

Член-корреспондент АН СССР В. Н. ЦВЕТКОВ, Е. И. РЮМЦЕВ,
И. П. КОЛОМНЕЦ, А. П. КОВШИК

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И АНИЗОТРОПИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВРАЩЕНИЯ В НЕМАТИЧЕСКОМ АНИЗАЛАМИНОАЗОБЕНЗОЛЕ

В недавно опубликованной работе ⁽¹⁾ методом одновременного наложения электрического и магнитного полей было изучено ориентирующее действие электрического поля на нематический жидкий кристалл анизааминоазобензола (ААБ), обладающего положительной диэлектрической анизотропией. Применяемый в ⁽¹⁾ метод позволил определить температурную зависимость отношения $\Delta\sigma/\Delta\chi$, где $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ и $\Delta\sigma = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$ — разности между главными значениями магнитной и электрической восприимчивостей нематического вещества в направлениях параллельном и перпендикулярном оси нематического порядка.

Оказалось, что как для ААБ, обладающего положительной диэлектрической анизотропией, так и для *n*-азоксианизола с отрицательной диэлектрической анизотропией отношение $\Delta\sigma/\Delta\chi$ возрастает с повышением температуры.

Поскольку диамагнитная анизотропия нематического жидкого кристалла изменяется пропорционально степени ориентационного порядка S ⁽²⁾, из экспериментальных данных ⁽¹⁾ следует, что для нематических жидкостей как с отрицательной, так и с положительной диэлектрической анизотропией изменение $\Delta\delta$ с температурой не соответствует изменению S . Указанные диэлектрические свойства мезоморфных жидкостей были объяснены теорией ⁽³⁾, учитывающей анизотропию заторможенности молекулярного вращения в нематических жидких кристаллах.

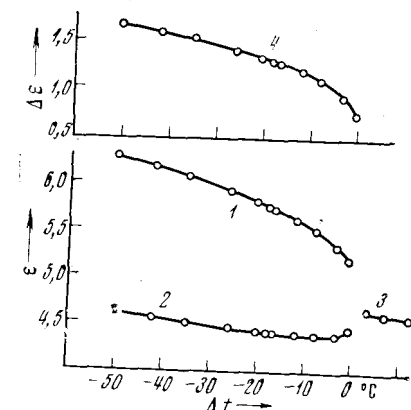


Рис. 1. Зависимость значений диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\parallel}$ (1), $\epsilon_{\perp}$ (2) и ϵ_{is} (3) и диэлектрической анизотропии $\Delta\epsilon$ (4) ААБ от разности $\Delta t = t - t_0$ относительно температуры t_0 перехода в изотропную фазу

В настоящей работе на радиочастоте $\nu = 7 \cdot 10^5$ гц были измерены абсолютные значения главных диэлектрических проницаемостей $\epsilon_{\parallel}$ и $\epsilon_{\perp}$ в нематической фазе ААБ (температурный интервал 151–178° С), а также диэлектрическая проницаемость вещества ϵ_{is} в аморфно жидком состоянии. Абсолютные значения $\epsilon_{\parallel}$, $\epsilon_{\perp}$ и ϵ_{is} , с применением теории ⁽³⁾, используются для характеристики заторможенности молекулярного вращения в нематической фазе ААБ. При измерениях диэлектрической проницаемости нематическое вещество помещалось в плоский конденсатор из титана и однородно ориентировалось постоянным магнитным полем напряженностью $5 \cdot 10^3$ э. Направление магнитного поля было перпендикулярно (для нахождения $\epsilon_{\parallel}$) или параллельно (для нахождения $\epsilon_{\perp}$) обкладкам конденсатора. Емкость конденсатора (равная для пустого кон-

денсатора 15 пф) измерялась методом биений с использованием стандартного прибора ИИЕВ-1, работающего на частоте $7 \cdot 10^5$ гц.

На рис. 1 представлены полученные для ААБ результаты в виде зависимости $\epsilon_{\parallel}$, $\epsilon_{\perp}$, ϵ_{is} и $\Delta\epsilon$ от температуры (кривые 1, 2, 3, 4). Из приведенных кривых видно, что для нематической фазы на использованной радиочастоте характерна большая положительная диэлектрическая анизотропия, монотонно убывающая с повышением температуры и скачкообразно исчезающая при температуре превращения вещества в аморфно-жидкую фазу (178°).

Следует отметить, что полученное нами для ААБ значение $\Delta\epsilon$ (на частоте $7 \cdot 10^5$ гц) вдвое превышает величину, найденную в работе ⁽⁴⁾ диэлектрическим методом на частотах $6 \cdot 10^9$ и $2,4 \cdot 10^{10}$ гц. Это обстоятельство указывает на дисперсию диэлектрических свойств анизотропно жидкого

Т а б л и ц а 1

Диэлектрические характеристики, степень нематического порядка S и параметры заторможенности молекулярного вращения x_1 и x_2 ААБ при различных температурах

$\Delta t, ^\circ\text{C}$	$\epsilon_{\parallel}$	$\epsilon_{\perp}$	$\Delta R, \text{см}^3$	$(PQ)_{\parallel}$	$(PQ)_{\perp}$	S	x_1	x_2
—4	5,22	4,44	32	2,08	1,78	0,44	—0,70	0,64
—5	5,44	4,40	40	2,15	1,77	0,54	—0,73	0,65
—10	5,60	4,40	46	2,20	1,77	0,62	—0,75	0,71
—15	5,70	4,41	50	2,24	1,76	0,66	—0,76	0,72
—20	5,80	4,43	52	2,27	1,76	0,70	—0,77	0,75
—30	5,96	4,46	55	2,32	1,76	0,74	—0,79	0,71

ААБ в области радиочастот, аналогичную обнаруженной ранее для нематических жидких кристаллов с отрицательной диэлектрической анизотропией ⁽⁵⁻⁷⁾. Возможно, что обнаруженная здесь дисперсия является следствием анизотропии заторможенности молекулярного вращения в нематической фазе ААБ, аналогично отрицательно анизотропным мезофазам ⁽⁸⁾.

Как уже указывалось, используя найденные абсолютные значения $\epsilon_{\parallel}$, $\epsilon_{\perp}$ и ϵ_{is} , можно получить сведения о заторможенности вращательного движения молекул нематического ААБ. Для этого следует воспользоваться выражениями для главных молярных диэлектрических восприимчивостей $\sigma_{\parallel} = (\epsilon_{\parallel} - 1)M/4\pi\rho$, $\sigma_{\perp} = (\epsilon_{\perp} - 1)M/4\pi\rho$ и $\sigma_{is} = (\epsilon_{is} - 1)M/4\pi\rho$ нематической мезофазы, полученными в работе ⁽³⁾:

$$\sigma_{\parallel}/P_{\parallel}Q_{\parallel}N_A = \bar{a} + \frac{2}{3}\Delta\alpha S + Q_{\parallel}\frac{\mu^3}{3kT}(1-S) + Q_{\parallel}\frac{\mu^2\cos^2\beta}{kT}S\left(1 + \frac{1+2S}{3S}x_1\right) + Q_{\parallel}\frac{\mu^3}{3kT}\sin^2\beta(1-S)x_2, \tag{1}$$

$$\sigma_{\perp}/P_{\perp}Q_{\perp}N_A = \bar{a} - \frac{1}{3}\Delta\alpha S + Q_{\perp}\frac{\mu^2}{3kT}(1-S) + Q_{\perp}\frac{\mu^2\sin^2\beta}{2kT}S\left(1 + \frac{S+2}{3S}x_2\right). \tag{2}$$

Здесь $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$ разность двух главных деформационных поляризуемостей молекулы в области радиочастот, μ — ее дипольный момент, наклоненный под углом β к оси ее наибольшей поляризуемости α_1 , P и Q множители внутреннего поля по Онзагеру ($P = 3\epsilon/2\epsilon + 1$, $Q = (\epsilon_{\infty} + 2)(2\epsilon + 1)/3\epsilon(2\epsilon + \epsilon_{\infty})$). S — степень ориентационной упорядоченности мезофазы ⁽²⁾; x_1 , x_2 — параметры, характеризующие заторможенность вращения молекулы соответственно вокруг ее короткой и длинной геометрических осей при равновесной диэлектрической поляризации вещества.

Значения x_1 и x_2 могут быть определены из системы уравнений (1) и (2), если известны все другие входящие в эти уравнения величины. Величина дипольного момента ААБ $\mu = 2,58 \cdot 10^{-18}$ ед. CGS определена из диэлектрических измерений в бензольных растворах (⁹). Степень ориентационного порядка и ее температурная зависимость в нематическом ААБ определена из измерений диамагнитной анизотропии вещества (², ¹⁰). Полученные данные приведены в табл. 1. И использованные при вычислениях значения плотности ρ при различных температурах, заимствованы из работы (¹¹).

Для оценки величины $\Delta\alpha$ можно положить $\Delta\alpha/\Delta b = \bar{\alpha}/\bar{b}$, где среднее значение деформационной поляризуемости $\bar{\alpha}$ молекулы ААБ получено из

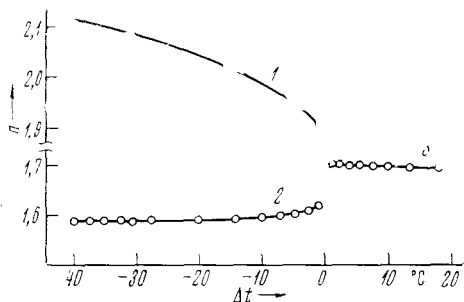


Рис. 2. Температурная зависимость показателей преломления в нематической n_e (1) и n_o (2) и изотропной n_{is} (3) фазах ААБ

диэлектрических измерений на частоте $\nu = 2,4 \cdot 10^{10}$ и равно $\bar{\alpha} = 506 \cdot 10^{-25}$ см³ (⁴). Средняя оптическая поляризуемость молекулы $\bar{b}$ была определена из рефрактометрических измерений и оказалась равной $\bar{b} = 460 \cdot 10^{-25}$ см³. Оптическая анизотропия молекулы Δb вычислена из определенной нами анизотропии молярной рефракции в нематической фазе при $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ с учетом степени упорядоченности S вещества. Данные рефрактометрических измерений представлены на рис. 2, значения анизотропии молярной рефракции ΔR приведены в табл. 1. Значение

Δb оказалось равным $300 \cdot 10^{-25}$ см³, что с учетом сказанного выше дает $\Delta\alpha = 330 \cdot 10^{-25}$ см³. При вычислении значений $Q_{\parallel}$ и $Q_{\perp}$ принимали $(\epsilon_{\infty})_{\parallel} = n_e^2$ и $(\epsilon_{\infty})_{\perp} = n_o^2$.

Угол β определяется из данных по исследованию эффекта Керра в бензольных растворах ААБ (⁹). Используя экспериментальные данные работы (⁹) и приведенные выше значения $\Delta\alpha$ и Δb , получаем $\cos^2 \beta = 0,609$; $\beta = 39^\circ$. Подстановка всех перечисленных величин в уравнениях (1) и (2) приводит к значениям параметров x_1 и x_2 , представленных в табл. 1.

Во всем температурном интервале существования нематической фазы ААБ, параметр x_1 отрицателен, тогда как x_2 положителен. Это означает, что при равновесной дипольной поляризации вещества в анизотропно жидкой фазе вращение молекул ААБ вокруг короткой оси заторможено больше, а вращение вокруг длинной оси заторможено меньше, чем в изотропной фазе ААБ. Этот результат вполне соответствует выводам, которые были сделаны ранее в отношении *n*-азоксианизола (³) — нематической жидкости с отрицательной диэлектрической анизотропией. Таким образом, анизотропия заторможенности молекулярного вращения в нематической мезофазе имеет один и тот же знак независимо от знака диэлектрической анизотропии вещества при его дипольной поляризации.

Характерно, что x_1 , как и в случае *n*-азоксианизола, слабо меняется с температурой в исследованном температурном интервале. Очевидно, в этом проявляется основное свойство, общее для всех нематических мезоморфных веществ — сохранение ориентационного порядка в расположении продольных молекулярных осей. Величина x_1 для ААБ несколько превосходит значения, полученные для азоксианизола (³), что, по-видимому, является следствием большей геометрической асимметрии молекулы ААБ по сравнению с молекулой *n*-азоксианизола.

Обращает на себя внимание, что величина параметра x_2 для ААБ значительно больше, чем для азоксианизола (³). Этот факт, по-видимому, может быть объяснен тем, что ось диполя в молекуле ААБ отклонена от про-

дольной оси молекулы на угол (39°), значительно меньший, чем в молекуле *n*-азоксианизола (60°). Действительно, уменьшение этого угла должно приводить к ослаблению диполь-дипольных взаимодействий при вращении молекул вокруг продольных осей и, следовательно, к уменьшению заторможенности этого вращения.

Таким образом, теория (³), учитывающая анизотропию заторможенности молекулярного вращения в нематической мезофазе, дает количественное объяснение диэлектрических свойств жидких кристаллов как с отрицательной, так и с положительной диэлектрической анизотропией. Легко видеть, что теория, не учитывающая этого факта (¹²), не соответствует экспериментальным данным, поскольку ее уравнения получаются из (1) и (2) подстановкой в них значений $x_1 = x_2 = 0$.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
5 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. П. Коломиец, ДАН, **189**, 1310 (1969).
² V. N. Zwetkoff, Acta Physicochimica URSS, **16**, 132 (1942). ³ В. Н. Цветков, Вестн. Ленингр. ун-в., № 4, 26 (1970); Кристаллография, **14**, 686 (1969). ⁴ E. F. Carr, J. Chem. Phys., **42**, 738 (1965). ⁵ W. Maier, G. Meier, Zs. Naturforsch., **16a**, 1200 (1961). ⁶ E. F. Carr, J. Chem. Phys., **37**, 104 (1962). ⁷ A. Axmann, Zs. Naturforsch., **21a**, 290, 615 (1966). ⁸ A. Saupe, G. Meier, Liquid Crystals. N. Y.—London—Paris, 1967, p. 195. ⁹ В. Н. Цветков, В. А. Маринин, ЖЭТФ, **18**, 641 (1948). ¹⁰ В. Н. Цветков, А. Сосновский, ЖЭТФ, **13**, 353 (1943). ¹¹ R. S. Porter, J. F. Johnson, J. Appl. Phys., **34**, 51 (1963). ¹² W. Maier, G. Meier, Zs. Naturforsch., **16a**, 470 (1961).