

УДК 532.783

З. Х. Куватов, **А. Н. Трофимов**, Т. З. Кондрашова

АНИЗОТРОПИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕМАТИЧЕСКОЙ МЕЗОФАЗЫ ДВУХ ГОМОЛОГОВ 4-НИТРОБЕНЗИЛИДЕН-4'-АЛКИЛОКСИАНИЛИНА

Башкирский государственный университет
ул. Заки Валиди, 32, 450076 Уфа, Россия. E-mail: smectic@mail.ru

Представлены результаты экспериментального исследования диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь седьмого и восьмого гомологов 4-нитробензилиден-4'-алкилоксианилина. Вещества образуют нематическую мезофазу. Приведены зависимости диэлектрических параметров от температуры, частоты измерительного электрического поля и от ориентирующего действия внешнего магнитного поля. Из результатов следует, что диэлектрическая анизотропия нематиков $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ положительная, причем значение ϵ_a седьмого гомолога заметно превосходит анизотропию нематика восьмого гомолога. В нематической мезофазе наблюдается низкочастотная дисперсия параллельной компоненты диэлектрических параметров.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, нематики, диэлектрическая проницаемость, анизотропия, дисперсия.

Z. Kh. Kuvatov, **A. N. Trofimov**, T. Z. Kondrashova

ANISOTROPY OF DIELECTRIC PROPERTIES OF THE NEMATIC MESOPHASE OF TWO 4-NITROBENZYLIDENE-4'-ALKYLOXYANILINE HOMOLOGUES

Bashkir State University
Validi Zaki str., 32, 450076 Ufa, Russia. E-mail: smectic@mail.ru

The paper presents experimental results of the research of the dielectric constant and dielectric loss tangent of the seventh and eighth 4-nitrobenzylidene-4'-alkyloxyaniline homologues. Both compounds form a nematic mesophase. The dependences of dielectric parameters on temperature, frequency of a measuring electric field and the orienting effect of an external magnetic field are given. The results show that the dielectric anisotropy of nematics $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ is positive and the value ϵ_a of the seventh homologue is significantly greater than the anisotropy of the eighth homologue. In the nematic mesophase the low-frequency dispersion of a parallel component of the dielectric parameters is observed.

Key words: liquid crystals, nematics, dielectric constant, anisotropy, dispersion.

Введение

Значительную информацию о структуре и свойствах вещества дает изучение его диэлектрических свойств в зависимости от частоты, температуры и действия внешних полей. В жидких кристаллах нематического типа анизотропия статической диэлектрической проницаемости будет определяться вкладом анизотропии поляризуемости и зависящей от направления суммарного дипольного момента молекулы, анизотропии ориентационной поляризации. С увеличением частоты измерительного поля поведение диэлектрической проницаемости определяется степенью заторможенности вращения молекул. Так, для длинных молекул вращение продольной компоненты суммарного дипольного момента вокруг поперечной моле-

кулярной оси выделяется сильной заторможенностью.

В настоящей работе приведены результаты экспериментального исследования диэлектрических свойств двух ближайших гомологов гомологического ряда, являющихся нематогенами.

Объекты исследования и методика эксперимента

Были исследованы диэлектрические свойства седьмого и восьмого гомологов гомологического ряда 4-нитробензилиден-4'-алкилоксианилина. Методом поляризационной термомикроскопии было установлено, что оба соединения являются нематогенами. Этим же методом были определены и температуры фазовых переходов (табл.).

Температуры фазовых переходов

Исследованные вещества	Температурный интервал нематической мезофазы
$C_7H_{15}-O-C_6H_4-N=CH-C_6H_4-NO_2$ 4-нитробензилиден-4'-гептилоксианилин	54 ÷ 76,1 °C
$C_8H_{15}-O-C_6H_4-N=CH-C_6H_4-NO_2$ 4-нитробензилиден-4'-октилоксианилин	77 ÷ 84 °C

У четного гомолога температура просветления T_M выше, чем у нечетного. То есть расположение концевой группы четного гомолога усиливает анизотропию молекулы и, следовательно, молекулярный порядок, тогда как в нечетном гомологе наблюдается обратный эффект.

Измерения диэлектрических параметров ЖК проводились с использованием одной и той же ячейки, состоящей из двух плоскопараллельных стеклянных подложек с электродами на внутренних сторонах из окиси индия с оловом площадью $8,1 \times 10,0 \text{ мм}^2$ и зазором между ними 100 $\mu\text{м}$. Подготовленный образец ЖК заливался в ячейку при температуре изотропной фазы. Ячейка в специальном держателе помещалась в термостат цилиндрической формы с регулируемой температурой от 20 до 100 °C и соединялась коаксиальными линиями передач с измерителем добротности. Измерения диэлектрических параметров проводились на фиксированных частотах в интервале 50 кГц ÷ 30 МГц. Согласно [1], на таких высоких частотах не проявляются процессы приэлектродной поляризации и образования

двойного электрического слоя, вызванных движением ионов.

Однородная ориентация молекул в нематике достигалась действием магнитного поля, создаваемого между полюсами электромагнита. Величина индукции использованного магнитного поля равнялась 0,36 Т (в воздухе). Такая величина поля, как известно, достаточна для создания нематического монокристалла. Электромагнит был установлен на специальной площадке, имеющей свободу вращения вокруг неизменной вертикальной оси, которая совпадала с осью неподвижного цилиндрического термостата с ячейкой. Переориентация директора нематиков производилась поворотом только электромагнита. При этом все остальные узлы установки оставались неподвижными.

Исследованные вещества являются диамагнетиками. Удлиненная форма молекул позволяет утверждать, что нематики данных соединений характеризуются положительной анизотропией магнитной восприимчивости [2].

Поэтому молекулы будут ориентироваться длинными осями преимущественно вдоль направления магнитного поля. Отсюда, в одноосных нематиках главные значения тензора диэлектрические проницаемости ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} являются проницаемостями, измеренными в направлениях соответственно параллельном и перпендикулярном \vec{H} .

Результаты эксперимента и их обсуждение

Температурные зависимости статических (низкочастотных) значений ϵ_{\parallel} , ϵ_{\perp} и проницаемости в изотропной фазе ϵ_{is} приведены на рис. 1 и 2. Измерения проводились при последовательном понижении температуры, начиная с изотропной фазы. Заметим, что фазовый переход изотропная фаза \rightarrow нематик происходил при отключенном магнитном поле. Результаты получены на фиксированной частоте 50 kHz.

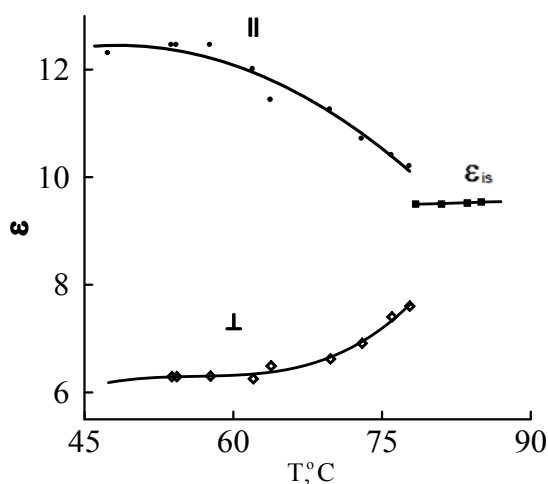


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости нитробензилиден-4-гептилоксианилина в изотропной и нематической фазах

Из рисунков 1 и 2 следует, что данные нематики имеют положительную анизотропию $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$. Согласно теории Майера и Мейера [3], положительный знак и значительная величина ϵ_a объясняется тем, что молекулы имеют ненулевой суммарный дипольный момент, образующий незначительный угол β с осью максимальной поляризуемости молекулы. При этом учитывается, что для длинных молекул

анизотропия поляризуемости всегда вносит положительный вклад. Вклад ориентационной поляризации в диэлектрическую анизотропию нематика исчезает, когда $1 - 3\cos^2\beta = 0$ ($\beta \cong 55^\circ$).

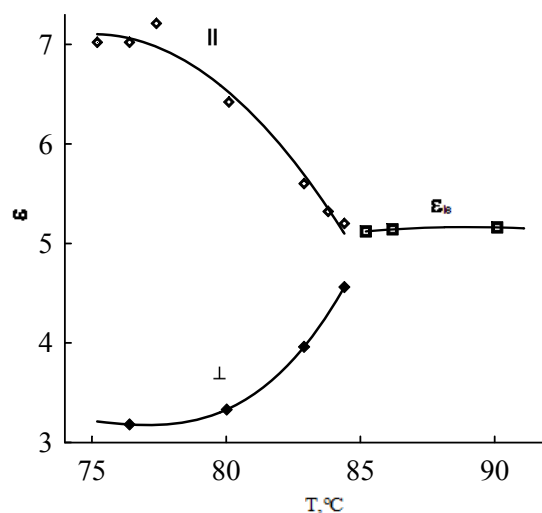


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости 4-нитробензилиден-4-октилоксианилина в изотропной и в нематической фазах

Диэлектрическая проницаемость в изотропной фазе, вблизи T_{NI} , не зависит от температуры, что свидетельствует об отсутствии ассоциации молекул и образования сиботаксических групп. При температуре T_{NI} значение средней проницаемости в нематической фазе $\langle \epsilon \rangle = 1/3(\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp})$ меньше значения ϵ_{is} .

На рисунках 3, а, б и 4, а, б приведены графики частотной зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_{\parallel} и тангенса угла потерь $(\text{tg}\delta)_{\parallel}$ данных нематиков, полученные при двух температурах. Результаты демонстрируют резкий спад ϵ_{\parallel} и увеличение потерь с ростом частоты.

Из графиков следует, что с понижением температуры область дисперсии смещается в сторону низких частот, т. е. увеличивается время релаксации процесса поляризации.

Согласно [2], низкочастотная дисперсия ϵ_{\parallel} присуща только жидкокристаллическому состоянию вещества. Причиной этого является сильная заторможенность вращения продольной компоненты суммарного дипольного момента молекулы вокруг поперечной оси молекулы.

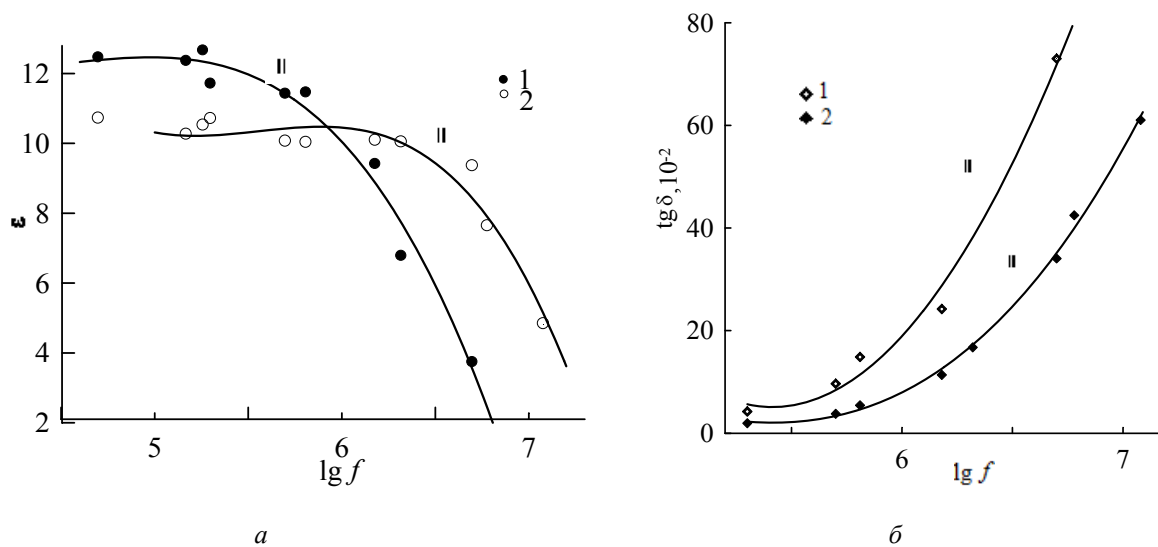


Рис. 3. Частотные зависимости:

a – диэлектрической проницаемости $\epsilon_{||}$, b – тангенса угла диэлектрических потерь $(\text{tg } \delta)_{||}$
4-нитробензилиден-4'-гептилтоксианилина, получены при температурах 57,7 °C (1) и 73 °C (2)

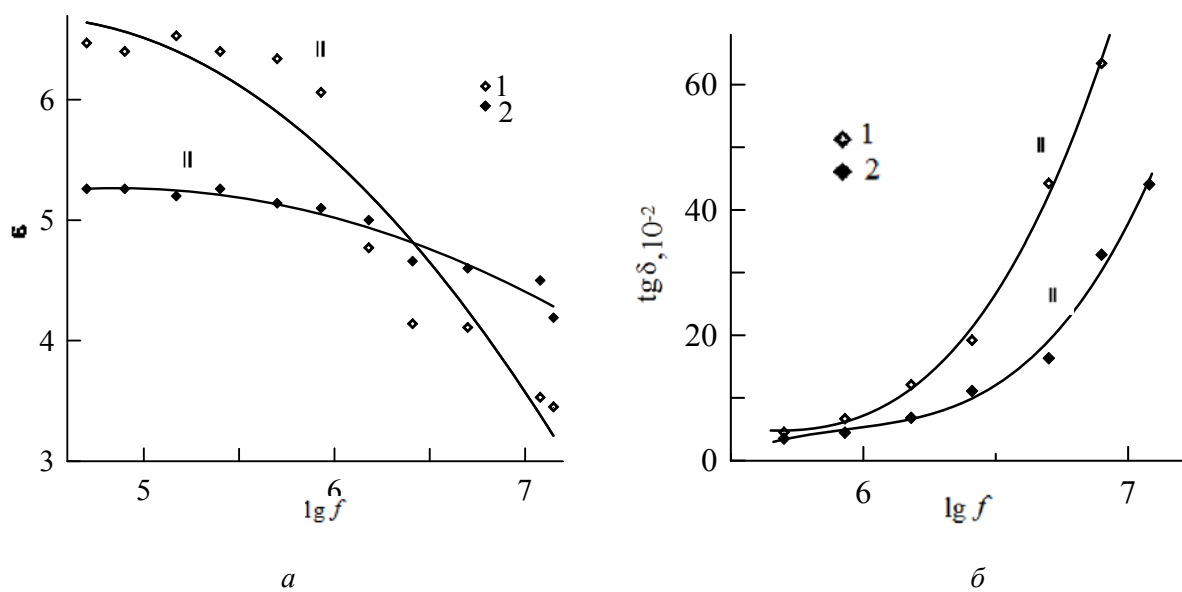


Рис. 4. Частотные зависимости:

a – диэлектрической проницаемости $\epsilon_{||}$, b – тангенса угла диэлектрических потерь $(\text{tg } \delta)_{||}$
4-нитробензилиден-4'-октилтоксианилина, полученные при температурах 80,1 °C (1) и 82,9 °C (2)

В этом диапазоне частот компоненты диэлектрических параметров, перпендикулярные оптической оси, не проявляют зависимость от частоты. Такой результат свидетельствует о том, что ориентационная поляризация перпендикулярного направления релаксирует гораздо быстрее, чем параллельного направления. Явление связано с облегченным вращением молекулы вокруг длинной оси.

Заключение

В работе представлены результаты экспериментального исследования диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь седьмого и восьмого гомологов 4-нитробензилиден-4'-алкилоксианилина. Приведены зависимости диэлектрических параметров от температуры и частоты измерительного электрического поля, а также от ориентирующего действия внешнего магнитного поля. Вещества образуют нематическую мезофазу. Из экспериментальных результатов следует, что диэлектрическая анизотропия нематиков ϵ_a положительная, причем величина ϵ_a седьмого гомолога заметно превосходит анизотропию нематика восьмого гомолога. В нематической мезофазе наблюдается низкочастотная дисперсия диэлектрических параметров нематиков, обусловленная заторможенностью вращения длинных молекул вокруг поперечных молекулярных осей [4].

Список литературы / References

1. *Беляев Б. А., Дрокин Н. А.* Исследование электрофизических характеристик границы электрод–жидкий кристалл методом импедансной спектроскопии // Физика твердого тела. 2015. Т. 57, вып. 1. С. 170–175 [*Belyaev B. A., Drokin N. A.* Impedance spectroscopy investigation of electrophysical characteristics of the electrode-liquid crystal interface // Physics of the Solid State. 2015. Vol. 57, Iss. 1. P. 181–187].
2. *Блинов Л. М.* Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М. : Наука, 1978. 116 с. [*Blinov L. M.* Elektro- i magnitooptika zhidkikh kristallov (Electro- and magneto-optics of liquid crystals). M. : Nauka, 1978. 116 p. (in Russian)].
3. *Maier W., Meier G.* Eine einfache theorie der dielektrischen eigenschaften homogen orientierter kristallinglussiger phasen des nematischen typs // Zs. Naturforsch. 1961. Vol. 16a. P. 262.
4. *Аверьянов Е. М.* Локальное поле и поляризуемость биомолекул в анизотропных средах // Жидкие кристаллы и их практическое применение. 2011. Вып. 4. С. 59–68 [*Aver'yanov E. M.* Lokal'noe pole i polarizuemost' biomolekul v anizotropnykh sredakh (Local field and polarizability of biomolecules in anisotropic media) // Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe primenenie (Liq. Cryst. & Appl. Russ. J.). 2011. Iss. 4. P. 59–68 (in Russian)].

Поступила в редакцию 20.04.2015 г.