

Умарджон Маллабоевич МАЛЛАБОЕВ¹

Виктор Иванович НОВОСЕЛОВ²

Ольга Сергеевна ЗАЙЦЕВА³

УДК 548.0:532.793

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ВЫСОКОПОЛЯРНОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА

¹ доктор физико-математических наук,
профессор кафедры электроэнергетики,
Тобольский индустриальный институт,
филиал Тюменского индустриального университета
umallaboev@rambler.ru

² кандидат физико-математических наук,
доцент кафедры естественнонаучных и гуманитарных дисциплин,
Тобольский индустриальный институт,
филиал Тюменского индустриального университета
vivnovoselov@yandex.ru

³ кандидат педагогических наук,
доцент кафедры естественнонаучных и гуманитарных дисциплин,
Тобольский индустриальный институт,
филиал Тюменского индустриального университета
teacherolgaz@gmail.com

Аннотация

Исследованы диэлектрические проницаемости нематической ϵ_{\parallel} , ϵ_{\perp} , и изотропной ϵ_{is} фаз высокополярного жидкого кристалла 4-цианофенилового эфира 4'-н-октилксибензойной кислоты в мегагерцовом диапазоне частот электрического поля (10^5 - 10^8) Гц, а также анизотропия диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$. Выявлены релаксационные

Цитирование: Маллабоев У. М. Молекулярные механизмы диэлектрической поляризации высокополярного жидкого кристалла / У. М. Маллабоев, В. И. Новоселов, О. С. Зайцева // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2021. Том 7. № 1 (25). С. 44-59.
DOI: 10.21684/2411-7978-2021-7-1-44-59

процессы и механизмы, отвечающие за них. Вычислены времена релаксации, энергии активации дипольной поляризации и параметры замедления в нематической фазе.

Представлена конструкция измерительной ячейки, позволяющая проводить исследования диэлектрической проницаемости ЖК при различных ориентациях директора \vec{n} (обеспечивается магнитным полем) относительно переменного электрического поля с небольшими объемами вещества.

Установлено, что дисперсия диэлектрической проницаемости ϵ'_{\parallel} в исследованной области частот электрического поля характеризуется двумя релаксационными процессами с $\tau_{\parallel} \sim 3 \cdot 10^{-8}$ с и $(\tau_{\parallel})_b \sim 1,5 \cdot 10^{-9}$ с. Механизмы дисперсии ϵ'_{\parallel} обусловлены вращением полярных молекул относительно их коротких и длинных осей соответственно. Дисперсии диэлектрической проницаемости ϵ'_{\perp} соответствует спектр времен релаксации. Механизмы дисперсии ϵ'_{\perp} связаны с двумя релаксационными процессами — прецессией молекул по конусу в пределах пространственного угла, допускаемого величиной параметра порядка жидкого кристалла $S < 1$, и вращением молекул вокруг продольных осей. Времена релаксации, соответствующие этим механизмам, соизмеримы друг с другом. Дисперсия диэлектрической проницаемости в изотропной фазе ϵ'_{is} характеризуется одним релаксационным процессом с $\tau_{is} \sim 6 \cdot 10^{-9}$ с. Механизм дисперсии ϵ'_{is} обусловлен вращением молекул вокруг коротких осей.

Ключевые слова

Жидкие кристаллы, диэлектрическая проницаемость, дисперсия диэлектрической проницаемости, механизмы поляризации.

DOI: 10.21684/2411-7978-2021-7-1-44-59

Введение

С позиции микроскопических представлений о жидкокристаллическом состоянии вещества, в котором могут находиться некоторые типы органических соединений, особенностях свойств и процессов, характерных для этого состояния, оно связано как со строением молекул, межмолекулярным взаимодействием между ними, так и воздействием внешних силовых полей (электрического, магнитного). Для получения объективной информации о характере межмолекулярных взаимодействий необходимо проводить разносторонние исследования объектов — диэлектрическую и ультразвуковую спектроскопию, рентгеноструктурный анализ и т. д. В этом отношении приоритетным является диэлектрическая спектроскопия, поскольку экспериментальные результаты по диэлектрическим свойствам веществ дают непосредственную информацию о подвижности молекул, их межмолекулярном взаимодействии и молекулярных механизмах диэлектрической поляризации.

При исследовании объектов методами диэлектрической спектроскопии важно выявить области дисперсии тензора диэлектрической проницаемости анизотропных веществ, в частности жидких кристаллов (ЖК), тогда на основе

полученных результатов можно корректно обсуждать возможные молекулярные механизмы, связанные с особенностями движения молекул или их фрагментов, и их вклад в диэлектрическую проницаемость. Отсюда следует, что изучение диэлектрических свойств объектов необходимо по возможности проводить в широком диапазоне частот электрического поля, охватывающем несколько порядков. С практической точки зрения это дает возможность синтезировать новые жидкокристаллические вещества с необходимыми физическими параметрами и целенаправленно использовать их в жидкокристаллической индустрии.

Спектр применения жидких кристаллов весьма разнообразный — это устройства отображения информации (основное направление), фотоника, медицина и т. д. Как указывается в статье об итогах 14-й Европейской конференции по жидким кристаллам [1], актуальным является разработка устройств на ЖК, в основе которых лежат новые электрооптические эффекты, позволяющие улучшить их эксплуатационные характеристики. В жидкокристаллической индустрии применяются также жидкие кристаллы, в молекулах которых содержатся сильнополярные группы [5, 16], в первую очередь нитрильные (CN). Наличие таких групп в молекулах ответственно за уникально высокие значения анизотропии диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ (от 5 до 30 и больше).

Хотя экспериментальному изучению статической диэлектрической анизотропии ЖК, дисперсии ϵ'_{\parallel} и ϵ'_{\perp} , посвящено значительное число работ [2, 4, 14], тем не менее мы считаем, что актуальным является исследование тензора диэлектрической проницаемости жидких кристаллов с большими дипольными моментами в широком диапазоне радиочастот, а также их электропроводности. В связи с этим целью данной работы является исследование дисперсии диэлектрических проницаемостей ϵ'_{\parallel} (параллельно директору) и ϵ'_{\perp} (перпендикулярно директору) и анизотропии $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ в нематической фазе, а также диэлектрической проницаемости в изотропно-жидкой фазе ϵ_{is} , жидкокристаллического вещества с сильнополярными молекулами в широком диапазоне частот электрического поля.

Экспериментальная часть

Были проведены исследования диэлектрической проницаемости нематического жидкого кристалла — 4-цианофенилового эфира 4'-н-октилоксибензойной кислоты — в диапазоне частот электрического поля (10^5 - 10^8) Гц. Данное соединение относится к классу эфиронитрилов и образует нематическую фазу в температурном интервале (72,0-85,5) °С. Молекулы вещества имеют достаточно большой дипольный момент $\mu = 6,6$ Д, поэтому это соединение можно отнести к высокополярным нематическим жидким кристаллам. Низкочастотная дисперсия диэлектрической проницаемости жидкого кристалла в диапазоне частот (10 - 10^5) Гц и электропроводность исследовалась нами ранее, результаты приведены в работе [3]. Таким образом, авторами были изучены электропроводность σ и дисперсия тензора диэлектрической проницаемости (ϵ'_{\parallel} , ϵ'_{\perp} и ϵ_{is}) в диапазоне частот (10^1 - 10^8) Гц, вычислены времена релаксации и энергии активации дипольной поляризации.

Исследования диэлектрических свойств ЖК проводились по достаточно известной методике, описанной в статье [6]. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Установка состоит из измерительной ячейки (1), высокочастотного моста (2), мультиметров для измерения импеданса (3) и сдвига фазы (4), частотомера (5), магнита (6), с помощью которого обеспечивается ориентация директора относительно электрического поля, термостатирующей рубашки (7), в которую помещается измерительная ячейка с исследуемым объектом, термостата (8).

Для изучения диэлектрических свойств частично упорядоченных сред, в частности нематических ЖК, была изготовлена специальная измерительная ячейка. Конструкция ячейки приведена на рис. 2. Измерительная ячейка состоит из держателя кюветы (1), коаксиального разъема (2), крепежных винтов (3), внешних электродов (4), внутреннего электрода (5), изолирующих прокладок (6), кюветы (7). Внешние электроды (4) имеют полуцилиндрическую форму и фиксируются в каркасе ячейки винтами (3). Рабочий объем, куда помещается исследуемый объект, — это пространство между электродами, которые, как видно из конструкции, представляют собой обкладки плоского конденсатора.

Фиксированное расстояние между электродами (0,3 мм) обеспечивалось с помощью изолирующих прокладок, изготовленных из кварцевого стекла, имеющего низкую удельную электропроводность ($j = 1,8 \cdot 10^{-17}$ См/м) и очень малый коэффициент термического расширения [7]. Площадь внутреннего электрода $S = 1,9$ см². В качестве электродов использовался металл, обладающий высокими коррозионностойкими свойствами (титан). Электроемкость конденсатора (собственная) при выбранных геометрических размерах была равна $C = (13,1 \pm 0,11)$ пФ. Электроемкость, обусловленная другими элементами конструкции ячейки (паразитная), составляла $C_n = 8,0$ пФ. Объем исследуемого вещества не превышал 0,3 см³. Для обеспечения визуального контроля за ЖК в измерительной ячейке кювета

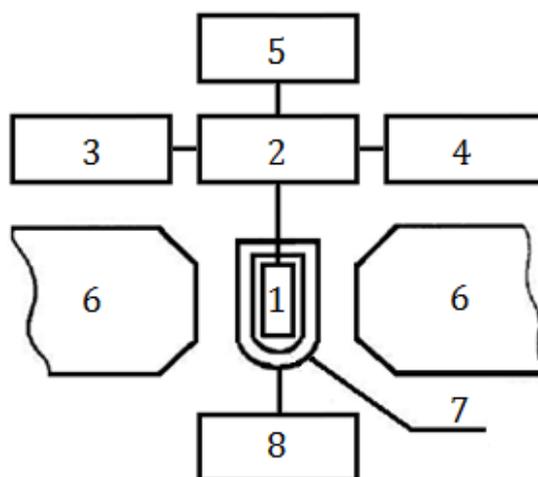


Рис. 1. Блок-схема установки

Fig. 1. Block diagram of the installation

была изготовлена из оптически прозрачного материала (кварцевое стекло). Конструкция измерительной ячейки позволяет поддерживать температуру исследуемого объекта с точностью до 0,2 К.

Ориентация директора жидкого кристалла в рабочем объеме ячейки осуществлялась с помощью магнитного поля, создаваемого в пространстве между полюсами постоянного магнита ($B = 0,5$ Тл). Для задания необходимой ориентации директора в образце относительно электрического поля измерительная ячейка как единое целое могла поворачиваться вокруг вертикальной оси. Конструкция ячейки позволяет устанавливать электроды ячейки как параллельно, так и перпендикулярно по отношению к направлениям электрического (\vec{E}) и магнитного (\vec{H}) полей.

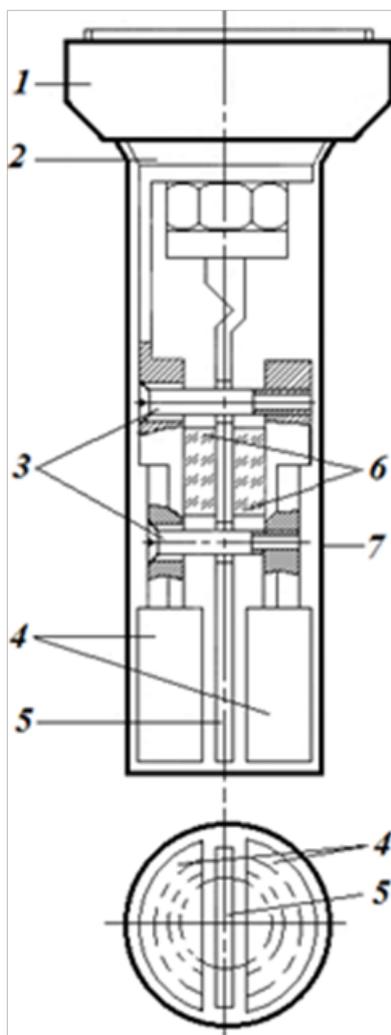


Рис. 2. Схема ячейки

Fig. 2. Cell layout

Результаты и обсуждение

Интервал температур, в котором проводились исследования диэлектрической проницаемости жидкокристаллического соединения, охватывал как нематическую, так и изотропную фазы. Экспериментальные результаты, полученные для равновесных значений диэлектрических проницаемостей нематической (ϵ_{\parallel} , ϵ_{\perp}) и изотропной (ϵ_{is}) фаз, приведены в таблице 1. Из представленных результатов видно, что с понижением температуры ϵ_{\parallel} возрастает и стремится к некоторому предельному значению, а ϵ_{\perp} уменьшается и также стремится к предельному значению. Диэлектрическая проницаемость изотропной фазы ϵ_{is} практически не зависит от температуры.

По главным значениям тензора диэлектрической проницаемости была рассчитана анизотропия диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ (таблица 1). Видно, что у жидкокристаллического соединения на частотах электрического поля 10^5 Гц и более низких анизотропия диэлектрической проницаемости в нематической фазе имеет положительный знак и вдали от фазового перехода «нематик — изотропная жидкость» принимает значения $\Delta\epsilon > 10$. Высокие значения $\Delta\epsilon$, как мы полагаем, связаны большими дипольными моментами молекул $\mu = 6,6$ Д (направлены под углом $\beta = 10^\circ$ к оси наибольшей их поляризуемости). Наши предположения согласуются с результатами, представленными в статьях [8, 15]. Из результатов по диэлектрической анизотропии, также следует, что $\Delta\epsilon$ вещества в жидкокристаллической фазе с понижением температуры плавно возрастает и достигает некоторого предельного значения.

Исследования дисперсии диэлектрической проницаемости ЖК в нематической и изотропной фазах при разных температурах показало, что действительная и мнимая составляющие диэлектрической проницаемости имеют достаточно сложные зависимости как от частоты, так и температуры. На рис. 3 представлены графики частотных зависимостей действительных составляющих комплексных диэлектрических проницаемостей для нематической фазы (ϵ'_{\parallel} , ϵ'_{\perp}) при температуре 73°C и изотропной фазы (ϵ'_{is}) при $t = 86^\circ\text{C}$. Из результатов, приведенных на рисунке,

Таблица 1

Равновесные значения диэлектрических проницаемостей в нематической (ϵ_{\parallel} , ϵ_{\perp}) и изотропной фазах (ϵ_{is})

Table 1

Equilibrium values of dielectric constants in nematic (ϵ_{\parallel} , ϵ_{\perp}) and isotropic phases (ϵ_{is})

$t, ^\circ\text{C}$	73	75	77	79	81	83	85	86	88	90	92
ϵ_{\parallel}	20,2	20,0	19,7	19,4	19,0	18,4	16,8	—	—	—	—
ϵ_{\perp}	8,3	8,4	8,55	8,75	9,0	10,0	11,8	—	—	—	—
$\Delta\epsilon$	11,9	11,4	11,15	10,65	10,0	8,4	5,0	—	—	—	—
ϵ_{is}	—	—	—	—	—	—	—	13,5	13,55	13,7	13,6

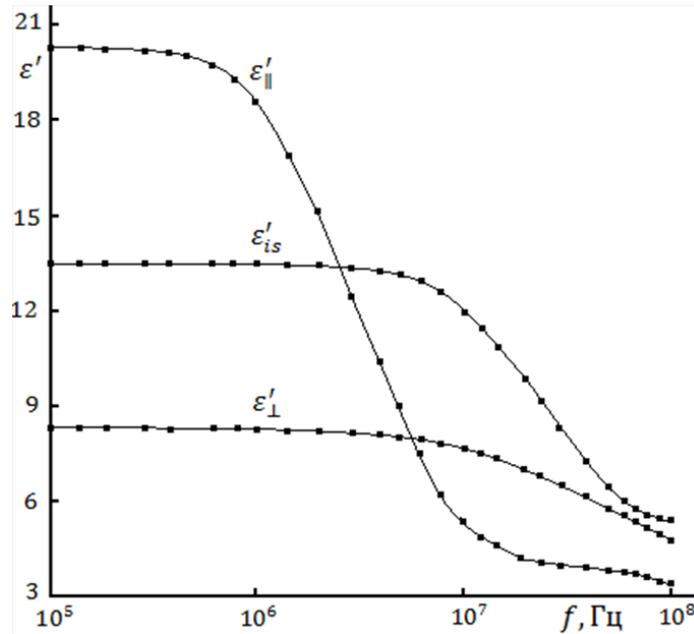


Рис. 3. Частотные зависимости ε' ЖК в нематической и изотропной фазах при температурах: $\varepsilon_{||}$ и ε_{\perp} — 73 °С, ε_{is} — 86 °С

Fig. 3. Frequency dependences of ε' LC in the nematic and isotropic phases at the temperatures: $\varepsilon_{||}$ and ε_{\perp} — 73 °С, ε_{is} — 86 °С

видно, что в мегагерцовом диапазоне частот электрического поля наблюдается сильная дисперсия диэлектрической проницаемости вещества. На частотах, для которых выполняется условие $\omega\tau < 1$ (средние частоты), диэлектрическая проницаемость ε' стремится к равновесному значению. Это означает, что ε' практически перестает зависеть от частоты. Из зависимостей $\varepsilon'_{||}(f)$ и $\varepsilon'_{\perp}(f)$ также видно, что в нематической фазе из-за сильной дисперсии $\varepsilon'_{||}$ в области частот (10^6 - 10^7) Гц наблюдается инверсия знака диэлектрической анизотропии $\Delta\varepsilon$ вещества.

Экспериментальные результаты, полученные нами по диэлектрическим потерям в температурных интервалах существования нематической ($\varepsilon''_{||}$, ε''_{\perp}) и изотропной (ε''_{is}) фаз, показывают, что в области дисперсии диэлектрические потери достигают своих наибольших значений, соответственно, на графиках зависимости $\varepsilon''(f)$ наблюдаются максимумы.

Для выявления времен релаксации в веществе удобно использовать диаграммы Коула — Коула, представляющие собой зависимости действительных составляющих ε' комплексных диэлектрических проницаемостей вещества ε^* от их мнимых составляющих ε'' . Такие диаграммы были построены авторами для комплексных диэлектрических проницаемостей $\varepsilon^*_{||}$, ε^*_{\perp} и ε^*_{is} . Это функциональные зависимости действительных значений $\varepsilon'_{||}$, ε'_{\perp} , ε'_{is} от их мнимых значений $\varepsilon''_{||}$, ε''_{\perp} , ε''_{is} соответственно (рис. 4).

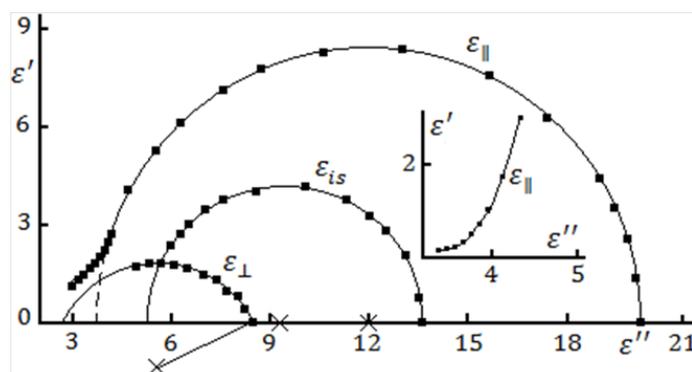


Рис. 4. Зависимости $\varepsilon'_{||} = \varphi(\varepsilon''_{||})$, $\varepsilon'_{\perp} = \varphi(\varepsilon''_{\perp})$ в нематической фазе ($t = 73^{\circ}\text{C}$) и $\varepsilon'_{is} = \varphi(\varepsilon''_{is})$ в изотропной фазе ($t = 86^{\circ}\text{C}$)

Fig. 4. The dependencies $\varepsilon'_{||} = \varphi(\varepsilon''_{||})$, $\varepsilon'_{\perp} = \varphi(\varepsilon''_{\perp})$ in the nematic phase ($t = 73^{\circ}\text{C}$) and $\varepsilon'_{is} = \varphi(\varepsilon''_{is})$ in the isotropic phase ($t = 86^{\circ}\text{C}$)

Из приведенных на рис. 4 диаграмм видно, что в диапазоне частот (10^5 - 10^7) Гц экспериментальные результаты для $\varepsilon'_{||}$ и ε'_{is} в пределах погрешности измерений достаточно хорошо ложатся на кривые, представляющие собой полуокружности. Это свидетельствует о том, что релаксации $\varepsilon'_{||}$ и ε'_{is} описываются уравнением Дебая [9, 13] с одним временем дипольной релаксации τ . Однако для $\varepsilon'_{||}$ в частотном диапазоне (10^7 - 10^8) Гц наблюдается отклонение от дебаевских диаграмм. В этом диапазоне диэлектрическая проницаемость $\varepsilon'_{||}$, в отличие от ε'_{\perp} , испытывает сильную дисперсию, причем по мере повышения частоты электрического поля, как видно из графика, $\varepsilon'_{||}$ приближается к значениям диэлектрической проницаемости ЖК, характерным для оптического диапазона частот. Это означает, что уже на частотах порядка 10^8 Гц происходит практически полное исключение дипольных механизмов из диэлектрической поляризации исследованного объекта. Таким образом, из графика зависимости $\varepsilon'_{||}$ от $\varepsilon''_{||}$ следует, что в диапазоне частот электрического поля, в котором проводились исследования, дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon'_{||}$, как мы полагаем, связана с двумя молекулярными механизмами. Времена релаксации, соответствующие этим механизмам, должны отличаться друг от друга, по крайней мере, не менее чем на порядок.

Для нахождения времен релаксации, а также анализа экспериментальных данных удобно использовать функциональную зависимость $\varepsilon' = \varphi(\omega\varepsilon'')$. В соответствии с методом, изложенным в работе [12], если имеется только одно время релаксации или времена релаксации отличаются друг от друга примерно в десять раз или более, то такую зависимость можно представить линейной функцией $\varepsilon' = \varepsilon_0 - \tau(2\pi f\varepsilon'')$, где ε_0 — равновесное значение диэлектрической проницаемости, τ — время релаксации. Поскольку наклон прямой задается коэффициентом перед аргументом, то это позволяет рассчитать время релаксации. Исходя из этого нами были построены графики зависимостей $\varepsilon'_{||}$ как функции $2\pi f \cdot \varepsilon''_{||}$ при разных температурах.

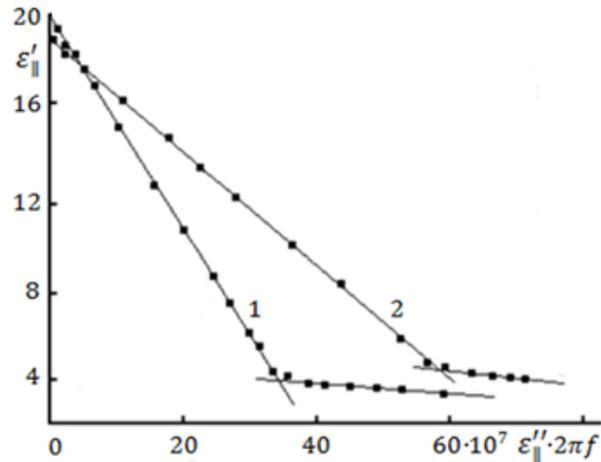


Рис. 5. Зависимости $\epsilon'_{||}$ от $\epsilon''_{||} \cdot 2\pi f$ и $\epsilon''_{||}/2\pi f$ для ЖК при температурах 73 °C (1) и 81 °C (2)

Fig. 5. The dependencies of $\epsilon'_{||}$ from $\epsilon''_{||} \cdot 2\pi f$ and $\epsilon''_{||}/2\pi f$ for LC at the temperatures 73 °C (1) and 81 °C (2)

На рис. 5 приведены графики таких функциональных зависимостей только двух значений температур нематической фазы ЖК. Видно, что экспериментальные результаты хорошо ложатся на две прямые, которые имеют значительно отличающиеся друг от друга углы наклона. Следовательно, дисперсия диэлектрической проницаемости $\epsilon_{||}^*$ характеризуется двумя временами релаксации, которые, как показывают расчеты, отличаются друг от друга более чем в десять раз. В таблице 2 приведены времена релаксации $\tau_{||}$ и $(\tau_{||})_B$ для некоторых температур нематической фазы, где $\tau_{||}$ соответствует низкочастотному механизму дипольной поляризации, а $(\tau_{||})_B$ — высокочастотному механизму.

Анализ диаграмм Коула — Коула (рис. 4) для диэлектрической проницаемости ϵ_{\perp}^* показывает, что функциональная взаимосвязь между ϵ'_{\perp} и ϵ''_{\perp} не описывается

Таблица 2

Времена диэлектрической релаксации $\tau_{||}$, τ_{\perp} и параметр распределения времен релаксации (γ) в нематической фазе

$t, ^\circ\text{C}$	73	75	77	79	81	83	85
$\tau_{ }, 10^{-8}, \text{c}$	5,03	4,19	3,65	3,18	2,58	2,25	1,59
$(\tau_{ })_B, 10^{-9}, \text{c}$	1,74	1,66	1,58	1,50	1,43	—	—
$\tau_{\perp}, 10^{-9}, \text{c}$	3,18	2,97	2,76	2,65	2,52	2,41	—
γ	0,35	0,35	0,35	0,3	0,3	0,3	—

Table 2

The dielectric relaxation times $\tau_{||}$, τ_{\perp} and distribution parameter of relaxation times (γ) in the nematic phase

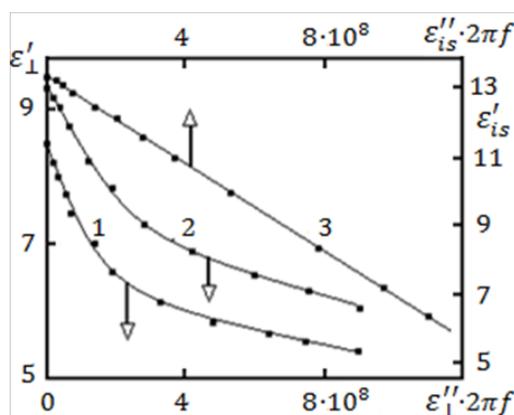


Рис. 6. Зависимости ε'_{\perp} от $\varepsilon''_{\perp} \cdot 2\pi f$ и ε'_{is} от $\varepsilon''_{is} \cdot 2\pi f$ для ЖК при температурах 73 °C (1), 81 °C (2) и 86 °C (3)

Fig. 6. Dependences of ε'_{\perp} from $\varepsilon''_{\perp} \cdot 2\pi f$ and ε'_{is} on $\varepsilon''_{is} \cdot 2\pi f$ for LC at the temperatures 73 °C (1), 81 °C (2), and 86 °C (3)

уравнением Дебая. Вероятно, такое поведение диэлектрической проницаемости связано с тем, что дисперсии ε'_{\perp} соответствует спектр времен релаксации τ_{\perp} и что ее можно количественно описать уравнением Коула — Коула [9, 10, 11, 13]. О наличии спектра времен релаксации у диэлектрической проницаемости ε'_{\perp} также свидетельствуют построенные зависимости ε'_{\perp} как функции $2\pi f \cdot \varepsilon''_{\perp}$ (рис. 6).

Мы полагаем, что дисперсия перпендикулярной составляющей диэлектрической проницаемости ε'_{\perp} обусловлена исключением из диэлектрической поляризации дипольных частей, связанных с двумя механизмами, а именно: с прецессией молекул по конусу в пределах пространственного угла, допускаемого величиной параметра порядка жидкого кристалла $S < 1$, и с вращением молекул вокруг продольной оси [6]. Известно, что в высокополярных нематических ЖК с небольшими углами ($\beta \sim 10\text{-}30^\circ$) между дипольным моментом μ и осью наибольшей поляризуемости молекулы эти механизмы вносят близкий по величине вклад в дипольную поляризацию в направлении, перпендикулярном директору, причем времена релаксации оказываются сравнимыми друг с другом. Так как исследуемый объект — это высокополярный нематический ЖК с $\beta = 10^\circ$, то это подтверждает наши предположения о механизмах релаксации.

На рис. 4 и рис. 6 представлены также графики зависимостей $\varepsilon'_{is} = \varphi(\varepsilon''_{is})$ и $\varepsilon'_{\perp} = \varphi(\omega\varepsilon''_{\perp})$ для изотропной фазы ЖК. Видно, что экспериментальные результаты для ε'_{is} достаточно хорошо ложатся на полуокружность (рис. 4) и на прямую (рис. 6). Это свидетельствует о том, что дисперсия диэлектрической проницаемости в изотропной фазе характеризуется только одним временем релаксации τ_{is} . Механизм, ответственный за этот релаксационный процесс, связан с вращением молекул вокруг их коротких осей. Времена релаксации τ_{is} для некоторых температур изотропной фазы жидкого кристалла приведены в таблице 3.

Таблица 3

Времена диэлектрической релаксации τ_{is} в изотропной фазе

$t, ^\circ\text{C}$	86	88	90	92	93,5
$\tau_{is}, 10^{-9}, \text{c}$	6,95	6,34	5,91	5,52	5,17

Table 3

The dielectric relaxation times τ_{is} in the isotropic phase

Энергия активации (U), характеризующая процессы дипольной релаксации в исследованном объекте, определялась по функциональным зависимостям $\ln\tau = \varphi(1/T)$. Графики этих зависимостей для нематической и изотропной фаз приведены на рис. 7. Из графиков видно, что зависимости $\ln\tau$ от $1/T$ как в нематической, так и изотропной фазах являются линейными. Это позволило по наклону прямых рассчитать энергии активации. Соответственно, были получены следующие результаты: $U_{\parallel} = 79,5$ кДж/моль, $(U_{\parallel})_{\text{в}} = 27,3$ кДж/моль, $U_{\perp} = 30,4$ кДж/моль, и $U_{is} = 41,9$ кДж/моль.

Также нами были определены параметры замедления в направлениях параллельном g_{\parallel} и перпендикулярном g_{\perp} директору в нематической фазе жидкого кристалла. Расчет осуществлялся по формулам: $g_{\parallel} = \tau_{\parallel}/\tau_{is}$, $g_{\perp} = \tau_{\perp}/\tau_{is}$, где τ_{\parallel} , τ_{\perp} и τ_{is} — это времена релаксации в нематической и изотропной фазах соответственно. Время релаксации в изотропной фазе τ_{is} было взято при температуре близкой к температуре фазового перехода «изотропная жидкость — нематик». Параметры замедления для некоторых температур нематической фазы исследованного объекта

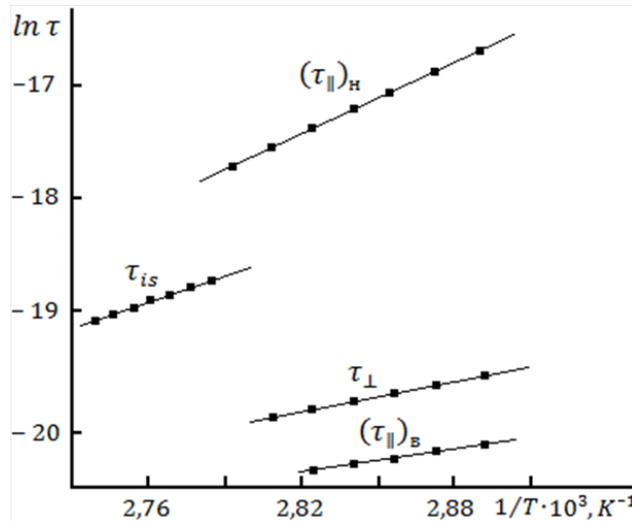


Рис. 7. Зависимости времен диэлектрической релаксации τ от $1/T$ в нематической (τ_{\parallel} , τ_{\perp}) и изотропной τ_{is} фазах

Fig. 7. The dependences times τ of the dielectric relaxation times τ from $1/T$ in the nematic (τ_{\parallel} , τ_{\perp}) and isotropic (τ_{is}) phases

Таблица 4

Параметры замедления g_{\parallel} и g_{\perp} ЖК

Table 4

The deceleration parameters of g_{\parallel} and g_{\perp} LC

$t, ^\circ\text{C}$	73	75	77	79	81	83	85
g_{\parallel}	7,23	6,03	5,25	4,58	3,71	3,24	2,29
g_{\perp}	0,46	0,43	0,40	0,38	0,36	0,35	—

представлены в таблице 4. Из приведенных данных следует, что в высокополярном нематическом жидком кристалле $g_{\perp} < 1$, а $g_{\parallel} > 1$. Это означает, что вращение молекул вокруг короткой оси в нематической фазе при дипольной поляризации вещества является более заторможенным по сравнению с вращением молекул в изотропном состоянии, а вращение молекул вокруг продольной оси происходит, наоборот, значительно легче, чем в изотропно-жидком состоянии. Полученные результаты вполне согласуются с результатами теоретических исследований работы [8], в которой рассматриваются равновесные диэлектрические свойства термотропных жидких кристаллов.

Заключение

Установлено, что в мегагерцовом диапазоне частот электрического поля (10^{-1} - 10^2) МГц дисперсия параллельной составляющей диэлектрической проницаемости ϵ'_{\parallel} характеризуется двумя релаксационными процессами — низкочастотным ($\tau_{\parallel} \sim 3 \cdot 10^{-8}$ с) и высокочастотным ($\tau_{\parallel\text{в}} \sim 1,5 \cdot 10^{-9}$ с). Механизмы дисперсии обусловлены вращением полярных молекул вокруг их коротких и длинных осей, соответственно. Дисперсии перпендикулярной составляющей диэлектрической проницаемости ϵ'_{\perp} соответствует спектр времен релаксации. Дисперсия диэлектрической проницаемости в изотропной фазе ϵ'_{is} характеризуется только одним релаксационным процессом ($\tau_{is} \sim 6 \cdot 10^{-9}$ с). Механизм этой дисперсии связан с вращением молекул вокруг их коротких осей.

Установлено, что наличие полярных групп в составе молекул ЖК существенно влияет на величину макроскопических диэлектрических проницаемостей ЖК и их анизотропию. Мы полагаем, что изучение жидкокристаллических соединений с большими дипольными моментами в радиочастотном диапазоне частот позволило бы более детально исследовать молекулярные механизмы диэлектрической релаксации, в том числе, например, связанные с сегнетоэлектрическим упорядочением в нематических жидких кристаллах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беляев В. В. 14-я Европейская конференция по жидким кристаллам (ECLC-2017), 25-30 июня 2017, Москва / В. В. Беляев, Б. И. Островский, Е. С. Пикина // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2018. Том 18. № 1. С. 84-91.

2. Ковшик А. П. Диэлектрическая релаксация в расплавах карбоксилановых дендримеров с алкилоксицианобифенильными концевыми группами / А. П. Ковшик, Д. А. Рагимов, С. А. Ковшик, Н. И. Бойко, А. В. Лезов, Е. И. Рюмцев // Журнал физической химии. 2003. Том 77. № 6. С. 1041-1045.
3. Маллабоев У. М. Влияние сквозной проводимости на низкочастотную диэлектрическую поляризацию жидких кристаллов / У. М. Маллабоев, В. И. Новоселов // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2018. Том 18. № 1. С. 24-29.
4. Рюмцев Е. И. Диэлектрическая релаксация растворов жидкокристаллического α -цианстильбена в неполярном жидкокристаллическом растворителе / Е. И. Рюмцев, А. П. Ковшик, Д. А. Рагимов, А. А. Аббас-заде, В. Н. Цветков // Доклады Академии наук. 1999. Том 366. № 2. С. 213-215.
5. Рюмцев Е. И. Равновесные и динамические электрооптические свойства нематической и изотропной фаз 4-н-алкокси-4-цианобифенилов. / Е. И. Рюмцев, С. Г. Полушин, К. Н. Тарасенко, А. П. Ковшик // Журнал физической химии. 1995. Том 69, № 5, С. 940-943.
6. Сабуров Б. С. Молекулярные механизмы дипольной поляризации термотропных жидких кристаллов в радиочастотном диапазоне / Б. С. Сабуров, У. М. Маллабоев, А. П. Ковшик, Е. И. Рюмцев // Доклады Академии наук Таджикской ССР. 1987. Том 30. № 2. С. 99-102.
7. Таблицы физических величин: справочник. / Под ред. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1006 с.
8. Цветков В. Н. К теории диэлектрической анизотропии нематических жидких кристаллов / В. Н. Цветков // Вестник ЛГУ. 1970. № 4. С. 26-37.
9. Bottcher C. J. Theory of Electric Polarization. / C. J. Bottcher. Amsterdam, 1952. 490 pp.
10. Cole K. S. Dispersion and absorption in dielectrics: I. Alternating current characteristics / K. S. Cole, R. H. Cole // Journal of Chemical Physics. 1941. Vol. 9. No 4. Pp. 341-351.
11. Cole K. S. Dispersion and absorption in dielectrics: II. Direct current characteristics / K. S. Cole, R. H. Cole // Journal of Chemical Physics. 1942. Vol. 10. Pp. 98-105.
12. Cole R. H. On the Analysis of Dielectric Relaxation Measurements / R. H. Cole // Journal of Chemical Physics. 1955. Vol. 23. No 3. Pp. 493-499.
13. Cole R. H. Theories of Dielectric Polarization and Relaxation / R. H. Cole // Progress in Dielectrics. 1961. Vol. 3. Pp. 49-100.
14. Druon C. A Study of 4 Nonanoate, 4' Cyanobiphenyl Using Dielectric Relaxation Method / C. Druon, J. M. Wacrenier // Molecular Crystals and Liquid Crystals. 1982. Vol. 88. Pp. 99-108.
15. Maier W. Eine einfache Theorie der dielektrischen Eigenschaften homogen orientierter kristallinglüssiger Phasen des nematischen Typs / W. Maier, G. Meier // Zeitschrift für Naturforschung. 1961. Vol. 16a. No. 3. Pp. 262-267.
16. Schadt M. Dielectric Properties of Some Nematic Liquid Crystals with Strong Positive Dielectric Anisotropy / M. Schadt // Journal of Chemical Physics. 1972. Vol. 56. No. 4. Pp. 1494-1497.

Umardjon M. MALLABOEV¹
Victor I. NOVOSELOV²
Olga S. ZAITSEVA³

UDC 548.0:532.793

**MOLECULAR MECHANISMS
OF HIGHLY POLAR LIQUID CRYSTAL
DIELECTRIC POLARIZATION**

- ¹ Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor,
Department of Electric Power,
Tyumen Industrial University,
Tobolsk Industrial Institute (branch)
umallaboev@rambler.ru
- ² Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor,
Department of Natural Sciences and Humanities,
Tyumen Industrial University,
Tobolsk Industrial Institute (branch)
vivnovoselov@yandex.ru
- ³ Cand. Sci. (Ped.), Associate Professor,
Department of Natural Sciences and Humanities,
Tyumen Industrial University,
Tobolsk Industrial Institute (branch)
teacherolgaz@gmail.com

Abstract

This article studies the dielectric constants of the nematic ε_{\parallel} , ε_{\perp} , and isotropic ε_{is} phases of a highly polar liquid crystal of 4-cyanophenyl ether of 4'-n-octyloxybenzoic acid in the megahertz range of electric field frequencies (10^5 - 10^8) Hz, as well as the anisotropy of the dielectric constant $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$. The authors have revealed the relaxation processes and mechanisms responsible for them. In addition, they calculated the relaxation times, dipole polarization activation energy, and deceleration parameters in the nematic phase.

Citation: Mallaboev U. M., Novoselov V. I., Zaitseva O. S. 2021. "Molecular mechanisms of highly polar liquid crystal dielectric polarization". Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy, vol. 7, no. 1 (25), pp. 44-59.
DOI: 10.21684/2411-7978-2021-7-1-44-59

The design of a measuring cell is presented, which allows studying the dielectric constant of the liquid crystal at various orientations of the director \vec{n} (provided by the magnetic field) relative to an alternating electric field with small volumes of matter.

The results show that the dispersion of the dielectric constant ϵ'_{\parallel} in the investigated frequency range of the electric field is characterized by two relaxation processes with $\tau_{\parallel} \sim 3 \cdot 10^{-8}$ s and $(\tau_{\parallel B}) \sim 1,5 \cdot 10^{-9}$ s. The dispersion mechanisms ϵ'_{\parallel} are due to the rotation of polar molecules about their short and long axes respectively. The dispersion of the dielectric constant ϵ'_{\perp} corresponds to the spectrum of relaxation times. The dispersion mechanisms ϵ'_{\perp} are associated with two relaxation processes: the precession of molecules along a cone within the spatial angle allowed by the value of the order parameter of the liquid crystal $S < 1$, and the rotation of molecules around the longitudinal axes. The relaxation times corresponding to these mechanisms are commensurate with each other. The dispersion of the dielectric constant in the isotropic phase ϵ'_{is} is characterized by a relaxation process with $\tau_{is} \sim 6 \cdot 10^{-9}$ s. The dispersion mechanism ϵ'_{is} is due to the rotation of molecules around short axes.

Keywords

Liquid crystals, dielectric permeability, dispersion of dielectric constant, polarization mechanisms.

DOI: 10.21684/2411-7978-2021-7-1-44-59

REFERENCES

1. Belyaev V. V., Ostrovsky B. I., Pikina E. S. 2018. "The 14th European conference on liquid crystals (ECLC 2017), June 25–30, 2017, Moscow". Liquid Crystals and Their Application, vol. 18, no. 1, pp. 84-91. [In Russian]
2. Kovshik A. P., Ragimov D. A., Kovshik S. A., Boyko N. I., Lezov A. V., Ryumtsev E. I. 2003. "Dielectric relaxation in melts of carboxylan dendrimers with alkyloxycyanobiphenyl end groups". Journal of Physical Chemistry, vol. 77, no. 6, pp. 1041-1045. [In Russian]
3. Mallaboev U. M., Novoselov V. I. 2018. "The effect of through conductivity on the low-frequency dielectric polarization of liquid crystals". Liquid Crystals and Their Application, vol. 18, no. 1, pp. 24-29. [In Russian]
4. Ryumtsev E. I., Kovshik A. P., Ragimov D. A., Abbas-zade A. A., Tsvetkov V. N. 1999. "Dielectric relaxation of solutions of liquid crystalline α -cyanostilbene in a nonpolar liquid crystal solvent". Doklady Akademii Nauk, vol. 366, no. 2, pp. 213-215. [In Russian]
5. Ryumtsev E. I., Polushin S. G., Tarasenko K. N., Kovshik A. P. 1995. "The equilibrium and dynamic electro-optical properties of the nematic and isotropic phases of 4-n-alkoxy-4-cyanobiphenyls". Journal of Physical Chemistry, vol. 69, no. 5, pp. 940-943. [In Russian]
6. Saburov B. S., Mallaboev U. M., Kovshik A. P., Ryumtsev E. I. 1987. "Molecular mechanisms of the dipole polarization of thermotropic liquid crystals in the radio frequency range". Doklady Akademii Nauk Tadzhikskoy SSR, vol. 30, no. 2, pp. 99-102. [In Russian]
7. Kikoin I. K. (ed.). 1976. Tables of Physical Quantities. Directory. Moscow: Atomizdat. 1006 pp. [In Russian]

8. Tsvetkov V. N. 1970. "On the theory of dielectric anisotropy of nematic liquid crystals". Bulletin of Leningrad State University, no. 4, pp. 26-37. [In Russian]
9. Bottcher C. J. 1952. Theory of Electric Polarization. Amsterdam. 490 pp.
10. Cole K. S., Cole R. H. 1941. "Dispersion and Absorption in Dielectrics: I. Alternating Current Characteristics". Journal of Chemical Physics, vol. 9, no. 4, pp. 341-351.
11. Cole K. S., Cole R. H. 1942. "Dispersion and Absorption in Dielectrics: II. Direct Current Characteristics". Journal of Chemical Physics, vol. 10, pp. 98-105.
12. Cole R. H. 1955. "On the Analysis of Dielectric Relaxation Measurement". Journal of Chemical Physics, vol. 23, no. 3, pp. 493-499.
13. Cole R. H. 1961. "Theory of Dielectric Polarization and Relaxation". Progress in Dielectrics, vol. 3, pp. 49-100.
14. Druon G., Wacrenier J. M. 1982. "A Study of 4 Nonanoate 4' Cyanobiphenyl Using Dielectric Relaxation Method". Molecular Crystals and Liquid Crystals, vol. 88, pp. 99-108.
15. Maier W., Meier G. 1961. "Eine einfache Theorie der dielectricischen Eigenschaften homologen orientierter Kristallinflüssiger Phasen des Nematischen Typs". Zeitschrift für Naturforschung, vol. 16a, no. 3, pp. 262-267.
16. Schadt M. 1972. "Dielectric Properties of Some Nematic Liquid Crystals with Strong Positive Dielectric Anisotropy". Journal of Chemical Physics, vol. 56, no. 4, pp. 1494-1497.