

На правах рукописи



Помогайло Дарья Анатольевна

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

Специальность: 02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва – 2016

Работа выполнена на кафедре химической кинетики Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Научный руководитель:

Воробьёв Андрей Харлампьевич
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Лившиц Всеволод Аронович
доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник
Центр фотохимии РАН ФГУ ФНИЦ
«Кристаллография и фотоника» РАН

Мисочко Евгений Яковлевич
доктор физико-математических наук,
заведующий лабораторией
кинетической ЭПР и молекулярной
спектроскопии
ФГБУН Институт проблем
химической физики РАН

Ведущая организация:

ФГБУН Институт биохимической
физики имени Н. М. Эмануэля РАН

Защита диссертации состоится «11» ноября 2016 года в 15:00 часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.90 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на сайте Химического факультета <http://www.chem.msu.ru>

Автореферат разослан « »

2016 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 501.001.90
кандидат химических наук, доцент



Шилина М.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. 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 жидкокристаллических материалов. Для направленного создания смесей жидкокристаллических веществ с заданными свойствами важна информация об ориентационной упорядоченности, вращательной подвижности и локализации молекул, внесённых в ЖК фазу.

Для изучения строения жидких кристаллов используются различные экспериментальные методы. Наиболее часто ЖК материалы изучают оптическими методами, которые, однако, позволяют определять только усреднённые параметры ориентационной упорядоченности молекул (ориентационные параметры порядка второго ранга). Тип мезофазы ЖК, толщина слоя в смектическом ЖК и его симметрия могут быть определены из анализа данных дифракции рентгеновского излучения и рассеяния нейтронов. Перспективным методом, позволяющим исследовать упорядоченные ЖК, 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 даёт косвенные характеристики частично упорядоченной среды, его преимуществом является возможность определения параметров ориентационного порядка высоких рангов. Эти величины определяют ориентационную функцию распределения (ОФР) молекул, которая является наиболее информативной характеристикой молекулярной упорядоченности. В настоящее время возможности экспериментального изучения молекулярной организации жидких кристаллов весьма ограничены. Настоящая работа

направлена на расширение экспериментальных возможностей в этом направлении.

Цель работы. 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 переохлаждённом 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 учётом вращательной подвижности зондов;
- 4) определение структурных характеристик жидких кристаллов и расположения в них парамагнитных молекул из анализа угловых зависимостей диполь-дипольного уширения спектров ЭПР.

Научная новизна работы. 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 жидкого кристалла.

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 парамагнитных 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.

Личный вклад автора. Вклад автора в диссертационную работу состоит в непосредственном участии в постановке цели и задач исследования. Представленные в работе результаты получены лично автором или при его непосредственном участии.

Апробация работы. 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 твёрдых телах и жидкостях (Мюнхен, Германия, 2015), 23-ий Всероссийский симпозиум молодых учёных по химической кинетике «ChemKin 2015» (Подмосковье, Россия, 2015), Международный химический конгресс сообществ Тихоокеанского Бассейна «Pacificchem» (Гонолулу, Гавайи, 2015).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи и 10 тезисов докладов.

Степень достоверности. Достоверность полученных в работе данных обеспечивается высоким экспериментальным уровнем исследования,

использованием современного радиоспектрометра и применением количественного численного моделирования спектров ЭПР.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методики эксперимента, результатов эксперимента и их обсуждения, основных результатов и выводов, списка литературы. Материал изложен на 135 страницах (без учёта приложения), содержит 62 рисунка и 24 таблицы. Библиография включает 195 наименований источников. Приложение включает 17 рисунков на 15 страницах.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

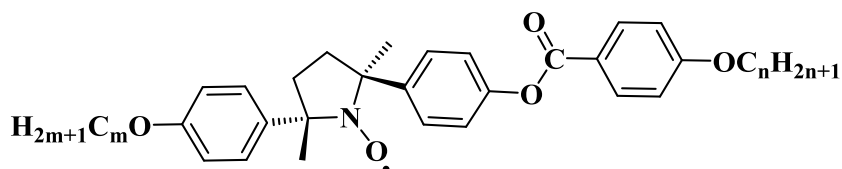
1. Во **введении** изложена актуальность определения ориентационной упорядоченности и структурной организации смектических жидких кристаллов методом спектроскопии ЭПР, ставится цель работы.

2. **Обзор литературы ("Ориентационная и трансляционная упорядоченность смектических жидких кристаллов")**.

Обзор литературы состоит из двух частей. В первой части рассматриваются наиболее важные структурные и динамические характеристики жидких кристаллов. Во второй части приведён обзор имеющихся методов определения ориентационной и трансляционной упорядоченности смектических жидких кристаллов. Показано, что в литературе имеются весьма ограниченные сведения о величинах ориентационных параметров порядка высоких рангов, особенно для смектических жидких кристаллов. Сведений о пространственном расположении молекул жидкого кристалла и примесных молекул в жидкокристаллической среде в литературе явно недостаточно, и они характеризуются небольшой надёжностью. Известны лишь эпизодические, и только качественные сведения о локализации молекул-зондов в структуре смектических жидких кристаллов.

3. **Методика эксперимента.**

В работе были использованы нитроксильные парамагнитные зонды различного строения (Рис. 1). Зонды А1, А2, А3, А4, А5 имеют в своём составе ароматические фрагменты. Радикалы С4, С7, С11, С13, С15 содержат жёсткий центральный фрагмент и длинные углеводородные заместители, и обладают жидкокристаллическими свойствами.



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

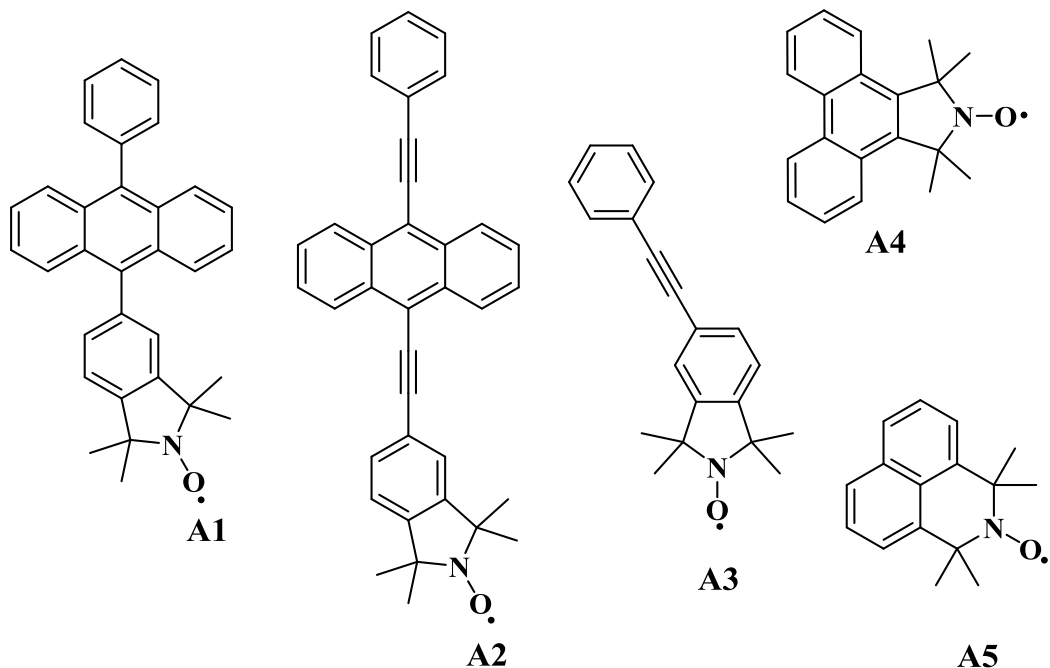


Рисунок 1. – Используемые парамагнитные зонды.

Исследованы 4 жидких кристалла (Рис. 2): 8CB, образующий смектическую А фазу; Н-114, образующий смектическую С фазу; Н-115, имеющий смектические А и С фазы; Н-59, имеющий смектические А и В фазы; а также один смесевой жидкий кристалл LQ-600 (на рисунке не показан), мезофазами которого являются закрученные SmC*, SmA* и N*.

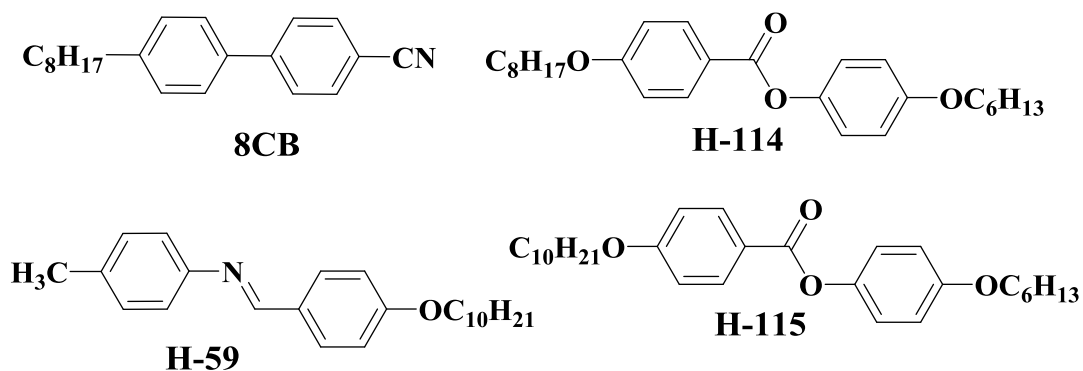


Рисунок 2. – Изученные жидкие кристаллы.

Кроме того, исследованы полимерно-жидкокристаллические композиции, представляющие собой образцы пористого полиэтилена с ориентированными порами, содержащими раствор зонда в жидком кристалле.

Спектры ЭПР регистрировали на спектрометрах X-диапазона «Varian E-3» и «Bruker EMXplus». Образцы нитроксильных радикалов в жидких кристаллах ориентировали действием магнитного поля напряжённостью 6000 Гс в нематической фазе, затем понижали температуру до температуры эксперимента. Образцы ориентированных ЖК получали, кроме того, введением жидкого кристалла в ориентированные поры в полиэтилене, а также в кварцевую ячейку с ориентирующими поверхностями. С помощью специальных экспериментов было установлено, что жидкий кристалл в этих условиях не ориентируется магнитным полем ЭПР-спектрометра.

Численное моделирование спектров ЭПР в отсутствие молекулярных вращений («жёсткий предел») осуществляли согласно методу, описанному в работе¹, при этом был использован спин-гамильтониан, включающий члены второго порядка теории возмущений в приближении слабого внешнего поля² в предположении совпадения главных осей A- и g-тензоров. При моделировании спектров ЭПР, зарегистрированных при температурах существования смектических мезофаз, использовали метод и программное обеспечение, описанные в работе³. При этом учитывали влияние вращательной диффузии парамагнитных молекул на форму спектра ЭПР.

В ходе моделирования спектров ЭПР проводили несколько видов расчётов. Моделированием спектров ЭПР неориентированных образцов (образцов, в которых все частицы ориентированы статистически) при 77÷110 К определяли магнитнорезонансные параметры радикалов (константы СТВ и компоненты g-тензора). Серия спектров ЭПР, зарегистрированных при различных положениях

¹ 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. – P. 146-157.

² Г. М. Жидомиров, Я. С. Лебедев, С. Н. Добряков, Н. Я. Штейншнейдер, А. К. Чирков, В. А. Губанов. Интерпретация сложных спектров ЭПР. – Наука: Москва. – 1975. – 216 с.

³ 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. – P. 155–189.

образца относительно вектора напряжённости магнитного поля ЭПР-спектрометра, в дальнейшем называется угловой зависимостью ЭПР спектра. С помощью численного моделирования угловой зависимости спектра ЭПР определяли ориентационную функцию распределения (ОФР) парамагнитного зонда, которую представляли в виде разложения по сферическим гармоникам:

$$\rho(\alpha) = \sum_{j=0}^{\infty} \left(\frac{2j+1}{2} \langle P_j \rangle P_j(\cos \alpha) \right) \quad (1)$$

где α – угол между осью анизотропии образца и главной ориентационной осью парамагнитного зонда, $P_j(\cos \alpha)$ – полиномы Лежандра, $\langle P_j \rangle$ – ориентационные параметры порядка j -го ранга для главной ориентационной оси молекулы.

Варьируемыми параметрами в ходе определения ОФР являлись значения ориентационных параметров порядка и углы, задающие направление главной ориентационной оси молекулы зонда в системе координат g -тензора парамагнитной молекулы.

С помощью моделирования спектров неориентированных образцов при температурах существования смектических мезофаз определяли коэффициенты вращательной диффузии молекул зонда и углы, характеризующие направление осей вращения в магнитной системе координат парамагнитной частицы. Моделирование угловых зависимостей спектров ЭПР, зарегистрированных при температурах существования смектических мезофаз, использовали для одновременного определения параметров ориентационной упорядоченности и параметров вращения парамагнитных молекул.

3. Результаты и обсуждение.

Ориентационные функции распределения парамагнитных зондов в переохлаждённых смектических жидких кристаллах.

На рис. 3а приведена экспериментальная угловая зависимость спектра ЭПР для парамагнитного зонда С15 в переохлаждённом жидком кристалле Н-115 при 77 К. Результат её численного моделирования показан на рис. 3б.

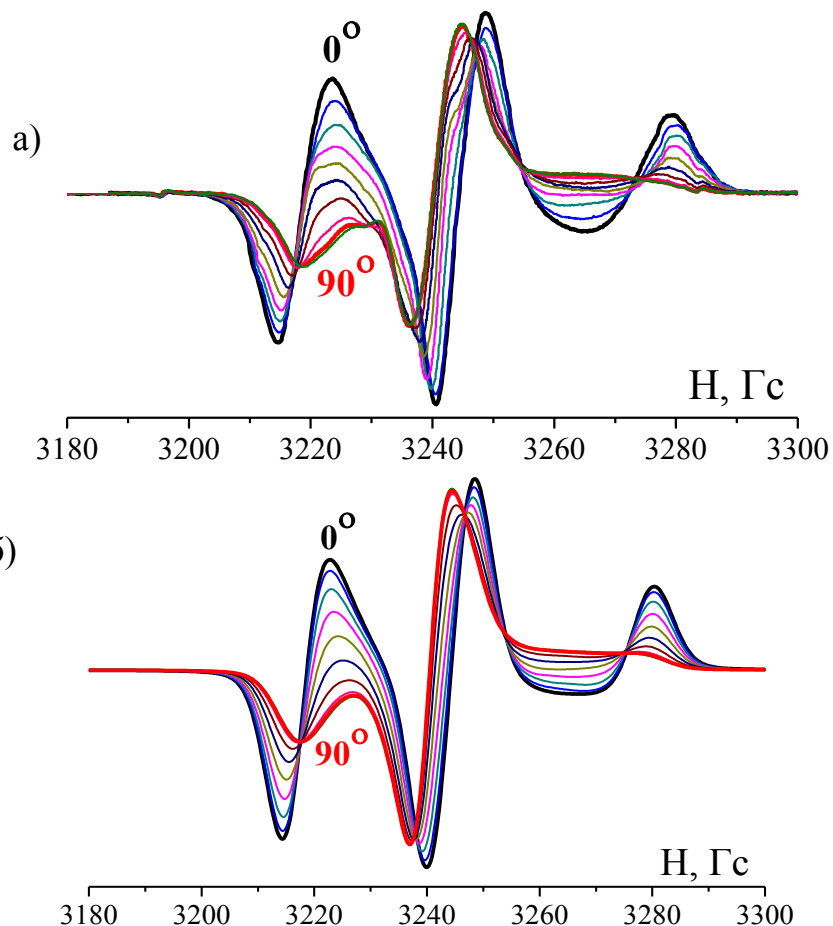


Рисунок 3. – Угловая зависимость спектра ЭПР зонда С15 в переохлаждённом жидком кристалле Н–115 (а) и результат её численного моделирования (б).

Рис. 3 показывает, что экспериментально наблюдаемые особенности спектров ЭПР воспроизводятся при моделировании. В табл. 1 приведены значения ориентационных параметров порядка и углы, задающие положение главной ориентационной оси в системе координат g -тензора парамагнитной молекулы, которые получены в ходе моделирования экспериментальных угловых зависимостей. Погрешности определения параметров порядка составили ~ 0.01 , углов θ, φ менее $1-2^\circ$, для остальных случаев погрешности приведены в скобках.

Таблица 1. – Ориентационные параметры порядка и углы, задающие положение главной ориентационной оси в системе координат g -тензора парамагнитной молекулы.

Зонд	ЖК	Фаза	$\langle P_{2,0} \rangle$	$\langle P_{4,0} \rangle$	$\langle P_{6,0} \rangle$	$\langle P_{8,0} \rangle$	$\theta, ^\circ$	$\varphi, ^\circ$
С4	8СВ	SmA	0.64	0.33	0.10	–	34	88
С4	Н–114	SmC	0.50	0.08	–	–	45	90
С4	Н–115	SmC	0.71	0.32	0.07	–	39	90
С4	Н–59	SmC	0.68	0.28	0.06	–	41	90

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 PPE	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

Величины $\langle P_{2,0} \rangle$, приведённые в табл. 1, согласуются с литературными результатами, полученными оптическими методами. Данные табл. 1 определяют ориентационные функции распределения молекул зондов. Такие функции распределения, в качестве примера, представлены на рис. 4.

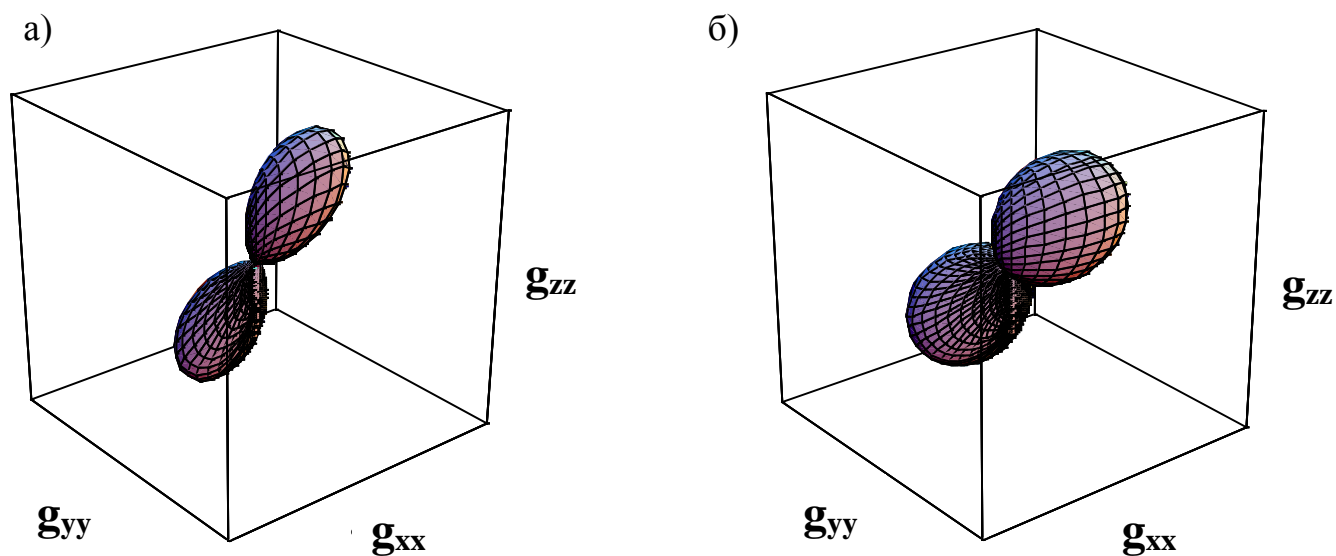


Рисунок 4. – ОФР главной ориентационной оси зонда C11 в 8CB (а), C4 в H–114 (б) при температуре 77 К.

Ориентационные функции распределения переохлаждённых смектических ЖК качественно похожи на аналогичные функции переохлаждённых нематических ЖК. Из табл. 1 видно, что в случае зондов C4, C11, C15, которые имеют одинаковое строение центрального жёсткого фрагмента, существует две группы систем: системы, в которых угол θ меняется в диапазоне 31–34° (системы C4/8CB, C11/8CB, C11/8CB/PPE, C11/LQ–600/PPE, C15/H–115), и системы, для

которых этот угол равен 39-45° (системы C4/H-114, C4/H-115, C4/H-59, C15/H-114). Вероятно, эта разница отражает две возможные локализации молекул зонда в смектическом слое жидкого кристалла. Ранее было установлено^{4, 5}, что в нематических ЖК угол θ для всех этих зондов равен 30-32°.

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 неориентированных образцов при температурах существования смектических мезофаз. Полученные характеристики представлены в табл. 2.

Таблица 2. – Параметры вращательной подвижности молекул зондов в жидких кристаллах*).

Зонд	ЖК	Фаза	T, К	Доля частиц, %	D_z, c^{-1} **)	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$
C11	8CB	SmA	301	100	$3.3 \cdot 10^8$	38	90
C4	8CB	SmA	301	100	$3.8 \cdot 10^8$	38	90
C4	H-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

⁴ 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. – P. 196-204.

⁵ 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). – P. 10-13.

A1	8CB	SmA	301	100	$D_x=D_y=(3.2\pm 0.1)\cdot 10^7$ $D_z=(8.5\pm 0.2)\cdot 10^7$	90 ± 8	45 ± 2
A2	8CB	SmA	301	100	$D_x=D_y=(1.2\pm 0.1)\cdot 10^7$ $D_z=(1.20\pm 0.03)\cdot 10^8$	90 ± 5	47 ± 1

*) Погрешности определения коэффициента диффузии D_z в случае зондов C4, C11, C15 составили не более 5%, погрешности определения углов β и γ составили не более 5° .

***) В случае зондов C4, C11, C15 коэффициенты вращательной диффузии $D_x=D_y$ принимают значения $< 2\cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$.

Главные оси вращения зондов в системе координат g-тензора определяются приведёнными в табл. 2 углами β и γ . Оказалось, что направление главной вращательной оси молекулы зонда не всегда совпадает с направлением осей тензора инерции молекулы зонда. В случае зондов A1, A2 коэффициент вращательной диффузии вокруг длинной оси молекулы приблизительно на порядок величины превышает коэффициент диффузии вокруг короткой оси. В случае зондов C4, C11 в 8CB это соотношение достигает двух порядков величины.

Спектры парамагнитных зондов C4 и C15 в матрицах H-114 и H-115 демонстрируют более сложную форму по сравнению со спектрами зондов в смектической А мезофазе 8CB и спектрами C11 в LQ-600 в различных мезофазах. В качестве примера на рис. 5 приведён спектр радикала C4 в смектической А мезофазе H-115. На рис. 5 в увеличенном масштабе показано дополнительное расщепление в области низкополевой компоненты спектра, которое также наблюдается в области высокополевой компоненты. Для описания этого спектра необходимо предположить наличие в образце двух типов молекул зонда, вращение которых в ЖК матрице характеризуется различными параметрами. Модельный спектр ЭПР представляет собой сумму спектров молекул зонда различных типов, спектры зондов обоих типов показаны на рис. 5. Проведённое моделирование показало, что указанные два типа молекул зондов различаются величинами коэффициента вращательной диффузии и направлением главной оси вращения. В табл. 2 для различных систем приведены характеристики вращения для обоих типов частиц. Возможной причиной различного поведения химически идентичных молекул зонда является их различная локализация в структуре ЖК.

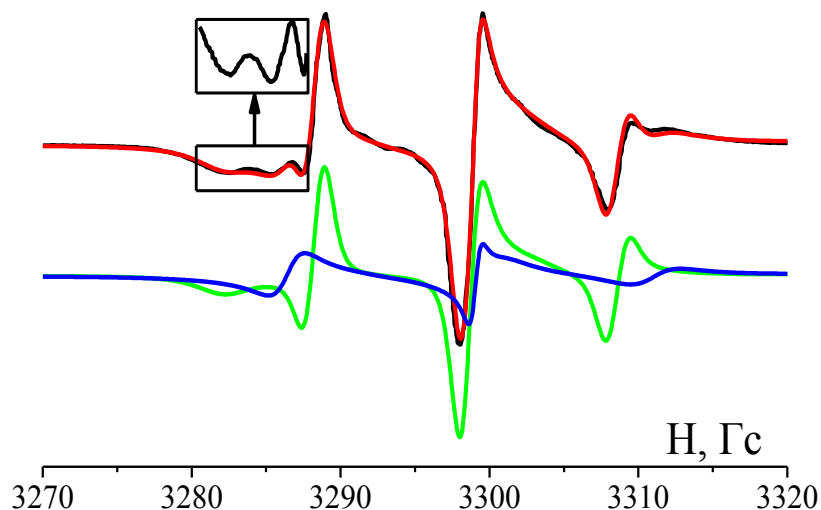


Рисунок 5. – Спектр ЭПР зонда С4 в SmA фазе Н–115 при 352 К (чёрная линия) и результат его компьютерного моделирования (синяя и зелёная линии – расчётные спектры радикалов, обладающих различными вращательными характеристиками, красная – результат описания в предположении существования 2 типов частиц).

На рис. 6 показаны два вероятных способа локализации зонда С4 в ЖК среде Н–115. Зигзаги обозначают углеводородные заместители, прямоугольники – бензольные кольца, изогнутые линии между прямоугольниками – сложноэфирные группы, пятиугольник – пирролидиновый фрагмент.

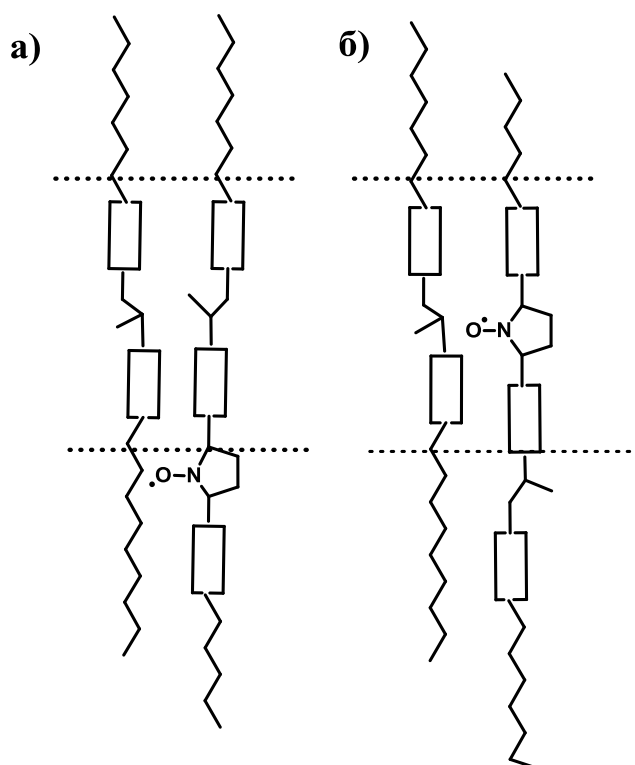


Рисунок 6. – Возможные способы локализации зонда С4 в Н–115 (объяснение к рисунку в тексте). Пунктирные линии показывают положение «жесткой» части смектического слоя.

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

Наиболее сложной является задача моделирования угловых зависимостей спектров ЭПР, зарегистрированных при температурах существования мезофаз, когда одновременно имеется и ориентационная упорядоченность среды, и вращение молекул. В работах, выполняемых под руководством проф. Дж. Фрида⁶, описан метод моделирования спектров ЭПР парамагнитных зондов, основанный на решении уравнения Лиувилля в рамках модели среднего поля. Метод основан на предположении о том, что парамагнитные молекулы зонда находятся в поле ориентирующего потенциала жидкокристаллической среды $U(\beta, \gamma)$. Ориентационное распределение молекул в потенциале определяется экспонентой больцмановского типа. Ориентирующий потенциал $U(\beta, \gamma)$ представляется рядом сферических функций $D(\beta, \gamma)$:

$$\frac{U(\beta, \gamma)}{k_b T} = -\sum_j c_{j0} D_{00}^j(\beta, \gamma) - \sum_{j,m} c_{jm} [D_{0m}^j(\beta, \gamma) + D_{0-m}^j(\beta, \gamma)] \quad (2)$$

где $j, m = 2, 4$, коэффициенты c_{j0}, c_{jm} представляют собой члены разложения ориентирующего потенциала, которые определяют ориентационную упорядоченность молекул.

При численном моделировании угловых зависимостей в рамках этой модели результат характеризовался как "хорошее описание", если различие между экспериментальными и расчётными спектрами было меньше, чем погрешности экспериментальной регистрации спектров. Результаты моделирования оценивались как удовлетворительные, когда отклонение некоторых расчётных спектров от экспериментальных превышало погрешности эксперимента, однако все качественные особенности экспериментальных спектров (положение компонент каждого спектра и их форма) воспроизводились в ходе расчёта. Моделирование спектров квалифицировалось как неудовлетворительное, если некоторые качественные особенности спектров не удавалось воспроизвести в ходе расчёта. Величины параметров, найденные в ходе моделирования спектров,

⁶ D. J. Schneider, J. H. Freed. Calculation slow motional magnetic resonance spectra: a user guide. // In Biological Magnetic Resonance, edited by Berliner, L. J., Reuben, (Plenum: New York). – 1989. – V. 8. – P. 1-76.

также качественно оценивались с помощью сравнения с имеющимися литературными данными, согласия с величинами, полученными в различных экспериментах, а также с помощью сопоставления полученных величин со структурой зонда и жидкокристаллической среды. Оценка качества описания спектров собрана в табл. 3.

Таблица 3. – Оценка качества моделирования спектров ЭПР в рамках модели ориентирующего потенциала.

	Система	Моделирование спектров	Надежность параметров
1	A5/8CB	хорошее	удовл. *)
2	A5/8CB-м	хорошее	удовл. *)
3	C4/8CB-м	хорошее	удовл.
4	C4/8CB	удовл.	удовл.
5	C11/8CB	удовл.	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	удовл.	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 модель ориентирующего потенциала приводит к "хорошему описанию" спектров и удовлетворительным величинам параметров ориентации и вращения. К таким

системам относятся А5/8СВ, монокломенный образец А5/8СВ и монокломенный образец С4/8СВ. Угловые зависимости спектров ЭПР систем С4/8СВ, С11/8СВ и С11/8СВ/РРЕ в нематической фазе описываются удовлетворительно, полученные значения параметров имеют физический смысл. Спектры А5/Н–115 и А3/Н–115 в смектической А и С фазах описываются удовлетворительно, но величины параметров, полученные при моделировании угловых зависимостей спектров, в этих системах нельзя рассматривать как надёжные. Для других рассмотренных систем (А4/Н–114, А5/Н–114, С4/Н–115, С11/ЛQ–600) модель ориентирующего потенциала не приводит к удовлетворительному описанию угловых зависимостей спектров.

В табл. 4 приведены характеристики вращательной подвижности и ориентационной упорядоченности молекул зондов в смектической А фазе жидкого кристалла 8СВ. Аналогичные данные получены для всех других изученных систем.

Таблица 4. – Параметры ориентационной упорядоченности и вращательной подвижности различных зондов в 8СВ (при 300 К) (м – монокломенный образец).

Система	С4/ 8СВ	С4/ 8СВ-м	С11/ 8СВ	С11/ 8СВ/ РРЕ (N)	С11/ 8СВ/ РРЕ	А5/ 8СВ	А5/ 8СВ-м (N)	А5/ 8СВ-м
Невязка ($\cdot 10^7$)	7.3	1.7	2.1	0.8	2.2	42	160	28
D_x, c^{-1}	$\sim 10^6$	$5 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$	$3.4 \cdot 10^7$	$(5.5 \pm 0.9) \cdot 10^7$	$7 \cdot 10^6$
D_y, c^{-1}	$\sim 10^6$	$5 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$	$5.3 \cdot 10^8$	$(6.7 \pm 0.3) \cdot 10^8$	$6.3 \cdot 10^8$
D_z, c^{-1}	$4.1 \cdot 10^8$	$3.4 \cdot 10^8$	$(3.37 \pm 0.02) \cdot 10^8$	$3.6 \cdot 10^8$	$2.9 \cdot 10^8$	$1.4 \cdot 10^8$	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^8$
$\beta, ^\circ$	40.3	37.6	37.4 ± 0.1	38.0	38.1	90	79 ± 1	87
$\gamma, ^\circ$	90	90	89 ± 9	106.8	99.2	99	93 ± 6	78
c_{20}	7.2	5.5	5.17 ± 0.05	2.3	3.6	1.5	1.14 ± 0.01	1.46
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	0.501	0.679	0.321	0.243 ± 0.001	0.312

Ошибки определения параметров во всех расчётах были сравнимыми. В качестве примера в табл. 4 они приведены для образца С11/8СВ в ампуле в смектической А фазе и монодоменного образца А5/8СВ в нематической фазе.

Ориентационную упорядоченность молекул (табл. 4) описывают коэффициенты разложения потенциала s_{20} и s_{22} (см. формулу (2)). Отличие от нуля величины s_{22} отражает биаксиальный характер ориентационных функций распределения. На рис. 7 представлена в качестве примера ОФР зонда С4 в смектической А мезофазе 8СВ, построенная в соответствии с полученными параметрами. Биаксиальность ОФР проявляется как "сплюснутость" распределения вдоль оси Y.

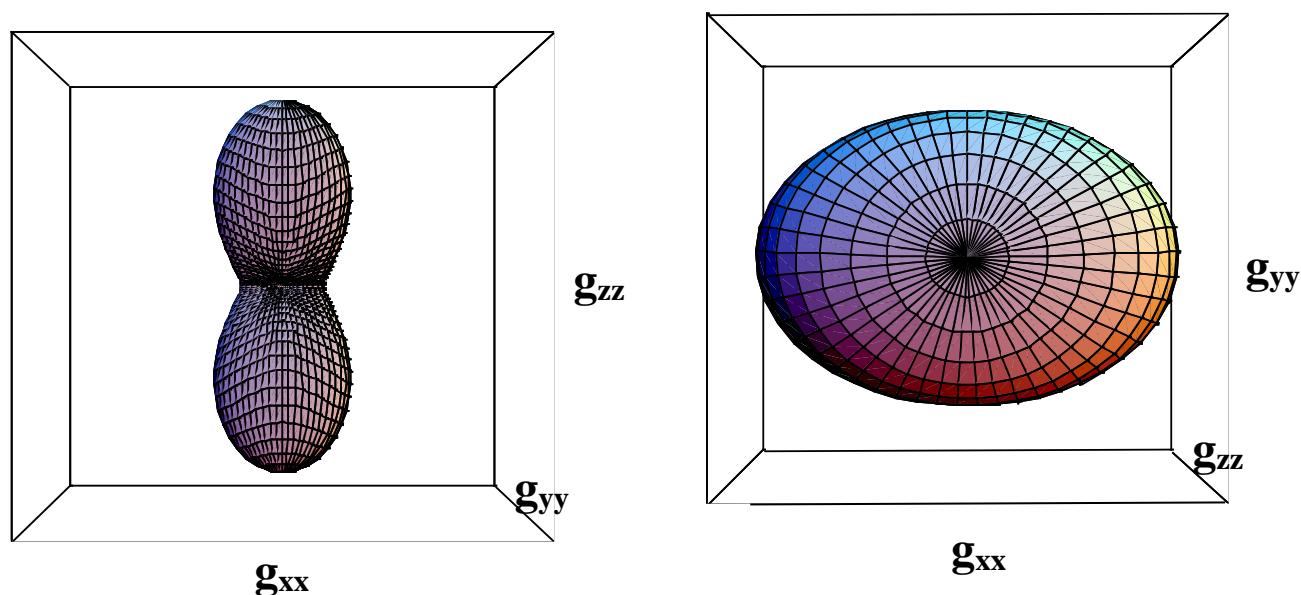


Рисунок 7. – ОФР зонда С4 в жидком кристалле 8СВ в SmA фазе (при 300 К) в разных проекциях.

Структурные характеристики парамагнитных радикалов, определённые из анализа диполь-дипольного уширения спектров ЭПР при температурах существования мезофаз.

Спектр чистого парамагнитного ЖК при температуре существования мезофазы представляет собой уширенный синглет. Образец представлял собой смектический ЖК, ориентированный натиркой вдоль оси Z. На рис. 8 показаны угловые зависимости ширины линии спектра такого образца для вращения

образца в магнитном поле вокруг оси Z и вокруг перпендикулярного направления X в нематической и холестерической мезофазах.

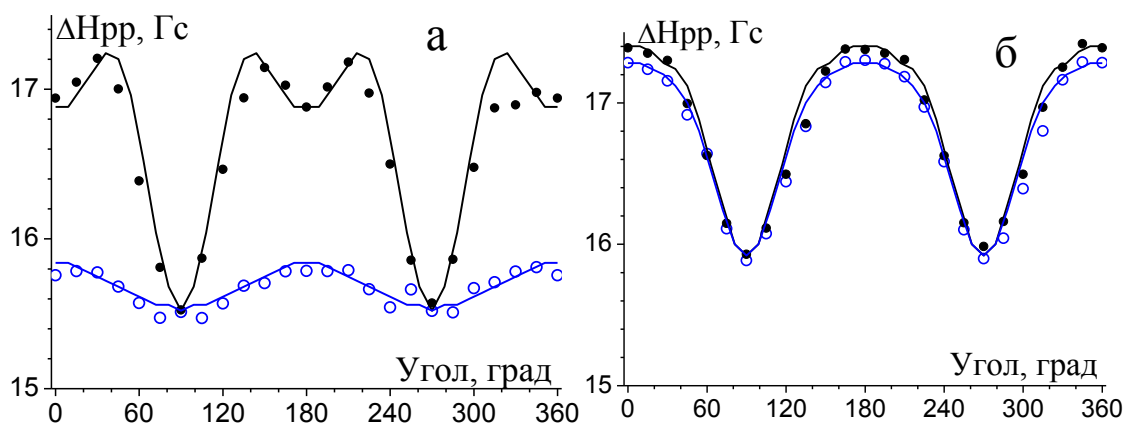


Рисунок 8. – Угловые зависимости ширин линий спектров ЭПР в N фазе (\pm)-C7 (а) и в N* фазе (S,S)-C7 (б). Точки – значения, полученные из экспериментальных спектров, закрытые и открытые точки – вращения вокруг X и Z осей образца, соответственно, линии – результат моделирования.

При моделировании угловых зависимостей диполь-дипольного уширения линий ЭПР спектра форма линии рассчитывалась в виде Фурье-образа. Диполь-дипольное взаимодействие пары парамагнитных молекул описывалось следующим выражением:

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

где радиус-вектор r , соединяющий два парамагнитных центра, зависит от следующих структурных параметров упорядоченной смектической мезофазы:

α_L – угол наклона молекул жидкого кристалла, r_m – расстояние между парамагнитными центрами, σ – угол между r и плоскостью смектического слоя. Обратное преобразование Фурье позволяет определить форму линии индивидуальной компоненты спектра и получить ширину линии.

Величины α_L , r_m , σ , a_m определялись с помощью моделирования угловых зависимостей ширин линий, представленных на рис. 8. Результаты расчёта приведены в табл. 5 и на рис. 9. Эти характеристики взаимного расположения соседних молекул (расстояние между парамагнитными центрами, угол наклона

молекул и др.) в жидкокристаллических средах с трудом поддаются измерению другими методами.

Таблица 5. – Структурные параметры мезофаз, полученные при описании экспериментальных угловых зависимостей ширин линий.

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

**)) – C7 в оптически чистом виде (2S,5S) с энантиомерным избытком 96%.

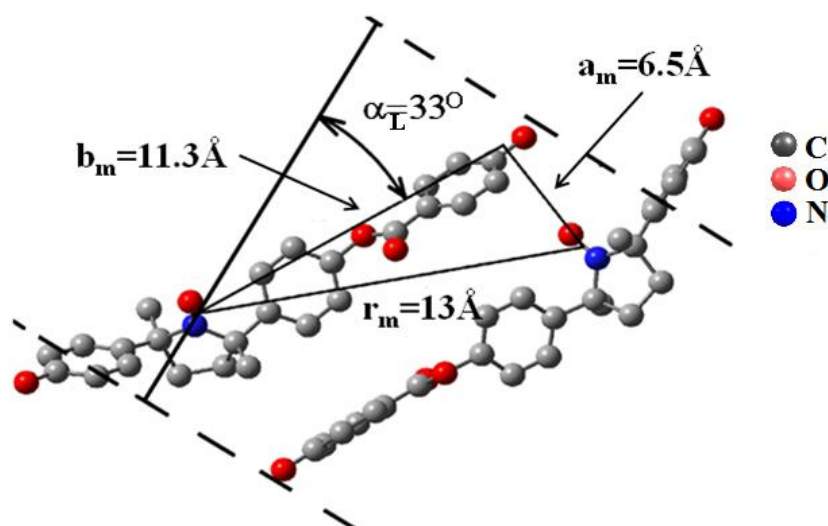


Рисунок 9. – Относительное расположение пары молекул C13, определённое при описании угловых зависимостей ширин линий.

Аналогичным образом определено взаимное расположение молекул зондов A3 и A5 в структуре ЖК Н-115 в смектических А и С мезофазах. Полученные параметры приведены в табл. 6.

По данным табл. 6 совместно с полученными нами данными об ориентационной упорядоченности зондов можно сделать предположение о взаимном расположении молекул зонда и жидкокристаллической матрицы, а также о природе межмолекулярных взаимодействий, вызывающих это расположение (рис. 10).

Таблица 6. – Характеристики взаимного расположения молекул, полученные при описании экспериментальных зависимостей диполь-дипольного уширения A5 в Н-115 и A3 в Н-115.

Система	A5/Н-115		A3/Н-115	
	SmA	SmC	SmA	SmC
Мезофаза	SmA	SmC	SmA	SmC
Доля парамагнитных центров, испытывающих анизотропное диполь-дипольное уширение	0.17±0.1	0.30±0.1	0.36±0.1	0.46±0.1
Расстояние между центрами, Å	16.5±0.2	17.0±0.2	16.7±0.2	17.0±0.2
Изотропное уширение, Гс	2.61	2.32	0.82	0.75
$\sigma, ^\circ$	90±10	90±10	72.5±1.5	70.0±1.0
$\alpha_L, ^\circ$	–	–	0	20±3

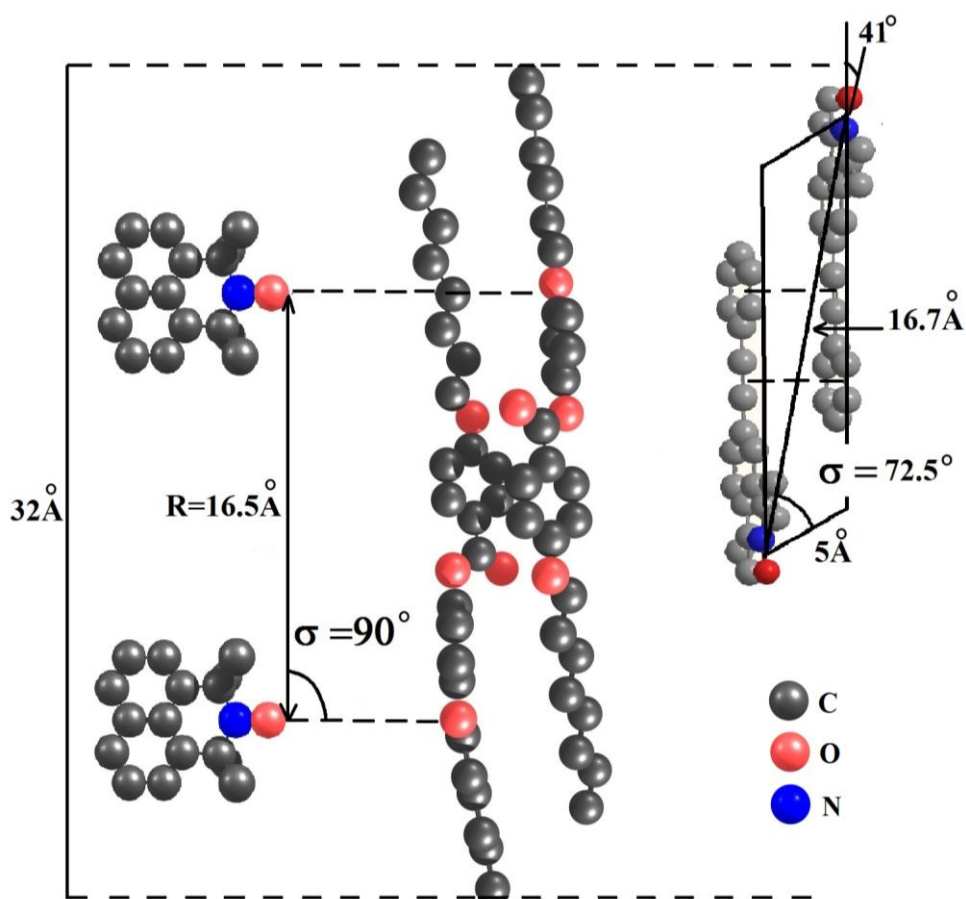


Рисунок 10. – Взаимное расположение парамагнитных радикалов A3 и A5 в структуре жидкого кристалла Н-115 (в смектической А фазе).

Зонды A5 оказались расположенными на таком расстоянии, что ароматические фрагменты зонда находятся вблизи ароматических частей молекул жидкого кристалла. Таким образом, радикалы, возможно, связаны с молекулами жидкого кристалла π - π стекинговым взаимодействием. В то же время NO-группы

радикалов А5 расположены на том же расстоянии, что и атомы кислорода в эфирных связях жидкого кристалла. По-видимому, слабое межмолекулярное связывание с участием NO-фрагментов и/или ароматических ядер отвечает за расположение молекул зонда в структуре жидкого кристалла.

Молекулы зонда А3 также имеют возможность образования описанных слабых связей с молекулами жидкого кристалла Н-115. Кроме того, взаимное расположение пары молекул, определённое при моделировании диполь-дипольного уширения, показывает, что пара молекул зондов А3 соединена π - π взаимодействием между ароматическим кольцом одной молекулы с тройной связью другой молекулы в паре. Возможные слабые взаимодействия молекул нитроксильных зондов друг с другом и с молекулами жидкого кристалла показаны на рис. 10 пунктирными линиями.

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.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. 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. – P. 1932-1942.
2. D. A. Pomogailo, N. A. Chumakova, S. M. Pestov, A. Kh. Vorobiev. Dual localization of paramagnetic probe molecules in smectic liquid crystals. // Appl. Magn. Resonance. – 2015. – V. 46. – P. 1343-1357.
3. 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– P. 53-59.
4. 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.
5. 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. 2012. – P. 117
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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

10. Д. А. Помогайло, Н. А. Чумакова, А. Х. Воробьев, В. И. Пергушов, Т. С. Янкова, Особенности поведения примесных молекул в структурированных средах. Тезисы докладов IX Всероссийской конференции-школы «Высокореакционные интермедиаты химических и биохимических реакций, ChemInt2014», Подмоскowie, Россия. 2014. – С. 71.

11. 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.

12. 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. 2015. – С. 32.

13. 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. 2015. – Section Materials & Nanoscience 2286.