'ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1988. Т. 29, № 1

молекулярная физика

УДК 532.783;539.143.43

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ДВИЖЕНИЯ И СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ГЕКСИЛ-ОКСИФЕНИЛ-ДЕЦИЛОКСИБЕНЗОАТЕ

В. П. Денисов, Г. П. Петрова, Ю. М. Петрусевич, О. П. Ревокатов

(кафедра молекулярной физики и физических измерений)

Определены времена корреляции и энергии активации вращательных движений •отдельных молекулярных групп в ГОФДОБ. Проведено их сравнение с аналогичными величинами для поступательного движения, полученными из оптических экспериментов.

Сравнительные исследования кинетики молекулярных движений в жидкокристаллических веществах различными методами показали существование широкого спектра частот, соответствующих движениям как коллектива молекул, так и отдельных молекул или их фрагментов.

Различные типы молекулярных движений были изучены в 4-п-гек-«сил-оксифенил-4-*п*-децилоксибензоате (ГОФДОБ) — жидкокристаллическом веществе, синтезированном в лаборатории проф. Д. Демуса (университет Мартина Лютера в Галле, ГДР) — с помощью методов диэлектрической релаксации в мегагерцевом диапазоне частот [1] и с помощью метода Мандельштама—Бриллюэна в области частот 1÷6 ГГц [2]. В первом случае времена релаксации порядка 10-8 с соответствуют ориентационным движениям продольных дипольных моментов, а именно заторможенным вращениям молекул вокруг их короткой оси с энергиями активации порядка 50 ккал/моль. Во втором случае были получены времена релаксации тр характерных движений ансамбля молекул под действием термически возбужденных упругих волн для изотронной фазы ГОФДОБ порядка 0,5·10⁻¹⁰ с с энергиями активации, равными 10 ккал/моль, которые интерпретировались времена релаксации объемной вязкости.

В данной работе ставилась задача определить характерные времена корреляции молекулярных движений в различных фазах ГОФДОБ методом ЯМР-релаксации и произвести сопоставление с данными других методов, в частности оптических.

Эксперименты проводились на ЯМР-спектрометре на частоте резонанса ядер водорода 300 МГц.

Как известно [3], протонный спектр большинства жидких кристаллов, имеющих в структуре молекулы два бензольных кольца, является слабо разрешенным триплетом. В первом приближении внешний дублет — сигнал от протонов ароматического остова молекулы, а центральная компонента соответствует сигналу от протонов концевых алкильных цепочек.

Исследуемое вещество обладает нематической и двумя смектическими фазами A и C [1], с точками фазовых переходов T_{K-CMC} =335 K, $T_{CMC-CMA}$ =350 K, $T_{CMA-HeM}$ =357 K и $T_{HeM-H3:H}$ =360 K.

Типичные ЯМР-спектры ГОФДОБ при различных температурах представлены на рис. 1. Здесь же приведены структурная формула молекулы (рис. 1, *a*) и номера протонных групп, которым соответствуют отдельные линии спектра ¹Н в изотропной фазе (рис. 1, *б*). Время спин-решеточной релаксации T_1 вычислялось с использованием автоматической программы спектрометра. Точность определения T_1 для отдельных линий в спектре составляла 1—2% для изотропной фазы и 3—5% для жидкокристаллических фаз. Времена спин-решеточной релаксации для всех разрешенных линий спектра ¹Н в ГОФДОБ приведены в табл. 1 и 2. Как следует из табл. 1, значения T_1 в изот-



Рис. 1. а — Структурная формула молекулы ГОФДОБ (цифрами указаны номера протонных групп). Спектры ЯМР в ГОФДОБ при различных температурах: б — изотропная фаза (номера линий соответствуют номерам протонных групп в молекуле; цифры над стрелками означают площади под соответствующими линиями); в — изотропная фаза (T=366 K); г — нематическая фаза (T=362 K); д — смектическая фаза C (T= ,=348 K); е — переход смектической фазы C в кристаллическую (T=338 K); ж кристаллическая фаза (T=328 K); з — кристаллическая фаза (T=322 K)

ропной фазе ГОФДОБ увеличиваются при увеличении расстояния соответствующих групп от ароматического кольца. Это может указывать на тот факт, что существует распределение подвижности для отдельных групп алкильных цепочек. Гибкость цепочек увеличивается по мере удаления от центра масс молекулы.

В кристаллической фазе ГОФДОБ (рис. 1, е—з) на спектрах наблюдается интенсивная центральная линия, которая занимает частотный

Таблица 1

77 17	Орто-протоны бензольных колец Т ₁ , с			Протоны алкильных цепочек				
· 1, R				<i>T</i> ₁ , c				τ _c ·10 ¹¹ , c
	(<u>)</u>	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(4); (5) (6) (7).
375 370 367 365 364 363 362 361 360	1,44 1,42 1,36 1,32 1,29 1,27 1,26 1,21 1,22	1,57 1,59 1,49 1,45 1,44 1,40 1,38 1,38 1,37	1,20 1,19 1,18 1,17 1,16 1,16 1,16 1,16 1,14 1,13	0,77 0,72 0,70 0,70 0,71 0,68 0,68 0,68 0,67	$\begin{array}{c} 0 & 88 \\ 0 & 85 \\ 0 & 80 \\ 0 & 77 \\ 0 & 77 \\ 0 & 76 \\ 0 & 76 \\ 0 & 75 \\ 0 & 75 \\ 0 & 75 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1,08\\ 1,01\\ 0,97\\ 0,94\\ 0,94\\ 0,92\\ 0,91\\ 0,89\\ 0,89\\ 0,89\end{array}$	2,24 2,12 2,01 1,94 1,90 1,93 1,86 1,82 1,79	$\begin{array}{c} 5,04,33,51,7\\ 5,34,53,81,8\\ 5,54,83,91,9\\ 5,55,04,01,9\\ 5,45,04,02,0\\ 5,75,14,11,9\\ 5,75,14,22,0\\ 5,65,14,32,1\\ 5,85,14,32,1\\ \end{array}$
$E_A, $ ккал моль	4,00±0,4	4,0±0,8	1,40±0,5	$2,5\pm0,2$	$2,9\pm0,2$	4,2 <u>+</u> 0,7	4,6 <u>+</u> 0,3	

интервал такого же порядка, как и весь спектр, соответствующий жидкой фазе. Маловероятно, что эта линия обусловлена наличием примеси. Как видно из рис. 1, б, числа протонов, соответствующих каждой

Т. К	Протоны бе	Протоны ал- кильных цепо- чек	
359 357	0,96 0,95	0,96 0,95	0,91 0,90
Е _А , ккал/моль		2,1±0,5	$2,2\pm0,3$
355 354 350	0,96 0,95 0,92	0,95 0,95 0,91	0,89 0,90 0,86
349 346	0,89 0,86	0,89 0,85	0,84 0,80
Е _А , ккал/моль		4,5±0,4	3,9±0,2
335 334 333 331	· · ·		0,68 0,75 0,72 0,67

56

Таблица 2

соответствующих каждой линии спектра, совпадают с расчетными значениями интегралов этих линий.

Можно предположить, что центральная линия спектра соответствует протонному сигналу концевых групп ал-OT кильных цепочек. В этом случае зависимость Т₁ от температуры показывает изменение подвижности такой группы при фазовых переходах. / Температурная зависимость T_1 центральной линии ЯМР в спектре ГОФДОБ показана на рис. 2.

Время T_1 , характеризующее изменение ядерной намагниченности M_Z внаправлении постоянного поля H_0 , согласно [4], для простейшего случая внутримолекулярного диполь-

дипольного взаимодействия двух протонов связано с временем корреляции этого взаимодействия т_с формулой

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{5} \hbar^2 \gamma^4 I (l+1) r^{-6} \left[\frac{\tau_c}{1 + (\omega \tau_c)^2} + \frac{4\tau_c}{1 + (2\omega \tau_c)^2} \right].$$

Здесь r — расстояние между взаимодействующими протонами, т_c -

(1)

время корреляции вращательного движения молекулы с двумя протонами, I — ядерный спин (I = 1/2), ω — частота ядерного резонанса (в данном случае $\omega = 2\pi f$; f = 300 МГц), γ — гиромагнитное отношение (для протона $\gamma = 2,67 \cdot 10^4$ рад/(с·Гс)). Из формулы (1) можно рассчитать τ_c по измеренному значению $1/T_1$ для известного межпротонногорасстояния r (для группы CH₂ r = 1,78 Å).

Расчеты для т_c, соответствующих движению отдельных групп (линии спектра 4, 5 и 6) в изотропной фазе ГОФДОБ, проводились с учетом только протон-протонного взаимодействия в группах CH₂ и также

указаны в табл. 1. Там же приведены значения энергий активации этих движений, рассчитанные по измеренным T_1 [5]. Наибольшее время корреляции соответствует группам CH₂ (линия 4).

Энергии активации вращательных движений фрагментов молекулы ГОФДОБ в нематической фазе (см. табл. 2) несколько ниже, чем в изотропной. Это, по-видимому, связано с более упорядоченным расположением молекул в нематической фазе.

Характерные частоты свободных вращений отдельных молекул вокруг их продольной оси в изотропной фазе жидких кристаллов соответствуют временам порядка $10^{-12}-10^{-13}$ с [6]. Времена корреляции, определенные в данной работе, имеют порядок (0,2÷





 $\div 0,5$) $\cdot 10^{-10}$ с и близки по величине к τ_p , найденным из данных по бриллюэновскому рассеянию света. При этом значения энергий активации для вращательных движений отдельных групп молекул примерно в два раза ниже, чем в [2].

Можно предположить, что в ГОФДОБ нблизи перехода в ориентированную фазу имеет место взаимодействие между модами поступательного движения молекул, проявляющегося в спектрах Мандельштама— Бриллюэна, с вращательными движениями, дающими вклад в ЯМР-релаксацию. Из данных по ядерной магнитной релаксации (см. табл. 1) следует, что отдельные молекулярные группы вращаются независимос различными, но близкими по величине характерными временами корреляции. Переход энергии поступательного движения молекул в энергию вращения отдельных групп также имеет активационный характер, и, по-видимому, определяет общий механизм релаксации, который проявляется в обоих физических методах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Kresse H., Wiegeleben A., Demus D.//Kristall und Techn. 1980. 15,. N. 3. P. 342—348. [2] Petrova G. P., Umaguzin T. H.//Forschungen über Flüssige Kristalle 2: 4-n Decyloxybensoeäure (4-n-hexyloxyphenylester) (HOPDOB). Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. Halle, 1983. N 12. P. 92—98. [3] Жен П. де. Физика жидких кристаллов. М., 1977. [4] Bloembergen N., Purcell E. M., Роин d. R. V.//Phys. Rev. 1948, 73. P. 679—685. [5] Вашман А. А., Пронин И. С. Ядерная магнитная релаксация и ее применение в химической физике. М., 1980. [6] Петрова Г. П., Тлеубаев А. С.//Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3, Физ. Астрон. 1985. 26, № 4. С. 79—82.

> Поступила в редакцию» 30.06.86