

УДК 539.6:539.22

Н. Н. Барабанова¹, В. В. Беляев¹, Д. Л. Богданов¹, А. Л. Бугримов¹, А. К. Дадиванян¹,
А. П. Назаров¹, В. Г. Чигринов²

**ВЛИЯНИЕ ДИМЕРИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА
СИСТЕМ ЖК-КРАСИТЕЛЬ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ**

¹Московский государственный областной университет
ул. Радио, 10а, 105005 Москва, Россия. E-mail: dadivank@mail.ru

²Гонконгский университет науки и технологии
Китай, Гонконг

Рассмотрен процесс димеризации молекул азокрасителей, используемых для фотоориентации жидких кристаллов. Найдены термодинамические величины, характеризующие этот процесс. Оценена вероятность образования димеров молекул красителей. Показано влияние димеризации на полярную и азимутальную энергии сцепления системы ЖК – азокраситель. Выявлена передача сопряжения связей через межмолекулярную водородную связь и сделана оценка анизотропии поляризуемости водородной связи.

Ключевые слова: красители, жидкие кристаллы, димеризация, энергия сцепления, водородная связь, анизотропия поляризуемости.

DOI: 10.18083/LCAppl.2015.3.103

N. N. Barabanova¹, V. V. Belyaev¹, D. L. Bogdanov¹, A. L. Bugrimov¹, A. K. Dadivanyan¹,
A. P. Nazarov¹, V. G. Chigrinov²

**EFFECT OF AZO DYES MOLECULES DIMERIZATION ON PROPERTIES
OF LC – DYE SYSTEMS UNDER LASER IRRADIATION**

¹Moscow State Regional University (MSRU),
Radio str., 10a, 105005 Moscow, Russia. E-mail: dadivank@mail.ru

²Hong Kong University of Science and Technology
China, Hong Kong

Dimerization of azo dyes molecules used for photoorientation of liquid crystals is considered. The values of thermodynamic potentials of this process are found. A probability of the formation of dye molecules dimers is evaluated. The effect of dimerization on polar and azimuthal anchoring energy of LC – azo dye system is shown. The bonds conjugation transfer via intermolecular hydrogen bond is revealed and the anisotropy of polarizability of the hydrogen bond is evaluated.

Key words: dyes, liquid crystals, dimerization, anchoring energy, hydrogen bond, anisotropy of polarizability.

Одной из основных характеристик взаимодействия жидких кристаллов (ЖК) с поверхностью является энергия сцепления. Полярной W_0 и азимутальной W_ϕ энергией сцепления [1] в значительной мере определяются свойства дисплеев, электронной бумаги и других электрооптических ЖК-устройств. При этом важное значение имеет отношение этих величин W_0/W_ϕ .

К наиболее перспективным методам получения ориентированных ЖК относится их ориентирование в системах ЖК-краситель с помощью светового или лазерного излучения [2–13]. Этот эффект называется фотоориентацией. При этом значения W_0 и W_ϕ сильно зависят от характеристик молекул красителя (табл.). На рис. 1 приведены структурные формулы молекул красителей.

Полярная и азимутальная энергии сцепления молекул азокрасителей

Азокраситель	Коэффициент дихроизма	Параметр порядка	$W_\phi \times 10^5$, Дж/м ²	$W_0 \times 10^5$, Дж/м ²
SD-1	17,85	-0,459	1,004	9,43
CD-1	1,91	-0,189	1,04	6,74
DR-23	1,10	-0,0337	1,145	5,42
CBY	1,40	-0,107	4,219	5,25
BY	6,57	-0,394	2,19	2,63

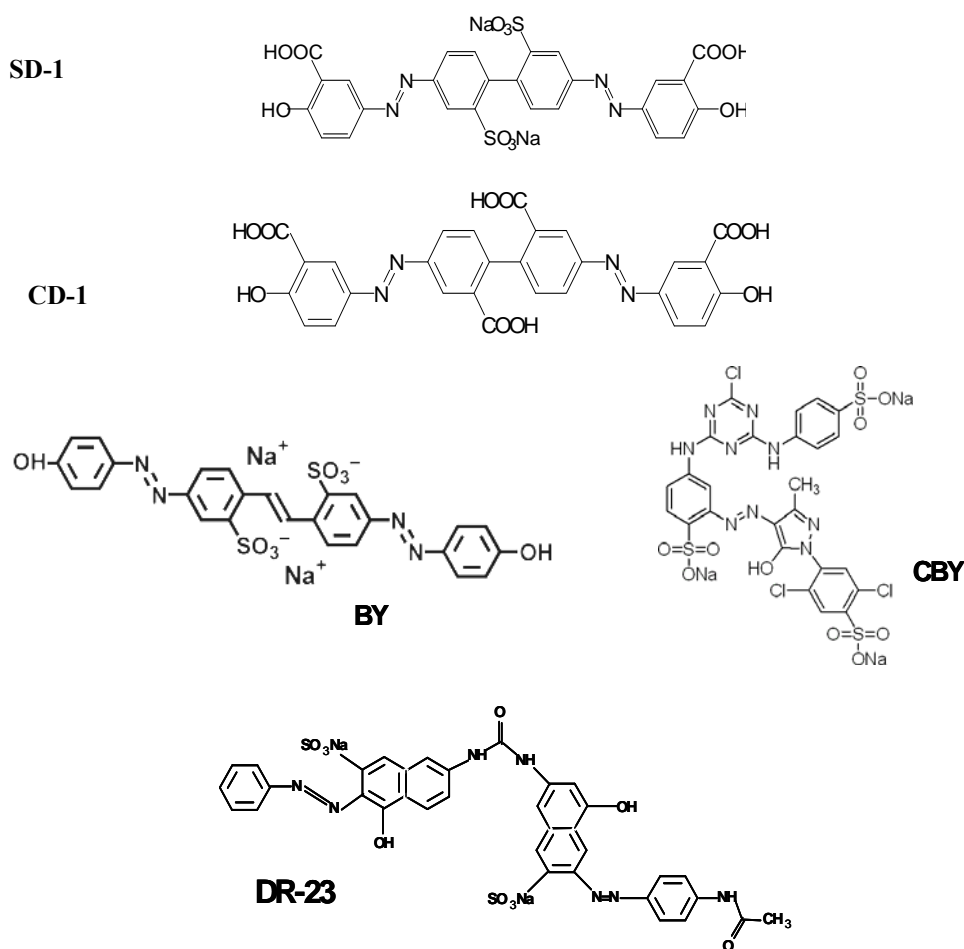


Рис. 1. Структурные формулы молекул красителей

На рисунке 2 приведена зависимость отношения W_θ/W_ϕ от параметра порядка. Как видно из таблицы и рис. 2, для систем, содержащих молекулы, которые могут организовать плоские димеры через образование водородных связей за счет карбоксильных или гидроксильных групп красителей CD-1, SD-1, DR-23, отношение W_θ/W_ϕ растет с увеличением параметра порядка, в то время как для других красителей такая зависимость не наблюдается.

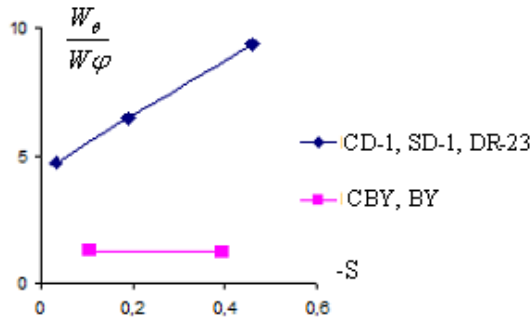


Рис. 2. Зависимость отношения полярной энергии сцепления к азимутальной W_θ/W_ϕ от параметра порядка S

Известно, что при поглощении излучения молекулами красителя происходит безызлучательный перенос энергии от молекул в триплетном состоянии к невозбужденным, что обусловлено обменно-резонансным взаимодействием возбужденной и невозбужденной молекул при перекрытии их электронных оболочек [14, 15], и происходит обмен как энергией, так и электронами. Такое взаимодействие оказывает влияние на структуру молекул. Мы предположили, что при этом образуются димеры молекул красителя с образованием водородных связей с участием карбоксильных или гидроксильных групп молекул, и образующийся димер будет иметь структуру, близкую к плоской.

Чтобы выяснить, насколько вероятна димеризация, необходимо найти изменение свободной энергии ΔG в этом процессе. Изменение свободной энергии ΔG равно:

$$\Delta G = G_d - 2G_m, \quad (1)$$

где G_d – свободная энергия димера, G_m – свободная энергия молекулы красителя.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (2)$$

где ΔH – изменение энтальпии, ΔS – изменение энтропии. Так как изменение объема при димеризации незначительно, а давления достаточно низкие, то изменение энтальпии в первом приближе-

нии можно считать приблизительно равным изменению внутренней энергии

$$\Delta H \approx \Delta E.$$

Окружение молекул красителя практически не меняется, поэтому изменение внутренней энергии сводится к энергии образования водородных связей $\Delta E_{\text{вод}}$. Энергия димеризации оказалась равной 107,5 кДж/моль, что приблизительно равно энергии димеризации карбоновых кислот.

Энтропия может быть рассчитана по формуле Больцмана:

$$S = k \ln N, \quad (3)$$

где N – число состояний до и после димеризации, k – постоянная Больцмана. При димеризации число состояний молекул значительно уменьшается. Во-первых, они могут совершать вращательное и поступательное движения вместе, кроме того, меняется число состояний карбоксильных групп. Число состояний димера N_d и молекулы N_m равно

$$N_d = N_{trans}^d \times N_{or}^d \times N_{carb}^d, \quad (4)$$

$$N_m = N_{trans}^m \times N_{or}^m \times N_{carb}^m, \quad (5)$$

где N_{trans}^d , N_{or}^d и N_{trans}^m , N_{or}^m – числа трансляционных и ориентационных состояний димера и молекулы соответственно, N_{carb}^d и N_{carb}^m – числа ориентационных состояний карбоксильных групп в димере и молекуле соответственно.

Число трансляционных состояний N_{trans} равно

$$N_{trans} = n_x \times n_y \times n_z. \quad (6)$$

Значения n_x и n_y можно найти, разделив величину максимального перемещения одной частицы (молекулы или димера) от начала до конца другой в направлении осей x , y на величину ячейки Δx или Δy . Размеры ячеек Δx и Δy определяли из условия, что изменение состояния происходит при таком перемещении частицы, при котором атом занимает место соседнего, и которое равно проекции валентной связи на соответствующую ось. Величина такого перемещения $\approx 0,1$ нм. Так как в димеризации могут принять участие только соседние молекулы, то для описания позиционных состояний мы рассматриваем только перемещения, не превышающие размеров молекул, поэтому $n_z = 2$. Число ориентационных состояний N_{or} можно найти, воспользовавшись системой координат 1, 2, 3, связанной с частицей и лабораторной системой координат XYZ (рис. 3) [16].

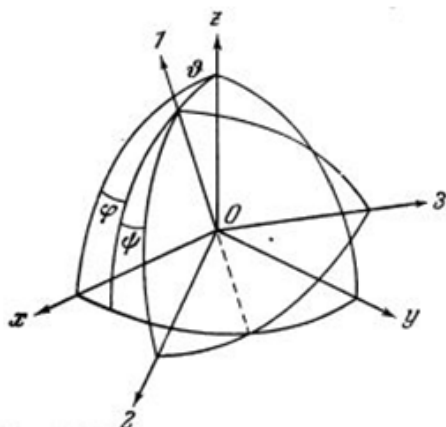


Рис. 3. Взаимное расположение лабораторной (неподвижной) x, y, z и молекулярной (подвижной) 1, 2, 3 систем координат

Начало системы координат 1, 2, 3 находится в центре инерции молекулы или в середине водородной связи в случае димера. Ось 1 перпендикулярна плоскости, проходящей через начало координат, находящейся между плоскостями фенильных колец и составляющей с ними одинаковые углы. Ось 2 направлена по оси легкого ориентирования молекулы, а в случае димера параллельна ей и проходит через центр инерции димера. Ось 3 перпендикулярна осям 1 и 2.

При отсутствии в молекулах красителя элементов симметрии углы θ , φ и ψ меняются в пределах θ ($0^\circ, 180^\circ$), φ ($0^\circ, 360^\circ$), ψ ($0^\circ, 360^\circ$). Если молекулы или димеры имеют оси симметрии, то пределы углов будут меньше. Величины угловых размеров ячеек, соответствующих отдельным состояниям, выбираем такими, чтобы при изменении углов θ , φ и ψ на величины $\Delta\theta$, $\Delta\varphi$ и $\Delta\psi$ соответственно, минимальные изменения перемещений наиболее удаленных от начала координат атомов изменялись также на 0,1 нм.

Число ориентационных состояний N_{or} равно

$$N_{or} = n_\theta \times n_\varphi \times n_\psi. \quad (7)$$

В молекуле красителя каждая карбоксильная группа может находиться в двух ориентационных состояниях так же, как и в димере. Число состояний остальных групп не меняется, поэтому число состояний, связанное с карбоксильными группами, при димеризации уменьшается в два раза. С учетом вышеизложенного изменение энтропии при димеризации можно записать как

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{1}{2} N_A k \ln(2N_{trans}^d N_{or}^d) - 2N_A k \ln(2N_{trans}^m N_{or}^m) = \\ &= \frac{1}{2} R \left(\ln \frac{N_{trans}^d}{(N_{trans}^m)^2} + \ln \frac{N_{or}^d}{(N_{or}^m)^2} - \ln 2 \right) \end{aligned} \quad (8)$$

где N_A – число Авогадро, R – газовая постоянная.

Расчеты с помощью соотношений (3)–(8) показали, что величина ΔS равна 60 ± 10 Дж/моль·град, и изменение свободной энергии ΔG при температуре плавления CD-1 ≈ 600 К равно -70 кДж/моль. Это означает, что вероятность существования красителя в виде димеров на несколько порядков выше, чем в виде отдельных молекул. Для красителей SD-1 и DR-23 величины энергии димеризации ΔE , найденные методом Хартри-Фока с использованием программы GAMESS [17], равны соответственно $-107,5$ кДж/моль и $-49,5$ кДж/моль. Эти величины приблизительно равны энергии образования водородных связей соответственно через карбоксильные и гидроксильные группы [18]. Используя полученные значения ΔS и ΔE , мы нашли величины $\Delta G = -64$ кДж/моль и -24 кДж/моль, т. е. эти красители тоже должны существовать в виде димеров.

Для красителей ВУ и СВУ $\Delta E = -25$ кДж/моль, что приводит к значению $\Delta G = +11$ кДж/моль, т. е. для них вероятность димеризации меньше 10^{-3} .

Энергия сцепления пропорциональна моменту сил сопротивления вращению. Этот момент, в свою очередь, пропорционален сечению частицы (димера или молекулы) в соответствующей плоскости. Так как ориентация молекул планарная, W_θ пропорциональна сечению σ_θ димера в плоскости, которая проходит через оси легкого вращения обеих молекул, в то время как W_φ пропорциональна сечению σ_φ в плоскости, параллельной осям легкого вращения.

Оценка показывает, что σ_θ в несколько раз больше, чем σ_φ , следовательно, W_θ должна быть в несколько раз больше W_φ , при этом, чем больше параметр порядка, тем больше будет сопротивление среды, а значит, и отношение W_θ/W_φ , что и наблюдается экспериментально.

В случае, когда молекулы красителя не образуют димеров, благодаря вращению вокруг оси легкого вращения величины σ_θ и σ_φ примерно одинаковы, что приводит к незначительному различию величин W_θ и W_φ . При этом сечение молекулы СВУ больше, чем молекулы ВУ, так как молекула СВУ не является плоской (из-за отсутствия

сопряжения в направлении оси легкого вращения), поэтому полярная и азимутальная энергии сцепления СВУ больше, чем ВУ.

В связи с тем, что, как отмечалось выше, при поглощении молекулами света между ними происходит обмен энергией и электронами при перекрытии их электронных оболочек [14, 15], мы определили электронные поляризуемости молекулы и димера красителя CD-1 методом Хартри – Фока, пользуясь программой GAMESS [17].

Расчеты показали, что при димеризации происходит экзальтация поляризуемости со значительным увеличением поляризуемости в направлении водородных связей. Исследования поляризуемости метанола, этанола, фенола, муравьиной и уксусной кислот также показали увеличение поляризуемости в направлении водородных связей. Полученные данные позволяют сделать вывод о передаче сопряжения связей через межмолекулярную водородную связь и анизотропии поляризуемости водородной связи, которая, по предварительным оценкам, равна $(5-10) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$.

Выводы

1. Предложена гипотеза о димеризации молекул азокрасителей, использующихся для фотоориентации жидких кристаллов.
2. Найдены величины изменения энтропии, внутренней и свободной энергии димеризации.
3. Оценена вероятность димеризации молекул азокрасителей.
4. Показано, что предложенный механизм объясняет экспериментальные данные по полярной и азимутальной энергии сцепления системы ЖК – краситель.
5. Выявлена передача сопряжения связей через межмолекулярную водородную связь и сделана оценка анизотропии поляризуемости водородной связи.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-07-00574_a) и частично по проекту РФФИ и Правительства Московской области № 14-47-03608).

Список литературы / References

1. Коньяр Ж. Ориентация нематических жидких кристаллов и их смесей // Минск, 1986. 104 с. [Cognard J. Alignment of nematic liquid crystals and their mixtures. London bridge science publishers, London, New-York, Paris, 1982. 101 p.

2. Gibbons W. M., Kosa T., Palffy-Muhoray P., Shannon P. J., Sun S. T. Continuous grey-scale image storage using optically aligned nematic liquid crystals // Letters to Nature. 1995. Vol. 377. P. 43–46.
3. Cui L., Xie P., Zhang R., Yang T. Photo-driven liquid crystal cell with high sensitivity // Liq. Cryst. 1999. Vol. 26, № 10. P. 1541–1546.
4. Chigrinov V., Pikin S., Verevochnikov A., Kozenkov V., Khazimullin M., Ho J., Huang D. D., Kwok H.-S. Diffusion model of photoaligning in azo-dye layers // Phys. Rev. E. 2004. Vol. 69. P. 061713-1–061713-10. DOI: 10.1103/PhysRevE.69.061713.
5. Tabiryian N., Hrozhyk U., Serak S. Nonlinear Refraction in Photoinduced Isotropic State of Liquid Crystalline Azobenzenes // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 93. P. 113901-1–113901-4.
6. Muravsky A., Murauski A., Li X., Chigrinov V., Kwok H. S. Optical rewritable liquid-crystal-alignment technology // J. SID. 2007. Vol. 15, № 4. P. 267–273.
7. Statman D., Basore V., Sulai Y., Dunlap B., Janossy I. Photoinduced gliding of the surface director in azo-dye doped nematic liquid crystals // Liquid Crystals. 2008. Vol. 35, № 1. P. 33–38.
8. Chigrinov V., Kozenkov V., Kwok H.-S. Photoalignment of Liquid Crystalline Materials: Physics and Applications. (Wiley-SID Series in Display Technology). John Wiley & Sons, Ltd. Publication, 2008. 250 p.
9. Невская Г. Е., Томилин М. Г., Чигринов В. Г. Достижения в ориентации жидких кристаллов // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2009. Вып. 1. С. 5–23 [Nevskaya G. E., Tomilin M. G., Chigrinov V. G. Dostizheniya v orientatsii zhidkikh kristallov (Achievements in liquid crystals orientation) // Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie (Liq. Cryst. & Appl. Russ. J.). 2009. Iss. 1. P. 5–23 (in Russian)].
10. Kozenkov V., Belyaev V., Chigrinov V., Tumovskii G., Spakhov A. Structure and Properties of Azo Dye Films for Photoalignment and Photochromic Applications // SID Symposium Digest of Technical Papers. 2012. Vol. 43, Iss. 1. P. 1411–1414. DOI: 10.1002/j.2168-0159.2012.tb06071.x
11. Барабанова Н. Н., Беляев В. В., Богданов Д. Л., Бугримов А. Л., Дадиванян А. К., Чигринов В. Г. Распределение ориентации молекул красителя в фотоориентирующем слое в зависимости от угла падения поляризованного пучка // Вестник МГОУ: Серия «Физика-Математика», 2013. Вып. 2. С. 28–34 [Barabanova N. N., Belyaev V. V., Bogdanov D. L., Bugrimov A. L., Dadivanyan A. K., Chigrinov V. G. Raspredelenie orientatsii molekul krasitelya v fotoorientiruyushchem sloe v zavisimosti ot ugla padeniya polarizovannogo puchka (Distribution of the dye molecules orientation in photoaligning layers vs. incidence angle of polarized light beam) // Vestnik MGOU: Seriya «Fizika-Matematika», 2013. Iss. 2. P. 28–34 (in Russian)].

12. Дадиванян А. К., Беляев В. В., Чаусов Д. Н., Смирнов А. Г., Степанов А. А., Курилов А. Д., Сацкевич Я. В. Ориентация нематических жидких кристаллов относительно нанопористых пленок // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2013. Вып. 4. С. 81–86 [Dadivanyan A. K., Belyaev V. V., Chausov D. N., Smirnov A. G., Stepanov A. A., Kurilov A. D., Satskevich Ya. V. Orientatsiya nematicheskikh zhidkikh kristallov otnositel'no nanoporistykh plenok (Nematic liquid crystal alignment on nanoporous films) // Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie (Liq. Cryst. & Appl. Russ. J.). 2013. Iss. 4. P. 81–86 (in Russian)].
13. Barabanova N. N., Belyaev V. V., Bogdanov D. L., Bugrimov A. L., Chigrinov V. G., Dadivanyan A. K., Rodionova Ye. A. Distribution of Dye and Mesogen Molecules Orientation in Photoaligning Layer vs. aperture of Polarized Light Beam // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 2014. Vol. 596, Iss. 1. P. 76–81.
14. Förster Th. Intermolecular energy migration and fluorescence // Ann. d. Physik, 1948. Vol. 2. P. 55–75; Energy transport and fluorescence // Naturwiss. 1946. Vol. 33. P. 166–175.
15. Теренин А. Н., Ермолаев В. Л. Межмолекулярный перенос энергии в явлении сенсibilizированной люминесценции // Успехи физ. наук. 1956. Т. 58. С. 37–68 [Terenin A. N., Ermolaev V. L. Mezhmolekulyarnyy perenos energii v yavlenii sensibilizirovannoy lyuminestsentsii (Intermolecular energy transfer in the effect of sensitizing luminescence) // Uspekhi fiz. nauk.. 1956. Vol. 58. P. 37–68; Сенсibilizированная фосфоресценция органических соединений при низкой температуре (Sensibilizovannaya fosforestsentsiya organicheskikh soedineniy pri nizkoy temperature) Sensitized phosphorescence in organic compounds at low temperature // Доклады Академии наук СССР (Doklady Akademii nauk SSSR). 1952. Vol. 85, № 3. P. 547–550 (in Russian)].
16. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 718 с. [Tsvetkov V. N., Eskin V. E., Frenkel' S. Ya. Struktura makromolekul v rastvorakh (The structure of the macromolecules in solution). М.: Nauka, 1964. 718 p. (In Russian)].
17. Hurst G. J. B., Dupuis M., Clement E. Ab initio analytic polarizability, first and second hyperpolarizabilities of large conjugated organic molecules: Applications to polyenes C₄H₆ to C₂₂H₂₄ // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 89, Iss. 1. P. 385–395.
18. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь: пер. с англ. М., 1964. 464 с. [Pimentel G. C., McClellan A. L. The Hydrogen Bond. San Francisco, London, W. H. Freeman & Company, 1960.]

Поступила в редакцию 22.05.2015