

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

О МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ И РАЗЛИЧИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МЕХАНИЗМОВ ОРИЕНТИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА НЕМАТИЧЕСКИЕ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

В ряде работ (¹⁻⁸) было показано, что причиной ориентации оси нематического порядка жидких кристаллов в магнитном и электрическом полях является диамагнитная и диэлектрическая анизотропия вещества. При этом ориентирующее воздействие на препарат магнитного поля с напряженностью H_e может быть компенсировано «эквивалентным» электрическим полем E_e (метод скрещенных полей) (⁴⁻⁷), величины которых определяются соотношением

$$H_e^2/E_e^2 = \Delta\sigma/\Delta\chi, \quad (1)$$

где $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ и $\Delta\sigma = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$ — разности двух главных магнитных и электрических восприимчивостей образца в направлениях, параллельном и перпендикулярном оси нематического порядка. Таким образом, использование экспериментальных значений H_e , E_e и $\Delta\chi$ уравнения (1) позволяет определить диэлектрическую анизотропию $\Delta\epsilon = 4\pi\Delta\sigma$ мезоморфного вещества.

С другой стороны, с применением стандартного метода емкости конденсатора величина $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ может быть определена из измерений абсолютных значений главных диэлектрических проницаемостей в направлениях, параллельном ($\epsilon_{\parallel}$) и перпендикулярном ($\epsilon_{\perp}$) оси нематического порядка.

В недавно опубликованной работе Кэрра (⁹) для анизаламиноазобензола была определена величина отношения H_e/E_e при частоте $\nu = 3,7 \cdot 10^9$ гц электрического поля, ориентирующего препарат. Использование найденной величины H_e/E_e и известного значения $\Delta\chi$ (¹⁰) позволило автору вычислить $\Delta\epsilon$, которая оказалась значительно превосходящей величину $\Delta\epsilon$, измеренную им же (¹¹) методом емкости при частоте $\nu = 6 \cdot 10^9$ гц. На основании этого было сделано заключение (⁹) о несправедливости равенства (1).

Представляется несомненным (как это уже отмечалось в работе (¹³)), что при наличии дисперсии диэлектрической анизотропии измерения $\Delta\epsilon$ двумя указанными методами на различных частотах могут привести к несовпадающим результатам.

В действительности сильная зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\parallel}$ (а соответственно и $\Delta\epsilon$) от частоты в области радиочастот экспериментально обнаружена у нематических жидких кристаллов как с отрицательной ($\Delta\sigma < 0$) (^{14, 15}), так и с положительной ($\Delta\sigma > 0$) (¹⁶) диэлектрической анизотропией.

Исходя из изложенного выше, нами для некоторых жидких кристаллов были измерены отношения $\Delta\sigma/\Delta\chi$ методом скрещенных полей на частоте $\nu = 7 \cdot 10^5$ и определены величины $\epsilon_{\parallel}$ и $\epsilon_{\perp}$ методом емкости на той же частоте. Кроме того, для этих же веществ были измерены величины диамагнитной анизотропии методом выталкивания из магнитного поля (¹⁷).

Объектами исследования были анизаламиноазобензол (ААБ) ($\Delta\sigma > 0$, температура перехода из нематической в аморфную фазу $T_0 = 182^\circ$) и *n*-амилоксиазоксибензол (АОБ) ($\Delta\sigma < 0$, $T_0 = 123^\circ$).

Детали применявшегося метода скрещенных полей описаны ранее ⁽¹⁸⁾. Результаты измерений представлены в табл. 1, в которой указаны температуры вещества $\Delta = T_0 - T$, отсчитываемые от точки перехода его в аморфную фазу.

Сравнение значений $\Delta\epsilon$ и $\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$, полученных соответственно методом скрещенных полей и методом емкости, показывает их совпадение (в пределах погрешности опыта) для каждого из исследованных веществ во всем интервале температур существования его нематической фазы. Таким образом, два указанных метода приводят к эквивалентным результатам, если исследования в них ведутся с применением электрических полей одной и той же частоты.

Это значит, что ориентирующие действия магнитного и электрического полей на нематический жидкий кристалл макроскопически эквивалентны, определяясь лишь диамагнитной и диэлектрической анизотропией вещества, а выражение (1) количественно выполняется, вопреки утверждению, сделанному в работе ⁽⁹⁾.

В то же время в нематической мезофазе механизм воздействия магнитного и электрического полей на молекулярном уровне существенно различны, поскольку в электрическом поле (в отличие от магнитного) ориентация молекул вызывается не только анизотропией их поляризуемости, но и наличием жестко связанных с ними диполей. Поэтому диамагнитная анизотропия нематического вещества всегда пропорциональна степени его ориентационного порядка S ⁽¹⁹⁾, тогда как на диэлектрическую анизотропию, кроме того, оказывает влияние анизотропия заторможенности молекулярного вращения в мезофазе ⁽²⁰⁻²²⁾.

Последняя вызвана тем, что в мезофазе переориентация полярных молекул в электрическом поле связана с преодолением потенциальных барьеров, поддерживающих ориентационный нематический порядок. Наиболее заторможенным является движение молекулы, при котором ее продольная ось вращается вокруг короткой поперечной оси. Поэтому вклад в поляризуемость вещества, вносимый этим видом молекулярного движения, оказывается соответственно уменьшенным. Величиной, характеризующей это уменьшение, может служить параметр x_1 , введенный в работе ⁽²²⁾. Область значений x_1 определяется соотношением $-1 \leq x_1 \leq 0$. Предельные значения соответствуют отсутствию заторможенности ($x_1 = 0$) и полному выпадению указанного вида молекулярного вращения из дипольной поляризации вещества ($x_1 = -1$). Из сказанного следует, что величина x_1 должна зависеть как от степени нематического порядка (т. е. высоты потенциальных барьеров), так и от частоты приложенного электрического поля (т. е. времени, отведенного дипольным молекулам для преодоления этих барьеров). Таким образом, при наличии низкочастотной дисперсии диэлектрических свойств нематической мезофазы (о которой говорилось выше) изменение величины x_1 может служить количественной иллюстрацией этой дисперсии.

В частности, это относится и к результатам, полученным для АОБ и ААБ в этой работе. Для перпендикулярной $\sigma_{\perp}$ и параллельной $\sigma_{\parallel}$ составляющих молярной диэлектрической восприимчивости в работе ⁽²²⁾ были получены следующие выражения:

$$\frac{\sigma_{\perp}}{P_{\perp} Q_{\perp} N_A} = \bar{a} - \frac{1}{3} S \Delta \alpha + Q_{\perp} \frac{\mu^2}{3kT} \left[1 - \frac{S}{2} (3 \cos^2 \beta - 1) \right] + Q_{\perp} \frac{S+2}{3S} S \frac{\mu^2 \sin \beta}{2kT} x_1 \quad (2)$$

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

$$+ Q_{\parallel} \frac{\mu^2}{3kT} \sin^2 \beta (1 - S) x_2; \quad (3)$$

$$\frac{\Delta \sigma}{PQN_A} \approx \left[\Delta \alpha + Q \frac{\mu^2}{2kT} (3 \cos^2 \beta - 1) \right] S + Q \frac{\mu^2}{3kT} \left[(1 + 2S) \cos^2 \beta x_1 - \frac{3}{2} S x_2 \sin^2 \beta \right]. \quad (4)$$

(В формуле (4) для наглядности пренебрегаем различием величин $P_{\parallel}$, $P_{\perp}$ и $Q_{\parallel}$, $Q_{\perp}$.) 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. Величина $1 + x_2$ показывает, во сколько раз вклад, вносимый в дипольную поляризацию вращением молекулы ее продольной оси, отличается в нематической и аморфной фазах.

Значения α , $\Delta \alpha$, μ , β и S для ААБ и АОБ известны из работ (¹⁰, ¹³, ²³). Подстановка их в (2) и (3) и использование экспериментальных значений $\sigma_{\parallel}$ и $\sigma_{\perp}$ позволяет вычислить x_1 и x_2 , если известны множители внутреннего поля P и Q . Последние были вычислены по Онзагеру (²²) с использованием значений $\epsilon_{\parallel}$, $\epsilon_{\perp}$, $(\epsilon_{\infty})_{\parallel} = n_e^2$ и $(\epsilon_{\infty})_{\perp} = n_o^2$ в нематической фазе. Значения $1 + x_1$ и $1 + x_2$, полученные в электрическом поле с частотой $\nu = 7 \cdot 10^5$, представлены в табл. 1.

Для обоих исследованных веществ параметры заторможенности лежат в предсказываемых пределах (²²) $0 < 1 + x_1 < 1$, $1 + x_2 < 1$ и у ААБ весьма слабо зависят от температуры. В случае АОБ параметр $1 + x_2$ также слабо зависит от T ; напротив, $1 + x_1$ резко уменьшается с понижением температуры. Последнее обстоятельство указывает на наличие сильной дисперсии составляющей $\epsilon_{\parallel}$ у АОБ в области частот, близких к $7 \cdot 10^5$ гц. В действительности такая дисперсия в указанной области наблюдалась (¹⁵)

Таблица 1

Диэлектрическая анизотропия ААБ и АОБ, определенная методом эквивалентных магнитного и электрического полей и методом емкости конденсатора на частоте $\nu = 7 \cdot 10^5$ гц

$T_0 - T, ^\circ$	n,n'-Диамилоксиазобензол (АОБ)							Анизал-n-аминоазобензол (ААБ)						
	$\frac{\Delta \sigma}{\Delta x} \cdot 10^{-8}$	$\Delta x \cdot 10^{-7}$	$-\Delta \epsilon$	$\epsilon_{\parallel}$	$\epsilon_{\perp}$	$\frac{\epsilon_{\parallel}}{\epsilon_{\perp}}$	$1 + x_1$	$\frac{\Delta \sigma}{\Delta x} \cdot 10^{-8}$	$\Delta x \cdot 10^{-7}$	$\Delta \epsilon$	$\epsilon_{\parallel}$	$\epsilon_{\perp}$	$\frac{\epsilon_{\parallel}}{\epsilon_{\perp}}$	$1 + x_1$
5	2,1	0,74	0,20	4,15	4,38	0,23	0,82	5,4	1,26	0,86	5,44	4,40	1,01	0,27
10	2,2	0,91	0,25	4,14	4,43	0,29	0,78	5,3	1,52	1,04	5,60	4,40	1,18	0,25
20	2,5	1,04	0,33	4,13	4,50	0,37	0,70	5,4	1,80	1,22	5,80	4,43	1,33	0,23
30	3,4	1,14	0,49	4,03	4,58	0,55	0,70	5,3	1,90	1,29	5,96	4,46	1,48	0,21
40	4,8	1,16	0,70	3,83	4,64	0,81	0,47	5,4	2,04	1,39	6,10	4,50	1,60	0,20
50								5,4	2,20	1,50	6,25	4,60	1,69	0,18

Таблица 2

Диэлектрическая проницаемость ААБ, определенная методом скрещенных полей при различных температурах и частотах электрического поля

$T_0 - T, ^\circ$	ν , Мгц	$\Delta \sigma / \Delta x$	$\Delta \epsilon$	$\epsilon_{\parallel}$	$1 + x_1$	$T_0 - T, ^\circ$	ν , Мгц	$\Delta \sigma / \Delta x$	$\Delta \epsilon$	$\epsilon_{\parallel}$	$1 + x_1$
30	0,7	5,4	1,5	5,96	0,21	50	0,7	5,4	1,7	6,25	0,18
	5	5,0	1,37	5,84	0,19		5	4,1	1,28	5,88	0,14
	10	3,7	1,02	5,49	0,16		10	2,5	0,78	5,38	0,10
	15	3,2	0,88	5,35	0,14		15	1,8	0,56	5,16	0,08
	20	3,0	0,82	5,29	0,13		20	1,5	0,47	5,07	0,06

у *n*-гексилоксиазоксибензола — вещества, сходного по молекулярной структуре с АОБ.

Слабая зависимость x_1 и x_2 у ААБ при $\nu = 7 \cdot 10^5$ означает отсутствие заметной дисперсии его диэлектрических свойств в этой области радиочастот. Однако с возрастанием частоты такая дисперсия появляется и легко может быть обнаружена методом скрещенных полей (см. табл. 2). Так как при этом $\epsilon_{\perp}$ (и соответственно x_2) не зависят от частоты, то использование формул (2) и (3) и экспериментальных величин $\epsilon_{\perp}$ и $\epsilon_{\parallel} = \Delta\epsilon + \epsilon_{\perp}$ позволяет вычислить параметр $1 + x_1$. Значения $\epsilon_{\parallel}$ и $1 + x_1$ приведены в табл. 2. Резкое уменьшение $\epsilon_{\parallel}$ и $1 + x_1$ с увеличением частоты и степени нематического порядка есть проявление заторможенности вращения молекул ААБ вокруг их короткой оси.

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают что в соответствии с формулой (4) (где сумма членов, содержащих x_1 и x_2 , всегда отрицательна) анизотропия заторможенности молекулярного вращения приводит к уменьшению диэлектрической анизотропии положительно анизотропных и к увеличению анизотропии отрицательно анизотропных жидких кристаллов. При достаточно большом значении дипольного момента μ (см. формулу (4)) у жидкого кристалла с положительной диэлектрической анизотропией дисперсия может привести к перемене знака $\Delta\sigma$, что имело место, например, в работе (¹⁶).

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступило
12 I 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ V. Freederiks, A. Repiewa, Zs. Phys., 42, 532 (1927). ² В. Фредерикс, В. Золина, Ж.Р.Ф.-Х.О, 62, 457 (1930). ³ V. Freederiks, V. Zwetkoff, Sow. Phys., 6, 490 (1934). ⁴ В. Фредерикс, В. Цветков, ДАН, 2, 528 (1935). ⁵ V. Freederiks, V. Zwetkoff, Acta physicochim. URSS, 3, 879, 895 (1935). ⁶ В. Фредерикс, В. Цветков, Уч. зап. Ленингр. ун-в, сер. физ. наук, в. 2, № 8 (1936). ⁷ V. Zwetkoff, Acta physicochim. URSS, 6, 866 (1937). ⁸ V. Zwetkoff, Acta physicochim. URSS, 10, 555 (1939). ⁹ E. F. Carr, J. Chem. Phys., 43, 3905 (1965). ¹⁰ В. Цветков, А. Сосновский, ЖЭТФ, 13, 353 (1943). ¹¹ E. F. Carr, J. Chem. Phys., 42, 738 (1965). ¹² V. Zwetkoff, Acta physicochim. URSS, 6, 885 (1937). ¹³ В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев и др., ДАН, 203, 1122 (1972). ¹⁴ W. Maier G. Meier, Zs. Naturforsch., 16a, 1200 (1961). ¹⁵ G. Meier, A. Saupe, Liquid Crystals, N. Y., 1966, p. 195. ¹⁶ M. Shadt, J. Chem. Phys., 56, № 4, 1494 (1972). ¹⁷ L. G. Gony, C. R., 109, 935 (1889). ¹⁸ В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. П. Коломиец, ДАН, 189, 1310 (1969). ¹⁹ V. N. Zwetkoff, Acta physicochim. URSS, 16, 132 (1942). ²⁰ В. Н. Цветков, Изв. АН СССР, сер. физ. 5, 57 (1941). ²¹ В. Н. Цветков, Колл. журн., 33, 154 (1971). ²² В. Н. Цветков, Кристаллография, 14, 681 (1969). ²³ В. Н. Цветков, В. А. Маринин, ЖЭТФ, 18, 641 (1948).