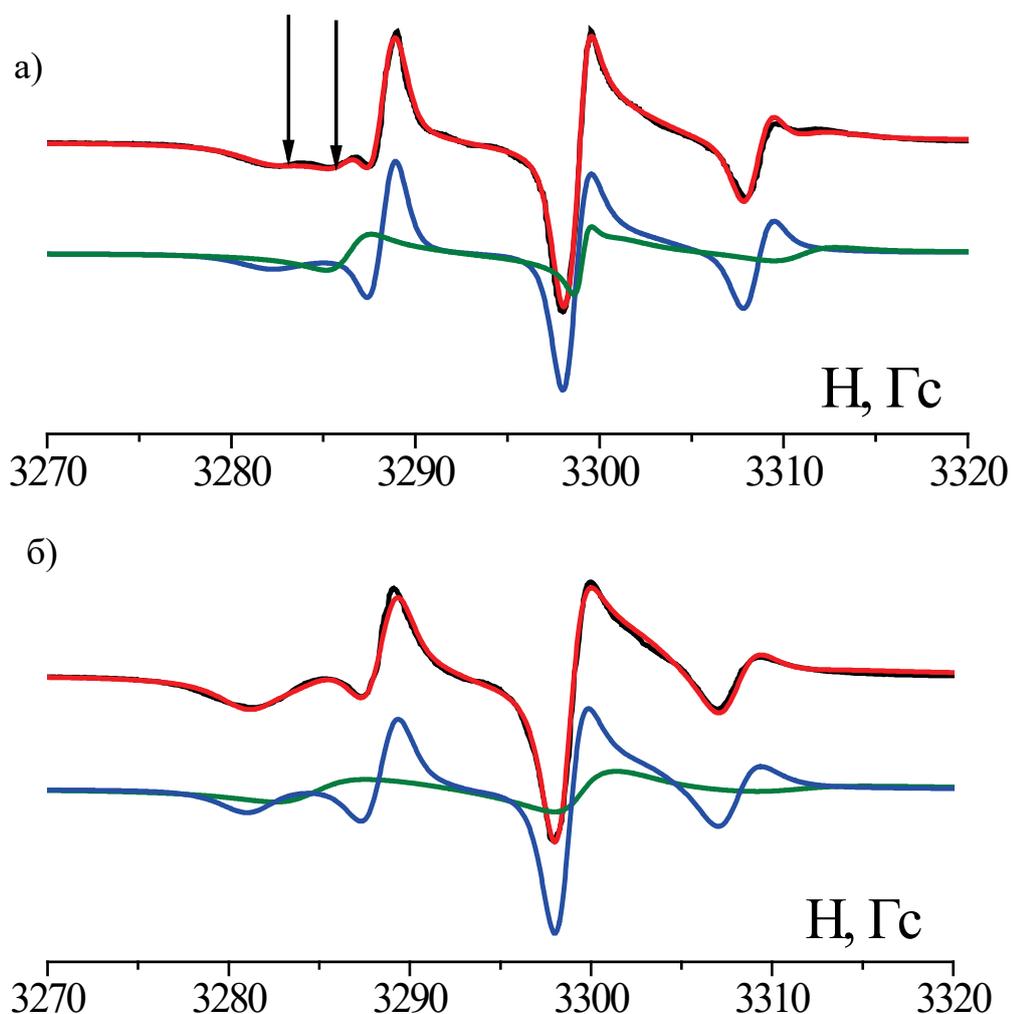


Рисунок 3.7 – Спектры ЭПР парамагнитного зонда С4 в SmA фазе Н-115 при 352 К (а) и в SmC фазе Н-114 при 330 К (б) (чёрные линии) и результаты их компьютерного моделирования (синие и зелёные – расчётные спектры радикалов, обладающих различными вращательными характеристиками, красные – результат описания спектров в предположении существования двух типов частиц) [165].

Направление главной оси вращения быстро вращающихся радикалов (радикалов, для которых значения D_z порядка $1-3 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$) для систем С4/Н-114, С15/Н-114 и С15/Н-115 ($\beta \sim 36^\circ$, $\gamma \sim 90^\circ$) совпадает с направлением оси вращения С4, С15 в матрице 8СВ. Ось вращения медленно вращающихся радикалов (радикалов, для которых значения D_z порядка $2-5 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$) для перечисленных систем ($\beta \sim (57-60)^\circ$, $\gamma \sim 90^\circ$) близка к направлению главной оси инерции центрального фрагмента парамагнитных молекул ($\beta \sim 53^\circ$, $\gamma \sim 87^\circ$). На рисунке 3.8

показаны положения осей вращения быстро и медленно вращающихся радикалов, а также направление оси инерции центрального фрагмента молекулы.

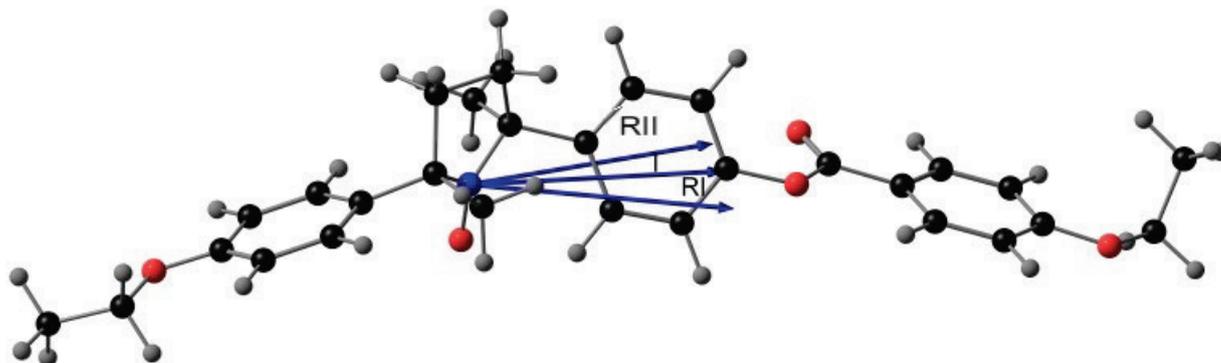


Рисунок 3.8 – Положение осей вращения быстро вращающихся (RI) и медленно вращающихся (RII) радикалов и главной оси инерции (I) центрального фрагмента парамагнитных молекул C_n [165].

Наличие, по крайней мере, двух существенно различных способов локализации парамагнитных зондов C4, C15 в ЖК матрицах Н-114 и Н-115, по-видимому, связано с тем, что молекулы нитроксильных радикалов и молекулы жидких кристаллов имеют в своем составе идентичные фенилбензоатные фрагменты. Вероятно, один из способов локализации обусловлен взаимодействием одинаковых фрагментов молекул зонда и молекул жидкокристаллической матрицы. Второй способ локализации, возможно, осуществляется благодаря взаимодействию оксофенильной группы радикалов с ароматической системой молекул жидких кристаллов. На рисунке 3.9 два возможных способа локализации зондов показаны графически. Зигзаги обозначают углеводородные заместители, прямоугольники – бензольные кольца, изогнутые линии между прямоугольниками – эфирные группы, пятиугольник – пирролидиновый фрагмент.

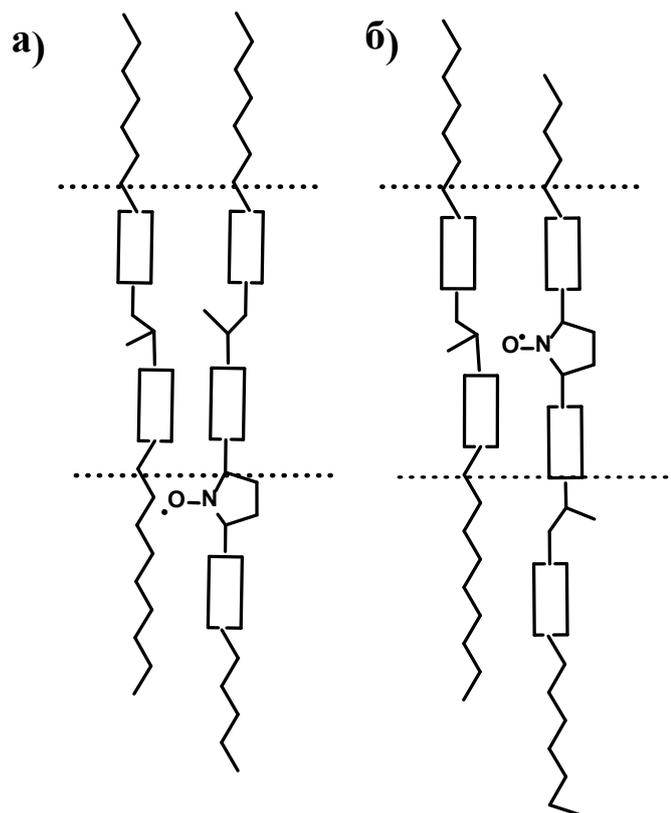


Рисунок 3.9 – Возможные способы локализации парамагнитного зонда в жидком кристалле (объяснение к рисунку в тексте). Пунктирные линии показывают положение «жесткой» части смектического слоя [165].

3.4 Ориентационные функции распределения парамагнитных зондов в жидких кристаллах при температурах существования мезофаз

В предыдущих разделах рассмотрены ориентационные функции распределения зондов в смектических ЖК в отсутствие вращения парамагнитных молекул (раздел 3.2) и вращательная подвижность зондов в образцах со статистической ориентацией парамагнитных частиц при температурах смектических мезофаз (раздел 3.3). Теперь перейдем к изучению ориентационных функций распределения зондов в смектических ЖК при температурах мезофаз, когда одновременно имеется ориентационная упорядоченность среды и вращение парамагнитных частиц [177, 179, 184].

Для изучения ориентационной упорядоченности в мезофазах были зарегистрированы угловые зависимости спектров ЭПР при температурах их

существования. На рисунке 3.10 приведена угловая зависимость спектров ЭПР парамагнитного зонда А5 в жидком кристалле Н-115 в SmC фазе.

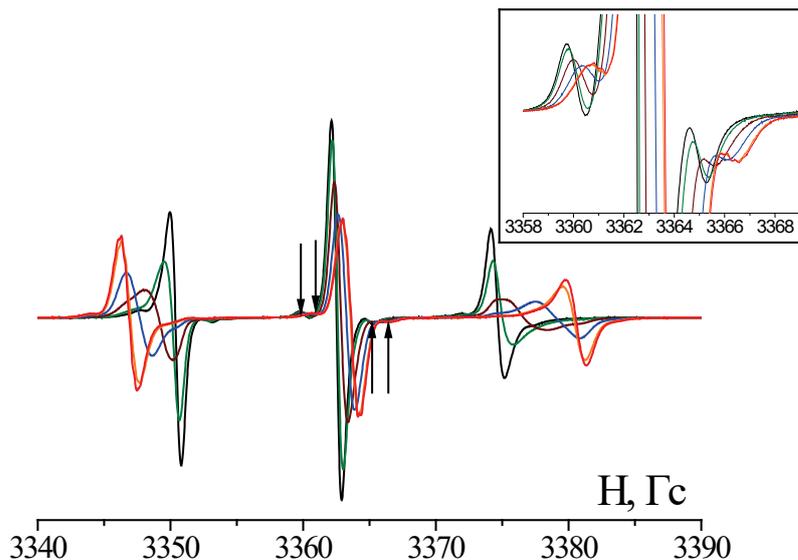


Рисунок 3.10 – Угловая зависимость спектров ЭПР зонда А5 в SmC фазе ЖК Н-115 (342 К). Стрелками показаны "сателлиты" ^{13}C в центральной части спектров.

На рисунке 3.10 видно, что компоненты спектров стали значительно уже по сравнению с компонентами спектров, зарегистрированных в переохлаждённых смектических ЖК (ср. с рисунком 3.1). На спектрах приведённой угловой зависимости видны компоненты, являющиеся результатом сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона не только с ядром ^{14}N , но и с ядрами ^{13}C , так называемые "сателлиты". Таким образом, угловые зависимости спектров ЭПР при температуре мезофазы оказываются более информативными в результате лучшего разрешения компонент спектра.

При численном моделировании угловых зависимостей спектров ЭПР отклонение экспериментально наблюдаемых спектров от расчётных обычно характеризуют термином "невязка", которая представляет собой сумму квадратов отклонений расчётных спектров от экспериментальных. К сожалению, эта величина не всегда отражает качество описания экспериментальных спектров. В связи с этим мы будем качественно оценивать результаты моделирования спектров. Результат моделирования будет характеризоваться как "хорошее описание", если различие между экспериментальными и расчётными спектрами

меньше, чем погрешности экспериментальной регистрации спектров. Результаты моделирования будут оцениваться как удовлетворительные, когда отклонение некоторых расчётных спектров от экспериментальных превышает погрешности эксперимента, однако все качественные особенности экспериментальных спектров (положение компонент каждого спектра и их форма) воспроизводятся в ходе расчёта. Моделирование спектров будет рассматриваться как неудовлетворительное, если некоторые качественные особенности спектров не удаётся воспроизвести в ходе расчёта.

Величины параметров, которые определяются в ходе моделирования спектров, также будут качественно оцениваться путём сравнения с имеющимися литературными данными, согласия с величинами, полученными в различных экспериментах, и с помощью сопоставления полученных величин со структурой зонда и жидкокристаллической среды.

Рассмотрим данные, полученные для образцов, содержащих различные парамагнитные зонды в жидком кристалле 8СВ. В качестве примера используем систему А5/8СВ. Эта система была изучена в виде образцов в ампуле и монокристаллических образцов, ориентированных между кварцевых пластин (получение таких образцов изложено в разделе 2.2.3 методики эксперимента). Оказалось, что и для образца в ампуле, и для монокристаллического образца А5/8СВ угловые зависимости близки (рисунок 3.11).

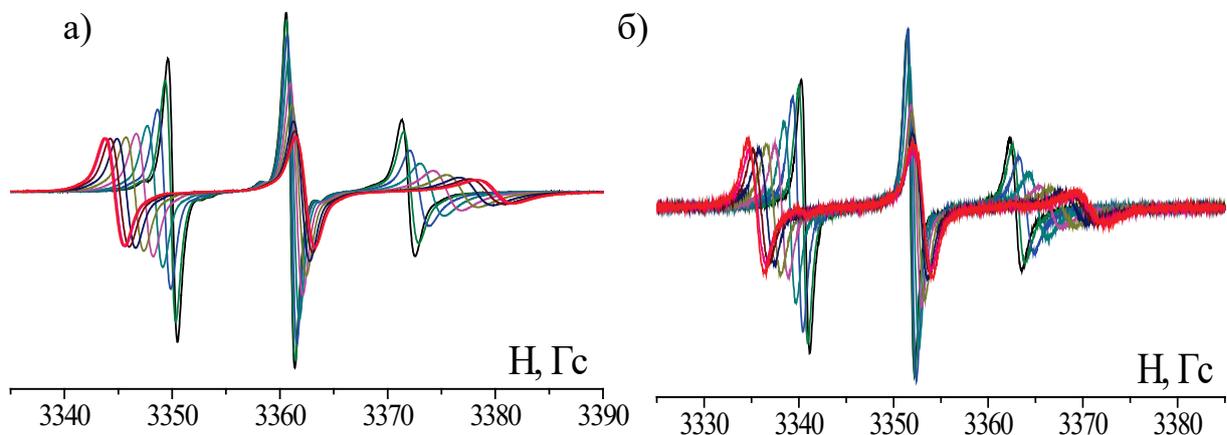


Рисунок 3.11 – Угловые зависимости спектров ЭПР зонда А5 в 8СВ в SmA фазе при 300 К в ампуле (а) и в монокристаллическом образце (б).

На рисунке 3.12 показано моделирование спектров для монодоменного образца A5/8CB в SmA фазе, аналогичные моделирования для этого образца в нематической фазе и для образца в ампуле приведены в Приложении 2. Как в случае образца в ампуле, так и для монодоменного образца (в обеих мезофазах) расчётные спектры совпадают с экспериментальными в пределах погрешностей регистрации последних. Таким образом, качество моделирования спектров в этой системе следует рассматривать как хорошее.

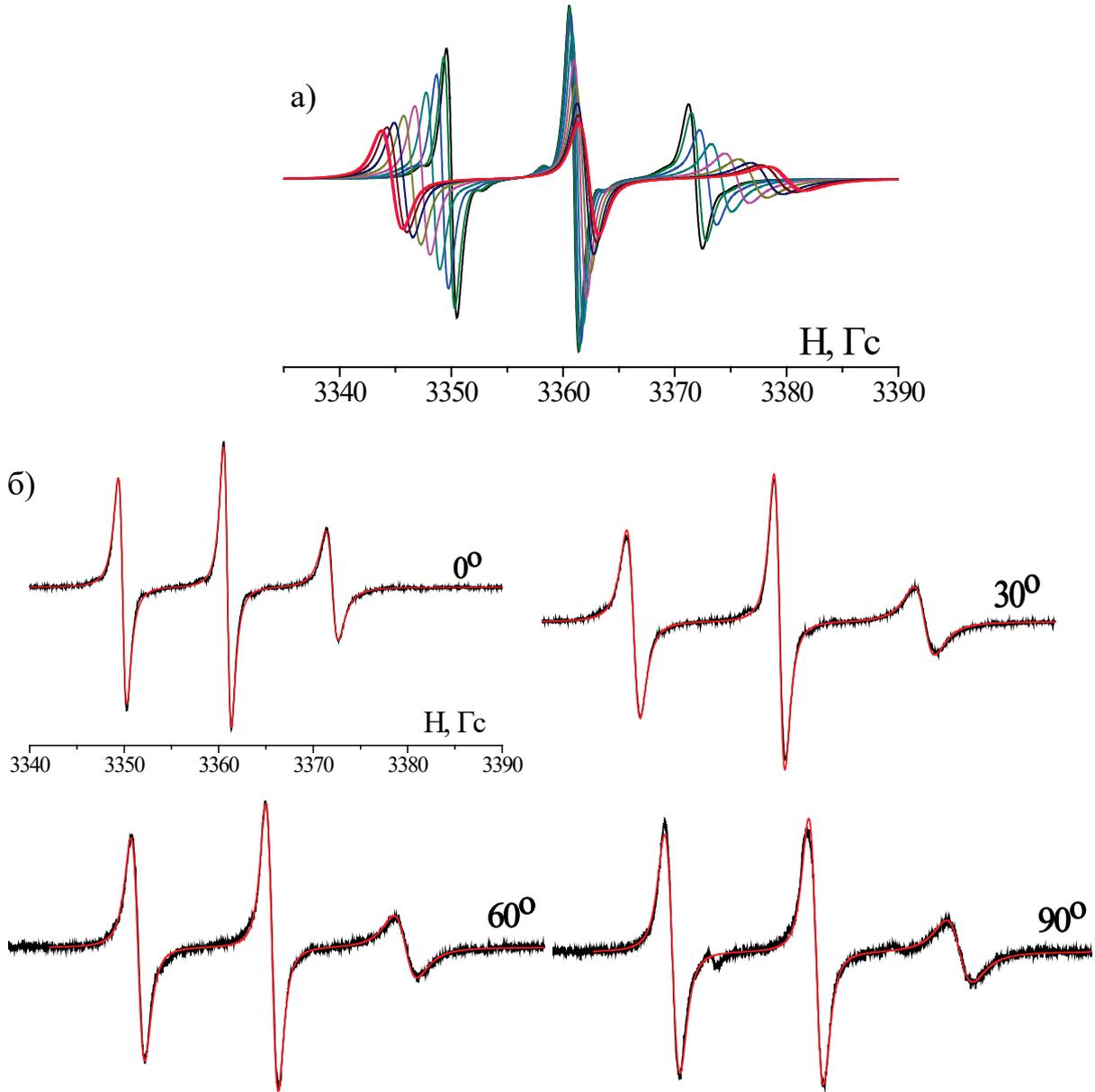


Рисунок 3.12 – Расчётная угловая зависимость (а) и описание угловой зависимости спектров ЭПР (б), соответствующих углам 0° , 30° , 60° , 90° , для монодоменного образца зонда А5 в жидком кристалле 8CB в SmA фазе (при 300 К).

Величины параметров, полученные в ходе моделирования спектров различных зондов в жидком кристалле 8СВ, приведены в таблице 3.4. Погрешности определения параметров в ходе моделирования спектров для различных систем были близкими. Поэтому в таблице 3.4 в качестве примера погрешности приведены только для двух из них: зонд С4 в смектической А фазе 8СВ и зонд А5в нематической фазе 8СВ. Величины параметров порядка были рассчитаны из значений величин c_{jk} , характеризующих ориентирующий потенциал. Поэтому значения P_{j0} не являются независимыми и погрешности этих величин определялись из погрешностей величин c_{jk} . Из таблицы 3.4 видно, что параметр порядка $\langle P_{2,0} \rangle$ в случае удлинненных парамагнитных зондов С4 и С11 принимает величины ~ 0.8 . Такие значения параметра порядка являются характерными для смектических жидких кристаллов и подтверждаются результатами измерений. С другой стороны, величины параметра порядка $\langle P_{2,0} \rangle$ для компактных зондов меньших размеров значительно меньше. По-видимому, эти величины отражают значительную вращательную подвижность зонда с небольшими размерами молекулы.

Направления главных осей вращения молекул зондов, которые отражены величинами углов β и γ , находятся в соответствии с геометрией зондов. Ось вращения для С4/8СВ в мезофазе ($\beta \sim 37-40^\circ$, $\gamma \sim 90^\circ$) практически совпадает с ориентационной осью при 77 К ($\theta = 34 \pm 1^\circ$, $\phi = 88 \pm 2^\circ$, см. таблицу 3.2). Для зонда А5 в 8СВ положение оси вращения также согласуется с положением молекулярной ориентационной оси, определенной при низкой температуре [3]: $\theta = 90 \pm 6^\circ$ и $\phi = 99 \pm (1-2)^\circ$. Разница между величинами D_x , D_y и D_z отражает анизотропию молекулярного вращения в среде ориентированного жидкого кристалла. Эта разница свидетельствует о значительных межмолекулярных взаимодействиях и существенных ограничениях, которые накладывает структурированная жидкокристаллическая среда на вращательную подвижность молекул в ней.

Таблица 3.4 показывает также, что успешное моделирование спектров ЭПР достигается только при отличных от нуля значениях параметра c_{22} . Данная

величина характеризует степень отклонения ориентирующего потенциала от аксиальной симметрии. Полученный результат отражает неаксиальность локального окружения молекул зондов в смектических жидких кристаллах. Эта неаксиальность наглядно представлена на рисунке 3.13.

Таблица 3.4 – Параметры ориентационной упорядоченности и вращательной подвижности различных зондов в 8CB (300 К) (м – монодоменный образец, N – нематическая фаза). Погрешности определяемых величин представлены для C11/8CB и монодоменного образца A5/8CB в N фазе в качестве примера.

Система	C4/8CB SmA	C4/8CB м SmA	C11/8CB SmA	A5/8CB SmA	A5/8CB м N	A5/8CB м SmA	C11/ 8CB/ PPE N	C11/ 8CB/ PPE SmA
Невязка	$7.3 \cdot 10^{-7}$	$1.7 \cdot 10^{-7}$	$2.1 \cdot 10^{-7}$	$4.2 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$2.8 \cdot 10^{-6}$	$8.0 \cdot 10^{-8}$	$2.2 \cdot 10^{-7}$
D_x, c^{-1}	$\sim 1 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$	$3.4 \cdot 10^7$	$(5.5 \pm 0.9) \cdot 10^7$	$6.9 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$
D_y, c^{-1}	$\sim 1 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$	$5.3 \cdot 10^8$	$(6.7 \pm 0.3) \cdot 10^8$	$6.3 \cdot 10^8$	$6 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$
D_z, c^{-1}	$4.1 \cdot 10^8$	$3.4 \cdot 10^8$	$(3.37 \pm 0.02) \cdot 10^8$	$1.4 \cdot 10^8$	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^8$	$3.6 \cdot 10^8$	$2.9 \cdot 10^8$
$\beta, ^\circ$	40.3	37.6	37.4 ± 0.1	90	79 ± 1	87	38.0	38.1
$\gamma, ^\circ$	90	90	89 ± 9	99	93 ± 6	78	106.8	99.2
c_{20}	7.2	5.5	5.17 ± 0.05	1.5	1.14 ± 0.01	1.46	2.3	3.6
c_{22}	2.4	1.6	1.30 ± 0.04	-0.6	-0.41 ± 0.02	-0.52	–	–
$\langle P_{2,0} \rangle$	0.837	0.786	0.78 ± 0.01	0.321	0.243	0.312	0.501	0.679
$\langle P_{4,0} \rangle$	0.566	0.474	0.45 ± 0.05	0.070	0.041	0.066	0.165	0.322
$\langle P_{6,0} \rangle$	0.319	0.23	0.21 ± 0.01	0.012	0.005	0.011	0.040	0.116
$\langle P_{8,0} \rangle$	0.155	0.094	0.082 ± 0.005	0.0016	$0.0005 \pm$	0.001	0.008	0.033
$\langle P_{10,0} \rangle$	0.066	0.033	0.027 ± 0.002	0.0002	0	0.0002	0.001	0.008

Рассмотрим теперь результаты, полученные для жидкого кристалла H-115. Этот жидкий кристалл демонстрирует две смектические мезофазы – SmA и SmC. Для системы A5/H-115 в SmC мезофазе (342 К) экспериментальная угловая зависимость и результат её моделирования приведены на рисунке 3.14. Для некоторых спектров отдельно показано качество моделирования. Видно, что, в

целом, форма спектров для разных ориентаций образца в магнитном поле воспроизводится при расчёте. Для некоторых ориентаций (60° , 90° на рисунке 3.14) имеются существенные расхождения между расчётными и экспериментальными спектрами, которые превышают погрешности регистрации последних. Такое описание спектров рассматривается нами как удовлетворительное. Качество описания угловой зависимости в Sm A фазе (352 К) в этой системе также можно рассматривать как удовлетворительное (см. Приложение 2).

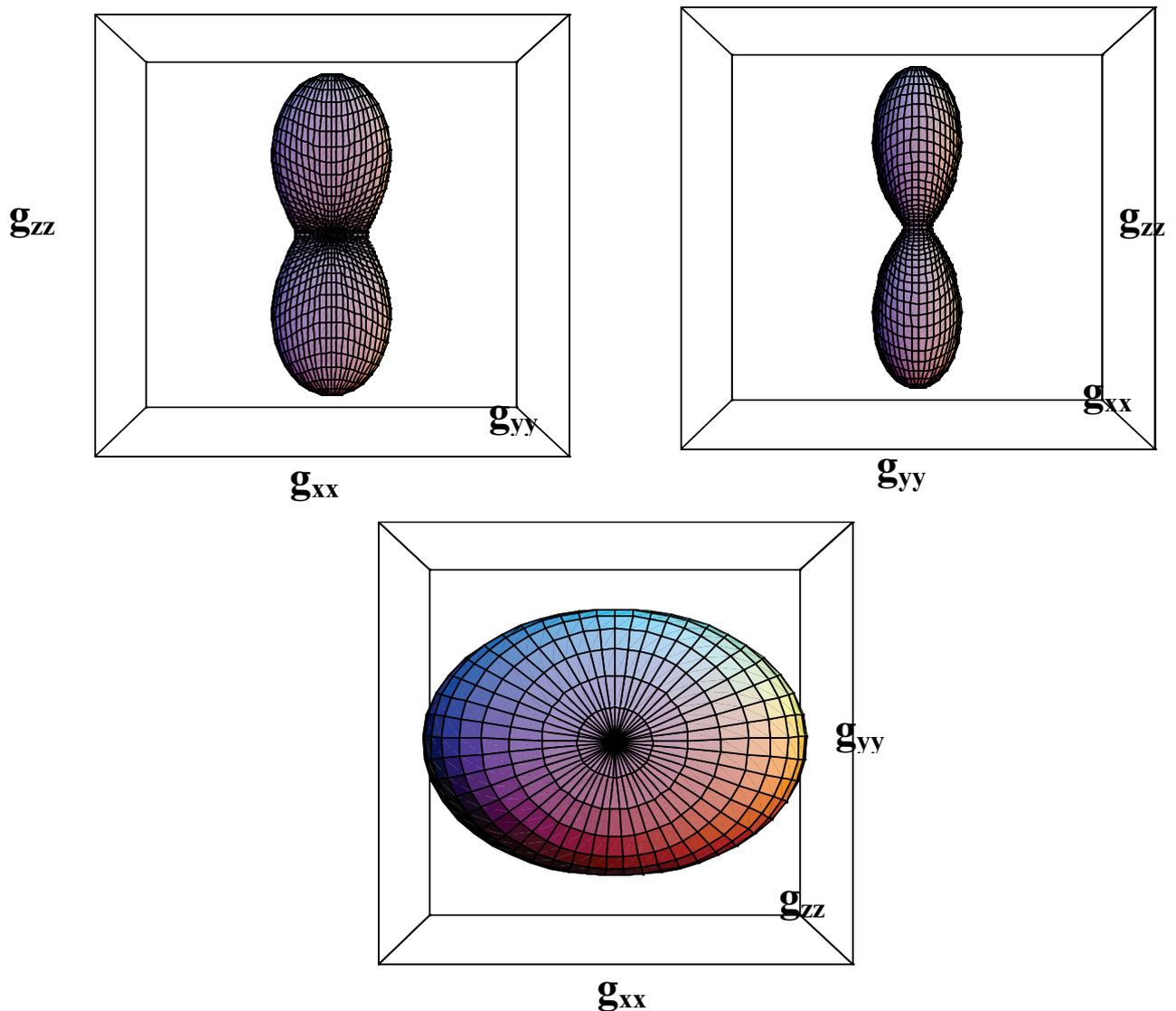
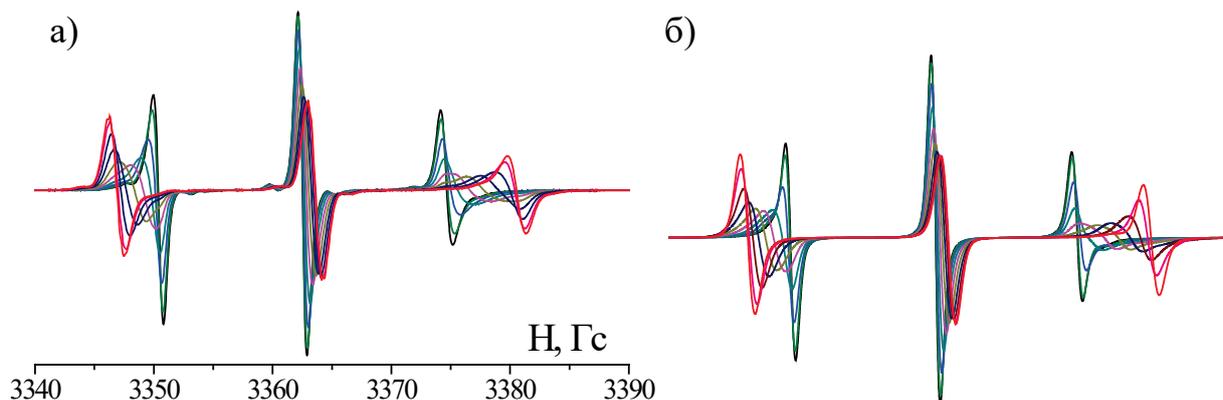


Рисунок 3.13 – Различные проекции ОФР парамагнитного зонда A5 в SmA мезофазе 8CB (монокристаллический образец).

Ориентационные параметры порядка и вращательные характеристики, полученные в результате моделирования экспериментальных спектров, приведены в таблице 3.5. Из таблицы видно, что параметр порядка $\langle P_{2,0} \rangle$ принимает характерные для смектических жидких кристаллов величины ~ 0.8 . Из таблицы 3.5 видно также, что для зонда А5 в ЖК Н-115 коэффициент вращательной диффузии D_z на 4 порядка больше коэффициентов D_x и D_y . Вращение вокруг оси z молекулы оказывается почти свободным ($\sim 10^{10} \text{ с}^{-1}$), а вращение вокруг осей x и y почти заморожено ($< 1 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$). Такая большая анизотропия вращения для компактного зонда с формой молекулы, близкой к сферической, представляется маловероятной. Направление главной оси вращения, которое отражено в величинах углов $\beta=63^\circ$ и $\gamma=50^\circ$, также не находит физического обоснования или интерпретации. Таким образом, величины параметров, полученные при моделировании угловой зависимости спектра ЭПР, в системе А5/Н-115 нельзя рассматривать как надёжные.

Построенная в соответствии с моделированием угловой зависимости зонда А5 в SmC фазе Н-115, ОФР ориентационной оси в системе координат парамагнитной частицы изображена на рисунке 3.15. Видно, что функция распределения обладает значительной анизотропией. Эта анизотропия возникает вследствие того, что для удовлетворительного описания угловой зависимости спектров необходимо наличие неаксиального члена в разложении ориентирующего потенциала $c_{22} = 1.5$. Представленная на рисунке 3.15 ОФР вытянута вдоль оси z и сплюснута вдоль оси y парамагнитной частицы.



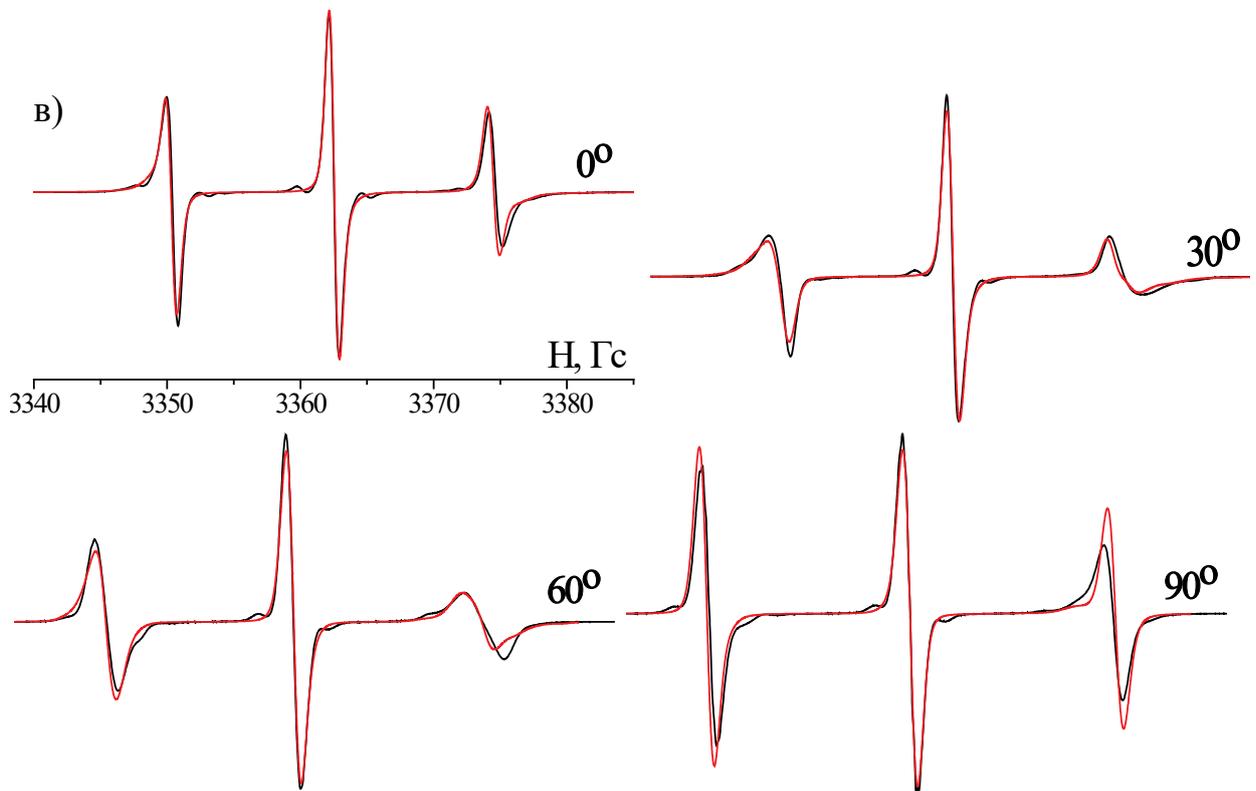
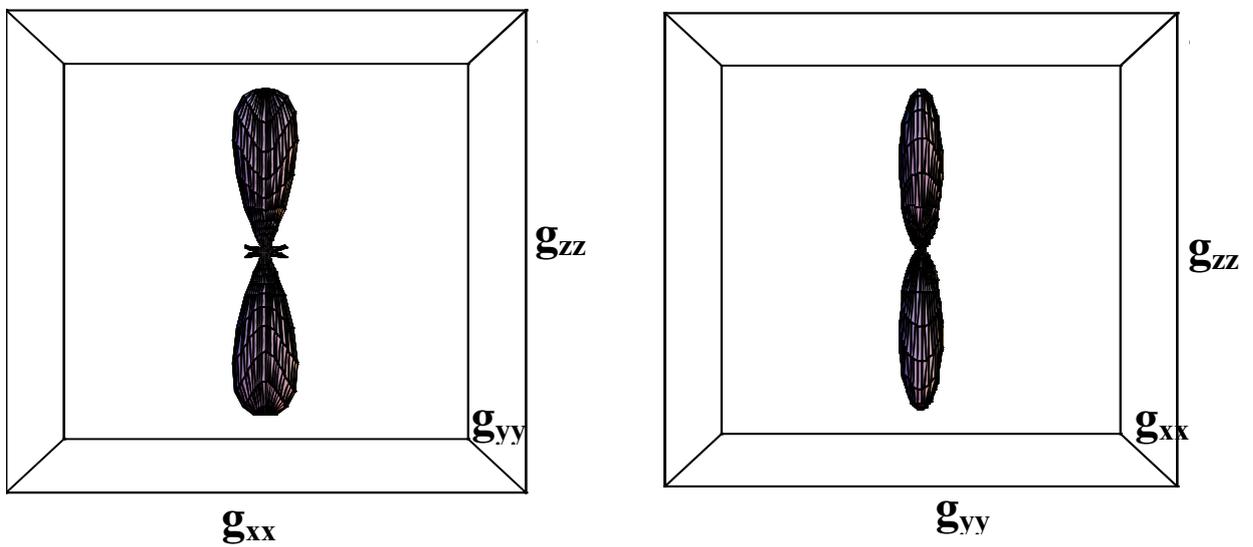


Рисунок 3.14 – Экспериментальные спектры угловой зависимости парамагнитного зонда А5 в жидком кристалле Н-115 (а) и результат их моделирования (б) в SmC мезофазе (при 342 К), описание спектров при некоторых ориентациях (в).



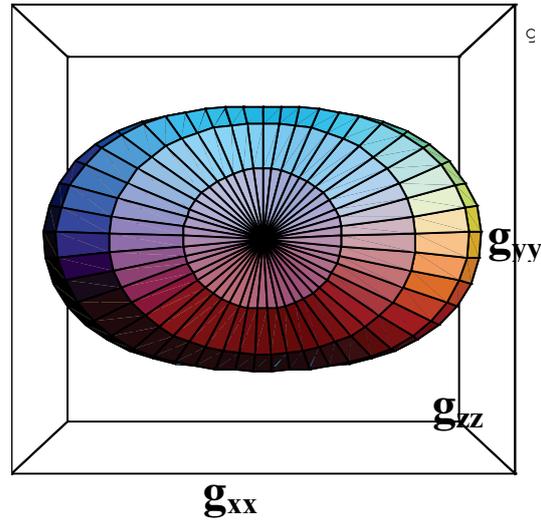


Рисунок 3.15 – ОФР парамагнитного зонда А5 в жидком кристалле Н-115 в SmC мезофазе (при 342 К) в разных проекциях.

Таблица 3.5 – Параметры ориентационной упорядоченности и вращательной подвижности различных зондов в ЖК Н-115 в SmA (при 352 К) и SmC (при 342 К) мезофазах. Погрешности определяемых величин представлены для А4/Н-115 и С4/Н-115 в SmA мезофазе в качестве примера. (I, II – параметры частиц разных типов).

Система	A5/ H-115 SmA	A5/ H-115 SmC	A4/ H-115 SmA	A4/ H-115 SmC	A3/ H-115 SmA	A3/ H-115 SmC	C4/ H-115 SmA
Невязка	$5.3 \cdot 10^{-5}$	$5.3 \cdot 10^{-5}$	$9.5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3.5 \cdot 10^{-5}$	$4.4 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-6}$
$D_x = D_y, c^{-1}$	$2 \cdot 10^6$	$\sim 1 \cdot 10^6$	$\sim 1 \cdot 10^6$	$\sim 1 \cdot 10^6$	$\sim 1 \cdot 10^6$	$\sim 1 \cdot 10^6$	$\sim 1 \cdot 10^6$ (I) $4 \cdot 10^6$ (II)
D_z, c^{-1}	$9.8 \cdot 10^9$	$1.2 \cdot 10^{10}$	$(2.27 \pm 0.05) \cdot 10^9$	$2.0 \cdot 10^9$	$2.0 \cdot 10^9$	$2.4 \cdot 10^9$	$(1.69 \pm 0.15) \cdot 10^9$ (I) $(7.1 \pm 0.3) \cdot 10^8$ (II)
$\beta, ^\circ$	63.1	62.9	69.5 ± 0.1	70.9	116.8	116.7	37.5 ± 0.2 (I) 43 ± 2 (II)
$\gamma, ^\circ$	50.3	50.1	57.7 ± 0.1	57.8	-40.6	-40.3	68 ± 1 (I) 71 ± 2 (II)
c_{20}	5.6	6.1	8.42 ± 0.05	6.1	6.3	5.4	5.92 ± 0.05 (I) 3.6 ± 0.2 (II)
c_{22}	0.5	1.5	1.10 ± 0.03	1.4	–	0.8	–
$\langle P_{2,0} \rangle$	0.805	0.815	0.874 ± 0.003	0.813	0.829	0.793	0.832 ± 0.005 (I) 0.57 ± 0.06 (II)
$\langle P_{4,0} \rangle$	0.501	0.521	0.64 ± 0.01	0.518	0.547	0.481	0.55 ± 0.01 (I)

							0.22± 0.06 (II)
<P _{6,0} >	0.250	0.272	0.40±0.01	0.268	0.294	0.233	0.30± 0.01 (I)
							0.06± 0.04 (II)
<P _{8,0} >	0.104	0.119	0.22±0.01	0.117	0.132	0.094	0.14± 0.01 (I)
							0.01± 0.02 (II)
<P _{10,0} >	0.036	0.045	0.10±0.09	0.044	0.051	0.032	0.053± 0.003 (I)
							0.003± 0.005 (II)

Среди парамагнитных зондов, использованных для изучения жидкого кристалла Н-115, следует отдельно рассмотреть зонд С4. Как было показано выше в разделе 3.3, спектр ЭПР неориентированного образца в этой системе можно описать только в предположении двух различных локализаций молекулы зонда в смектическом слое жидкого кристалла. В связи с этим, спектры ЭПР угловой зависимости для этой системы моделировались как сумма спектров двух частиц с несколько различающимися параметрами. Экспериментальные спектры и результаты моделирования представлены на рисунке 3.16. В качестве иллюстрации на рисунке 3.16в для одного спектра показаны вклады частиц с разными характеристиками вращения и ориентации (синий и зелёный спектры). Доля этих частиц составляет 28 % и 72 %, соответственно. Из рисунка 3.16 видно, что различие между расчётными и экспериментальными спектрами значительно превышает погрешности регистрации экспериментальных спектров ЭПР. Кроме того, расчётные спектры не воспроизводят некоторые экспериментально наблюдаемые компоненты (спектры при 60° и 90°). В связи с этим, такое описание спектров мы рассматриваем как неудовлетворительное. По этой причине полученные в ходе моделирования величины (см. последнюю колонку в таблице 3.5) следует рассматривать только как оценочные.

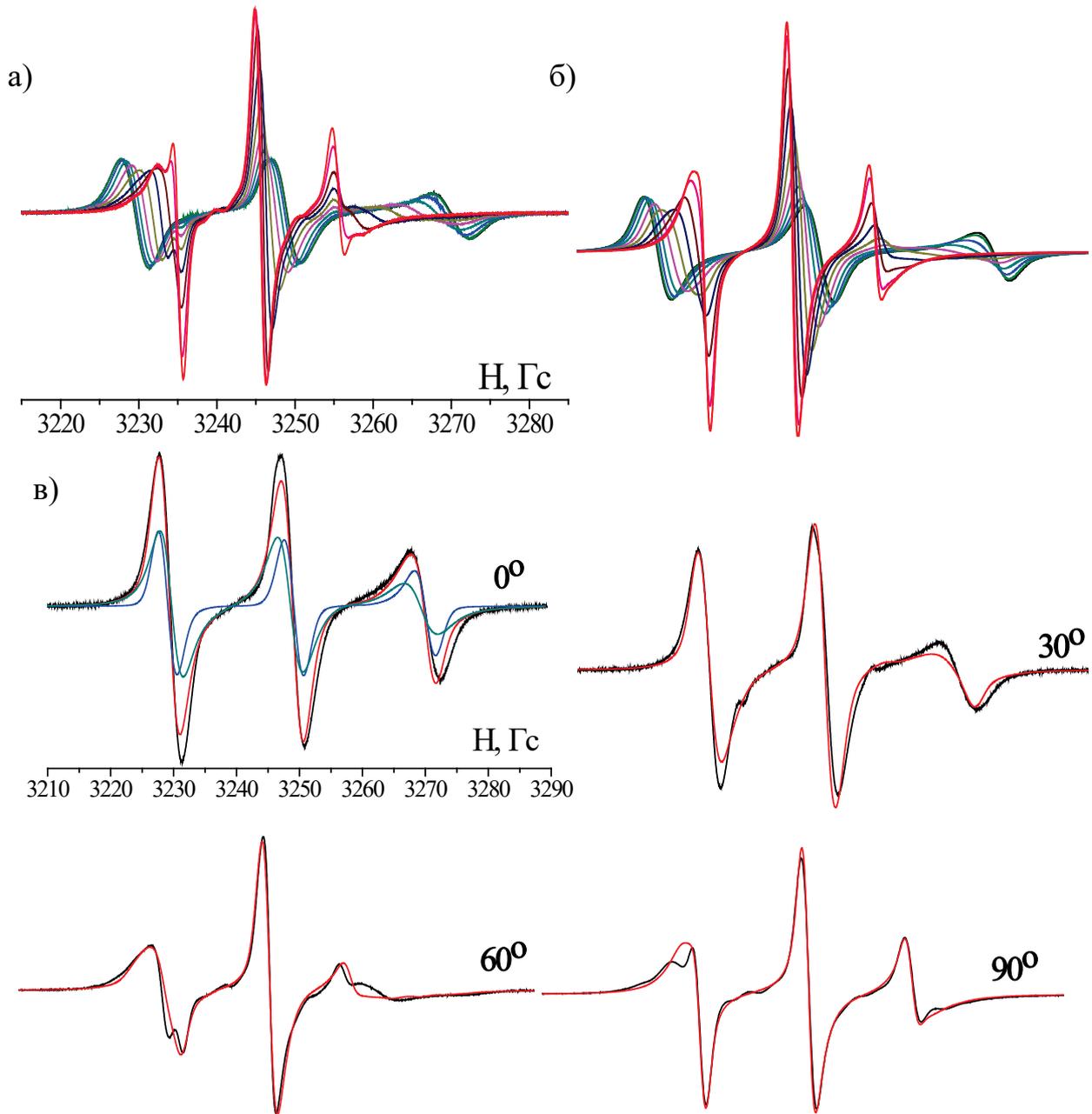


Рисунок 3.16 – Экспериментальная (а) и расчётная (б) угловые зависимости спектров, описание спектров (в), соответствующих углам 0° , 30° , 60° , 90° , для зонда С4 в SmA фазе Н-115 (при 352 К).

При моделировании угловых зависимостей спектров ЭПР для систем А4 и А5 в SmC фазе Н-114 описание спектров оказалось неудовлетворительным. Величины параметров, полученные в ходе моделирования (таблица 3.6), демонстрируют неоправданно высокую анизотропию молекулярного вращения, а также неинтерпретируемые величины углов β и γ .

Таблица 3.6 – Параметры ориентационной упорядоченности и вращательной подвижности A4 и A5 в SmC фазе H-114.

Система	A4/H-114	A5/H-114
Невязка	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$
$D_x = D_y, \text{ c}^{-1}$	$<1 \cdot 10^6$	$<1 \cdot 10^6$
$D_z, \text{ c}^{-1}$	$1.3 \cdot 10^9$	$5.7 \cdot 10^9$
$\beta, ^\circ$	72	64
$\gamma, ^\circ$	60	50
c_{20}	9.9	8.3
c_{22}	2.9	2.3
$\langle P_{2,0} \rangle$	0.888	0.865
$\langle P_{4,0} \rangle$	0.677	0.623
$\langle P_{6,0} \rangle$	0.449	0.381
$\langle P_{8,0} \rangle$	0.263	0.202
$\langle P_{10,0} \rangle$	0.137	0.095

В целом, качественные результаты моделирования угловых зависимостей спектров ЭПР при температурах мезофаз собраны в Таблицу 3.7.

Таблица 3.7. Оценка качества моделирования спектров ЭПР в рамках модели ориентирующего потенциала

	Система	Моделирование спектров	Надежность параметров
1	C4/8CB	удовл.	удовл.
2	C11/8CB	удовл.	удовл.
3	A5/8CB	хорошее	удовл. *)
4	A5/8CB-м	хорошее	удовл. *)
5	C4/8CB-м	хорошее	удовл.
6	C11/8CB/PPE (N)	удовл.	удовл.
7	C11/8CB/PPE (SmA)	неудовл.	удовл.
8	A5/H-115	удовл.	неудовл.
9	A3/H-115	неудовл.	неудовл.

10	A4/H-114	неудовл.	неудовл.
11	A5/H-114	неудовл.	неудовл.
12	C4/H-115	неудовл.	неудовл.
13	C11/LQ-600	неудовл.	неудовл.

*) значения ориентационных параметров порядка отражают ориентированность молекул зонда, но не ориентированность ЖК матрицы.

Таким образом, существует ряд систем, для описания угловых зависимостей спектров ЭПР которых при температурах существования мезофаз можно применить модель ориентирующего потенциала. К таким системам относятся C4/8CB, монокломенный образец C4/8CB, C11/8CB, C11/8CB/PPE в N фазе. Как для образца A5/8CB в ампуле, так и для монокломенного образца A5/8CB, модель ориентирующего потенциала приводит к хорошему описанию спектров, но полученные в ходе моделирования значения ориентационных параметров порядка отражают ориентационную упорядоченность молекул зонда, но не ориентированность ЖК матрицы. Спектры систем A5/H-115 и A3/H-115 в SmA и SmC фазах описываются удовлетворительно, но величины параметров, полученные при моделировании угловых зависимостей спектров, в этих системах нельзя рассматривать как надёжные. Для системы C11/8CB/PPE в SmA фазе небольшие отклонения между расчётными и экспериментальными спектрами могут быть связаны с качеством экспериментальной угловой зависимости спектров. Для других рассмотренных систем (A4/H-114, A5/H-114, C4/H-115, C11/LQ-600) модель ориентирующего потенциала не приводит к удовлетворительному описанию угловых зависимостей спектров.

3.5. Структурные характеристики жидких кристаллов, определённые из анализа диполь-дипольного уширения спектров ЭПР

3.5.1. Парамагнитные жидкие кристаллы

В чистых парамагнитных веществах наблюдается обменное взаимодействие, усредняющее сверхтонкую структуру спектра ЭПР. В связи с этим спектр парамагнитного жидкого кристалла представляет собой синглетную линию. При повороте макроскопически упорядоченного парамагнитного жидкого кристалла в резонаторе спектрометра наблюдается изменение положения синглета, связанное с анизотропией g -фактора радикалов, а также изменение ширины синглетной линии. В качестве примера на рисунке 3.17 приведена угловая зависимость спектра ЭПР (\pm)-C13, формула которого приведена в разделе 2.1 методики эксперимента.

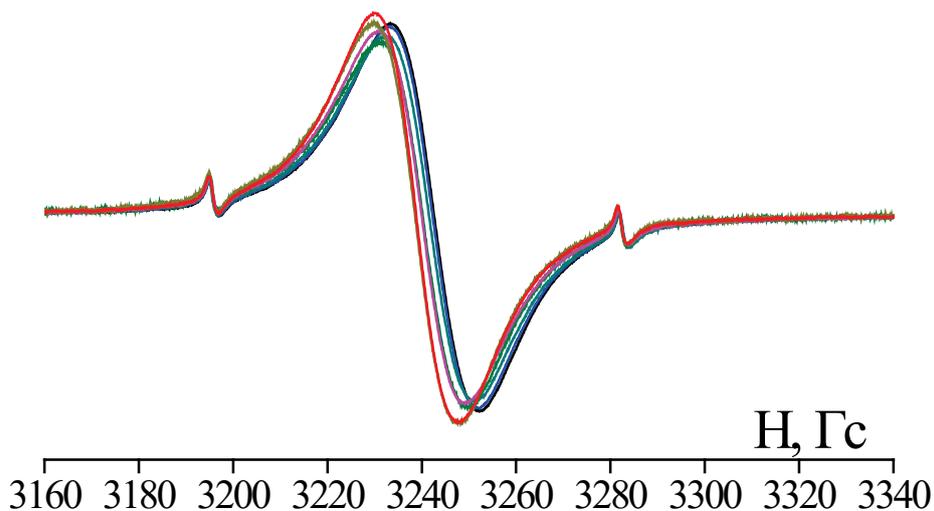


Рисунок 3.17 – Угловая зависимость спектра ЭПР радикала (\pm)-C13

Угловая зависимость ширины линии отражает угловую зависимость диполь-дипольного взаимодействия радикалов и может быть использована для определения взаимного расположения парамагнитных молекул. Для измерения значений ширин линий экспериментальных спектров в настоящей работе использовалось численное моделирование экспериментально наблюдаемых спектров. При этом ширина линии каждого спектра угловой зависимости варьировалась независимо, в отличие от того, как это делалось в предыдущем

разделе. Для этого использовали программу [134]. Форма линии описывалась конволюцией функций Лоренца и Гаусса. В процессе моделирования варьируемыми параметрами являлись значения g-фактора, лоренцева (ΔH_L) и гауссова (ΔH_G) ширины линий. Эффективная ширина линий (ΔH_{pp}) между пиками рассчитывалась по формуле [161, 170]:

$$\left(\frac{\Delta H_G}{\Delta H_{pp}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H_L}{\Delta H_{pp}}\right) = 1 \quad (3.1)$$

В результате моделирования экспериментальных спектров были получены угловые зависимости g-фактора и ширины линии спектра ΔH_{pp} [182].

Рассмотрим плоскость, включающую директор и C-директор смектического слоя (рисунок 3.18а). Вторая плоскость (рисунок 3.18б) также включает в себя директор, однако эта плоскость перпендикулярна плоскости, представленной на рис. 3.18а. В целом, рисунок 3.18 описывает молекулярное строение смектического слоя жидкого кристалла. Известно [171], что молекулы в монослойных смектиках в среднем имеют антипараллельную ориентацию. Для описания молекулярной структуры смектического слоя выберем следующие параметры: расстояния a_m , b_m и угол σ (рисунок 3.18б).

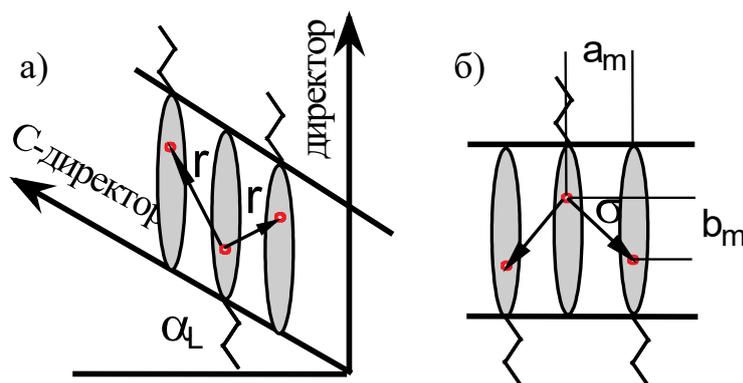


Рисунок 3.18 – Взаимная локализация ЖК молекул в слое смектической С фазы вдоль C-директора (а) и в перпендикулярном направлении (б). Красные точки показывают положения нитроксильных групп [182]

Параметры a_m , b_m и σ связаны соотношением: $\operatorname{tg}\sigma = b_m/a_m$. Параметр α_L на рисунке 3.18а представляет собой угол наклона молекулярной оси относительно нормали к смектическому слою. Вектор r соединяет нитроксильные группы соседних молекул. Все указанные параметры являются величинами, усреднёнными по ориентационному и трансляционному молекулярным распределениям. Наличие наклона α_L в структуре смектика С приводит к зависимости длины вектора r от направления соседних молекул. Для описания этой зависимости использована линия пересечения слоя и плоскости $X_s Y_s$ на рисунке 3.19.

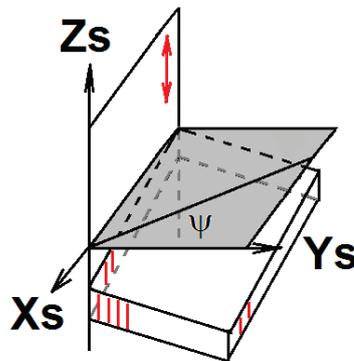


Рисунок 3.19 – Схематическое изображение возможной структуры смектической С фазы в ячейке [182]

Пусть угол φ – угол между линией пересечения слоя и плоскости $X_s Y_s$ и проекцией r на плоскость $X_s Y_s$. Тогда компоненты вектора r в системе координат образца (X_s , Y_s , Z_s) равны

$$\{r_x, r_y, r_z\} = \{a_m \sin(\varphi - \psi), a_m \cos(\varphi - \psi), \pm(b_m + a_m \sin \varphi \operatorname{tg}\alpha_L)\} \quad (3.2)$$

Знак \pm отражает два возможных положения слоя относительно плоскости $X_s Y_s$ на рисунке 3.19. Направляющие косинусы вектора r :

$$\cos r = \{\cos xr, \cos yr, \cos zr\} = \{r_x/|r|, r_y/|r|, r_z/|r|\} \quad (3.3)$$

Длина вектора r :

$$|r| = (r_x^2 + r_y^2 + r_z^2)^{1/2} \quad (3.4)$$

Экспериментальные угловые зависимости ширин линий спектров ЭПР представлены на рисунке 3.20 точками.

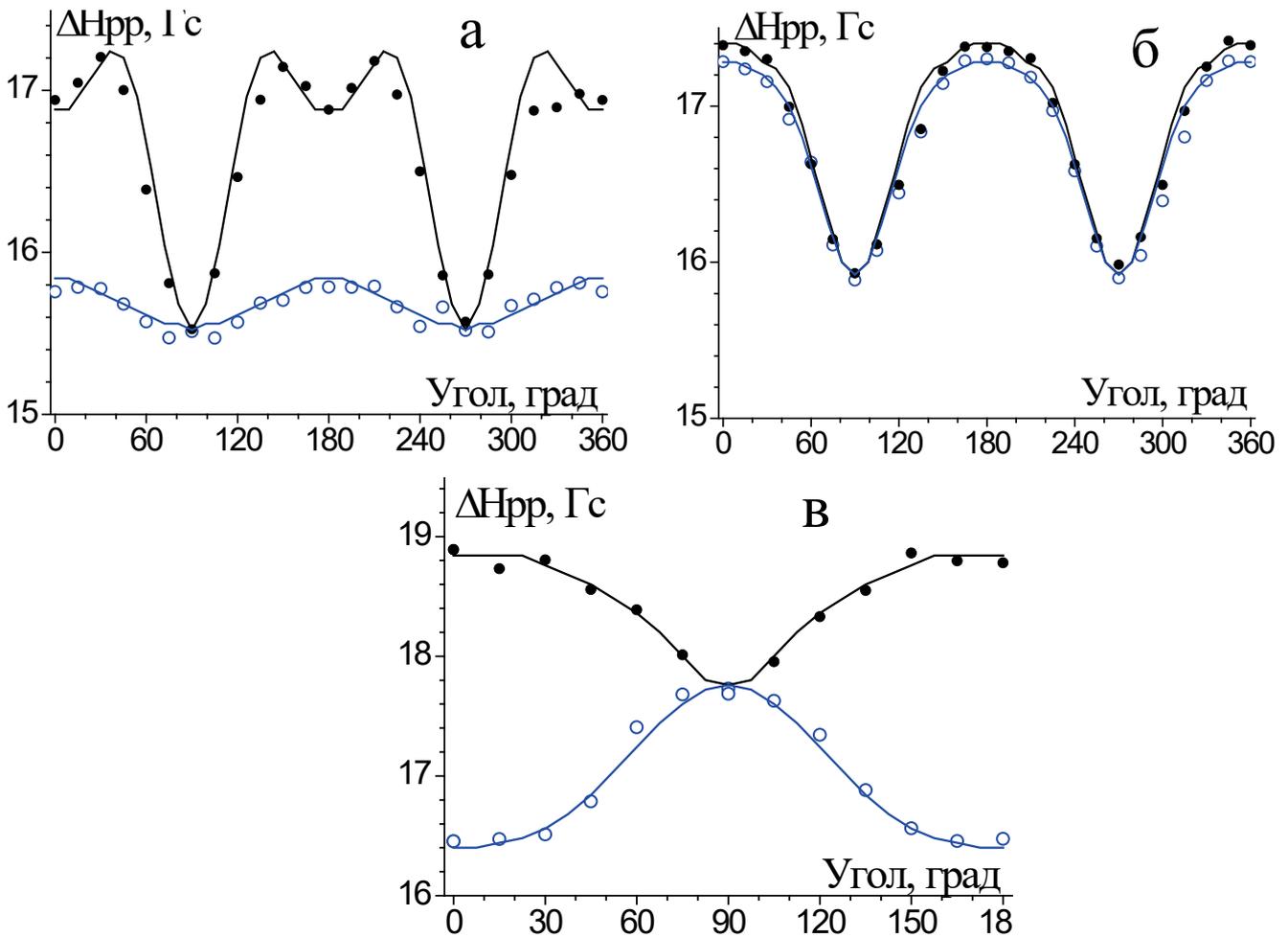


Рисунок 3.20. Угловые зависимости ширины линий спектров ЭПР (\pm) -C7 в N (а), (S,S)-C7 в N* (б), (\pm) -C13 в SmC (в) фазах. Точки – значения, полученные из экспериментальных спектров, закрытые точки – вращение вокруг Xs оси (X-зависимость), открытые точки – вращение вокруг Zs оси (Z-зависимость), линии – результат вычислений [182].

Для описания этих угловых зависимостей был использован формализм, подробно описанный в [182]. Он состоит в получении Фурье-образа результирующего спектра SF, где интегрирование по φ отражает суммирование спектров с различными ориентациями пар молекул, угол χ описывает угловую зависимость спектра [161]:

$$SF(\chi) = \sum_{\text{слои}} \frac{1}{\pi} \int_{\varphi=0}^{\pi} \text{GausF} \cdot \text{LorF} \cdot \text{HddF}(\varphi) \cdot \rho_p(\varphi) \cdot d\varphi \quad (3.5)$$

В этой формуле $GaussF$ и $LorF$ обозначают Фурье-образы гауссовой и лоренцевой функций с полуширинами, не зависящими от ориентации пары взаимодействующих молекул относительно направления магнитного поля.

Угловая зависимость наблюдается в результате диполь-дипольного взаимодействия молекул, которые являются участниками спинового обмена. $HddF$ (Фурье-образ Hdd) описывает диполь-дипольное взаимодействие пары молекул в соответствии со следующим выражением:

$$HddF = \cos\left(w \frac{Hdd}{2}\right); \quad Hdd = \mu \frac{3 \cos[H, r(\psi, \varphi, \sigma, \alpha_L)]^2 - 1}{|r(\psi, \varphi, \sigma, \alpha_L)|^3} \quad (3.6)$$

где (H, r) – угол между внешним магнитным полем и вектором r , соединяющим два соседних центра, радиус-вектор r зависит от структурных параметров упорядоченной смектической мезофазы, угол α_L – угол наклона молекул ЖК относительно нормали к плоскости смектического слоя, угол ψ описывает направление наклона слоя относительно директора жидкого кристалла, σ и φ – углы, показывающие направление радиус-вектора r относительно нормали к смектическому слою.

Если в изучаемом образце имеется несколько различных ориентаций смектических слоев или взаимодействующих пар молекул, в выражении (3.5) производится суммирование или интегрирование по всем возможным ориентациям. Обратное преобразование Фурье выражения (3.5) позволяет определить форму линии индивидуальной компоненты спектра и получить её ширину линии. В выражении (3.5) $\rho_p(\varphi)$ – двухчастичная ориентационная функция распределения. В вычислениях была использована не полная двухчастичная функция распределения, а только частичная зависимость $\rho_p(\varphi)$, которая описывает распределение проекций вектора r на плоскость XsYs:

$$\rho_p(\varphi) = 1 + P_{22} \cos 2\varphi \quad (3.7)$$

где P_{22} – двухчастичный параметр порядка.

Установлено, что спектры, вычисленные с использованием этой процедуры с правильно подобранными параметрами, находятся в очень хорошем согласии с

экспериментальными спектрами [182]. В таблице 3.8 приведены значения гауссовых и лоренцевых ширин экспериментальных и расчётных спектров.

Таблица 3.8 – Лоренцева ширина ΔH_L , гауссова ширина ΔH_G и расстояние между пиками ΔH_{pp} , полученные из экспериментальных и расчётных спектров в SmC фазе (\pm)-C13 [182].

Угол, град.	ΔH_G эксп, Гс	ΔH_L эксп, Гс	ΔH_{pp} эксп, Гс	ΔH_G выч., Гс	ΔH_L выч., Гс	ΔH_{pp} выч., Гс
0	9.16	14.45	18.89	8.92	14.52	18.76
30	7.84	15.55	18.81	8.83	14.53	18.70
60	7.07	15.68	18.40	8.26	14.57	18.30
90	7.41	14.64	17.74	7.08	14.87	17.70

Угловые зависимости ширин линий для расчётных спектров представлены на рисунке 3.21 линиями. Зависимость ширины линии в случае вращения вокруг оси Y_s (Y -зависимость) не была изучена экспериментально.

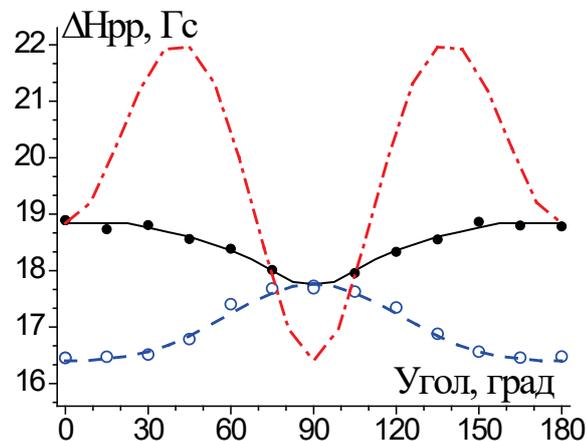


Рисунок 3.21 – Экспериментальные (точки) и расчётные (линии) значения ширин линий при вращениях вокруг различных осей: X-зависимость (полные точки, чёрная линия), Y-зависимость (красная линия), Z-зависимость (пустые точки, синяя линия) [182].

Для удовлетворительного описания экспериментальных зависимостей ширин линий в нематической фазе (рисунок 3.20а) необходимо учитывать, что в этой фазе среднее число молекул, связанных спиновых обменом, равно двум. В

холестерической фазе (рисунок 3.20б) спиральная структура приводит к новой оси симметрии, параллельной оси образца Y_s . В этом случае спектр ЭПР является суммой спектров с различными углами поворота директора вокруг Y_s оси. Очевидно, что небольшая разница между X - и Z -зависимостями на рисунке 3.20б вызвана присутствием двух направляющих поверхностей. Эти поверхности приводят к тому, что большее количество молекул ориентируется вертикально, чем горизонтально. Экспериментальные данные в SmC фазе (рисунок 3.20в) могут быть удовлетворительно описаны, когда учитываются диполь-дипольные взаимодействия с двумя соседними молекулами. Эти взаимодействующие соседние молекулы локализируются в противоположных направлениях.

При описании экспериментальных угловых зависимостей варьировались значения структурных параметров. Полученные структурные характеристики парамагнитных жидких кристаллов приведены в таблице 3.9 и хорошо подтверждаются данными рентгеновской дифракции (рисунок 3.22).

Таблица 3.9 – Структурные параметры мезофаз, полученные при описании экспериментальных угловых зависимостей ширин линий [182]. (P_{22} – биаксиальный параметр порядка).

ЖК фаза (соединение)	$a_m, \text{Å}$	$b_m, \text{Å}$	$r_m, \text{Å}$	$\sigma, ^\circ$	$\alpha_L, ^\circ$	P_{22}
N ((\pm)-C7)	7.0	10.0	12.2	55	0	0.35
N*((S,S)- C7)	6.4	9.1	11.2	55	0	0
SmC ((\pm)-C13)	6.5	11.3	13.0	60	33	-0.2

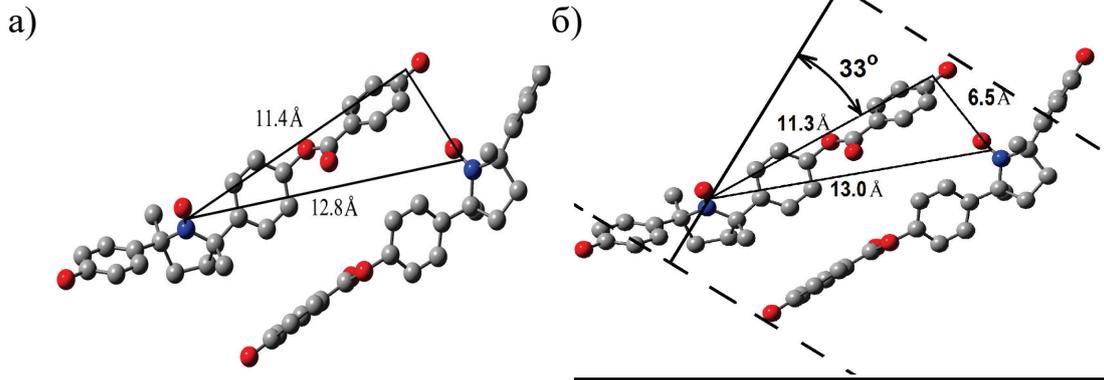


Рисунок 3.22 – Относительное расположение пары молекул в кристалле (S,S)-C4, определенное из данных рентгеновской дифракции, (а) и молекул (±)-C13, определенное при описании угловых зависимостей ширины линий (б) [182].

3.5.2. Растворы зондов в жидких кристаллах

Теперь рассмотрим результаты, касающиеся структурной организации молекул парамагнитных зондов в жидкокристаллических матрицах [184-187, 195]. Угловые зависимости спектров ЭПР для системы С4/8СВ при низкой и высокой концентрации зонда приведены на рисунке 3.25. Видно, что с увеличением концентрации парамагнитного зонда спектры угловой зависимости становятся значительно шире по сравнению со спектрами образцов с низкой концентрацией зонда.

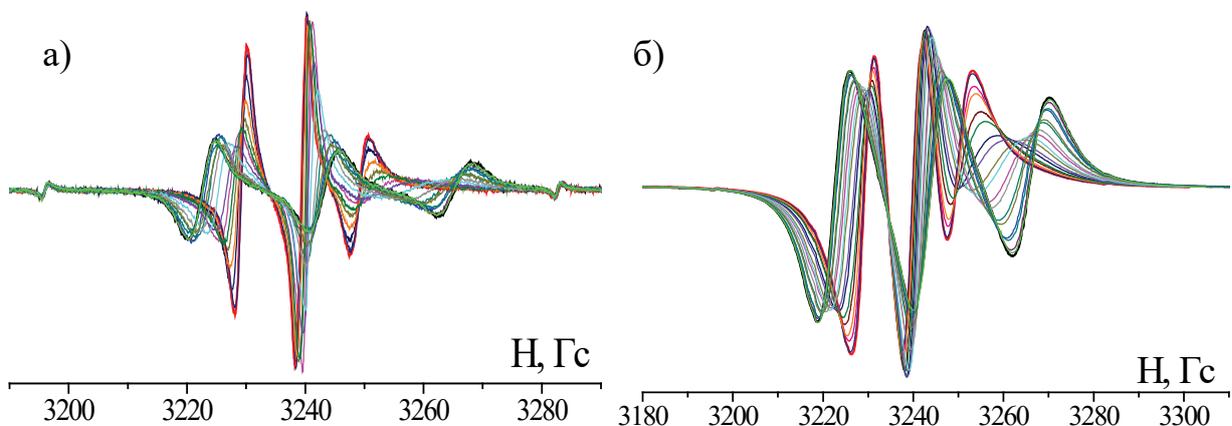


Рисунок 3.25 – Угловые зависимости спектров ЭПР парамагнитного зонда С4 в 8СВ при концентрации парамагнитного зонда $8.37 \cdot 10^{-4}$ М (а) и 0.170 М (б).

Угловые зависимости ширины центральной компоненты спектров, приведенных на рисунке 3.25, показаны на рисунке 3.26. Из рисунка видно, что угловая зависимость ширины центральной компоненты при более высокой концентрации зонда не меняет своей формы, а лишь сдвигается в область больших величин, заметная угловая зависимость уширения отсутствует.

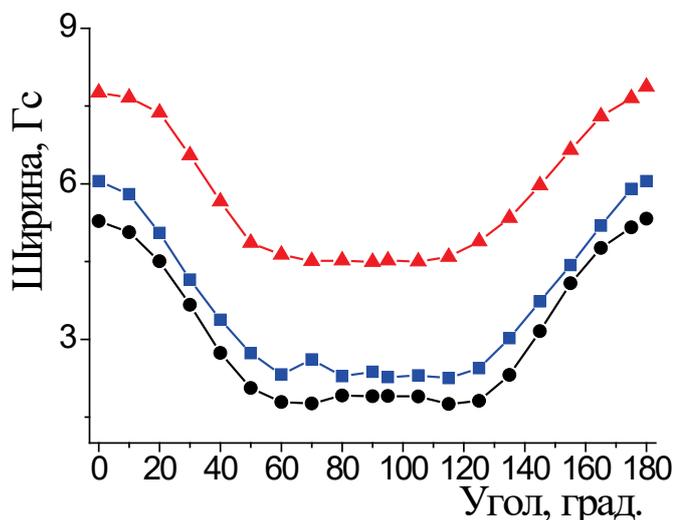


Рисунок 3.26 – Экспериментальные угловые зависимости ширины центральной компоненты спектра ЭПР зонда С4 в жидком кристалле 8СВ при концентрации зонда $8.37 \cdot 10^{-4}$ М (черные точки), $2.37 \cdot 10^{-2}$ М (синие квадраты), 0.17 М (красные треугольники).

Известно, что обменное взаимодействие парамагнитных частиц не зависит от направления внешнего магнитного поля. В отличие от этого, диполь-дипольное взаимодействие имеет значительную угловую зависимость. Угловая зависимость диполь-дипольного уширения может исчезнуть только, если взаимодействующие парамагнитные частицы находятся друг от друга в случайных направлениях. В этом случае диполь-дипольное уширение усредняется и становится изотропным. Таким образом, приведённые результаты показывают, что в образцах зонда С4 в ЖК 8СВ наблюдается обменное уширение спектра при столкновениях молекул зонда и, возможно, диполь-дипольное взаимодействие. Это означает, что молекулы зонда в этой системе расположены относительно друг друга случайным образом.

Для системы TPV/8СВ угловые зависимости спектров ЭПР приведены на рисунке 3.27. Угловая зависимость при высокой концентрации TPV совпадает по форме с угловой зависимостью для низкой концентрации, то есть в этом случае также отсутствует заметная угловая зависимость концентрационного уширения спектров ЭПР.

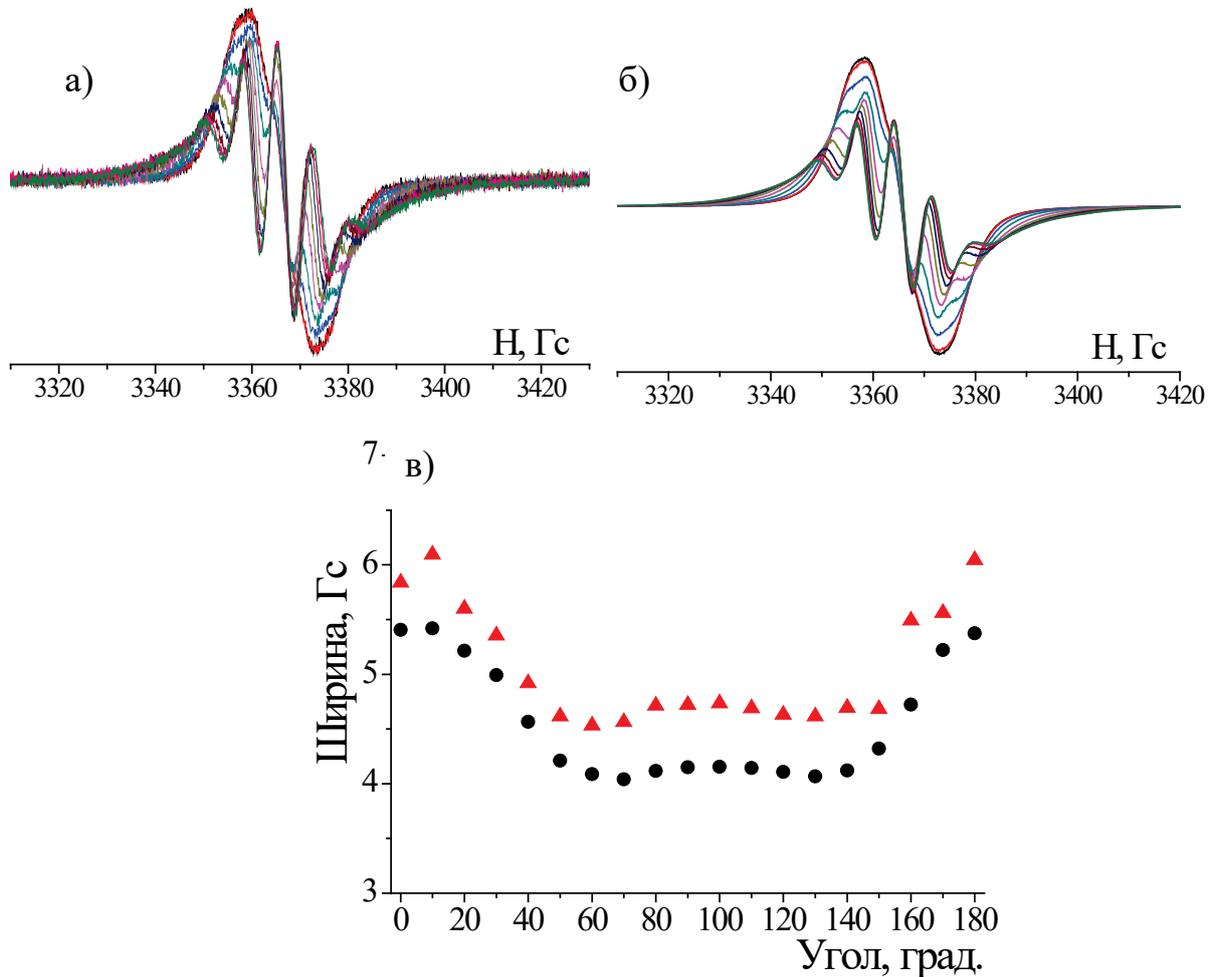


Рисунок 3.27 – Угловые зависимости спектров ЭПР парамагнитного зонда TPV в 8СВ при концентрации парамагнитного зонда $6.8 \cdot 10^{-4}$ М (а) и 0.018 М (б), экспериментальные угловые зависимости ширины центральной компоненты спектра (в) при концентрации зонда $6.8 \cdot 10^{-4}$ М (черные точки) и 0.018 М (красные треугольники).

Угловые зависимости спектров ЭПР для образцов А3/Н-115 и А5/Н-115 показаны на рисунках 3.28 и 3.29, соответственно. Видно, что угловые зависимости в SmA и SmC мезофазах имеют близкую форму.

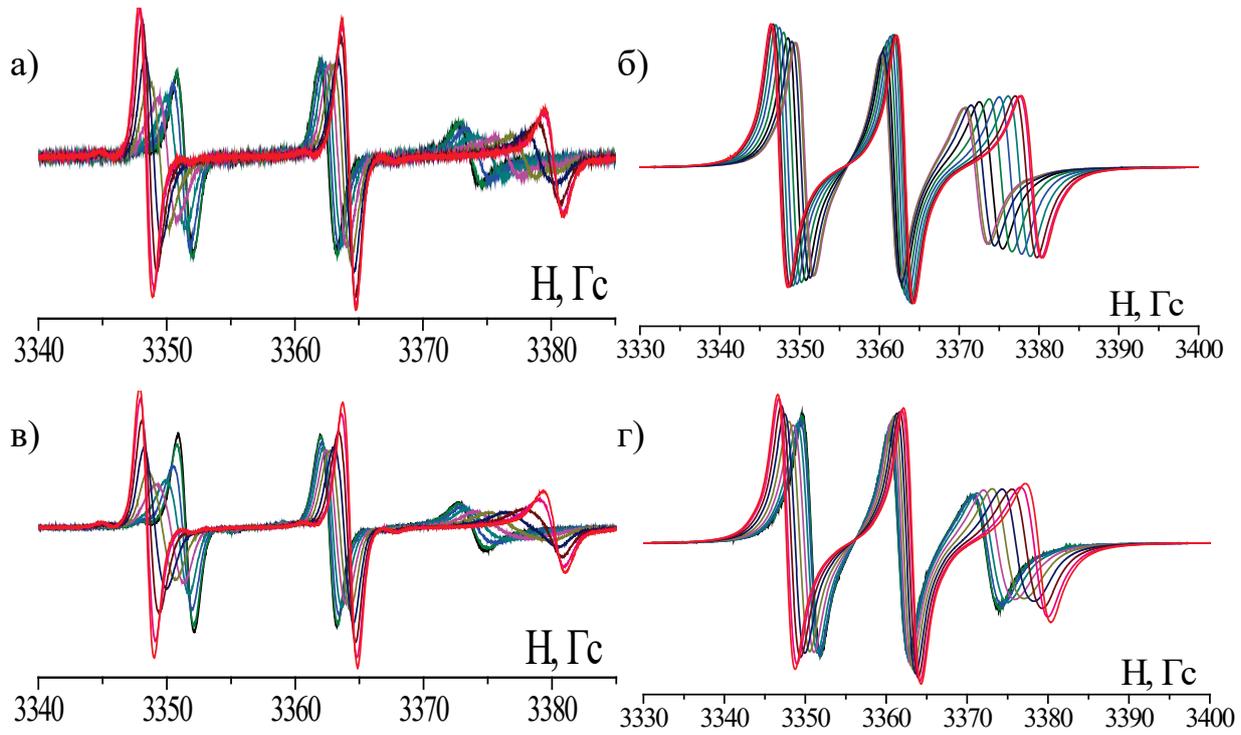


Рисунок 3.28 – Угловые зависимости спектров ЭПР парамагнитного зонда А3 в Н-115 при концентрации зонда $6.9 \cdot 10^{-5}$ М в SmA фазе (а), в SmC фазе (в) и при концентрации зонда $8.1 \cdot 10^{-3}$ М в SmA фазе (б), в SmC фазе (г).

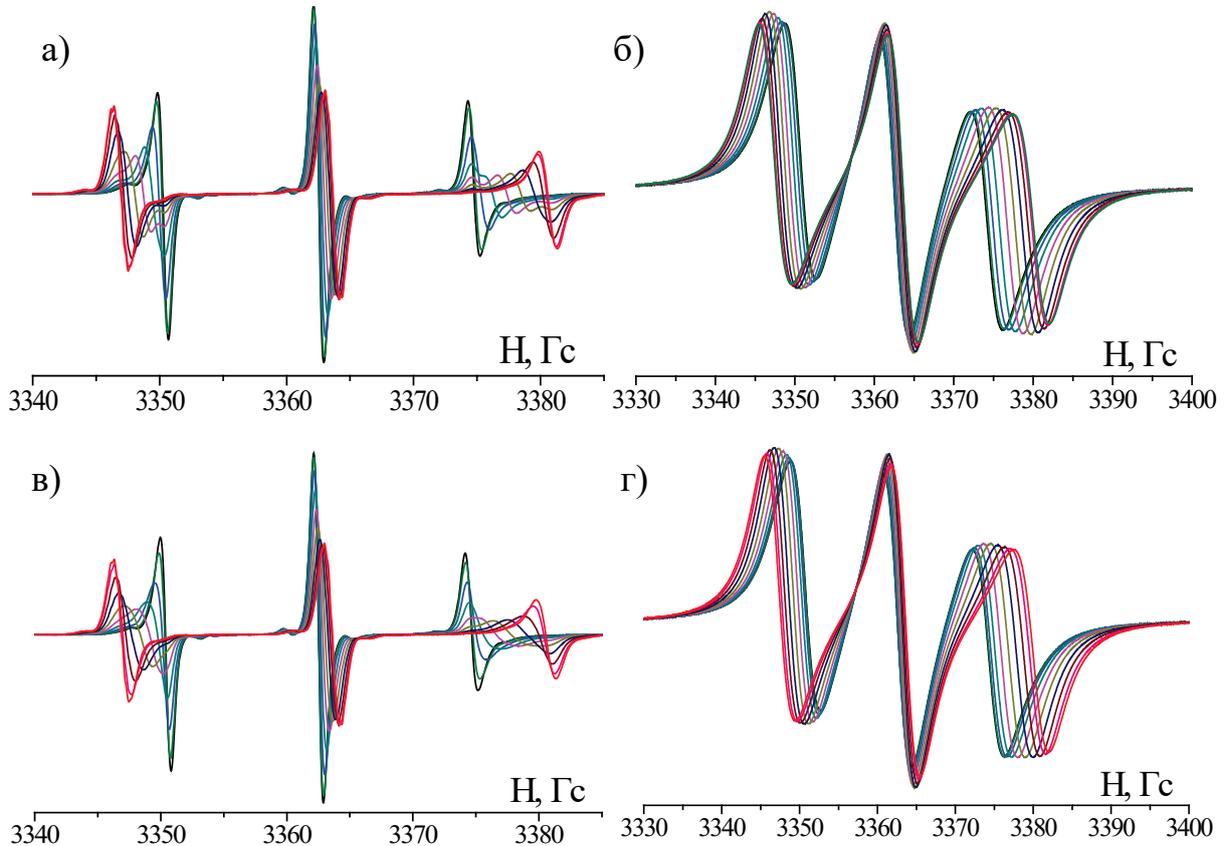


Рисунок 3.29 – Угловые зависимости спектров ЭПР парамагнитного зонда А5 в Н-115 при концентрации зонда $2.87 \cdot 10^{-4}$ М в SmA фазе (а), в SmC фазе (в) и при концентрации зонда $3.35 \cdot 10^{-2}$ М в SmA фазе (б), в SmC фазе (г).

Для обоих зондов в жидком кристалле Н-115 была зарегистрирована угловая зависимость диполь-дипольного уширения в SmA и SmC фазах (рисунки 3.30, 3.31).

Концентрационное уширение, зависящее от угла между директором жидкого кристалла и направлением магнитного поля, рассчитывали, вычитая из ширины линии, полученной по описанному выше методу (раздел 3.5.1), ширину неуширенной компоненты. В рассматриваемом случае индивидуальная линия спектра рассчитывалась как сумма неуширенного спектра от индивидуальных парамагнитных частиц с весовой долей $(1-\alpha)$ и концентрационно-уширенного спектра с весовой долей α . Весовая доля α являлась одним из варьируемых параметров модели. Поскольку ширина линии спектра ЭПР, имеющего профиль Фойгта, не является аддитивной величиной, расчет величины концентрационного уширения производили следующим образом. Центральная компонента спектра образца с низкой концентрацией парамагнитного зонда при заданной ориентации образца в магнитном поле спектрометра описывалась функцией Фойгта, при этом определялись ширины гауссовой и лоренцевой функций для неуширенного спектра. К полученным величинам прибавлялось изотропное уширение, возникающее, в основном, вследствие обменного взаимодействия парамагнитных молекул. Полученные величины ширин гауссовой и лоренцевой функций подставлялись в формулу (3.5) и рассчитывалась форма линии уширенного спектра. Для получения величины концентрационного уширения из ширины этой линии вычиталась ширина линии неуширенного спектра. Такие расчёты показали, что экспериментально наблюдаемые зависимости воспроизводятся только, если парамагнитные молекулы А5 расположены вдоль директора жидкого кристалла Н-115. Эта особенность выражается в том, что угол σ оказался равным $(90 \pm 10)^\circ$. В этом частном случае расчёт существенно упрощается, поскольку уширение не зависит от величин α_L , ψ , и φ .

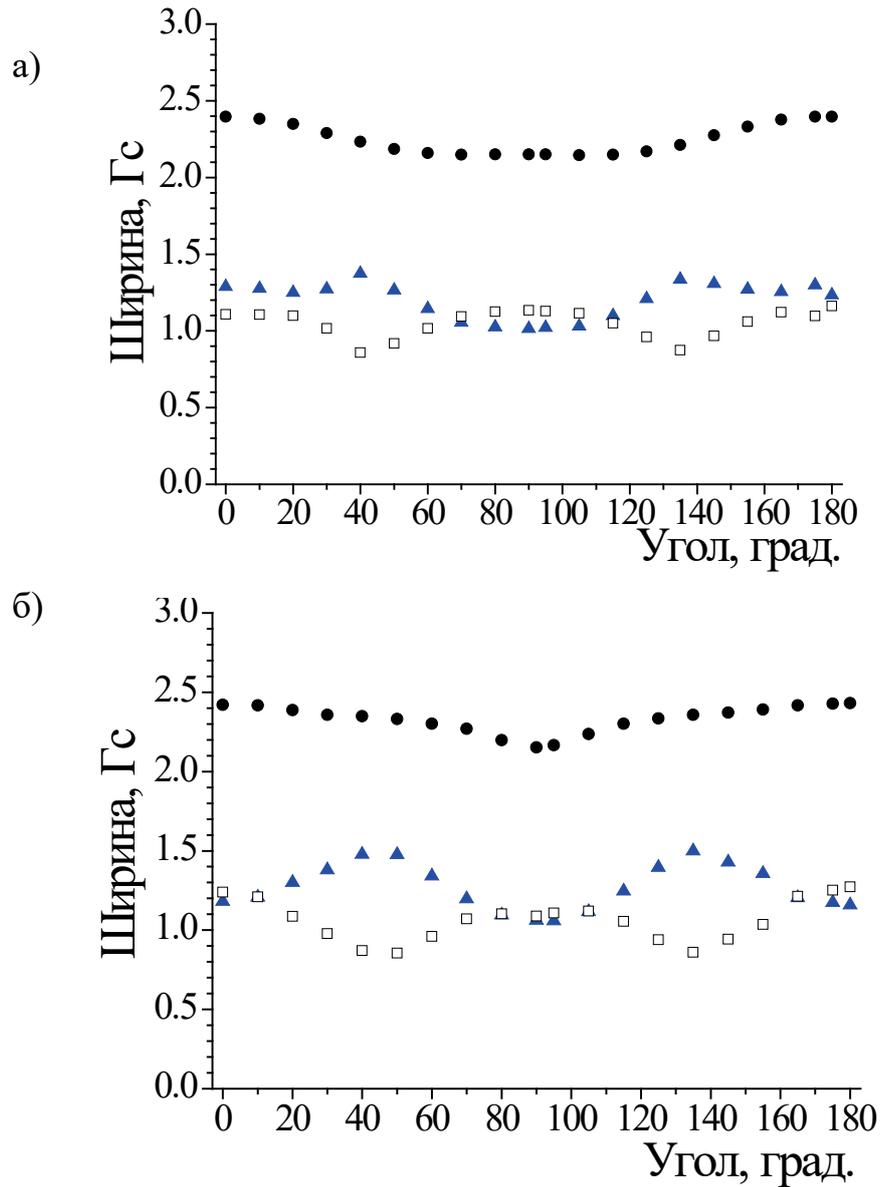


Рисунок 3.30 – Угловые зависимости ширины центральной компоненты зонда АЗ в Н-115 при концентрации зонда $6.9 \cdot 10^{-5}$ М (треугольники), $8.1 \cdot 10^{-3}$ М (точки) и угловая зависимость концентрационного уширения (квадраты) в SmA фазе (при 353 К) (а), в SmC фазе (при 343 К) (б).

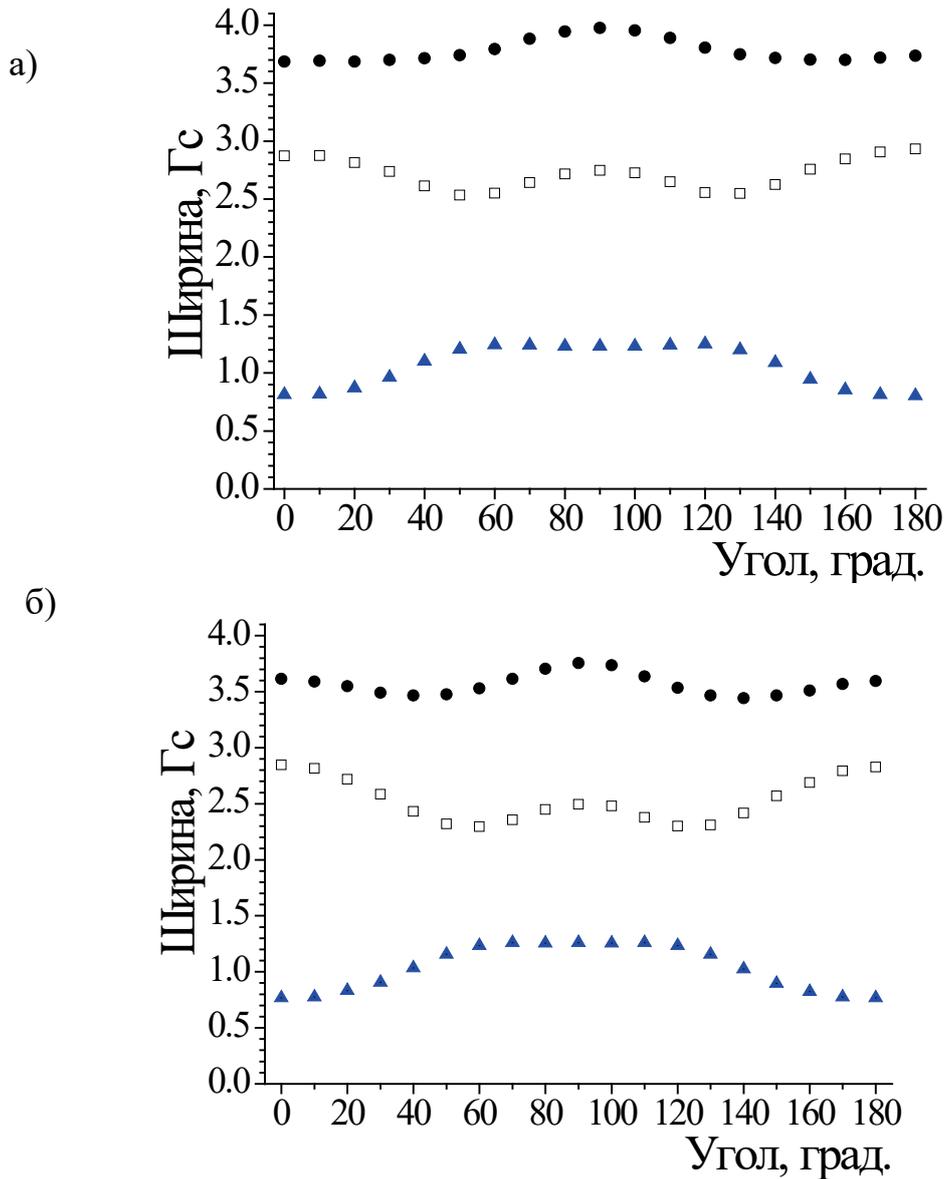


Рисунок 3.31 – Угловые зависимости ширины центральной компоненты зонда А5 в Н-115 при концентрации зонда $2.87 \cdot 10^{-4}$ М (треугольники), $3.35 \cdot 10^{-2}$ М (точки) и угловая зависимость концентрационного уширения (квадраты) в SmA фазе (при 352 К) (а), в SmC фазе (при 342 К) (б).

Наилучшее описание экспериментальных величин представлено на рисунке 3.32. Характеристики взаимного расположения молекул, а также обменное уширение и доля молекул, испытывающих уширение, полученные в ходе этого описания, приведены в таблице 3.11. Угловые зависимости диполь-дипольного уширения для зонда А3 в среде Н-115 и результаты их моделирования приведены на рисунке 3.33.

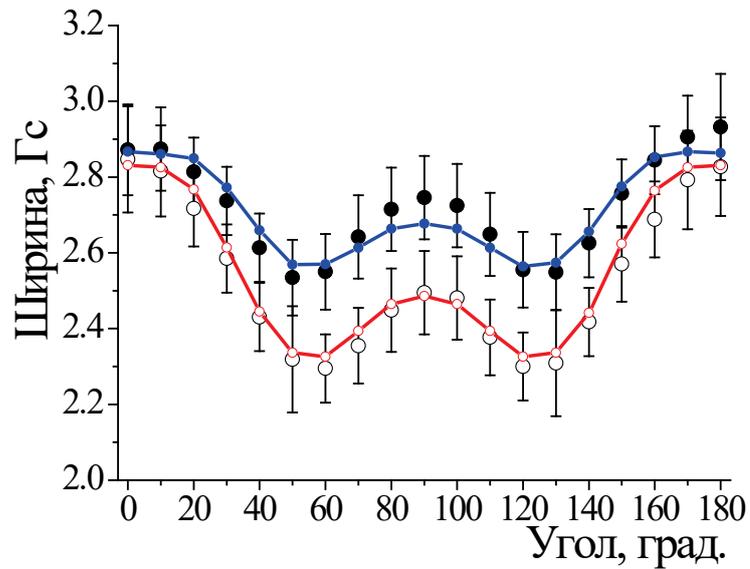


Рисунок 3.32 – Экспериментальные угловые зависимости диполь-дипольного уширения центральной компоненты спектров ЭПР зонда А5 в жидком кристалле Н-115 (точки) и результат их описания (линии) в SmC (открытые точки, красная линия) и SmA (закрытые точки, синяя линия) фазах [195].

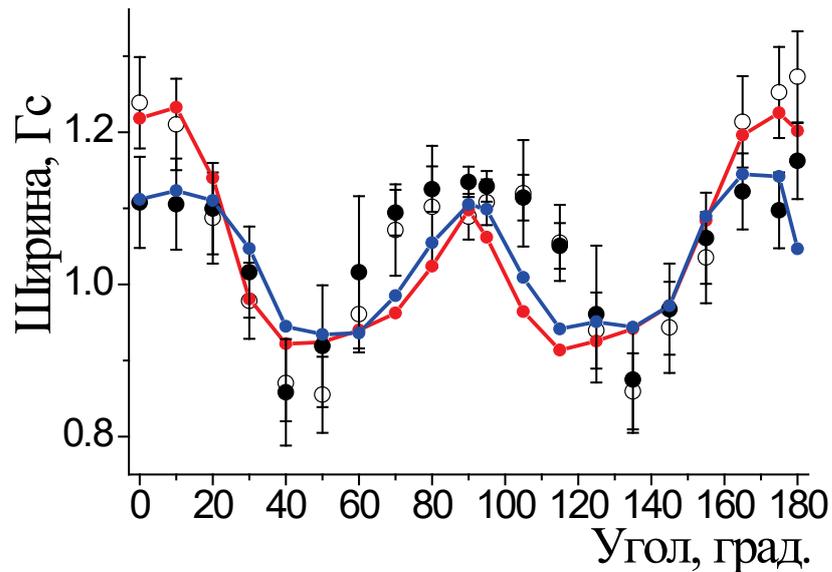


Рисунок 3.33 – Экспериментальные угловые зависимости диполь-дипольного уширения центральной компоненты спектров ЭПР зонда А3 в жидком кристалле Н-115 (точки) и результат их описания (линии) в SmC (открытые точки, красная линия) и SmA (закрытые точки, синяя линия) фазах [195].

Таблица 3.11 – Величины гауссовой (ΔH_G^{ex}) и лоренцевой (ΔH_L^{ex}) составляющих обменных уширений, доля молекул, претерпевающих анизотропное диполь-дипольное уширение (α) и характеристики взаимного расположения молекул, полученные при описании экспериментальных зависимостей диполь-дипольного уширения А5 и А3 в Н-115 [195].

Система	А5/Н-115		А3/ Н-115	
	SmA	SmC	SmA	SmC
Фаза				
α	0.17±0.1	0.30±0.1	0.36±0.1	0.46±0.1
ΔH_G^{ex} , Гс	1.50	1.75	0.55	0.55
ΔH_L^{ex} , Гс	1.75	1.00	0.45	0.35
R, Å	16.5±0.2	17.0±0.2	16.7±0.2	17.0±0.2
σ , град.	90±10	90±10	72.5±1.5	70.0±1.0
α_L , град.	–	–	0	20±3

(R – расстояние между центрами).

Из таблицы 3.11 видно, что наибольшее различие для SmA и SmC фаз заключается в величине доли молекул, подверженных анизотропному диполь-дипольному уширению (α). Эта величина несколько больше в фазе SmC для обеих систем А5/Н-115 и А3/Н-115. Вторым различием является несколько лучшее совпадение расчётных угловых зависимостей с экспериментальными в случае SmC фазы по сравнению со SmA фазой. По-видимому, эти различия связаны с тем, что более высокотемпературная SmA фаза является менее упорядоченной и характеризуется более широким распределением пар молекул зонда по расстоянию и взаимной ориентации. Уширение, вызванное спиновым обменом при столкновении парамагнитных молекул, (ΔH_{pp} , вычисленное по уравнению 3.1 из ΔH_G^{ex} и ΔH_L^{ex}) в SmA фазе также несколько больше, чем в SmC фазе. Это различие отражает большую молекулярную подвижность SmA фазы.

Параметры, полученные для зондов А3 и А5, оказались весьма близкими: расстояние между парамагнитными центрами в паре дипольно взаимодействующих радикалов одинаково для обоих зондов. Главное отличие заключается в том, что в случае зонда А5 радиус-вектор, соединяющий парамагнитные центры, совпадает с директором жидкого кристалла, а в случае зонда А3 этот вектор составляет с директором жидкого кристалла угол ~ 20 градусов. Два этих зонда отличаются также величиной изотропного обменного взаимодействия. Это различие отражает большую диффузионную подвижность

зонда А5, имеющего относительно меньшие размеры, по сравнению с нитроксильным радикалом А3.

Взаимное расположение пар молекул зондов А3 и А5, полученное в соответствии с данными таблицы 3.11, показано на рисунке 3.34. Для сравнения на этом рисунке также приведена пара молекул жидкого кристалла Н-114, построенная в соответствии с данными рентгеноструктурного анализа для кристаллического состояния этого ЖК [172]. Толщина смектического слоя для Н-115 по литературным данным составляет величину 30.3 \AA [173] и 32 \AA [174].

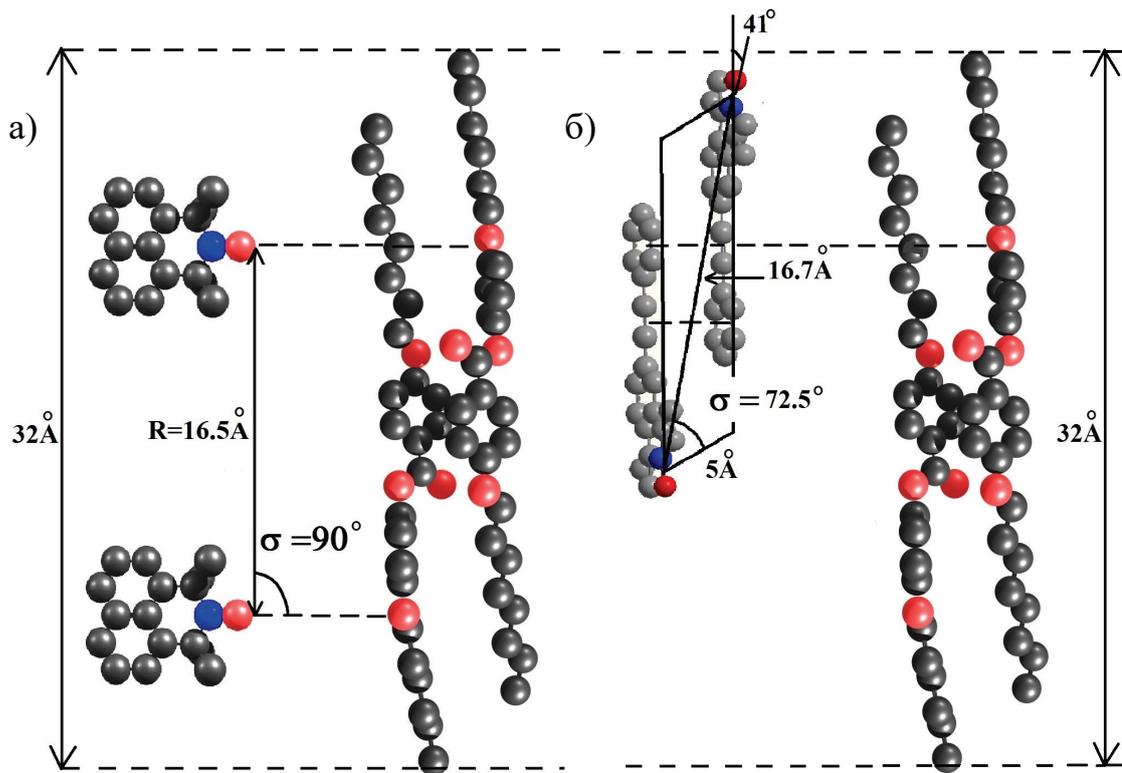


Рисунок 3.34 – Взаимное расположение парамагнитных зондов А5 (а) и А3 (б) относительно молекул ЖК Н-115 [195].

Из рисунка 3.34а видно, что пара радикалов А5 расположена в структуре жидкого кристалла Н-115 вдоль его директора. При этом каждая из молекул ориентирована своей осью Y вдоль директора. Главная ориентационная ось молекулы зонда А3 наклонена к связи NO под углом 41° и, в целом, параллельна длинной оси молекулы (что определено из ориентационной функции распределения в смектической мезофазе). Пара радикалов А3 расположена так, что нитроксильные центры находятся на противоположных концах молекул пары,

которые, в свою очередь, сдвинуты друг относительно друга вдоль директора жидкого кристалла (рисунок 3.34б).

Из рисунка 3.34 можно сделать предположение о природе межмолекулярных взаимодействий, вызывающих полученное расположение пар молекул. Зонды А5 расположены на таком расстоянии, что ароматические фрагменты зонда находятся вблизи с ароматическими частями молекул жидкого кристалла. На основании этого можно предположить, что радикалы, возможно, связаны с молекулами жидкого кристалла π - π стекинговым взаимодействием (на рисунке 3.34 показано пунктиром). В то же время NO-группы радикалов А5 расположены на том же расстоянии, что и атомы кислорода в эфирных связях жидкого кристалла. Из литературы известно [175], что нитроксильный радикальный фрагмент способен к образованию слабых комплексов с различными органическими молекулами. По-видимому, слабое межмолекулярное связывание с участием NO-фрагментов и/или ароматических ядер отвечает за расположение молекул зонда в структуре жидкого кристалла. Молекулы нитроксильного радикала А3 также имеют возможность образования слабых связей с молекулами жидкого кристалла. Кроме того, взаимное расположение пары молекул, определённое при моделировании диполь-дипольного уширения, показывает, что пара молекул зонда А3 соединена π - π взаимодействием между тройной связью одной молекулы и ароматическим кольцом другой молекулы в паре (на рисунке 3.34 также показаны пунктиром).

Для упрощения на рисунке 3.34 показана упорядоченность SmA фазы. SmC фаза отличается наклоном осей молекул жидкого кристалла относительно нормали к плоскости слоя. В рассматриваемых системах вектор, соединяющий парамагнитные центры, лежит вблизи направления директора жидкого кристалла (угол σ близок к 90°). В этих условиях угловая зависимость уширения становится малочувствительной к углу наклона молекул в слое α_L . Тем не менее, описание угловой зависимости для системы А3/Н-115 по качеству несколько лучше в случае, когда угол наклона молекул в слое α_L составляет 20° . Эта величина

находится в согласии с величиной наклона молекул $20-25^\circ$, полученной ранее для Н-115 [176].

Таким образом, из анализа угловых зависимостей диполь-дипольного уширения центральной линии спектров ЭПР зондов А3 и А5 в жидком кристалле Н-115 при температурах существования смектических А и С мезофаз определены расстояния и взаимная ориентация пары парамагнитных молекул в жидкокристаллической среде, которые не поддаются определению другими методами. Выдвинуто предположение о возможной локализации примесных молекул в смектическом слое Н-115 и природе слабых связей между молекулами зондов и жидкого кристалла.

4. Основные результаты и выводы

1. Из анализа угловых зависимостей спектров ЭПР зондов в переохлаждённых смектических жидких кристаллах определены ориентационные функции распределения с точностью до параметров порядка восьмого ранга. Из анализа угловых зависимостей, зарегистрированных при температурах существования смектических мезофаз, оценены характеристики ориентационных функций распределения и вращательной молекулярной подвижности.

2. Показано, что ориентационные функции распределения молекул в смектических жидких кристаллах характеризуются существенной биаксиальностью, т.е. симметрия локального окружения молекулы неаксиальна. Обнаруженная биаксиальность количественно охарактеризована.

3. Обнаружена локализация молекул зондов в двух различных положениях в смектическом слое жидкого кристалла, такие зонды отличаются коэффициентами вращательной диффузии и направлением оси вращения.

4. Разработана методика определения структурных характеристик жидкокристаллической среды, основанная на моделировании угловых зависимостей диполь-дипольного уширения спектров ЭПР. Продемонстрирована возможность её применения для изучения парамагнитных жидких кристаллов и растворов зондов в диамагнитных жидких кристаллах.

5. С помощью разработанной методики для пяти систем измерено расстояние между ближайшими парамагнитными молекулами в жидкокристаллической среде и определена ориентация пары таких молекул относительно смектического слоя. Выдвинуты предположения о возможной локализации пары молекул зонда в смектическом слое жидкого кристалла.

5. Список литературы

1. N. A. Chumakova, D. A. Pomogailo, T. S. Yankova, A. Kh. Vorobiev. The novel stable nitroxide radicals as perspective spin probes for study of orientation order of liquid crystals and polymers. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2011. – V. 540. – pp. 196-204.
2. T. S. Yankova, N. A. Chumakova, D. A. Pomogailo, A. Kh. Vorobiev. Spin probe orientation distribution functions in aligned nematic liquid crystal. // *MRSej.* – 2011. – V. 13. – №2. – с. 10-13.
3. N. A. Chumakova, T. S. Yankova, K. E. Fairfull-Smith, S. E. Bottle, A. Kh. Vorobiev. Molecular orientational order of nitroxide radicals in liquid crystalline media. // *J. Phys. Chem. B.* – 2014. – V.118. – pp. 5589-5599.
4. E. E. Burnell, R. Y. Dong, A. C. J. Weber, A. Yethiraj. NMR solutes in nematic and smectic A liquid crystals: the anisotropic intermolecular potential. // *Magn. Reson. Chem.* – 2014. – V.52. – pp. 570-580.
5. A. Yethiraj, A. C. J. Weber, R. Y. Dong, E. E. Burnell. Determination of smectic ordering of probe molecules. // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111. – pp. 1632-1639.
6. M. E. Di Pietro, G. Celebre, G. De Luca, H. Zimmermann, G. Cinacchi. Smectic order parameters via liquid crystal NMR spectroscopy: application to a partial bilayer smectic A phase. // *Eur. Phys. J. E.* – 2013. – V.35. – pp. 112-121.
7. П. Де Жен. Физика жидких кристаллов. – Москва: Мир, 1977. – 400 с.
8. P.G. de Gennes, J. Prost. The physics of liquid crystals. – Oxford: Oxford Science Publication, Clarendon Press, 1993 – 597 p.
9. Introduction to Liquid Crystals. E. B. Priestley, P. J. Wojtowicz, P. Sheng, Eds. – New York: Plenum Press, 1974. – 356 p.
10. The Molecular Physics of Liquid Crystals. G. R. Luckhurst, G. W. Gray, Eds. – London: Academic Press, 1979. – 494 p.
11. K. K. Kobayashi. On the theory of translational and orientational melting with application to liquid crystals. // *Phys. Lett. A.* – 1970. – V. 31. – pp. 125- 126.
12. K. K. Kobayashi. Theory of translational and orientational melting with application to liquid crystals. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1971. – V. 13. – pp. 137-148.

13. W. L. McMillan. Simple molecular model for the smectic A phase of liquid crystals. // *Phys. Rev. A.* – 1971. – V. 4 – pp. 1238-1246.
14. W. L. McMillan. X-ray scattering from liquid crystals. I. Cholesteryl nonanoate and myristate. // *Phys. Rev. A.* – 1972. – V. 6. – pp. 936-947.
15. C. Zannoni, On the description of ordering in liquid crystals. *In The Molecular Dynamics of Liquid Crystals*, G. R. Luckhurst and C. A. Veracini, Eds. – Dordrecht: Springer, 1994. – pp. 11-36.
16. W. Jost, K. Hauffe. *Diffusion, Methoden der Messung und Auswertung.* – Darmstadt: Dr. D. Steinkopff Verlag, 1972 – 220 p.
17. M. Hara, S. Ichikawa, H. Takezoe, A. Fukuda. Binary Mass Diffusion Constants in Nematic Liquid Crystals Studied by Forced Rayleigh Scattering. // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1984. – V. 23. – № 11. – pp. 1420-1425.
18. K. S. Chu, D. S. Moroi. Self-diffusion in nematic liquid crystals. // *J. Phys. Colloq.* – 1975. – V. 36. – C. 1-99.
19. K. S. Chu, D. S. Moroi, Translational self-diffusion in the smectic A phase. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1981. – V. 67. – pp. 109-115.
20. A. G. Chmielewski. Anisotropy of radiotracer diffusion in some nematic liquid-crystals. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1992. – V. 212. – pp. 205-215.
21. F. Rondelez. Measurements of diffusion anisotropies in liquid-crystals by use of dyes. // *Solid State Comm.* – 1974. – V. 14. – pp. 815-819.
22. C. K. Yun, A. G. Fredrick. Anisotropic mass diffusion in liquid crystals. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1970. – V. 12. – pp. 73-91.
23. R. M. Richardson, A. J. Leadbetter, D. H. Bonsor, G. J. Krüger. A self-consistent interpretation of nuclear magnetic resonance and quasi-elastic neutron scattering data from the smectic A and nematic phases of ethyl 4-(4'-acetoxybenzylidene) aminocinnamate. // *Mol. Phys.* – 1980. – V. 40. – pp. 741-757.
24. A. Abragam. *The principles of Nuclear Magnetism.* – Oxford: Clarendon Press, 1961. – 265 p.
25. J. H. Freed, A. Nayeem, S. B. Ranavavare. ESR and Liquid Crystals: Statistical Mechanics ana Generalised Smoluchowski Equations, *In The Molecular Dynamics of*

Liquid Crystals, G. R. Luckhurst and C. A. Veracini, Eds. – Dordrecht: Springer, 1994. – pp. 71-84.

26. R. Blinc, J. Pirš, I. Zupančič. Measurements of self-diffusion in liquid-crystals by a multiple-pulse NMR method. // *Phys. Rev. Lett.* – 1973 – V. 30 – pp. 546-549

27. J. K. Moscicki, Y-K. Shin, J. H. Freed. Translational diffusion in a smectic-A phase by electron spin resonance imaging: The free-volume model. // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 99. – pp. 634-649.

28. M. Hara, H. Takezoe, A. Fukuda. Forced rayleigh scattering in nCB's (n = 5-9) with methyl red and binary mass diffusion constants. // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1986. – V. 25 – pp. 1756–1761.

29. B. Schulz, D. Täuber, F. Friedriszik, H. Graaf, J. Schuster, C. von Borczyskowski. Optical detection of heterogeneous single molecule diffusion in thin liquid crystal films. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – V. 12. – pp. 11555–11564.

30. T. Kawai, S. Yoshihara, Y. Iwata, T. Fukaminato, M. Irie. Anisotropic translational diffusion of single fluorescent perylene molecules in a nematic liquid crystal. // *Chem. Phys. Chem.* – 2004. – V. 5. – pp. 1606–1609.

31. T. Kawai, A. Kubota, K. Kawamura, H. Tsumatori, T. Nakashima. Single molecule fluorescence autocorrelation measurement on anisotropic molecular diffusion in nematic liquid crystal. // *Thin Solid Films.* – 2008. – V. 516– pp. 2666–2669.

32. M. Pampa, F. Cichos. Slow single-molecule diffusion in liquid crystals. // *J. Phys. Chem. B.* – 2012. – V. 116 – pp. 14487–14493.

33. P. Etchegoin. Fluorescence photobleaching recovery spectroscopy in a dye doped nematic liquid crystal. // *Phys. Rev. E.* – 1999 – V. 59 – pp. 1860–1867.

34. J. Bechhoefer, J.-C. Gémard, L. Bocquet, P. Oswald. Experiments on tracer diffusion in thin free-standing liquid-crystal films. // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – V. 79. – pp. 4922-4925.

35. W. L. C. Vaz, H. G. Kapitzka, J. Stumpel, E. Sackmann, T. M. Jovin. Translational mobility of glycophorin in bilayer membranes of dimyristoylphosphatidylcholine. // *Biochemistry.* – 1981. – V. 20. – pp. 1392-1396.

36. B. Schulz, D. Täuber, J. Schuster, T. Baumqärtel, C. von Borczyskowski. Influence of mesoscopic structures on single molecule dynamics in thin smectic liquid crystal films. // *Soft Matter*. – 2011. – V. 7. – pp. 7431–7440.
37. A. J. Leadbetter, R. M. Richardson, B. A. Dasannacharya, W. S. Howells. Incoherent neutron quasi-elastic scattering studies of the anisotropic self-diffusion in nematic and smectic A phases of ethyl-4-(4'-acetoxy benzylidene) aminocinnamate (EABAC). // *Chem. Phys. Lett.* – 1976. – V. 39. – pp. 501-504.
38. R. M. Richardson, A. J. Leadbetter, and J. C. Frost. The structure and dynamics of the smectic B phase. // *Ann. Phys. (Paris)*. – 1978. – V. 3. – pp. 177-186.
39. A. J. Leadbetter, J. P. Gaughan, B. Kelly, G. W. Gray, J. W. Goodby. Characterisation and structure of some new smectic F phases. // *J. Phys. Colloq.* – 1979. – V. 40. – C3-178.
40. A. J. Leadbetter, F. P. Temme, A. Heidemann, W. S. Howells. The self-diffusion tensor for two nematic liquid crystals from incoherent quasi-elastic neutron scattering at low momentum transfer. // *Chem. Phys. Lett.* – 1975. – V. 34 – № 2. – pp. 363-368.
41. A. Khitrin. NMR study of self-diffusion. In *Thermotropic Liquid crystals, Recent Advances*, A. Ramamoorthy, Ed. Dordrecht: Springer, 2007. – pp. 171-178.
42. S. Miyajima, N. Nakamura, H. Chinara. Successive excitation of molecular motion in a nematic liquid crystalline compound, HBAB, as studied by Nuclear Magnetic Resonance. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1982. – V. 89. – pp. 151-169.
43. S. V. Dvinskikh, I. Furo, H. Zimmermann, A. Maliniak. Anisotropic self-diffusion in thermotropic liquid crystals studied by ^1H and ^2H pulse-field-gradient spin-echo NMR. // *Phys. Rev. E*. – 2002. – V. 65. – 061701.
44. M. F. Palermo, A. Pizzirusso, L. Muccioli, C. Zannoni. An atomistic description of the nematic and smectic phases of 4-n-octyl-4-cyanobiphenyl (8CB). // *J. Chem. Phys.* – 2013. – V. 138. – 204901.
45. J. K. Moscicki, Y.-K. Shin, J. H. Freed. Dynamic imaging of diffusion by ESR. // *J. Magn. Reson.* – 1989. – V. 84. – pp. 554-572.

46. A. Loewenstein. Relaxation times, diffusion coefficients and high frequency NMR measurements of methane dissolved in MBBA. // *Chem. Phys. Lett.* – 1976. – V. 38 – pp. 543-546.
47. F. Noack. Diffusion in Liquid Crystals In *Physical properties of liquid crystals*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, Eds. – V. Vill, Wiley-VCH, 1999. – pp. 480-491.
48. M. Iwamoto, I. Śliwa, A. A. Vakulenko, A. V. Zakharov. Field-induced dependence of rotational diffusion processes in smectic films deposited on a solid surface. // *Chem. Phys. Lett.* – 2013. – V. 566. – pp. 32–37.
49. M. Ilk Capar, E. Cebe. Molecular dynamic study of the odd-even effect in some 4-n-alkyl-4'-cyanobiphenyls. // *Phys. Rev. E.* – 2006. – V. 73. – 061711.
50. A. Arcioni, C. Bacchiocchi, L. Grossi, A. Nicolini, C. Zannoni. Electron spin resonance studies of order and dynamics in a nematic liquid crystal containing dispersed hydrophobic aerosil. // *J. Chem. Phys. B.* – 2002. – V. 106. – pp. 9245-9251.
51. R. Y. Dong. Modeling of dynamics in liquid crystals from deuterium NMR. // *J. Chem. Phys.* – 1988. – V. 88 – pp. 3962-3969.
52. E. T. Brook-Levinson, A. V. Zakharov. Molecular model for rotational self-diffusion in a nematic liquid crystal. // *Europhys. Lett.* – 1993. – V. 22. – pp. 439-442.
53. J. Töpler, B. Alefeld, T. Springer. Quasielastic neutron scattering to determine self-diffusion constants in liquid p-azoxyanisol. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1974. – V. 26 – pp. 297-303.
54. B. J. Żywucki, W. Kuczyński. The orientational order in nematic liquid crystals from birefringence measurements. // *IEEE. Dielect. In.* – 2001. – V. 8 –pp. 512–515.
55. W. Kuczyński, B. Żywucki, J. Małecki. Determination of orientational order parameter in various liquid-crystalline phases. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2002. – V. 381 – pp. 1–19.
56. B. Żywucki, W. Kuczyński, G. Czechowski. Evaluation of the order parameter in nematic liquid crystals. // *Proc. SPIE – Int. Soc. Opt. Eng.* – 1995. – V. 2372. – pp. 151-156.

57. W. Maier, G. Meier. Eine einfache Theorie der dielektrischen Eigenschaften homogen orientierter kristallin-flüssiger Phasen des nematischen Typs. // Z. Naturforsch. – 1961. – V. 16a. – pp. 262-267.
58. H. De Jeu, W. A. P. Claassen. Physical studies of nematic azoxybenzenes. I. Magnetic susceptibilities and the order parameter. // J. Chem. Phys. – V. 68. – 1978. – pp. 102-108.
59. N. V. Madhusudana, R. Shashidar, G. Chandrasekhar. Orientational order in Anisaldazine in the nematic phase. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1971. – V. 13. – pp. 61-67.
60. A. Saupe, W. Maier. Methoden zur Bestimmung des Ordnungsgrades nematischer kristallin-flüssiger Schichten Der Ordnungsgrad von Azoxyanisol. // Z. Naturforsch. – 1961. – V. 16a. – pp. 816-824.
61. E. G. Hanson, Y. R. Shen. Refractive indices and optical anisotropy of homologous liquid crystals. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1976. – V. 36. – pp. 193-207.
62. Е. М. Аверьянов, М. А. Осипов. Эффекты локального поля световой волны в молекулярной оптике жидких кристаллов. // УФН. – 1990. – Т. 166. – № 5. – с. 89-125
63. S. K. Sarkar, P. Ch. Barman, M. K. Das. Determination of optical birefringence and orientational order parameter of four members of alkyl cyanobiphenyls using high resolution temperature scanning technique. // Impact: IJRANSS. – 2003. – V. 1. – pp. 1-8.
64. M. Cui, R. Kelly. Temperature dependence of visco-elastic properties of 5CB. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1999. – V. 331. – pp. 49-57.
65. R. G. Horn. Refractive indices and order parameters of two liquid crystals. // J. de Phys. – 1978. – V. 39. – pp. 105-109.
66. M. C. Çetinkaya, S. Yildiz, H. Özbek, P. Losada-Pérez, J. Leys, J. Thoen. High-resolution birefringence investigation of octylcyanobiphenyl (8CB): an upper bound on the discontinuity at the smectic-A to nematic phase transition. // Phys. Rev. E. – 2013. – V. 88. – 042502.

67. S. H. Subramhanyam, C. S. Pradha, D. Krishnamurti. Optical anisotropy of nematic compounds. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1974. – V. 28. – pp. 201-215.
68. S. S. Sastry, T. V. Kumari, K. Mallika, B. G. S. Rao, S.-T. Ha, S. Lakshminarayana. Order parameter studies on EPAP alkanooate mesogens. // *Liq. Cryst.* – 2012. – V. 39 – № 3. – pp. 295-301.
69. S. Shoarinejad, M. S. Zakerhamidi. Infrared Linear-Dichroism (IR-LD) Study of the Nematic Liquid Crystals Doped with Polymer. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* –2011. – V. 547. – pp. 135/[1825]-141/[1831].
70. W-S. Park. Determination of the Order Parameters of Nematic Liquid Crystals by Infrared Spectroscopy. // *J. Korean Phys. Soc.* – 2000. – V. 37. – pp. 331-334.
71. L. L. Chapoy, D. B. DuPré. Polarized fluorescence measurements of orientational order in a uniaxial liquid crystal. // *J. Chem. Phys.* – 1979. – V. 70. – pp. 2550-2553.
72. N. Bielejewska, E. Chrzumnicka, E. Mykowska, R. Przybylski, M. Szybowicz, K. Władysiak, D. Bauman. Comparative study of orientational order of some liquid crystals from various homologous series. // *Acta Phys. Pol. A.* – 2006. – V. 110. –pp. 777-793.
73. E. Wolarz, A. Adamski, E. Chrzumnicka, J. Paluszkiwicz, R. Stolarski. Orientational properties of perylene tetracarboxylic diimide molecules in liquid-crystalline matrices. // *Liq. Cryst.* – 2013. – V. 40. – pp. 1354-1363.
74. M. Geppi, A. A. Marini, C. A. Veracini, S. Urban, J. Czub, W. Kuczyński, R. Dabrowski. Orientational order of difluorinated liquid crystals: a comparative ¹³C-NMR, optical and dielectric study in nematic and smectic B phases. // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – V. 112. – pp. 9663-9676.
75. H. Moryson, K. Kozłowski, D. Bauman. Study of orientational order in uniaxial liquid crystal phases by means of optical spectroscopy methods. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1999. – V. 331. – pp. 439-447.
76. D. Bauman, H. Moryson, E. Wolarz. Study of nematic order in guest-host mixtures by polarized optical spectroscopy. // *J. Mol. Struct.* – 1994. – V. 325. – pp. 169-175.
77. A. Saupe, Kernresonanzen in kristallinen flüssigkeiten + in kristallinflüssigen losungen I. // *Z. Naturforsch.* – 1964. – V. 19A. – pp. 161-171.

78. E. H. Korte. Influence of the order parameter D on the linear dichroism on nematic liquid crystals. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1983. – V. 100. – pp. 127-135.
79. R. Korlacki, A. Fukuda, J. K. Vij, A. Kocot, V. Görtz, M. Hird, J. W. Goodby. Self-assembly of biaxial ordering and molecular tilt angle of chiral smectic liquid crystals in homeotropically aligned cells investigated using infrared spectroscopy. // *Phys. Rev. E.* – 2005. – V. 72. – 41704.
80. C. Bahr, G. Heppke. Ferroelectric liquid crystals: properties of binary mixtures and pure compounds with high spontaneous polarization. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1987. – V. 148. – pp. 29-43.
81. A. Sanchez-Castillo, M. A. Osipov, S. Jagiella, Z. H. Nguyen, M. Kašpar, V. Hamplová, J. Maclennan, F. Giesselmann. Orientational order parameters of a de Vries-type ferroelectric liquid crystal obtained by polarized Raman spectroscopy and x-ray diffraction. // *Phys. Rev. E.* – 2012. – V. 85. – 061703.
82. A. Marchetti, V. Domenici, V. Novotna, M. Lelli, M. Cifelli, A. Lesage, C. A. Veracini. Direct measure of the tilt angle in de Vries-Type liquid crystals through NMR spectroscopy. // *Chem. Phys. Chem.* – 2010. – V. 11. – pp. 1641-1645.
83. S. Bezner, M. Krueger, V. Hamplova, M. Glogarova, F. Giesselmann. Nature of smectic A^*-C^* phase transitions in a series of ferroelectric liquid crystals with little smectic layer shrinkage. // *J. Chem. Phys.* – 2007. – V. 126. – 054902.
84. C. D. Southern, P. D. Brimicombe, S. D. Siemianowski, S. Jaradat, N. Roberts, V. Görtz, J. W. Goodby, H. F. Gleeson. Thermotropic biaxial nematic order parameters and phase transitions deduced by Raman scattering. // *Europhys. Lett.* – 2008. – V. 82. – 56001.
85. R. Y. Dong, S. Kumar, V. Prasad, J. Zhang. High nematic ordering in a bent-core smectogen showing a biaxial nematic phase: A ^{13}C NMR study. // *Chem. Phys. Phys. Chem.* – 2007. – V. 448. – pp. 54-60.
86. V. S. Ratchkevitch, S. Ye. Yakovenko, J. Pelzl. Orientational characteristics of liquid crystals (5CB) by means of optical study. // *Liq. Cryst.* – 1993. – V. 15. – pp. 591-604.

87. S.-T. Wu. Infrared markers for determining the order parameters of uniaxial liquid crystals. // *Appl. Opt.* – 1987. – V. 26. – pp. 3434-3440.
88. R. Kumar, K. K. Raina. Enhanced ordering in polymer stabilized ferroelectric liquid crystal guest-host composites: evidence by polarized fluorescence spectroscopy. // *Liq. Cryst.* – 2014. – V. 41 – pp. 694-700.
89. D. Bauman, E. Mykowska, A. Ziębra. Study of orientational order of 8S5 in nematic and smectic phases by means of optical spectroscopy methods. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2008. – V. 494. – pp. 79-92.
90. D. Bauman, E. Wolarz. Study of orientational order of liquid crystal 8OCB doped with Perylene-like dyes by means of polarized optical spectroscopy. // *Z. Naturforsch.* – 1996. – V. 51a. – pp. 1192-1196.
91. E. Chrzumnicka, M. Szybowicz, D. Bauman. Studies of orientational order of some nematogens by means of Raman scattering spectroscopy. // *Z. Naturforsch.* – 2004. – V. 59a. – pp. 510–516.
92. A. Adamski, E. Chrzumnicka, J. Paluszkiwicz, E. Wolarz. Orientational order of tetra n-hexylesters of perylene and tetrachloroperylene tetracarboxylic acids in low-molar-mass liquid crystal investigated using absorption and fluorescence methods. // *Liq. Cryst.* – 2014. – V. 41. – pp. 768-775.
93. E. Chrzumnicka, A. Kobielski, M. Szybowicz, D. Bauman. Molecular orientation and odd-even effect in nematogenic homologous series of 4-cyanophenyl-4'-N-alkylbenzoate. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2011. – V. 541. – pp. 118/[356]-131[369].
94. Д. И. Свергун, Л. А. Флейгин. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. – Москва: Наука, 1986. – 279 с.
95. I. W. Hamley, G. R. Luckhurst, R. M. Richardson, F. Santos. A neutron scattering study of orientational ordering in the smectic and nematic phases of the liquid crystal, 2',3'-difluoro-4-heptyl-4''-nonyl-p-terphenyl. // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 116. – pp. 3887-3889.
96. R. W. Date, I. W. Hamley, G. R. Luckhurst, J. M. Seddon, R. M. Richardson. Orientational ordering in liquid crystals: isotope labeling neutron diffraction experiments. // *Mol. Phys.* – 1992. – V.76. – pp. 951-977.

97. R. M. Richardson, J. M. Allman, G. J. McIntyre. Neutron scattering from mixtures of isotopically labeled molecules. A new method for determining the orientational distribution function in liquid crystals. // *Liq. Cryst.* – 1990. – V. 7. – pp. 701-719.
98. I. W. Hamley, S. Garnett, G. R. Luckhurst, S. J. Roskilly, J. M. Sedon, J. Skov Pedersen, R. M. Richardson. Orientational ordering in the nematic phase of a thermotropic liquid crystal: a small angle neutron scattering study. // *J. Chem. Phys.* – 1996. – V. 104. – pp. 10046-10054.
99. G. G. Alexander, S. M. King, R. M. Richardson, H. Zimmermann. Determination of the translational order parameter for smectic liquid crystals using small-angle neutron scattering. // *Liq. Cryst.* – 2010. – V. 37. – pp. 961-968.
100. N. Kapernaum, F. Giesselmann. Simple experimental assessment of smectic translational order parameters. // *Phys. Rev. E.* – 2008. – V. 78. – 062701.
101. Y. Takanishi, A. Ikeda, H. Takezoe, A. Fukuda. Higher smectic-layer order parameters in liquid crystals determined by x-ray diffraction and the effect of antiferroelectricity. // *Phys. Rev. E.* – 1995. – V. 51. – pp. 400-406.
102. A. J. Leadbetter, P. G. Wrighton. Order parameters in S_A , S_C and N phases by X-ray diffraction. // *J. de Phys.* – 1979. – V. 40. – C3-234-243.
103. R. J. Roe, W. R. Krigbaum. Description of Crystallite Orientation in Polycrystalline Materials Having Fiber Texture. // *J. Chem. Phys.* – 1964. – V. 40. – pp. 2608-2615.
104. H. D. Deas. The diffraction of X-rays by a random assemblage of molecules having partial alignment. // *Acta Cryst.* – 1952. – V. 5. – pp. 542-546.
105. W. Haase, Z. X. Fan, H. J. Müller. Order parameter and packing studies in nematic and smectic A phases by X-ray diffraction. // *J. Chem. Phys.* – 1988. – V. 89 – pp. 3317-3322.
106. S. Jen, N. A. Clark, P. S. Pershan, E. B. Priestley. Polarized Raman scattering studies of orientational order in uniaxial liquid crystalline phases. // *J. Chem. Phys.* – 1977. – V. 66. – pp. 4635-4661.
107. A. J. Leadbetter, E. K. Norris. Distribution functions in three liquid crystals from X-ray diffraction measurements. // *Mol. Phys.* – 1979. – V. 38. – pp. 669-686.

108. I. Haller. Thermodynamic and static properties of liquid crystals. // *Prog. Solid State Chem.* – 1975. – V. 10. – pp. 103-118.
109. Z. X. Fan, C. G. Seguel, C. Aguilera, W. Haase. Translational and orientational order parameters of the 3,5-bis-(p-5-hexenyl-1-oxyphenyl)-isoxazole by X-ray diffraction. // *Liq. Cryst.* – 1992. – V. 11. – pp. 401-409.
110. R. Paul, B. Jha, D. A. Dunmur. Order parameters and densities in the smectic C, smectic A and nematic phases of a liquid crystal mixture. // *Liq. Cryst.* – 1993. – V. 13. – pp. 629-636.
111. A. Bubnov, V. Domenici, V. Hamplová, M. Kašpar, C. A. Veracini, M. Glogarová. Orientational and structural properties of ferroelectric liquid crystal with a broad temperature range in the SmC* phase by ^{13}C NMR, x-ray scattering and dielectric spectroscopy. // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2009. – V. 21. – № 3. – 031502.
112. J. Zhang, V. Domenici, R. Y. Dong. ^{13}C NMR study of orientational ordering in smectic A phase of chiral liquid crystals. // *Chem. Phys. Lett.* – 2007. – V. 441. – pp. 237-244.
113. M. E. Di Pietro, G. Celebre, G. De Luca, G. Cinacchi. Rigid probe solutes in a smectic-A liquid crystal: An unconventional route to the latter's positional order parameters. // *Phys. Rev. E.* – 2011. – V. 84. – 061703.
114. G. Celebre, G. Cinacchi, G. De Luca. Solvent smectic order parameters from solute nematic order parameters. // *J. Chem. Phys.* – 2008. – V. 129. – 094509.
115. G. Cinacchi. Ordering of biaxial solutes in a smectic solvent. // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – V. 416. – pp. 238-245.
116. A. C. J. Weber, X. Yang, R. Y. Dong, E. E. Burnell. The smectic effect on solute order parameters rationalized by double Maier-Saupe Kobayashi-McMillan theory. // *J. Chem. Phys.* – 2010. – V. 132. – 034503.
117. M. Cifelli, G. Cinacchi, L. De Gaetani. Smectic order parameters from diffusion data. // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 125. – 164912.
118. Берлинер Л. Метод спиновых меток. Теория и применение. – Москва: Мир, 1979. – 207 с.
119. А. Н. Кузнецов. Метод спинового зонда. – Москва: Наука, 1976. – 210 с.

120. G. R. Luckhurst. Liquid crystalline system. G. W. Gray and P. A. Wilsor, Eds. New York, chapter 4, section 7, 1973.
121. D. H. Chen, G. R. Luckhurst. The electron resonance spectra of radicals oriented by an electric field. // *Mol. Phys.* – 1969. – V. 16. – pp. 91-93.
122. D. H. Chen, G. R. Luckhurst. Electron Resonance Study of the Perturbation of the Order in a Nematic Mesophase by a Second Component. // *Trans. Faraday Soc.* – 1969. – V. 65. – pp. 656-664
123. E. Meirovitch, D. Igner, G. Moro, J. H. Freed. Electron-spin relaxation and ordering in smectic and supercooled nematic liquid crystals. // *J. Chem. Phys.* – 1982. – V. 77. – pp. 3915-3938.
124. G. R. Luckhurst, R. Poupko. An electron resonance study of the orientational order in a nematic liquid crystal. // *Chem. Phys. Lett.* – 1974. – V. 29. – pp. 191-194.
125. G. R. Luckhurst. Magnetic Resonance Studies of Thermotropic Liquid Crystals. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1973. – V. 21. – № (1-2). – pp. 125-159.
126. C. T. Imrie, D. Ionescu, G. R. Luckhurst. Molecular organization of the polymer backbone in a side group liquid crystal polymer. An ESR investigation. // *Macromolecules.* – 1997. – V. 30. – pp. 4597-4600.
127. Y. Shimoyama, M. Shiotani, J. Sohma. ESR study of molecular order and motion in a nematic liquid crystal // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1977. – V. 16. – pp. 1437-1443
128. J. C. Swartz, B. M. Hoffman, R. J. Krizek, D. K. Atmatzidis. A general procedure for simulating EPR spectra of partially oriented paramagnetic centers // *J. Magn. Reson.* – 1979. – V. 36. – pp. 259-268.
129. P. Krebs, E. Sackmann. Orientation distribution function of aromatic molecules in frozen liquid crystals from their triplet E.S.R.-spectra // *Mol. Phys.* – 1972. – V. 23. – pp. 437-440.
130. J. H. Freed. Theory of slow tumbling ESR spectra for nitroxides, In *Spin Labeling: Theory and applications*, L. J. Berliner, Ed. – New York: Plenum Press, 1976. – pp. 53-.
131. D. J. Schneider, J. H. Freed. Calculation slow motional magnetic resonance spectra: a users guide. In *Biological Magnetic Resonance*, L. J. Berliner, Ed. – New York: Plenum, 1989. – pp. 1-76.

132. D. Sy, M. Ptak. E.S.R. Investigation of Spin Probes Not Unique Ordering in Smectic Mesophases. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1977. – V. 39. – pp. 53-68.
133. A. Kh. Vorobiev, N. A. Chumakova. Determination of orientation distribution function of anisotropic paramagnetic species by analysis of EPR spectra angular dependence. // *J. Magn. Reson.* – 2005. – V. 175. – pp. 146-157.
134. A. Kh. Vorobiev, N. A. Chumakova. Simulation of rigid-limit and slow-motional EPR spectra for extraction of quantitative dynamic and orientational information. In *Nitroxides – Theory, Experiment and Applications*, A. I. Kokorin, Ed. – Rijeka: INTECH, 2012 – pp. 57-112.
135. A. Kh. Vorob'ev, N. A. Chumakova. Determination of molecular orientation distribution of a stable paramagnetic probe in oriented 4-cyano-4'-n-entylbiphenyl. // *Russ. Chem. Bull.* – 2005. – V. 54. – pp. 195-200.
136. N. A. Chumakova, A. Kh. Vorobiev, N. Ikuma, Y. Uchida, R. Tamura. Magnetic characteristics and orientation of a new nitroxide radical in an ordered matrix. // *Mendeleev Commun.* – 2008. – V. 18. – pp. 21-23.
137. J. W. Emsley, G. R. Luckhurst, C. P. Stockley. The deuterium and proton- $\{deuterium\}$ N.M.R. spectra of the partially deuterated nematic liquid crystal 4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl. // *Mol. Phys.* – 1981. – V. 44. – pp. 565-580.
138. A. L. Bailey, G. S. Bates, E. E. Burnell, G. L. Hoatson. Orientational ordering in nematic liquid crystals 1CB-d₁₁ dissolved in 5CB-d₆. // *Liq. Cryst.* – 1989. – V. 5. – pp. 941-952.
139. M. L. Magnuson, B. M. Fung, J. P. Bayle. On the temperature dependence of the order parameter of liquid crystals over a wide nematic range. // *Liq. Cryst.* – 1995. – V. 19. – pp. 823-832.
140. W. Guo, B. M. Fung. Determination of the order parameters of liquid crystals from carbon-13 chemical shifts. // *J. Chem. Phys.* – 1991. – V. 95. – pp. 3917-3923.
141. I. Vecchi, A. Arcioni, C. Bacchiocchi, G. Tiberio, P. Zanirato, C. Zannoni. A non-standard temperature dependence of the order parameter of the 5CB liquid crystal doped with an azo-derivative. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2007. – V. 465. – pp. 271-281.

142. D. S. Hulme, E. P. Raynes, K. J. Harrison. Eutectic Mixtures of Nematic 4'-Substituted 4-Cyanobiphenyls. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1974. – № 3. – pp. 98-99.
143. L. A. Beresnev, L. M. Blinov, V. A. Baikalov, E. P. Pozhidayev, G. V. Purvanetskias, A. I. Pavluchenko. Ferroelectricity in the titled smectics doped with optically active additives. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1982. – V. 89. – pp. 327-338.
144. Vill V. *LiqCryst 5.0 – Database of liquid crystalline compounds.* – Hamburg: LCI Publisher, 2010; liqcryst.lci-publisher.com
145. M. Petrov, P. Simova. The smectic polymorphism and the phase transitions in the liquid crystal 4,n-hexyloxyphenyl-4,n'-decyloxybenzoate. // *Cryst. Res. Technol.* – 1986. – V. 21. – pp. 959-965.
146. P. V. D. Prasad, M. R. N. Rao, J. L. Kumari, V. G. K. M. Pisipati. Simultaneous observations of textural characterization and birefringence in liquid crystals. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2009. – V. 551. – pp. 99/[1566]-104[1771].
147. N. Ikuma, R. Tamura, S. Shimono, N. Kawame, O. Tamada, N. Sakai, J. Yamauchi, Y. Yamamoto. Magnetic properties of all-organic liquid crystals containing a chiral five-membered cyclic nitroxide unit within the rigid core. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – pp. 3677-3682.
148. N. Ikuma, R. Tamura, S. Shimono, Y. Uchida, K. Masaki, Y. Yamauchi, Y. Aoki, H. Nohira. Ferroelectric properties of paramagnetic, all-organic, chiral nitroxyl radical liquid crystals. // *Adv. Matter.* – 2006. – V. 18. – pp. 477-450.
149. K. E. Fairfull-Smith, S. E. Bottle. The Synthesis and Physical Properties of Novel Polyaromatic Profluorescent Isoindoline Nitroxide Probes. // *Eur. J. Org. Chem.* – 2008. – V. 32. – pp. 5392-5400.
150. D. J. Keddie, K. E. Fairfull-Smith, S. E. Bottle. The Palladium-Catalysed Copper-Free Sonogashira Coupling of Isoindoline Nitroxides: a Convenient Route to Robust Profluorescent Carbon–Carbon Frameworks. // *Org. Biomol. Chem.* – 2008. – V. 6. – № 17. – pp. 3135-3143.
151. A. S. Micallef, J. P. Blinco, G. A. George, D. A. Reid, E. Rizzardo, S. H. Thang, S. E. Bottle. The Application of a Novel Profluorescent Nitroxide to Monitor Thermo-

Oxidative Degradation of Polypropylene. // *Polym. Degrad. Stab.* – 2005. – V. 89. – pp. 427–435.

152. J. P. Blinco, J. C. McMurtrie, S. E. Bottle. The First Example of an Azaphenylene Profluorescent Nitroxide. // *Eur. J. Org. Chem.* – 2007. – V. 28. – pp. 4638–4641.

153. Г. К. Ельяшевич, А. Г. Козлов, Е. Ю. Розова. Оценка размеров сквозных каналов в микропористых пленках из полиэтилена. // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А.* – 1998. – Т. 40. – № 6. – с. 956–963.

154. Y. Noda, S. Shimono, M. Baba, J. Yamauchi, N. Ikuma, R. Tamura. EPR Studies on Molecular Orientation in a Surface-Stabilized Paramagnetic Liquid Crystal Cell. // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – pp. 23683–23687.

155. Y. Noda, S. Shimono, M. Baba, J. Yamauchi, Y. Uchida, N. Ikuma, R. Tamura. EPR Investigations on Molecular Orientation of Paramagnetic Liquid Crystals in a Surface-Stabilized Liquid Crystal Cell: Studies on a Smectic C or Chiral Smectic C Phase. // *Appl. Magn. Reson.* – 2008. – V. 33. – pp. 251–267.

156. В. В. Яминский, В. А. Пчелин, Е. А. Амелина, Е. Д. Щукин. Коагуляционные контакты в дисперсных системах. – Москва: Химия, 1982. – 182 с.

157. R. Cecil. Model system for hydrophobic interactions. // *Nature.* – 1967. – V. 214 – № 5086. – pp. 369–370.

158. А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. – Москва: Мир, 1972. – 652 с.

159. Экспериментальные методы химии высоких энергий. Под редакцией М. Я. Мельникова. – Москва: Изд-во МГУ, 2009. – с.275–277.

160. J. E. Dennis, D. M. Gay, R. E. Welsch. An adaptive nonlinear least-squares algorithm. // *ACM Transactions on Mathematical Software.* – 1961. – V. 7. – pp. 348–368.

161. Г. М. Жидомиров, Я. С. Лебедев, С. Н. Добряков, Н. Я. Штейншнейдер, А. К. Чирков, В. А. Губанов. Интерпретация сложных спектров ЭПР. – Москва: Наука, 1975. – 215 с.

162. K. A. Earle, D. E. Budil. Calculating slow-motion ESR spectra of spin-labeled polymers. In: *Advanced ESR Methods in Polymer Research*, S. Schlick, Ed. – Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2006. – pp. 53-82.
163. D. E. Budil, L. Sanghyuk, S. Saxena, J. H. Freed. Nonlinear-least-squares analysis of slow-motion EPR spectra in one and two dimensions using a modified Levenberg-Marquardt algorithm. // *J. Magn. Reson. A*. – 1996. – V. 120. – pp. 155–189.
164. A. Kh. Vorobiev, T. S. Yankova, N. A. Chumakova. Orientation distribution function and order parameters of oriented spin probe as determined by EPR spectroscopy. // *J. Chem. Phys.* – 2012. – V. 409 – pp. 61-73.
165. D. A. Pomogailo, N. A. Chumakova, S. M. Pestov, A. Kh. Vorobiev. Dual localization of paramagnetic probe molecules in smectic liquid crystals. // *Appl. Magn. Reson.* – 2015. – V. 46. – pp.1343-1357.
166. N. Kirov, M. P. Fontana, F. Cavatorta. Spectroscopic and thermodynamic investigation of the polymorphism of the solid state of liquid crystals. // *J. Mol. Struct.* – 1980. – V. 59. – pp. 147-160.
167. N. Kirov, M. Fontana. Determination of orientational order parameter S_2 in glassy liquid crystals by means of IR Dichroism. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1980. – V. 56. – № 6. – pp. 195-202.
168. E. Gelerinter, G. C. Fryburg. An EPR study of a smectic C liquid crystal: a new method for determining the tilt angle. // *Appl. Phys. Lett.* – 1971. – V. 18. – pp. 84-86.
169. G. R. Luckhurst, A. Sanson. Angular dependent linewidths for a spin probe dissolved in a liquid crystal. // *Mol. Phys.* – 1972. – V. 24. – № 6. – pp. 1297-1311.
170. С. Н. Добряков, Я. С. Лебедев. Анализ спектральной линии, форма которой описывается композицией распределений Гаусса и Лоренца. // *ДАН СССР*. – 1968. – Т. 182. – №1. – С. 68-70.
171. P. Barois, J. Pommier, J. Prost. Frustrated Smectics. In *Solitons in Liquid Crystals*, L. Lam, J. Prost, Eds. – New York: Springer, 1992. – pp. 191-234.
172. M. A. Gunina, N. S. Kucherepa, S. M. Pestov, L. G. Kuz'mina. Crystal and molecular structure of n-Hexyloxyphenyl n-Octyloxybenzoate. // *Crystallogr. Rep.* – 2012. – V. 57. – pp.524-527.

173. V. K. Dolganov, E. I. Demikhov, R. Fouret, C. Gors. Free-standing films above the bulk smectic-nematic-isotropic transitions. // *Phys. Lett. A.* – 1996. – V. 220 – pp. 242-246.
174. H. Schüring, R. Stannarius. Surfaces and interfaces of free-standing smectic films. In *Molecules in Interaction with Surfaces and Interfaces*, R. Haberlandt, D. Michel, A. Pöppel, R. Stannarius, Eds. – Heidelberg: Springer, 2004. – pp. 337-381.
175. А. Л. Бучаченко. Комплексы радикалов и молекулярного кислорода с органическими молекулами. – Москва: Наука, 1984. –157 с.
176. M. A. Glaser. Atomistic simulation and modeling of smectic liquid crystals, In *Advances in the computer simulations of liquid crystals*, P. Pasini, C. Zannoni, Eds., Erice: NATO Science Series, 2000. – pp. 263-332.
177. N. A. Chumakova, T. S. Yankova, D. A. Pomogailo, A. Kh. Vorobiev. Orientation distribution functions of nitroxide spin probes in aligned nematic and smectic liquid crystals. Book of abstracts. SPIN 2011, Marseilles, France. – 2011. – p. 85.
178. N. Chumakova, T. Yankova, D. Pomogailo, A. Vorobiev. Localization of guest molecules in LC media. Book of abstracts. 25th International Liquid Crystal Conference, Dublin, Ireland. – 2014. –PSO-04.002.
179. А. А. Калина, Н. А. Чумакова, Д. А. Помогайло. Ориентационная упорядоченность и вращательная подвижность нитроксильных спиновых зондов в смектических SmA и SmB мезофазах. XXIII Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике. Московская область, Россия. – 16-19 ноября 2015. – с. 32.
180. D. A. Pomogailo, N. A. Chumakova, A. Kh. Vorobiev. Localization of admixture molecules in the structure of smectic liquid crystals. Book of poster abstracts. 9th Liquid Matter Conference “Liquids 2014”, Lisbon, Portugal. – 2014. – p. 277.
181. Н. А. Чумакова, А. Х. Воробьёв, В. И. Пергушов, Т. С. Янкова, Д. А. Помогайло. Особенности поведения примесных молекул в структурированных средах. Тезисы докладов IX Всероссийской конференции-школы «Высокореакционные интермедиаты химических и биохимических реакций, ChemInt2014», Пансионат «Юность», Подмоскowie, Россия. – 2014. – с. 71.

182. A. Kh. Vorobiev, N. A. Chumakova, D. A. Pomogailo, Y. Uchida, K. Suzuki, Y. Noda, R. Tamura. Determination of structural characteristics of all-organic radical liquid crystals based on analysis of the dipole-dipole broadened EPR spectra. // *J. Phys. Chem. B.* – 2014. – V. 118. – pp.1932-1942.
183. N. A. Chumakova, T. S. Yankova, D. A. Pomogailo, A. Kh. Vorobiev. Guest-host interaction: nitroxides in liquid crystalline matrixes. Book of abstracts. VII International Conference on Nitroxide Radicals (SPIN-2014), Zelenogradsk, Russia. – 2014. – p. 50.
184. A. Kh. Vorobiev, D. A. Pomogailo, N. A. Chumakova. Further development of nitroxide spin probe technique for comprehensive determination of structural and dynamic characteristics of ordered soft media. // *The International Chemical Congress of Pacific Basic Societies 2015, Honolulu, Hawaii, USA.* – December 15-20. – Section Materials & Nanoscience. – 2286.
185. D. A. Pomogailo, N. A. Chumakova, A. Kh. Vorobiev. Determination of the translational order of spin probe in smectic liquid crystal. // *Proceedings of XV International Youth Scientific School «Actual problems of magnetic resonance and its application»*, Kazan. – 22-26 October 2012. – p. 117.
186. A. Kh. Vorobiev, D. A. Pomogailo, N. A. Chumakova. Dipole-dipole and spin exchange of paramagnetic molecules in liquid crystalline media. // *Book of abstracts. VII International Conference on Nitroxide Radicals (SPIN-2014), Zelenogradsk, Russia.* – 2014. – p. 24.
187. D. A. Pomogailo, N. A. Chumakova, N. A. Paramonov, A. Kh. Vorobiev. Rotational and translational diffusion of admixture molecules in liquid crystals determined by EPR spectroscopy. // *Abstract Book. 11th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids – DSL2015, Munich, Germany.* – 2015. – p. 195.
188. C. D. Southern, H. F. Gleeson. Using the full Raman depolarisation in the determination of the order parameters in liquid crystal systems. // *Eur. Phys. J. E.* – 2007. – V. 24. – pp. 119–127.
189. D. I. Bower. Investigation of molecular orientation distributions by polarized Raman scattering and polarized fluorescence. // *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* – 1972. – V.10. – pp. 2135–2153.

190. W. L. McMillan. Simple molecular model for the smectic A phase of liquid crystals. // *Phys. Rev. A.* – 1971. – V. 4. – pp. 1238-1246.
191. NMR of Ordered Liquids. E. E. Burnell, C. A. de Lange, Eds. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003. – 455 p.
192. M. Cifelli, P. J. McDonald, C. A. Veracini. Translational self diffusion in 4-n-octyloxy-4'-cyanobiphenyl (8OCB) exploited with a static field gradient ^1H NMR diffusometry approach. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2004. – V. 6. – pp. 4701-4706.
193. G. Luckhurst, R. N. Yeates. Orientational Order of a Spin Probe Dissolved in Nematic Liquid Crystals An Electron Resonance Investigation. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.* – 1976. – V. 72. – pp. 996-1009.
194. C. F. Polnaszek, J. H. Freed. Electron Spin Resonance studies of anisotropic ordering, spin relaxation, and slow tumbling in liquid crystalline solvents. // *J. Phys. Chem.* – 1975. – V. 79. – pp. 2283-2306.
195. D. A. Pomogailo, N. A. Paramonov, N. A. Chumakova, A. Kh. Vorobiev. Determination of relative positions and localizations of paramagnetic probe molecules in liquid crystal by analysis of concentration broadening of EPR spectra. // *Chem. Phys. Lett.* – 2016. – V. 657. – pp. 53-59.

6. Приложения**Приложение А**

Угловые зависимости спектров и ориентационные функции распределения парамагнитных зондов в переохлаждённых жидких кристаллах.

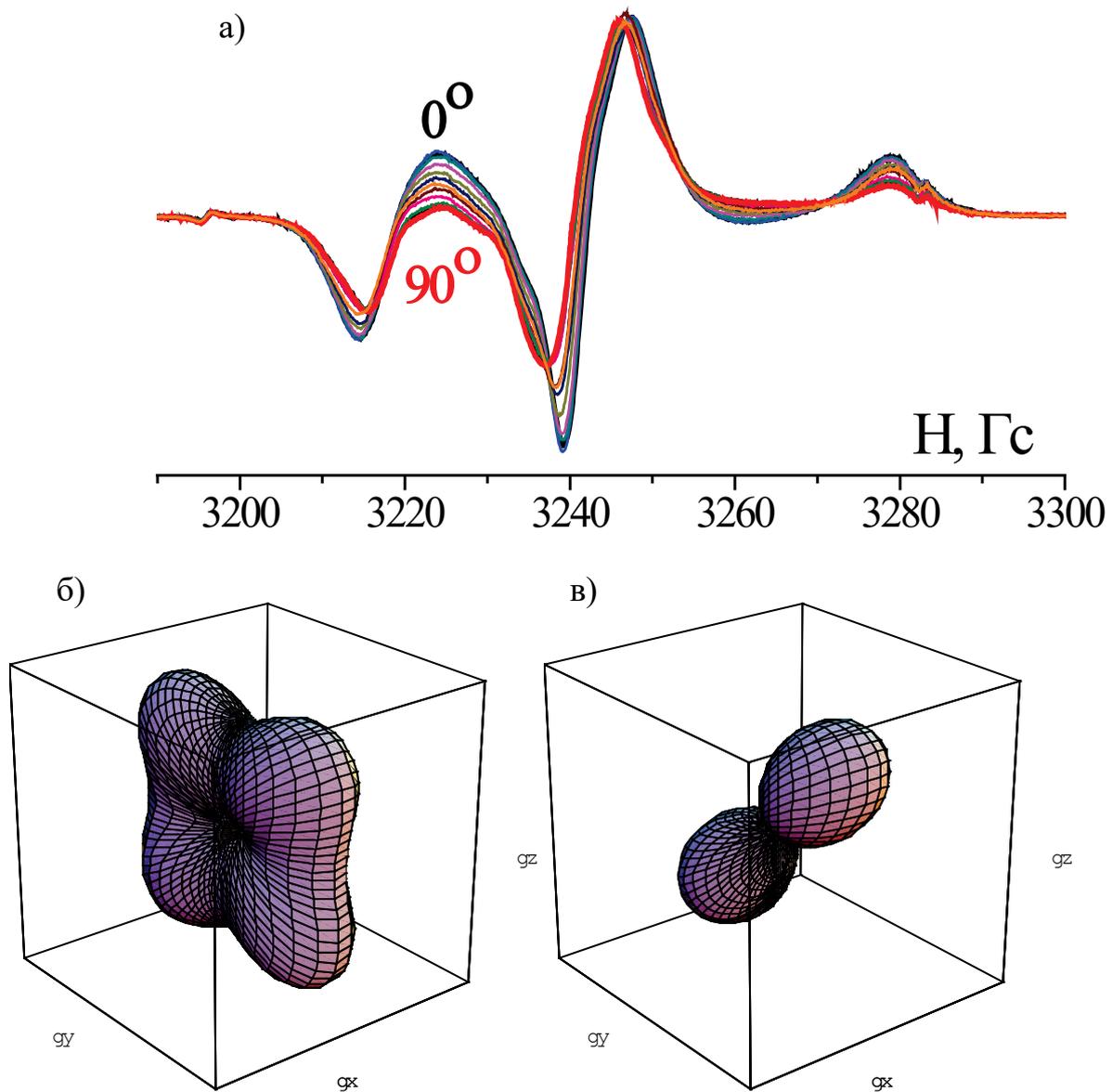


Рисунок А1. – Экспериментальная угловая зависимость спектров ЭПР зонда С4 в переохлаждённом жидком кристалле Н-114 (а), ОФР магнитных осей (б) и ориентационной оси (в).

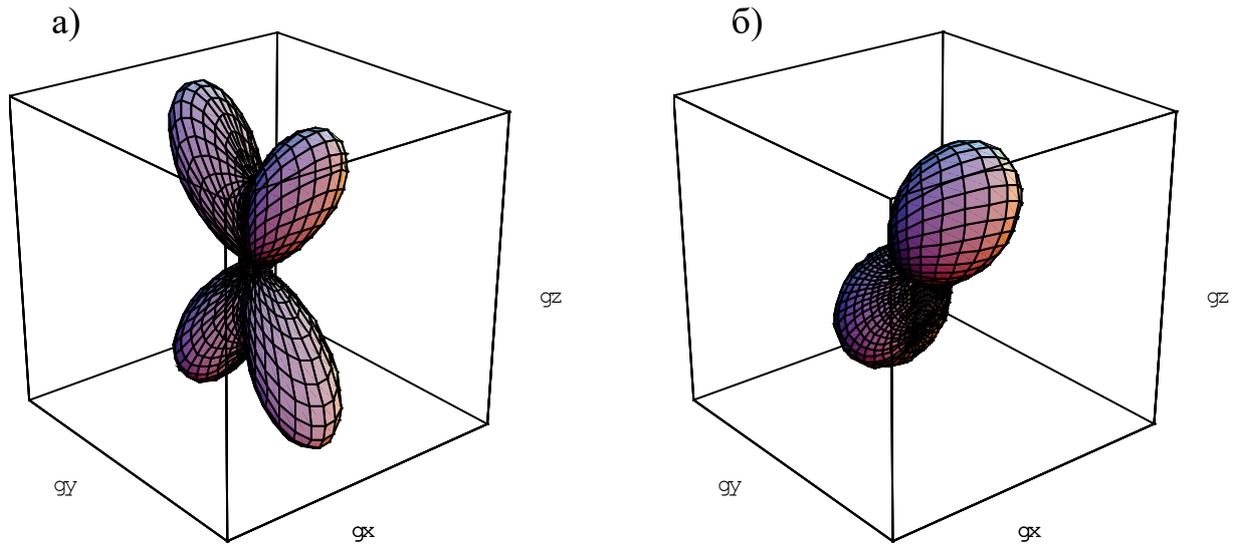


Рисунок А2. – ОФР магнитных осей (а) и ориентационной оси (б) зонда С15 в переохлаждённом жидком кристалле Н-114.

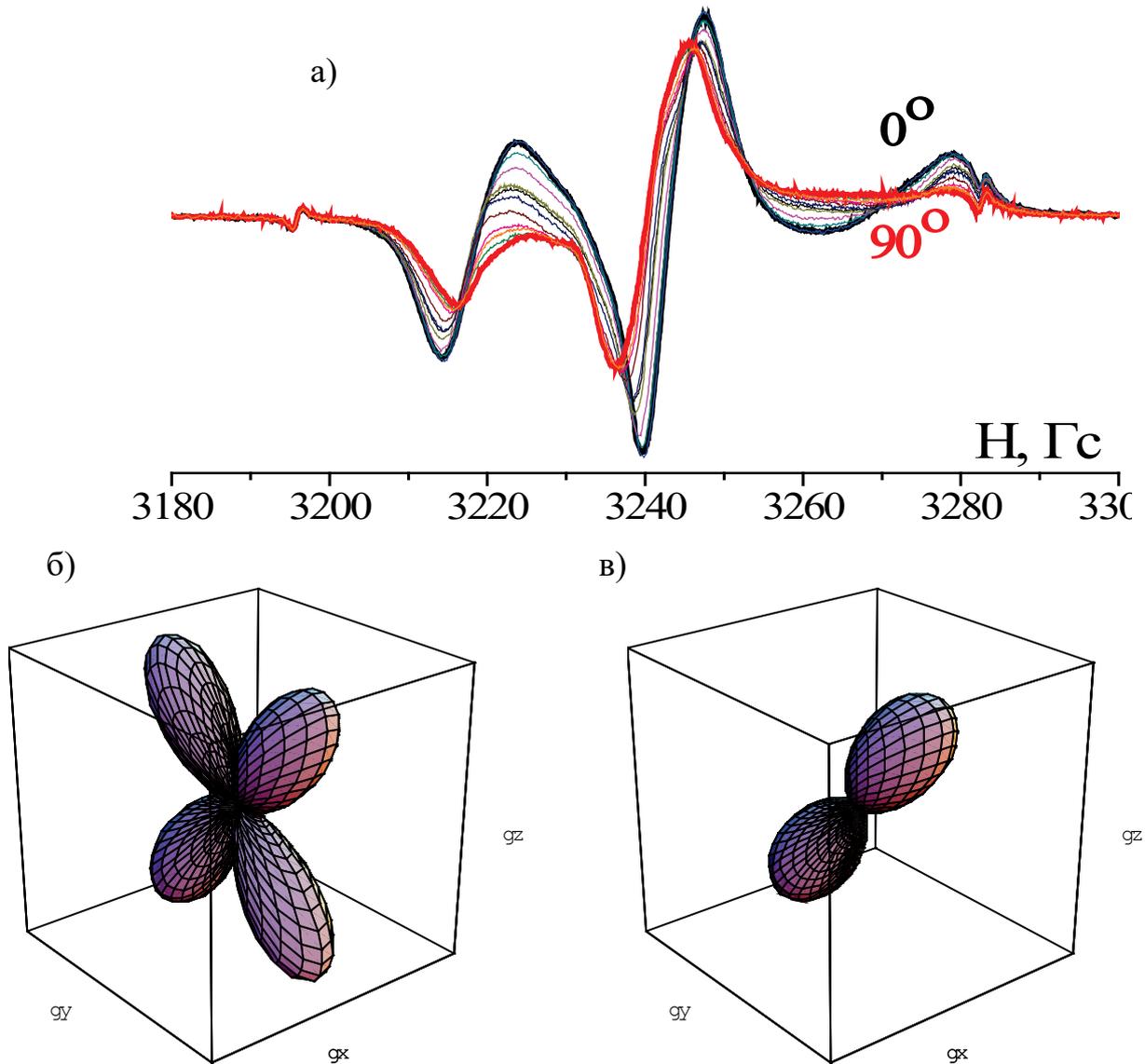


Рисунок А3. – Экспериментальная угловая зависимость спектров ЭПР зонда С15 в переохлаждённом жидком кристалле Н-114 (а), ОФР магнитных осей (б) и ориентационной оси (в).

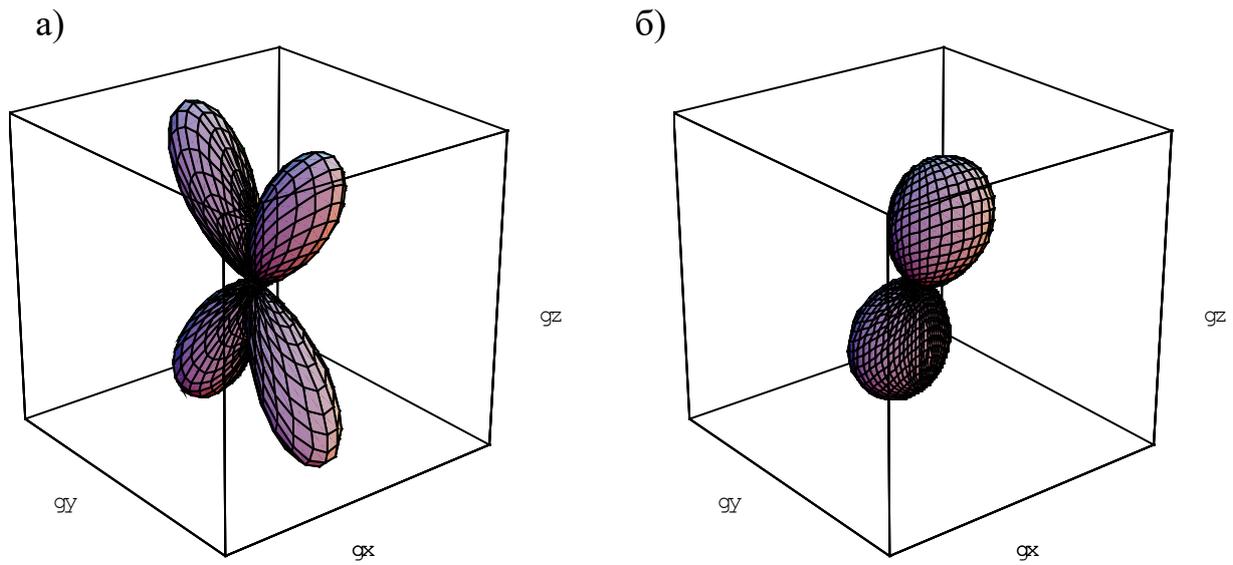
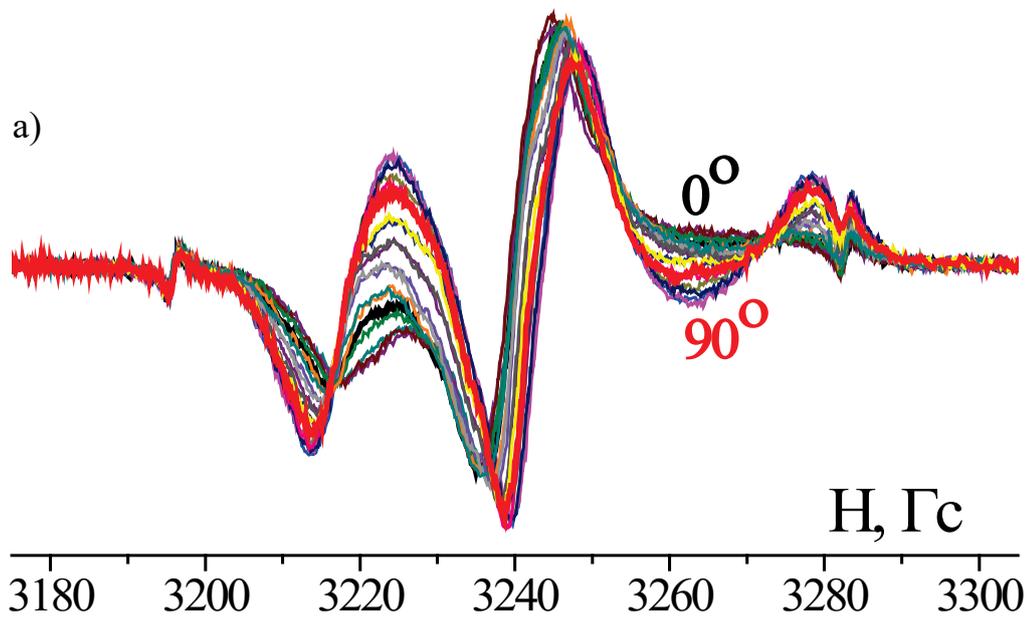


Рисунок А4. – ОФР магнитных осей (а) и ориентационной оси (б) зонда С15 в переохлаждённом жидком кристалле Н-115.



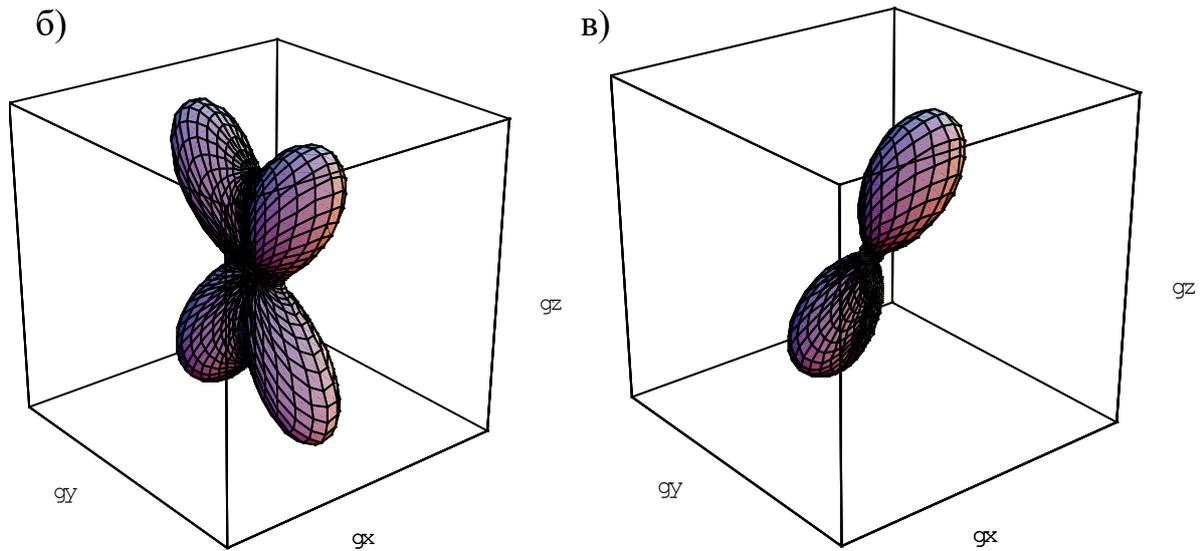
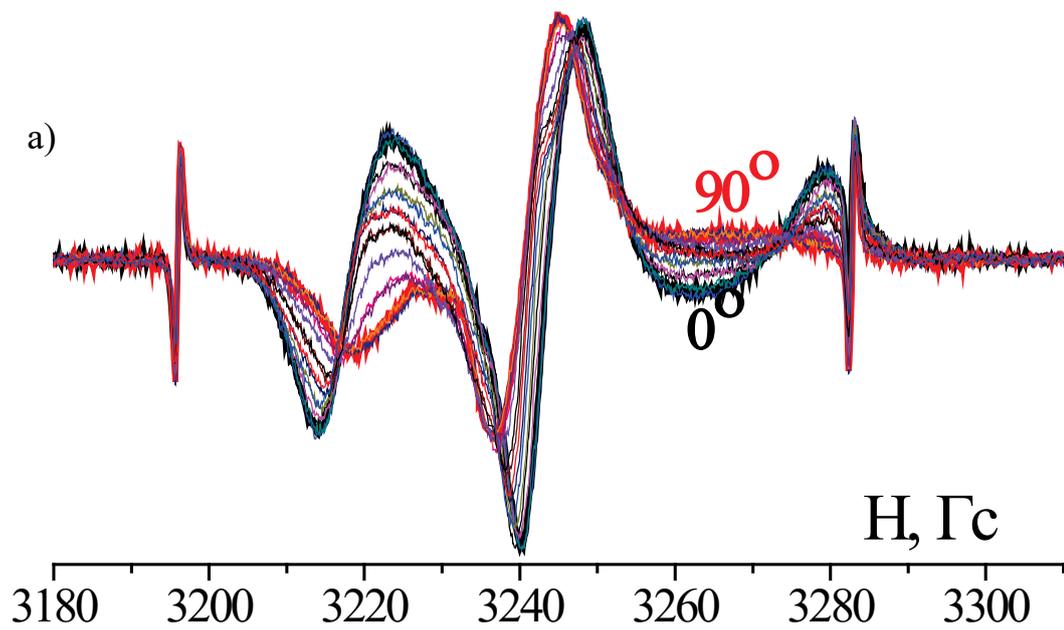


Рисунок А5. – Экспериментальная угловая зависимость спектров ЭПР зонда С11 в переохлаждённом жидком кристалле LQ-600, введённом в пористый полиэтилен (а), OFР магнитных осей (б) и ориентационной оси (в).



б)

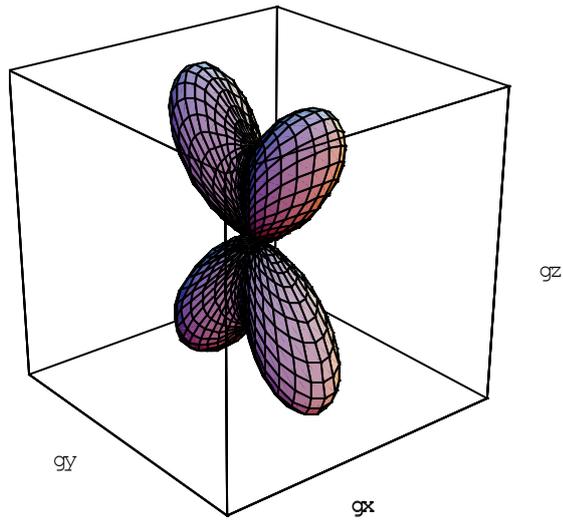
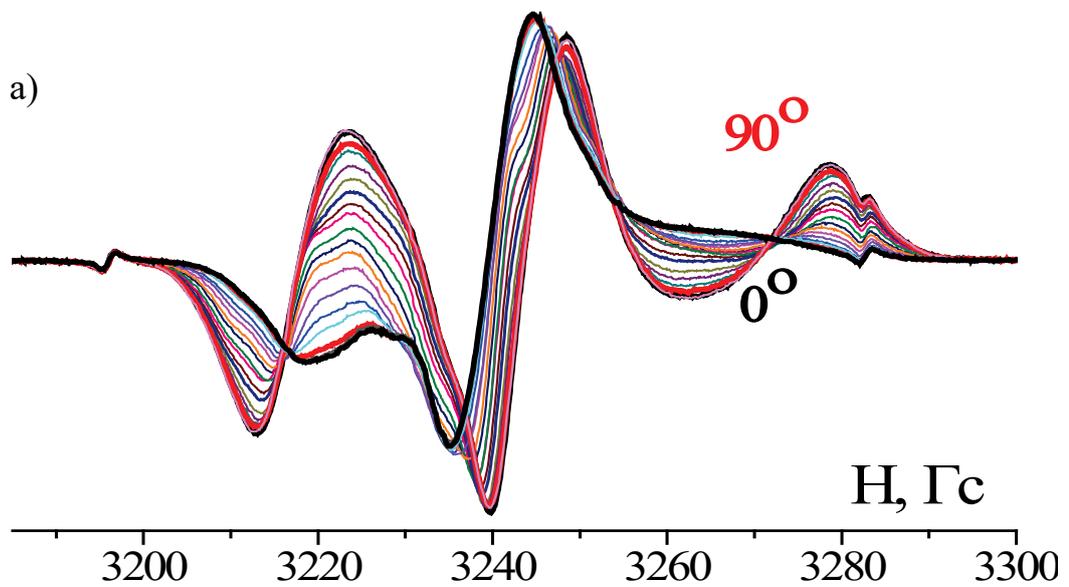


Рисунок А6. – Экспериментальная угловая зависимость спектров ЭПР зонда С4 в переохлаждённом жидком кристалле 8СВ (а), ОФР магнитных осей (б).



б)

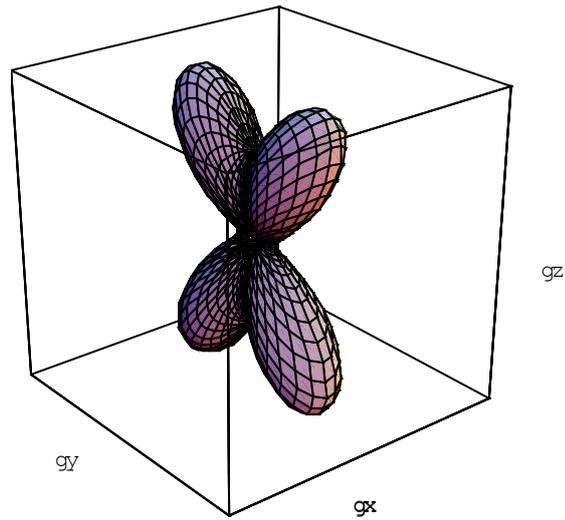
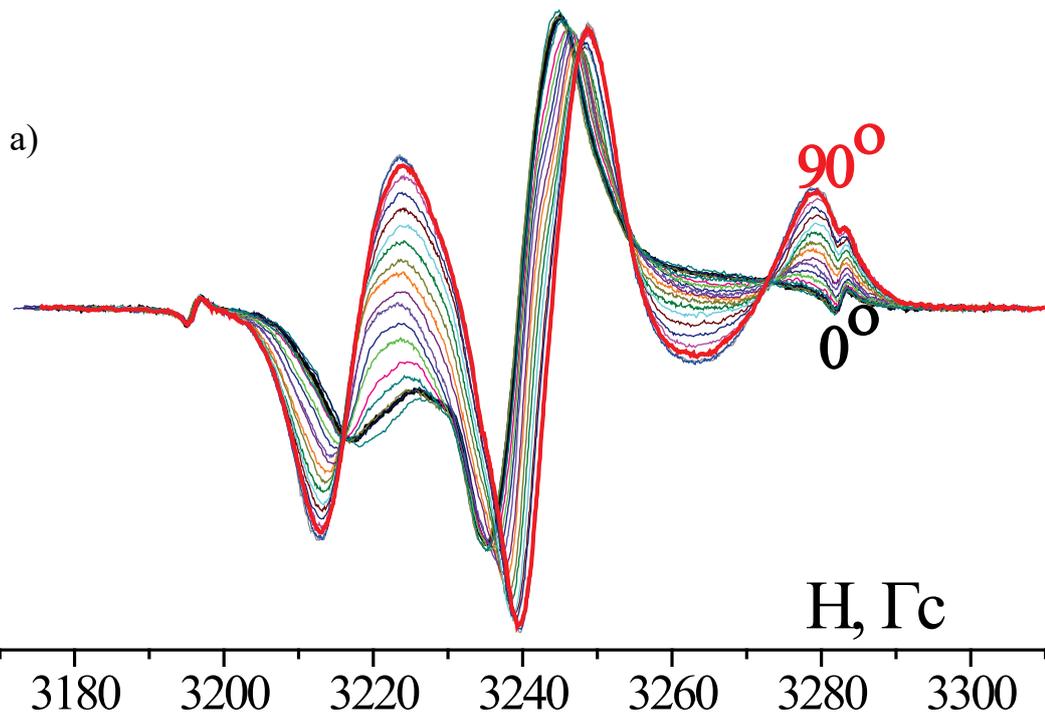


Рисунок А7. – Экспериментальная угловая зависимость спектров ЭПР зонда С11 в переохлаждённом жидком кристалле 8СВ (а), ОФР магнитных осей (б).



б)

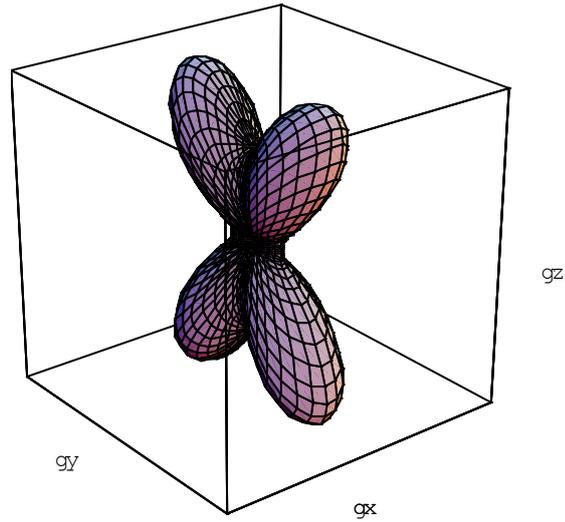


Рисунок А8. – Экспериментальная угловая зависимость спектров ЭПР зонда С11 в переохлаждённом жидком кристалле 8СВ, введённом в пористый полиэтилен (а), ОФР магнитных осей (б).

Приложение Б

Качество моделирования угловых зависимостей спектров парамагнитных зондов в жидких кристаллах при температурах существования мезофаз.

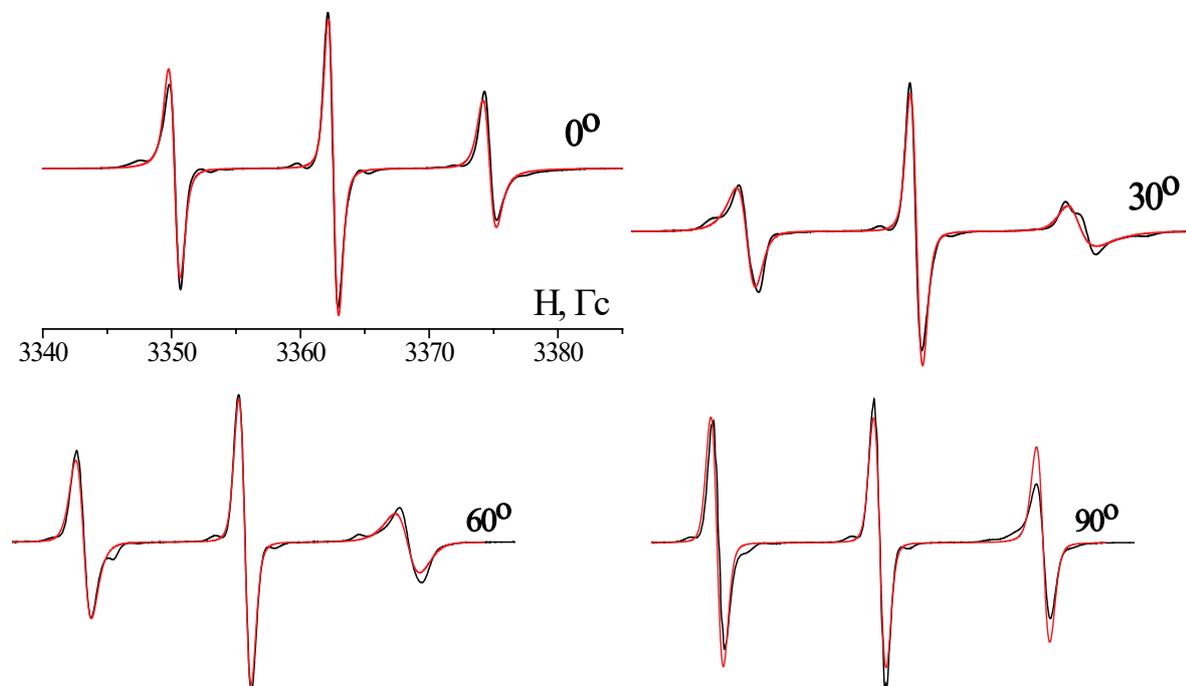


Рисунок Б1. Экспериментальные (чёрные линии) и модельные (красные линии) спектры угловой зависимости зонда А5 в смектической А фазе Н-115 (352 К) при различных ориентациях образца в магнитном поле спектрометра.

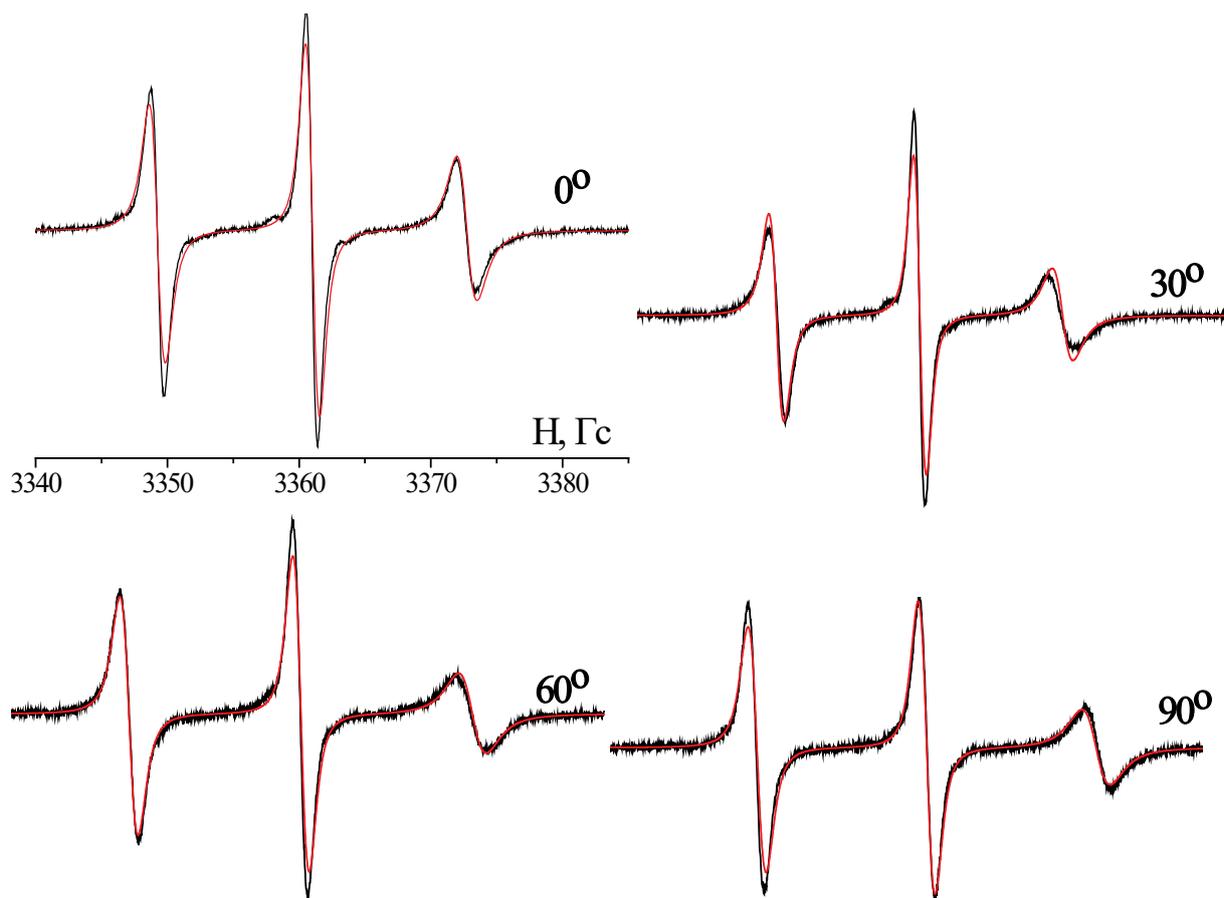


Рисунок Б2. Экспериментальные (чёрные линии) и модельные (красные линии) спектры угловой зависимости зонда А5 в нематической фазе 8СВ (монодоменный образец, 306 К) при различных ориентациях образца в магнитном поле спектрометра.

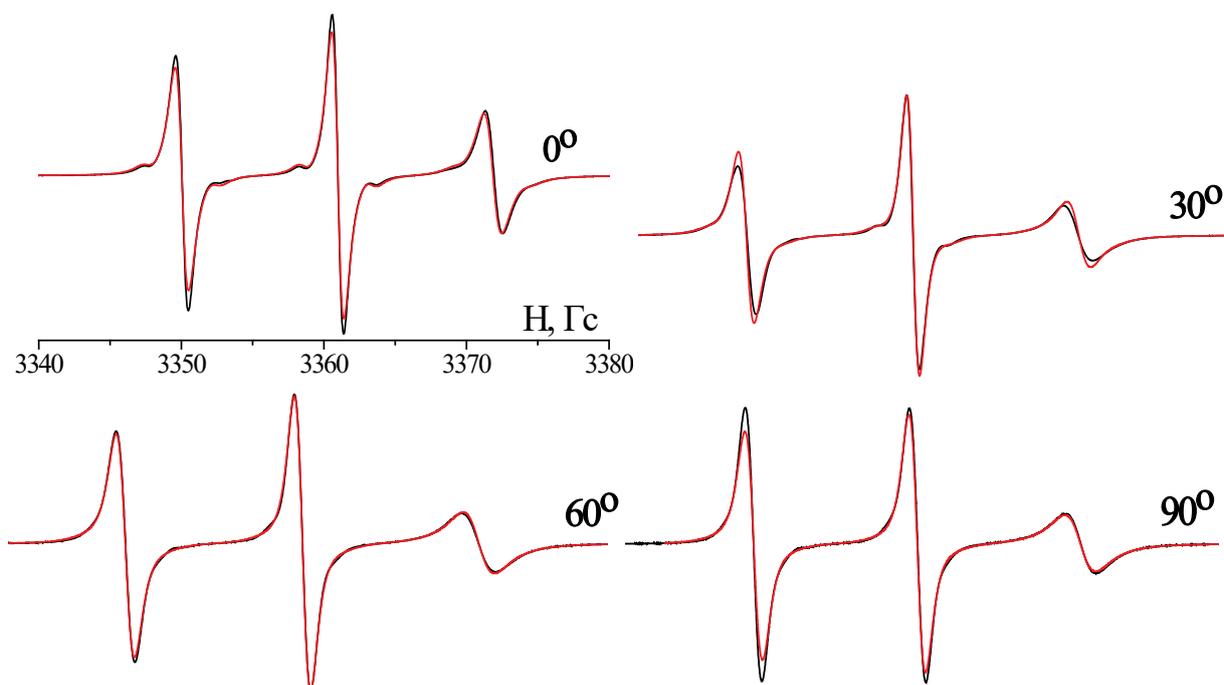


Рисунок Б3. Экспериментальные (чёрные линии) и модельные (красные линии) спектры угловой зависимости зонда А5 в смектической А фазе 8СВ (300 К) при различных ориентациях образца в магнитном поле спектрометра.

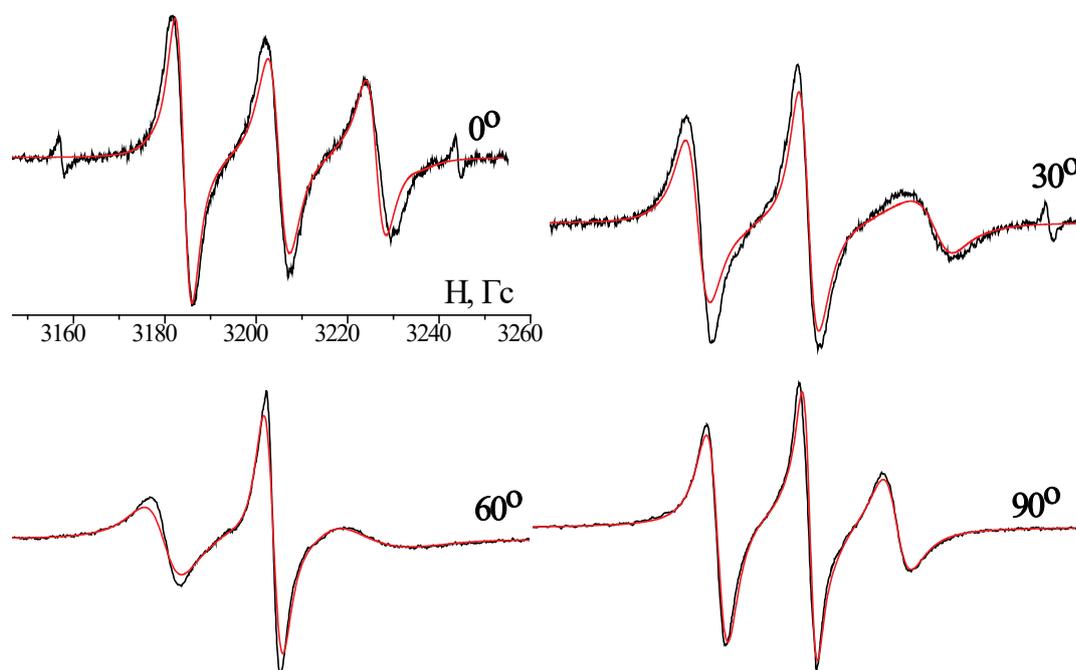


Рисунок Б4. Экспериментальные (чёрные линии) и модельные (красные линии) спектры угловой зависимости зонда С4 в смектической А фазе 8СВ (300 К) при различных ориентациях образца в магнитном поле спектрометра.

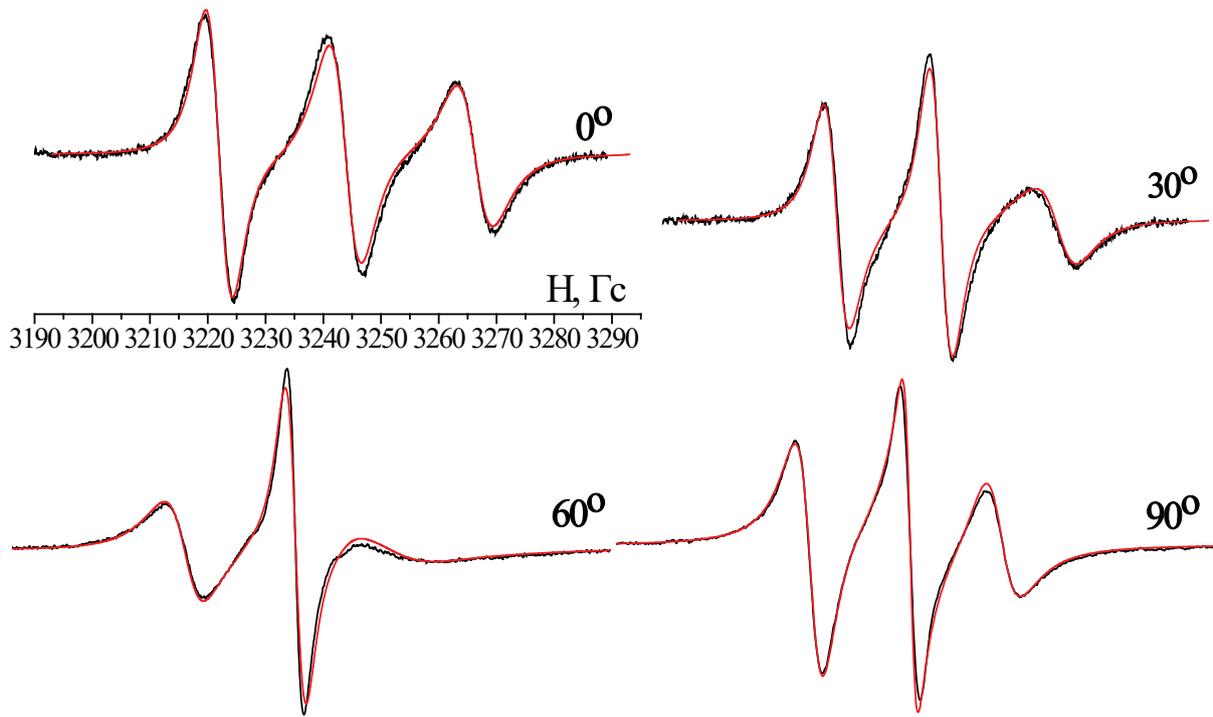


Рисунок Б5. Экспериментальные (чёрные линии) и модельные (красные линии) спектры угловой зависимости зонда С4 в смектической А фазе 8СВ (монокристаллический образец, 300 К) при различных ориентациях образца в магнитном поле спектрометра.

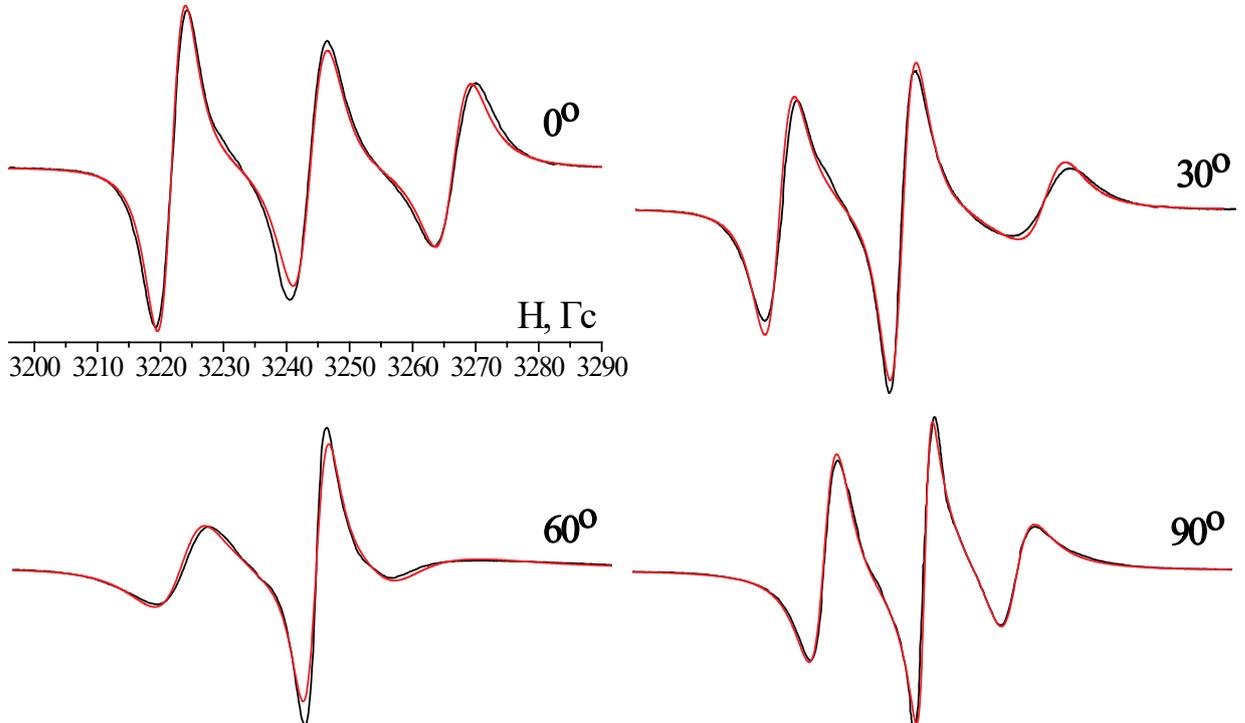


Рисунок Б6. Экспериментальные (чёрные линии) и модельные (красные линии) спектры угловой зависимости зонда С11 в смектической А фазе 8СВ (300 К) при различных ориентациях образца в магнитном поле спектрометра.

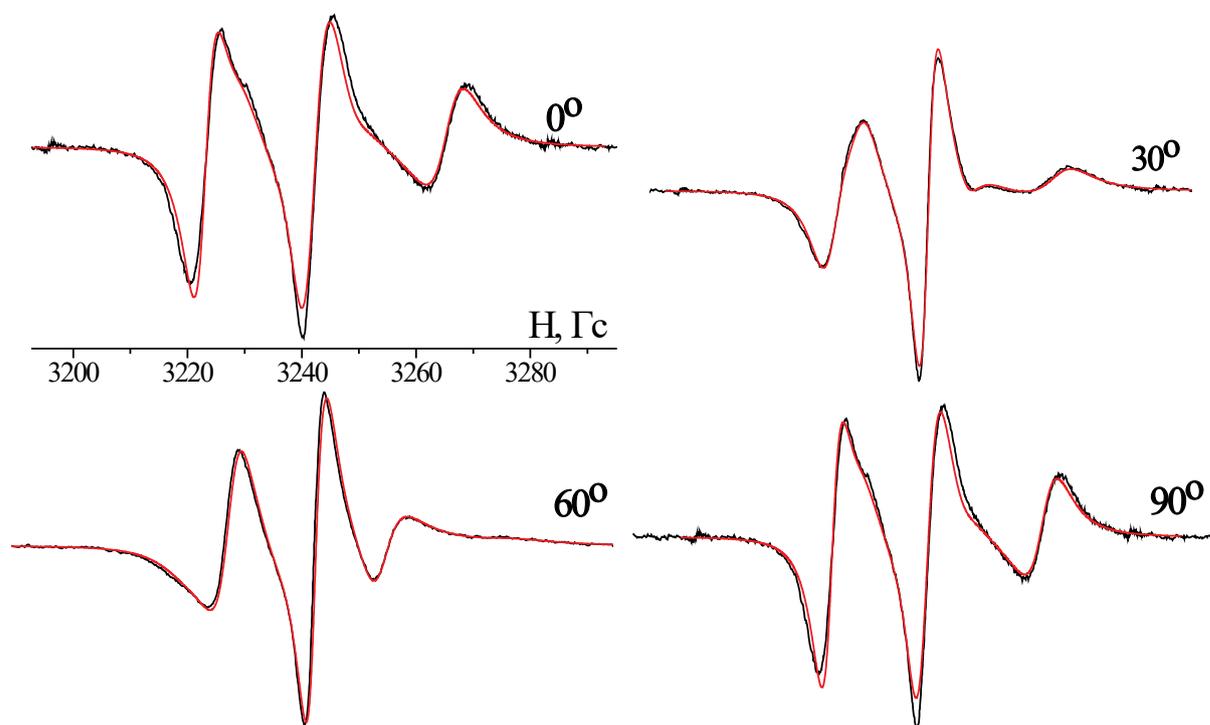


Рисунок Б7. Экспериментальные (чёрные линии) и модельные (красные линии) спектры угловой зависимости зонда С11 в нематической фазе 8СВ, венного в пористый полиэтилен (306 К), при различных ориентациях образца в магнитном поле спектрометра.

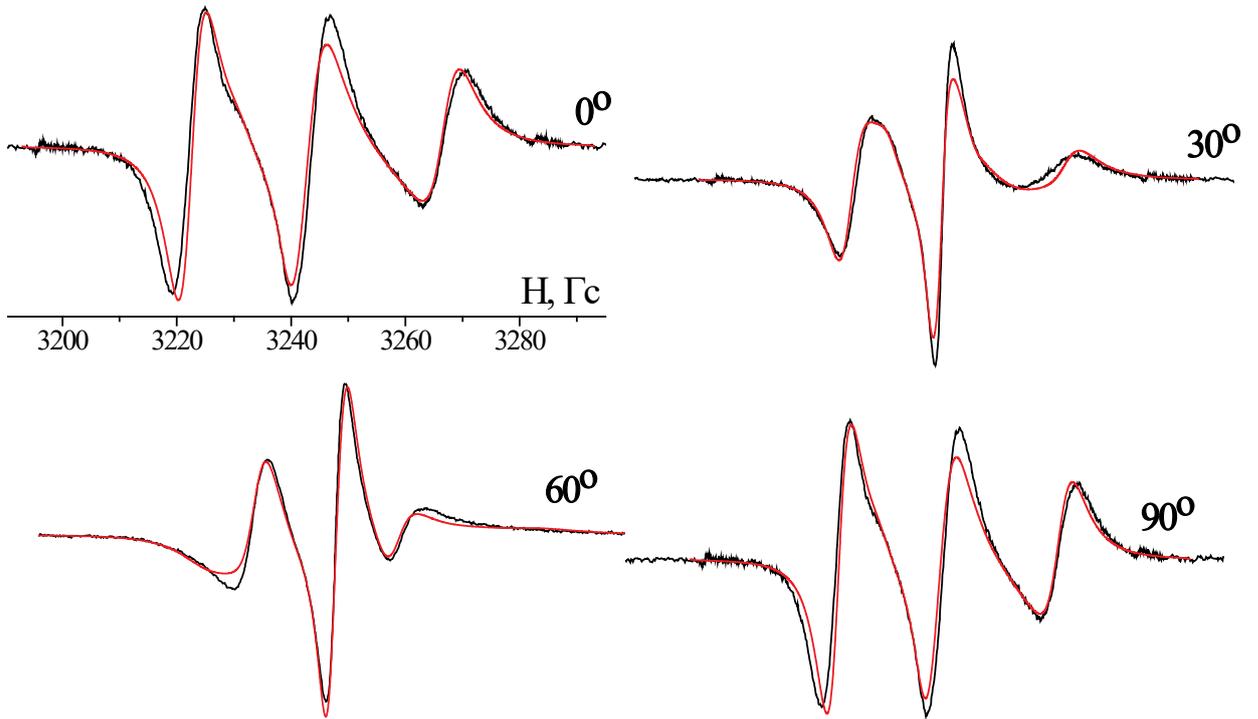
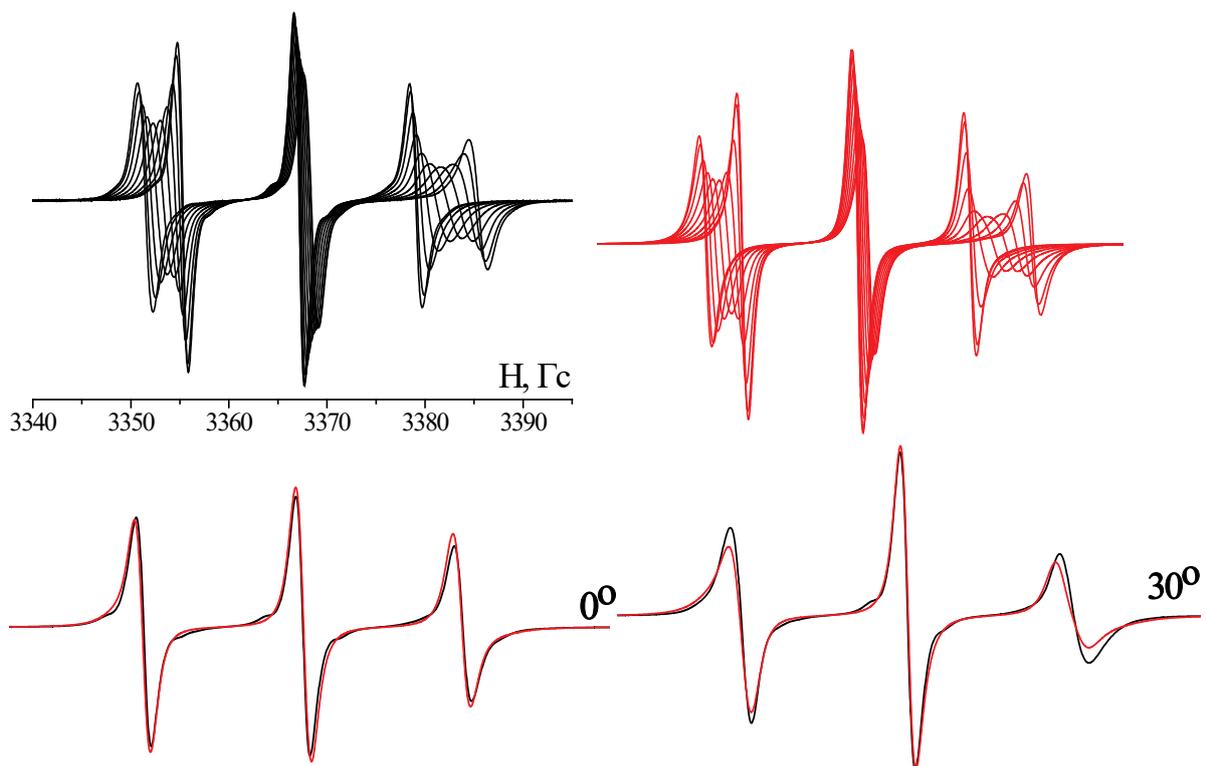


Рисунок Б8. Экспериментальные (чёрные линии) и модельные (красные линии) спектры угловой зависимости зонда С11 в смектической А фазе 8СВ, венного в пористый полиэтилен (300 К), при различных ориентациях образца в магнитном поле спектрометра.



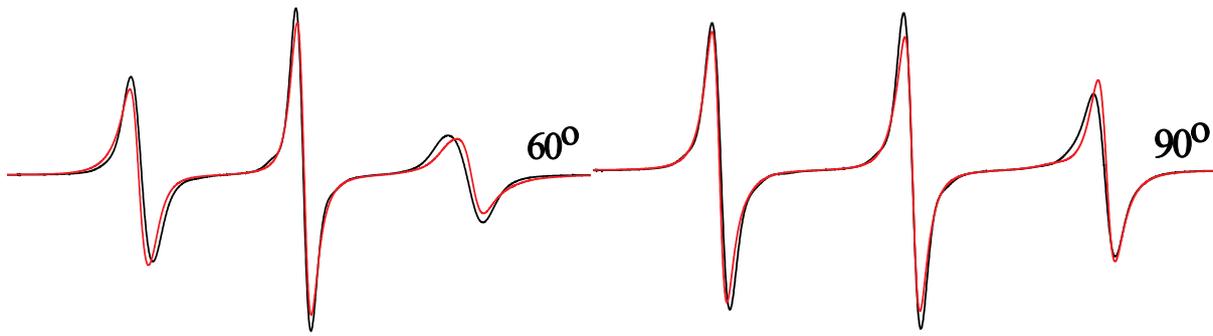


Рисунок Б9. Экспериментальные (чёрные линии) и модельные (красные линии) спектры угловой зависимости зонда А5 в смектической А фазе Н-114 (336 К) при различных ориентациях образца в магнитном поле спектрометра.