

15,09

## Ориентационный порядок в жидкокристаллических комплексах на основе лантаноидов

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

Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: l.dobrun@spbu.ru

(Поступила в Редакцию 7 июля 2017 г.)

В окончательной редакции 28 сентября 2017 г.)

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

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

DOI: 10.21883/0000000000

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

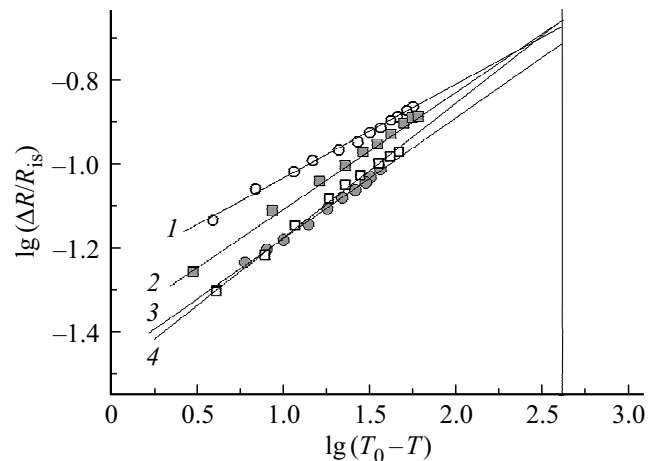
При отсутствии экспериментальных данных о плотности  $\rho$  жидкого кристалла, необходимых для вычисления  $\Delta R$ , экстраполяция зависимости  $\lg(\Delta R/R_{is})$  от  $\lg(T_o - T)$  к температуре 0 К позволяет в соответствии с уравнением (5) получить отношение анизотропии поляризуемости молекул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

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

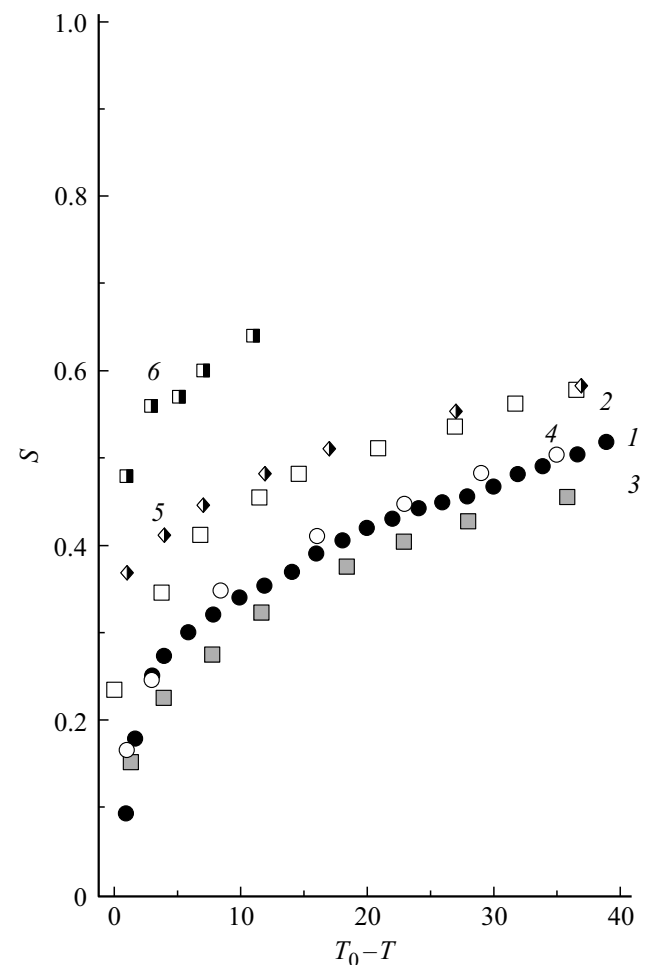
С использованием значений  $\lg(\Delta R/R_{is})$ , полученных при пересечении экстраполяционных прямых с нормалью, были определены величины  $\Delta b/b$  (см. таблицу),

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

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



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



**Рис. 2.** Зависимость степени ориентационного порядка  $S$  от относительной температуры  $T_o - T$ : 1 — Eu(CPDk<sub>3-5</sub>)Вру<sub>17-17</sub>, 2 — Gd(CPDk<sub>3-5</sub>)Вру<sub>17-17</sub>, 3 — Tb(CPDk<sub>3-5</sub>)Вру<sub>17-17</sub>, 4 — Dy(CPDk<sub>3-5</sub>)Вру<sub>17-17</sub>, 5 — ПАА, 6 — 5ЦБ.

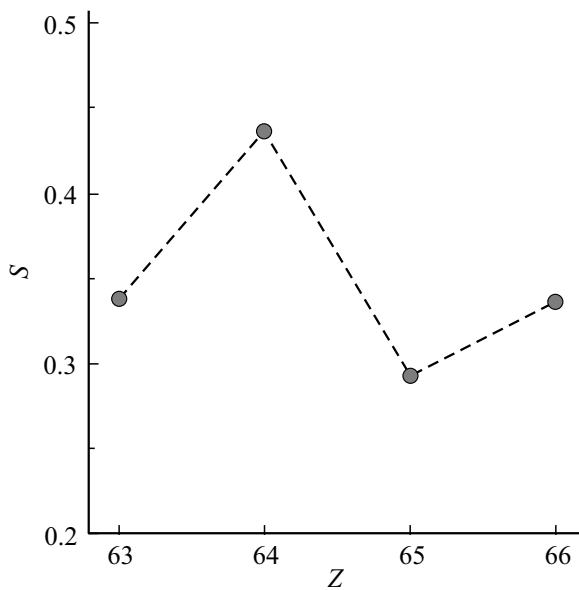


Рис. 3. Зависимость степени ориентационного порядка  $S$  от количества протонов  $Z$  в ионе комплексообразователя.

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

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

лантанидомезогенов путем вариации комплексообразователя и лигандного окружения.

## Список литературы

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