

3. Хинчин А. Я. Математические методы теории массового обслуживания. В кн.: Труды математического института им. В. А. Стеклова. М.: Изд. АН СССР, т. 49, 1966. 122 с.
4. Шеннон Р. Имитационное моделирование систем — искусство и наука / Пер. с англ. М.: Мир, 1978. 418 с.
5. Клейнен Дж. Статистические методы в имитационном моделировании. Вып. 1. М.: Статистика, 1978. 223 с.

**Умаржон Маллабоевич МАЛЛАБОЕВ** —  
зав. кафедрой физики и методики преподавания  
физики ТГПИ им. Д. И. Менделеева,  
доктор физико-математических наук, профессор

**Виктор Иванович НОВОСЕЛОВ** —  
декан факультета физики и информатики  
ТГПИ им. Д. И. Менделеева, кандидат  
физико-математических наук, доцент

**Наталья Николаевна ПЕТУХОВА** —  
аспирант кафедры физики и методики  
преподавания физики ТГПИ  
им. Д. И. Менделеева

## **ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНО АНИЗОТРОПНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ С РАЗЛИЧНЫМИ ЦИКЛИЧЕСКИМИ ФРАГМЕНТАМИ В МОЛЕКУЛЕ**

*АННОТАЦИЯ. Исследовано влияние полярности циклических фрагментов молекул на диэлектрические свойства нематических жидких кристаллов, молекулы которых имеют одинаковые концевые группы.*

*The authors research the influence of cyclic molecule fragments polarity upon dielectric properties of nematics whose molecules have similar end groups.*

Молекулы большинства известных термотропных жидких кристаллов (ЖК) содержат циклические фрагменты (бензольные, циклогексановые, пиридиновые и др.). Вариация их числа и полярности в молекулах ЖК приводит к изменению температур фазовых переходов, интервалов существования мезофаз, диэлектрических свойств (анизотропии, дисперсии) [1]. Установление закономерностей, связанных с влиянием циклических фрагментов и их полярности на диэлектрические свойства вещества, находящегося в жидкокристаллическом и изотропно-жидком состояниях, является актуальным.

Для проведения исследований были выбраны объекты, молекулы которых содержат разные циклические фрагменты, но имеют одинаковые концевые группы: 4-н-пентил-4'-цианобифенил (ПЦБ), пентил-4-(4'-цианофенил) циклогексан (ЦФЦГ) и 5-(4-пентилфенил)-2-(4-цианофенил) пиридин (ПФЦФП). Структурные формулы молекул веществ, температурные интервалы существования мезофаз и некоторые молекулярные характеристики приведены в табл. 1.

Были проведены измерения главных значений диэлектрической проницаемости  $\epsilon^I$  и диэлектрических потерь  $\epsilon^{II}$  в диапазоне частот 100 Гц-100 МГц и температурном интервале, охватывающем нематическую и изотропно-жидкую фазы. Для перекрытия частотного диапазона использовались следующие приборы: измеритель полных сопротивлений ВМ-507 «Тесла» (5 Гц-0,5 МГц), измери-

тель импеданса и передач ВЧ ВМ-538 «Тесла» (0,5 МГц - 100 МГц). Измерительная ячейка была изготовлена из титана и представляла собой плоский конденсатор емкостью 13 пФ. Однородная макроскопическая ориентация образцов создавалась внешним постоянным магнитным полем индукцией 0,6 Тл.

Таблица 1

Жидкие кристаллы	Структурные формулы	Температуры фазовых переходов	м., D (в массе)	$\beta$	$\Delta\epsilon$
ПЦБ	<chem>C5H11-C6H4-C6H4-CN</chem>	15,0 °C – 35,0 °C	3,1	0	12,4
ЦФЦГ	<chem>C5H11-C6H10-C6H4-CN</chem>	30,0 °C – 55,0 °C	2,9	0	9,6
ПФЦФП	<chem>C5H11-C6H4-C6H4-N-C6H4-CN</chem>	72,0 °C – 232,0 °C	4,0	0	15,3

На рис. 1 представлены зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  значений комплексной диэлектрической проницаемости исследованных образцов от частоты электрического поля при фиксированной температуре в нематической и изотропной фазах. Аналогичные дисперсионные кривые получаются и для других температур в этих фазах. Из приведенных кривых видно, что в мезоморфном состоянии для всех объектов характерна большая по величине и положительная по знаку диэлектрическая анизотропия. Это объясняется наличием в молекулах исследованных мезогенов сильнополярной нитрильной группы (CN) [2].

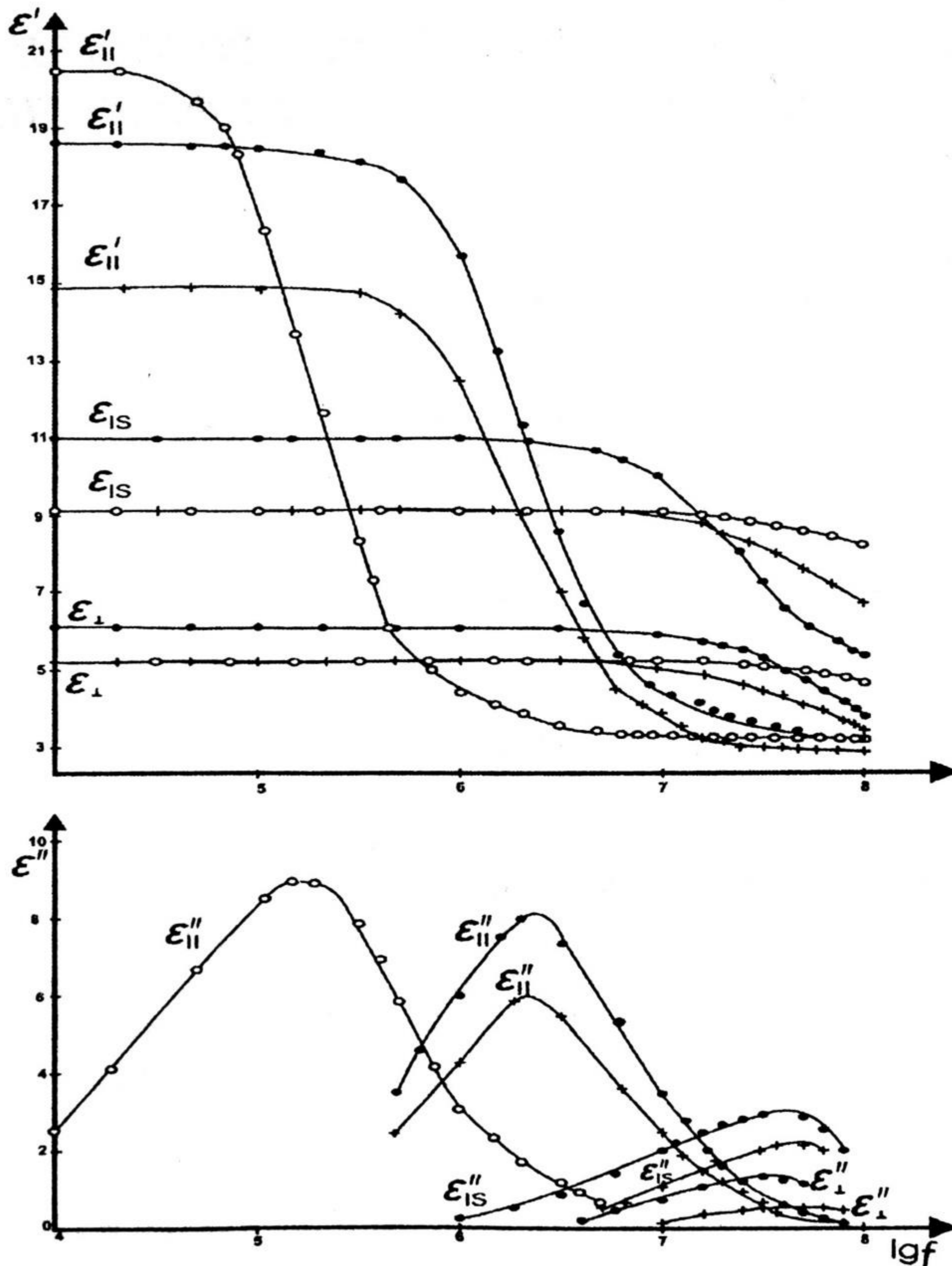


Рис. 1. Частотные зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  в нематической и изотропной фазах для ПЦБ ( $\bullet$ ), ЦФЦГ ( $+$ ), ПФЦФП ( $\circ$ ). Графики соответствуют температурам: ПЦБ —  $t_N=17,5^\circ\text{C}$ ,  $t_{IS}=37,0^\circ\text{C}$ ; ЦФЦГ —  $t_N=32,0^\circ\text{C}$ ,  $t_{IS}=57,0^\circ\text{C}$ ; ПФЦФП —  $t_N=80,0^\circ\text{C}$

Сравнение величин главных значений диэлектрических проницаемостей и их анизотропии показывает, что с возрастанием жесткости молекул за счет циклических фрагментов наблюдается заметное увеличение диэлектрической проницаемости в направлениях как параллельном ( $\epsilon_{\parallel}$ ), так и перпендикулярном ( $\epsilon_{\perp}$ ) оптической оси, и их анизотропии. По-видимому, это связано с уменьшением гибкости молекул, т.е. возрастанием анизотропии молекулярной поляризуемости при переходе от менее к более жестким циклическим фрагментам.

Из графиков, приведенных на рис. 1, видно, что в исследованной области радиочастот реализуется достаточно полная дисперсионная картина главных значений диэлектрической проницаемости в ПЦБ и ЦФЦГ.

Для ПФЦФП сильная дисперсия диэлектрической проницаемости обнаружена только в направлении, параллельном оси преимущественной ориентации  $\epsilon_{\parallel}^1$ ; в направлении, перпендикулярном оптической оси, и в изотропно-жидкой фазе дисперсия  $\epsilon_{\perp}$ ,  $\epsilon_{is}$  начинает проявляться только лишь при низких температурах и высоких частотах электрического поля.

Анализ полученных результатов показывает, что частотные области дисперсии  $\epsilon_{\parallel}$  и  $\epsilon_{\perp}$  существенно отличаются друг от друга. Дисперсия диэлектрической проницаемости в направлении преимущественной ориентации молекул  $\epsilon_{\parallel}^1$  в мезофазе для ПЦБ и ЦФЦГ (молекулы содержат два циклических фрагмента) наблюдается при частотах порядка  $5 \cdot 10^5$  Гц, а в ПФЦФП, молекулы которого содержат три циклических фрагмента, — при частотах  $5 \cdot 10^4$  Гц. Это обусловлено тем, что время релаксации для молекул палочкообразной формы, связанное с ее вращением вокруг короткой оси, зависит от длины полярной молекулы значительно сильнее, чем от степени ее асимметрии [3]:

$$\tau = \frac{1}{2\pi f} = \frac{\pi\eta l^3}{6kT(\ln 2p - 0,8)},$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $\eta$  — вязкость,  $p$  — степень асимметрии, равная отношению продольного и поперечного размеров молекулы ( $p=l/d$ ).

На рис. 2 приведены диаграммы Коул-Коула для нематической и изотропной фаз исследованных образцов при фиксированной температуре. Из диаграмм видно, что независимо от типа циклических фрагментов и их числа в молекулах релаксационные кривые  $\epsilon_{\parallel}$  и  $\epsilon_{is}$  описываются соответствующими уравнениями Дебая [4], т.е. каждая из кривых дисперсии диэлектрических проницаемостей является следствием релаксационного процесса с одним (единственным) временем дипольной релаксации  $\tau$ .

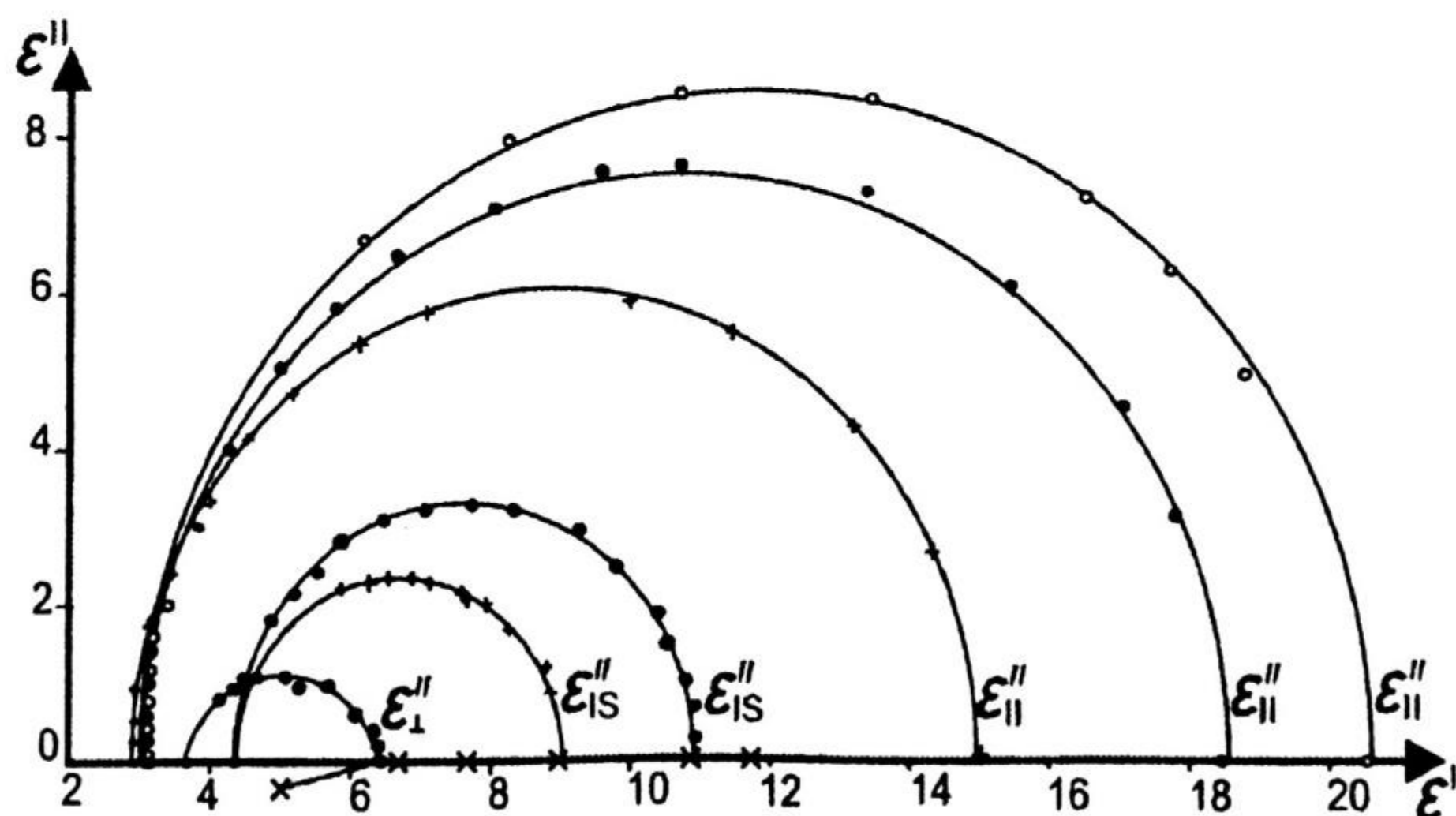


Рис. 2. Диаграммы Коул-Коула в нематической  $\epsilon_{\parallel}^1$ ,  $\epsilon_{\perp}^1$  и изотропной  $\epsilon_{is}^1$  фазах для ПЦБ ( $\bullet$ ), ЦФЦГ ( $+$ ), ПФЦФП ( $\circ$ ). Диаграммы соответствуют температурам: ПЦБ —  $t_N=17,5^\circ\text{C}$ ,  $t_{is}=37,0^\circ\text{C}$ ; ЦФЦГ —  $t_N=32,0^\circ\text{C}$ ,  $t_{is}=57,0^\circ\text{C}$ ; ПФЦФП —  $t_N=80,0^\circ\text{C}$ .

Полученные экспериментальные данные также показывают, что дисперсия нормальной составляющей диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\perp}^1$  в ПЦБ и ЦФЦГ в исследованном интервале радиочастот отличается от дебаевской дисперсии (характеризуется спектром времен дипольной релаксации). Так как молекулы исследованных веществ имеют только продольную составляющую дипольного момента, то для выявления механизмов релаксации требуется СВЧ техника диэлектрических измерений.

Дисперсия  $\epsilon_{\parallel}$  показывает, что при частотах порядка  $10^8$  Гц значения  $\epsilon_{\parallel}$  в пределах погрешности практически совпадают с  $n_e^2$ . Таким образом, можно утверждать, что в исследованных веществах в результате дисперсии  $\epsilon_{\parallel}$  из диэлектрической поляризации практически полностью исключается ее дипольная часть. Соответственно, за релаксационные явления отвечает лишь один механизм дипольной поляризации, связанный с вращением продольных осей молекул вокруг их поперечных осей. Этот экспериментальный факт свидетельствует об отсутствии в молекулах исследованных веществ нормальной составляющей дипольного момента ( $\beta = 0$ ).

В соответствии с изложенным выше могут быть интерпретированы и экспериментальные данные, полученные для дисперсии  $\epsilon_{\perp}$  и  $\epsilon_{is}$ . Дисперсия  $\epsilon_{\perp}$ , в отличие от дисперсии  $\epsilon_{\parallel}$ , реализуется в области значительно более высоких частот ( $10^7$ - $10^8$  Гц). Это находится в полном соответствии с работой [5], т.е. продольная составляющая молекулярного диполя исследованных ЖК ответственна за проявление «прецессионного» механизма дисперсии нормальной составляющей диэлектрической проницаемости. Такой механизм дипольной поляризации не требует преодоления молекулами при их вращении потенциальных барьеров (межмолекулярных взаимодействий), поддерживающих дальний порядок в мезоморфном образце, и поэтому релаксация этого механизма происходит при существенно более высоких частотах электрического поля. Что касается частотной зависимости диэлектрической проницаемости в изотропной фазе ( $\epsilon_{is}$ ), то представляется очевидным, что основным механизмом релаксации в исследованных веществах является вращение продольной оси палочкообразной молекулы ЖК вокруг ее короткой оси. Поскольку аналогичный молекулярный механизм ответственен за дисперсию в нематическом состоянии, то установленное экспериментально различие в энергиях активации  $U_{\parallel}$  и  $U_{is}$ , по видимому, связано с энергией межмолекулярного взаимодействия (потенциальным барьером), которую нужно преодолеть полярным молекулам при их вращении вокруг поперечной оси в нематической фазе.

Времена релаксации дипольной поляризации ( $\tau$ ) рассчитывались через частоты релаксаций ( $f_p$ ) и по наклону прямых функциональных зависимостей  $\epsilon^1$  от  $\epsilon'' \cdot \omega$  и  $\epsilon^1$  от  $\epsilon'' / \omega$ . Значения времен релаксации, полученные этими способами, согласуются между собой. На основе времен ориентационной релаксации в мезофазе ( $\tau_{\parallel}$ ,  $\tau_{\perp}$ ) и в изотропно-жидкой фазе ( $\tau_{is}$ ) были определены параметры замедления в направлениях, параллельном ( $g_{\parallel} = \tau_{\parallel} / \tau_{is}$ ) и перпендикулярном ( $g_{\perp} = \tau_{\perp} / \tau_{is}$ ) преимущественной ориентации молекул.

При расчете параметров замедления время релаксации в изотропно-жидкой фазе  $\tau_{is}$  бралось при температуре близкой к ФП в нематическое состояние. Было установлено, что в мезофазе для ПЦБ и ЦФЦГ  $g_{\parallel} > 1$  и  $g_{\perp} < 1$ . Это согласуется с выводом работы [6], что при дипольной поляризации вещества вращение молекул вокруг короткой (поперечной) оси в мезофазе является более заторможенным, а вокруг продольной оси — более свободным по сравнению с изотропным состоянием.

По наклону прямых функциональной зависимости  $\lg \tau$  от  $1/T$  были определены энергии активации ориентационной поляризации исследованных веществ: для ПЦБ  $U_{\parallel} = 64 \cdot 10^3$  Дж/моль,  $U_{\perp} = 17 \cdot 10^3$  Дж/моль,  $U_{IS} = 39,5 \cdot 10^3$  Дж/моль; для ЦФЦГ  $U_{\parallel} = 63 \cdot 10^3$  Дж/моль,  $U_{\perp} = 14 \cdot 10^3$  Дж/моль,  $U_{IS} = 32 \cdot 10^3$  Дж/моль; для ПФЦФП  $U_{\parallel} = 47,3 \cdot 10^3$  Дж/моль. Вычисленные значения  $U$  согласуются с результатами, полученными ранее [7] для ряда других НЖК.

Экспериментальное изучение влияния полярности и числа циклических фрагментов на величину  $\mu$  и  $\beta$  очень важно для анализа дипольного строения молекулы. Поскольку для образцов ЦФЦГ и ПФЦФП нет экспериментальных данных по значениям  $\mu$ , полученных из разбавленных растворов, то их можно найти из данных для нематической фазы. Дипольная часть диэлектрической поляризации в этих веществах определяется только продольной составляющей дипольного момента ( $\beta = 0$ ). Решив систему уравнений Майера и Мейера для диэлектрической поляризации НЖК [3,6] относительно  $\mu$ ,  $S$  и подставив в формулы экспериментальные данные  $\epsilon_{\parallel}$ ,  $\epsilon_{\perp}$  и  $n_p^2 = 3,0$ ,  $n_o^2 = 2,5$  нами были получены следующие значения для дипольных моментов молекул: ЦФЦГ  $\mu = 2,9$ Д, ПЦБ  $\mu = 3,1$ Д, ПФЦФП  $\mu = 4,0$ Д. Некоторое отличие значений  $\mu$ , полученных в растворе и в массе для ПЦБ (может быть и для других исследованных ЖК веществ), является обычным явлением для высокополярных жидкостей.

Степень ориентационной упорядоченности связана с энергией межмолекулярного взаимодействия и является, по существу, одним из основных параметров, по которому можно сравнивать молекулярно-статистические теории жидкокристаллического состояния с опытом. Эксперименты показали, что параметр порядка  $S$ , начиная с точки фазового перехода из изотропной жидкости в жидкокристаллическую, для ПФЦФП больше, чем для ПЦБ и ЦФЦГ. С понижением температуры  $S$  для ПЦБ и ЦФЦГ изменяются от 0,3 до 0,5, а для ПФЦФП от 0,4 до 0,7. Это связано с разной длиной мезогенной части молекул исследованных веществ и с проявлением дополнительных сил межмолекулярного взаимодействия [8]. Полученные значения  $S$  достаточно хорошо описывают температурную зависимость степени ориентационной упорядоченности жидкого кристалла в нематической мезофазе [9].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гребенкин М. Ф., Иващенко А. В. Жидкокристаллические материалы. М.: Химия. 1989. 287 с.
2. Gray, G. W., Kelly, S. M. The synthesis of 1,4-disubstituted bicyclo [2, 2, 2] octanes exhibiting widerange, enantiotropic nematic phases // J.Chem. Soc.Perk. Tr. 2. 1981. P. 26-31.
3. Broersma, S. // J.Chem Phys. 1960. V. 33. P. 1626-1631.
4. Сканави Г. И. Физика диэлектриков (область слабых полей). М: Гостехиздат, 1949. 500 с.
5. Maier, W., Meier, G. Eine einfache Theorie der dielectrischen Eigenschaften homologen orientierter Kristallin-flussiger Phasen des Nematischen Typs // Z. Naturforsch. 1961. Bd. 16a. № 3. S. 262-267.
6. Цветков В. Н. Заторможенность вращения молекул и диэлектрическая анизотропия жидких кристаллов // Кристаллография. 1969. Т. 14. № 4. С. 681-686.
7. Дипольная структура молекул и диэлектрическая релаксация в жидкокристаллическом 4-н-нитротиофенил-4-гексилоксибензоате / Адхамов А. А., Рюмцев Е. И., Сабуров Б. С., Маллабоев У. М., Раджаб И. У., Адоменас П. В. // ДАН СССР. 1989. Т. 306. № 6. С. 1393-1396.
8. Shen, J., Clarc, N. A., Perschan P. S. Raman-scattering from a nematic liquid crystal: orientational statistics // Phys, Rev. Lett. 1973. V. 31. P. 1552-1556.
9. Аверьянов Е. М., Жуйков В. А., Шабанов В. Ф., Адоменас П. В. Изучение ориентационной упорядоченности и фазовых переходов в жидких кристаллах 4-амил-4'-цианобифенила методом поляризационной ИК спектроскопии // Кристаллография. 1982. Т. 27. С. 333-341.