

Дипольный момент и подвижность молекул в нематическом жидком кристалле 4-н-бутилового эфира [4'-н-гексилорифенил] бензойной кислоты в отсутствие внешних ориентирующих полей

© Т.П. Степанова, А.Э. Бурсиан, В.М. Денисов

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
199004 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: tams@imc.macro.ru

(Поступила в Редакцию 14 июня 2001 г.

В окончательной редакции 15 января 2002 г.)

Проведено исследование диэлектрической поляризации в не ориентированном внешними полями нематическом жидком кристалле 4-н-бутиловом эфире [4'-н-гексилорифенил] бензойной кислоты (БЭ[ГОФ]БК) в изотропном и мезофазном состоянии в области частот $10^3 - 10^7$ Hz. В изотропном расплаве обнаружены три области диэлектрического поглощения релаксационной природы. Показано, что две из них связаны с реориентационным движением индивидуальных молекул вокруг продольной оси (процесс I) и короткой оси (процесс II). Процессы I и II характеризуются временами релаксации $\tau \sim 10^{-9}$ и 10^{-8} s и энергией активации $\Delta U \sim 16$ и 23 kcal/mol соответственно; энергия активации процесса II в жидкокристаллической (ЖК) фазе возрастает до $\Delta U \sim 38$ kcal/mol. В изотропном расплаве в дополнение к процессам I и II в БЭ[ГОФ]БК в области низких частот имеет место процесс III, характеризующийся большими значениями времен релаксации $\tau \sim 10^{-7}$ и энергии активации $\Delta U \sim 28$ kcal/mol. Для установления природы процесса III проведено исследование температурной зависимости дипольных моментов и фактора корреляции Кирквуда в обеих фазах БЭ[ГОФ]БК. Значение фактора Кирквуда $g \sim 0.88$ в изотропной фазе БЭ[ГОФ]БК вблизи температуры перехода из мезофазы указывает на сохранение ориентационной упорядоченности молекул низкомолекулярного жидкого кристалла с компенсацией их дипольных моментов, свойственной ЖК-состоянию. Это обстоятельство позволяет считать, что третий процесс релаксации дипольной поляризации обусловлен кооперативной формой подвижности молекул в зародышах мезофазы в изотропном расплаве.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 97-03-32658).

Одним из аспектов актуальности исследования молекулярных взаимодействий в низкомолекулярных жидких кристаллах (НЖК) является включение их в химическую структуру макромолекул полимеров.

Молекулярные группировки или мезогенные фрагменты, являющиеся по своей химической структуре НЖК, могут входить в структуру главных или боковых цепей макромолекул. Их присутствие может быть ответственным за конформационные и динамические свойства макроцепей. В связи с этим НЖК могут быть использованы как модели при изучении молекулярных взаимодействий в жидкокристаллических (ЖК) полимерах [1–3]. В проведенных нами ранее исследованиях дипольных моментов и диэлектрической релаксации линейных и гребнеобразных полимеров с мезогенными фрагментами в боковых или основных цепях [4–7] обнаружено несколько форм молекулярной подвижности, обусловленных кинетическими свойствами мезогенных фрагментов. Наряду с мелкомасштабными формами молекулярного движения (время релаксации $\tau \sim 10^{-9}$ s), связанными с реориентационным движением парциальных дипольных моментов отдельных молекулярных группировок в мезогенном фрагменте, в макромолекулярном клубке фиксируется диэлектрическая дисперсия с большими временами релаксации ($\tau \sim 10^{-6}$ s). Этот вид подвижности рассматривается нами как коопера-

тивная форма реориентационного движения мезогенных фрагментов в зародышах их упорядоченного взаиморасположения, имеющих место уже в разбавленных растворах ЖК полимеров. Изучение конформационных свойств изолированных макромолекул ЖК полимеров гребнеобразного строения указывает на наличие упорядочения мезогенных фрагментов внутри макромолекулярного клубка [8,9]. Значения фактора корреляции Кирквуда g ($g = \langle M^2 \rangle / N \mu_0^2$, где $\langle M^2 \rangle$ — средний квадрат дипольного момента макромолекулы, N — число мономерных звеньев, μ_0^2 — квадрат дипольного момента свободного мономерного звена) в этих полимерах оказались близкими к значениям g в анизотропных растворах НЖК, структура которых близка к структуре мезогенного фрагмента в макромолекуле.

В связи с этим в изотропном расплаве НЖК следует ожидать наличие гетерофазных флуктуаций внутри гомофазного окружения выше температуры перехода из ЖК фазы в изотропную. В работе [10] по изучению гетерофазных флуктуаций Френкель отмечает, что в окрестности точек фазовых переходов (температура или давление), которые определяются условиями термодинамического равновесия между соответствующими фазами, возникают гетерогенные или „гетерофазные“ флуктуации. Возникновение зародышей новой фазы внутри практически гомогенного вещества имеет место при

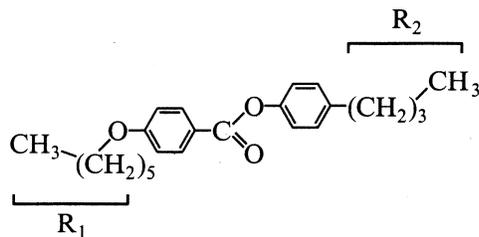


Рис. 1. Химическая формула термотропного нематического жидкого кристалла 4-н-бутилового эфира [4'-н-гексилоксифенил] бензойной кислоты (БЭ[ГОФ]БК): $R_1-O-Ph-COO-Ph-R_2$, где Ph — фениловый и R — алкильные радикалы (R_1 — гексилловый, R_2 — бутиловый).

охлаждении или нагревании, т.е. в термодинамически неустойчивом состоянии.

Исследование методом диэлектрической поляризации механизмов внутримолекулярных взаимодействий, находящихся свое отражение в таких молекулярных характеристиках и свойствах, как поляризуемость, дипольные моменты, молекулярная динамика (времена релаксации дипольной поляризации и энергии активации), дает информацию об анизотропии межмолекулярных взаимодействий, которые в свою очередь обуславливают мезогенность вещества в целом.

Как было показано нами ранее [11], метод диэлектрической поляризации является чувствительным инструментом для обнаружения изменения динамики молекул в зависимости от характера межмолекулярных взаимодействий в системе. Поэтому данный метод был использован, чтобы выяснить, имеют ли место упорядоченные области, кластеры, в изотропном состоянии НЖК в отсутствие постоянного внешнего ориентирующего поля.

В данной работе представлено изучение методом диэлектрической поляризации особенностей молекуляр-

ного движения и внутреннего вращения в термотропном НЖК — 4-н-бутилового эфира [4'-н-гексилоксифенил] бензойной кислоты (БЭ[ГОФ]БК) — в изотропном расплаве и мезофазном состоянии. На рис. 1 приведена формула этого соединения.

Как следует из работы [12], рассматривающей структуру низкомолекулярных кристаллов в связи с типом образуемой ими мезофазы, БЭ[ГОФ]БК относится к классу типичных термотропных нематиков.

1. Методика

Идентификация молекулярной структуры исследуемого соединения БЭ[ГОФ]БК проведена по данным спектра протонного магнитного резонанса. Спектр записан на спектрометре Bruker AC-200 (рабочая частота 200 МГц) для 5% раствора в $CDCl_3$ при комнатной температуре. При отнесении сигналов учитывали инкременты заместителей ароматических структур и корреляционные таблицы постоянных экранирования. Вид спектра и отнесение сигналов приведены на рис. 2.

Диэлектрические измерения проведены в герметичных стеклянных ячейках-бюксах с жесткой системой платиновых пластинчатых или цилиндрических коаксиальных электродов. В межэлектродном пространстве отсутствуют конструкционные материалы. Конструкции использованных в работе ячеек являются модификацией описанной нами ранее ячейки, предназначенной для измерений диэлектрической проницаемости жидкостей [13]. Резервуар ячеек снабжен „рубашкой“ для пропускания термостатирующей жидкости, выполненной как единое целое с резервуаром. В крышку ячейки-бюкса, несущую систему электродов, вмонтирована стеклянная трубка для ввода термопары. Собственная электрическая емкость конденсаторов составляла

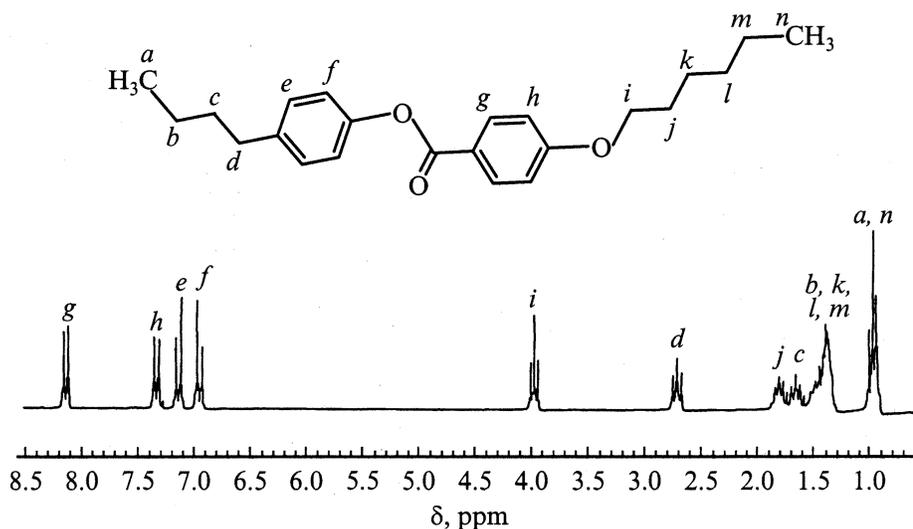


Рис. 2. ПМР-спектр БЭ[ГОФ]БК.

$C_0 = 4.52$ pF (Pt-пластины с межэлектродным зазором $\delta = 0.12$ cm) и $C_0 = 3.65$ pF (цилиндрические поверхности с $\delta = 0.2$ cm) с объемом заполнения ~ 0.5 и ~ 1 cm³ соответственно. БЭ[ГОФ]БК в резервуаре конденсатора сначала расплавляли до состояния изотропной жидкости, а затем закрывали резервуар крышкой бокса, несущей впаянную в нее систему электродов. Температура в конденсаторе поддерживалась с помощью термостата U-8 с точностью до 0.1° . При проведении измерений диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь вещество БЭ[ГОФ]БК нагревалось до 80°C и охлаждалось со скоростью $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ с выдержкой при фиксированных температурах в течение 20–30 min. Прозрачность измерительной диэлектрической ячейки позволяла визуально фиксировать температуры фазовых переходов в БЭ[ГОФ]БК, которые составляли для перехода из кристалла в ЖК-состояние и далее в изотропный расплав 29 и $\sim 44^\circ\text{C}$ соответственно. Статистическую диэлектрическую проницаемость ϵ определяли в конденсаторе с $C_0 = 4.53$ pF на мосте TESLA BM484 ($f = 1.592 \cdot 10^3$ Hz) с точностью не хуже ± 0.001 . Плотность ρ вещества БЭ[ГОФ]БК определяли поплавковым методом [14] с точностью ± 0.0002 g/cm³.

Дипольный момент рассчитывали по формуле Онзагера [15]

$$\left[\frac{(\epsilon - n^2)(2\epsilon + n^2)}{\epsilon(n^2 + 2)^2} \right] = \frac{4}{3} (\pi N/M) \rho (\mu^2 / 3kT), \quad (1)$$

где ϵ , n , ρ , μ , M — диэлектрическая проницаемость, показатель преломления, плотность, дипольный момент, молекулярная масса БЭ[ГОФ]БК соответственно, T — температура в градусах Кельвина, k — постоянная Больцмана и N — число Авогадро.

Показатель преломления БЭ[ГОФ]БК определяли из выражения для молярной рефракции R

$$R = (M/\rho)(n^2 - 1)/(n^2 + 2). \quad (2)$$

Значение молярной рефракции рассчитывали из молярных рефракций связей молекулы БЭ[ГОФ]БК [16].

Фактор диэлектрических потерь определяли в конденсаторе с $C_0 = 3.65$ pF на Q-метре VM-560 и на приборе Novocontrol (Broadband dielectric converter) в области частот $10^3 - 10^7$ Hz с точностью не хуже $\pm 0.5\%$. Время релаксации и энергию активации дипольной поляризации определяли из уравнения Аррениуса

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta U/kT). \quad (3)$$

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Дипольный момент БЭ[ГОФ]БК. Измерения электрической емкости конденсатора, заполненного БЭ[ГОФ]БК, проведены при нагревании и охлаждении. Результаты этих измерений представлены на рис. 3. Участок кривой 1 соответствует переходу ЖК из твердого состояния в жидкокристаллическое. Этот

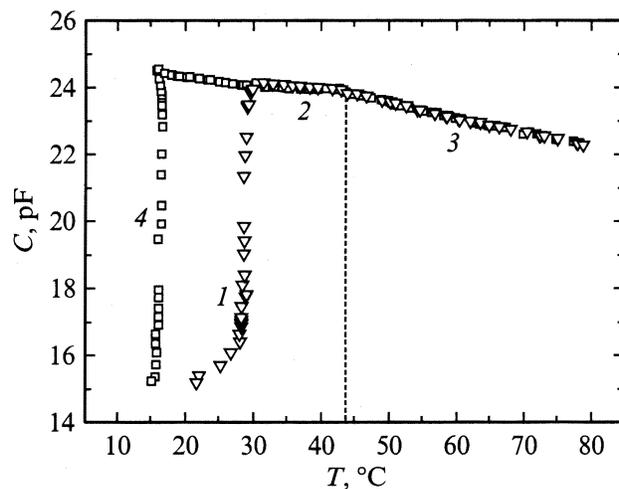


Рис. 3. Температурная зависимость электрической емкости конденсатора с БЭ[ГОФ]БК при нагревании (1–3) и охлаждении (3, 2, 4).

переход фиксируется при $T = 29^\circ\text{C}$. Ввиду того что нематические жидкие кристаллы характеризуются только одним пространственным направлением ориентационной упорядоченности молекул, в отсутствие внешних ориентирующих полей переход в изотропный расплав сопровождается плавным изменением диэлектрических параметров. Так, в нематике температура перехода в изотропное состояние может быть зафиксирована по изменению наклона температурной зависимости диэлектрической проницаемости. Видно, что при температуре $\sim 43-44^\circ\text{C}$ имеет место изменение температурного коэффициента диэлектрической проницаемости. Эта область температур соответствует фазовому переходу нематик–изотропный расплав в БЭ[ГОФ]БК. Из рис. 3 также видно, что при охлаждении изотропного расплава (участки кривой 3, 2, 4) в выбранных экспериментальных условиях БЭ[ГОФ]БК переходит в твердое состояние при температуре $\sim 16^\circ\text{C}$, т.е. легко переохлаждается.

На рис. 4 представлены зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(a)$, плотности $\rho(b)$ и показателя преломления $n(c)$ БЭ[ГОФ]БК в интервале температур $30-65^\circ\text{C}$. Видно, что температура перехода нематик–изотропный расплав фиксируется как изменение температурного коэффициента этих зависимостей в различных фазах БЭ[ГОФ]БК в одной и той же области температур $\sim 43-44^\circ\text{C}$. С помощью данных, представленных на рис. 4, по формуле (1) рассчитаны эффективные молекулярные дипольные моменты БЭ[ГОФ]БК, μ_{eff} . В результате межмолекулярных взаимодействий в БЭ[ГОФ]БК величина μ_{eff} в соответствии с теорией поляризации Онзагера должна отличаться от истинного значения дипольного момента изолированной молекулы в „вакууме“ μ_0 . На рис. 5, а приведены значения μ_{eff} в зависимости от температуры. Величина $\mu_{\text{eff}} = 2.28D$ при 30°C и возрастает до значения

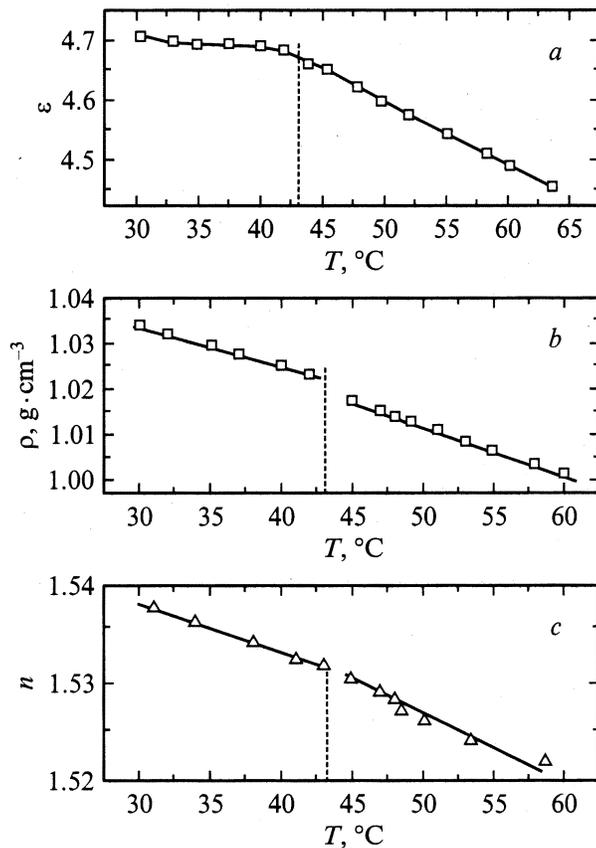


Рис. 4. Диэлектрическая проницаемость ϵ (a), плотность ρ (b) и показатель преломления n (c) БЭ[ГОФ]БК в зависимости от температуры.

$\mu_{\text{эф}} = 2.35D$ при 42°C . Из рис. 5, a видно, что температурный коэффициент дипольного момента БЭ[ГОФ]БК меняется при переходе из изотропного состояния в ЖК-состояние. Значения дипольного момента в изотропном состоянии больше, чем в мезоморфном, и при 60°C $\mu_{\text{эф}} = 2.38D$.

Для оценки дипольного момента изолированной молекулы μ_0 был проведен расчет геометрии молекулы полуэмпирическим квантово-химическим методом РМЗ по программе HYPERCHEM 5.0 [17]. Получено, что длина молекулы БЭ[ГОФ]БК в предельно вытянутой трансконформации (в отношении расположения алкильных радикалов к оси молекулы) составляет 24.4 \AA . Ширина молекулы приблизительно равна 5.0 \AA , а толщина зависит от взаимного расположения бензольных колец и может изменяться от 1.8 (при плоскопараллельном расположении) до 5.0 \AA (при перпендикулярном расположении). В нашем случае с учетом ван-дер-ваальсовых радиусов предельно вытянутая трансконформация молекулы может быть описана цилиндром длиной $L = 26.7$ и диаметром $D = 7.3 \text{ \AA}$. Расчет предельно вытянутой цисконформации дает близкие величины длины модельного цилиндра и его диаметра ($L = 26.5$, $D = 7.6 \text{ \AA}$).

Как видно из рис. 1, в молекуле БЭ[ГОФ]БК содержится несколько полярных группировок, дипольные моменты которых определены в работе [18]. В центральную часть молекулы входит полярная сложноэфирная группа $-\text{COO}-$ с дипольным моментом $\sim 1.9D$, а также полярная группа Ph-O-C с дипольным моментом $\sim 1.28D$; дипольный момент группы Ph-R равен $\sim 0.36D$. При условии свободного внутреннего вращения этих парциальных дипольных моментов были рассчитаны дипольные моменты для цис- и трансконформаций молекул БЭ[ГОФ]БК. Они составляют $2.49D$ для трансконформации и $2.47D$ для цисконформации. Таким образом, можно принять за аппроксимированное значение молекулярного дипольного момента БЭ[ГОФ]БК в „вакууме“ $\mu_0 \sim 2.5D$. С помощью этого значения авторы рассчитали фактор корреляции в ориентациях дипольных молекул g (фактор Кирквуда [19]) по формуле

$$g = \mu_{\text{эф}}^2 / \mu_0^2. \quad (4)$$

Эти данные приведены на рис. 5, b. Как видно из рис. 5, a, b, в обеих фазах БЭ[ГОФ]БК экспериментальные значения $\mu_{\text{эф}} < \mu_0 \sim 2.5D$, а величина $g < 1$. Фактор корреляции возрастает с температурой: $g = 0.84-0.88$ в ЖК-фазе, $g = 0.89-0.91$ в изотропном расплаве БЭ[ГОФ]БК. Величины g , меньшие единицы, однозначно указывают на предпочтительную межмолекулярную упаковку с компенсацией молекулярных дипольных моментов. С повышением температуры инертность теплового движения возрастает, и ориентационное взаимопорядочение молекул БЭ[ГОФ]БК должно ослабевать. В этом случае взаимокомпенсация молекулярных дипольных моментов уменьшается, и значения $\mu_{\text{эф}}$ и g возрастают. В изотропном расплаве скорость возрастания μ и g с температурой замедляется, и их величины стремятся к постоянным значениям, $\mu = 2.38D$ и $g = 0.91$.

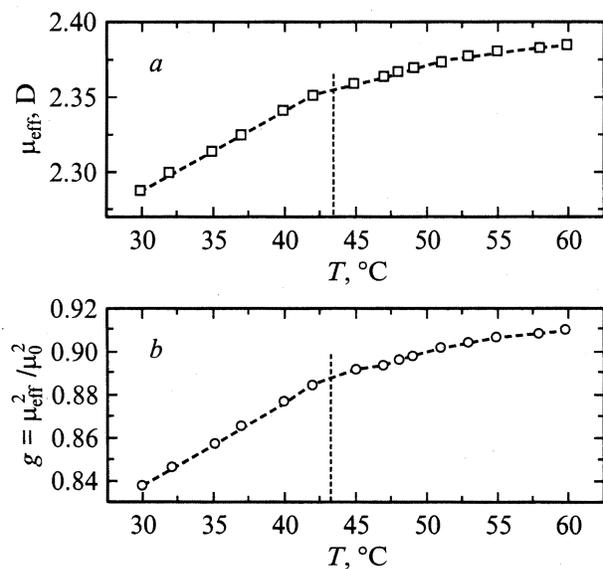


Рис. 5. Дипольный момент $\mu_{\text{эф}}$ (a) и фактор корреляции $g = \mu_{\text{эф}}^2 / \mu_0^2$ (b) БЭ[ГОФ]БК в зависимости от температуры.

В окрестности температуры перехода НЖК в изотропный расплав ($T \sim 44^\circ\text{C}$) фактор корреляции остается меньшим единицы, $g \sim 0.88-0.89$. Это может указывать на сохранение в изотропном расплаве областей с упорядоченным расположением длинных осей анизодиаметричных молекул БЭ[ГОФ]БК друг относительно друга с компенсацией их молекулярных дипольных моментов. Изменение с температурой молекулярных дипольных моментов БЭ[ГОФ]БК согласуется с результатами исследования спин-спиновой ядерной магнитной релаксации в БЭ[ГОФ]БК в изотропном расплаве [20].¹ В этой работе оценен параметр локального порядка в кластерах БЭ[ГОФ]БК, рассматриваемых в соответствии с теорией Френкеля [10] как зародыши нематической фазы в континууме изотропной жидкости.

Таким образом, исследование дипольных моментов НЖК БЭ[ГОФ]БК показало наличие ориентационного упорядочения молекул БЭ[ГОФ]БК как в ЖК-состоянии, так и в изотропном расплаве в отсутствие внешних ориентирующих полей. Конформационные и стерические свойства молекул БЭ[ГОФ]БК определяют характер их молекулярного упорядочения, характеризующегося компенсацией молекулярных дипольных моментов.

2.2. Молекулярная подвижность в БЭ[ГОФ]БК. Рассмотрим данные по релаксации дипольной поляризации БЭ[ГОФ]БК в изотропном расплаве и в ЖК-состоянии в условиях отсутствия внешних ориентирующих полей.

В качестве примера на рис. 6 приведены изменения тангенса угла диэлектрических потерь в зависимости от температуры и частоты. Штриховыми линиями на рисунке отмечены температуры, при которых имеют место следующие фазовые переходы: из изотропного расплава в жидкокристаллическое при $\sim 43^\circ\text{C}$ и из жидкокристаллического в кристаллическое² при $\sim 24.5^\circ\text{C}$. Из рис. 6 видно, что в ЖК- и в изотропной фазах на всех зависимостях фактора диэлектрических потерь от температуры фиксируются процессы релаксации дипольной поляризации.

На рис. 7 сведены в координатах Аррениуса ($-\lg \tau - T^{-1}$) времена релаксации дипольной поляризации τ , определенные по частотному или температурному положению $\text{tg } \delta_{\text{max}}$. Из рис. 7 видно, что в использованном диапазоне частот и температур времена релаксации образуют три зависимости I, II и III. В области самых высоких частот зависимость ($-\lg \tau - T^{-1}$) (процесс I) является единой для обеих фаз БЭ[ГОФ]БК и мо-

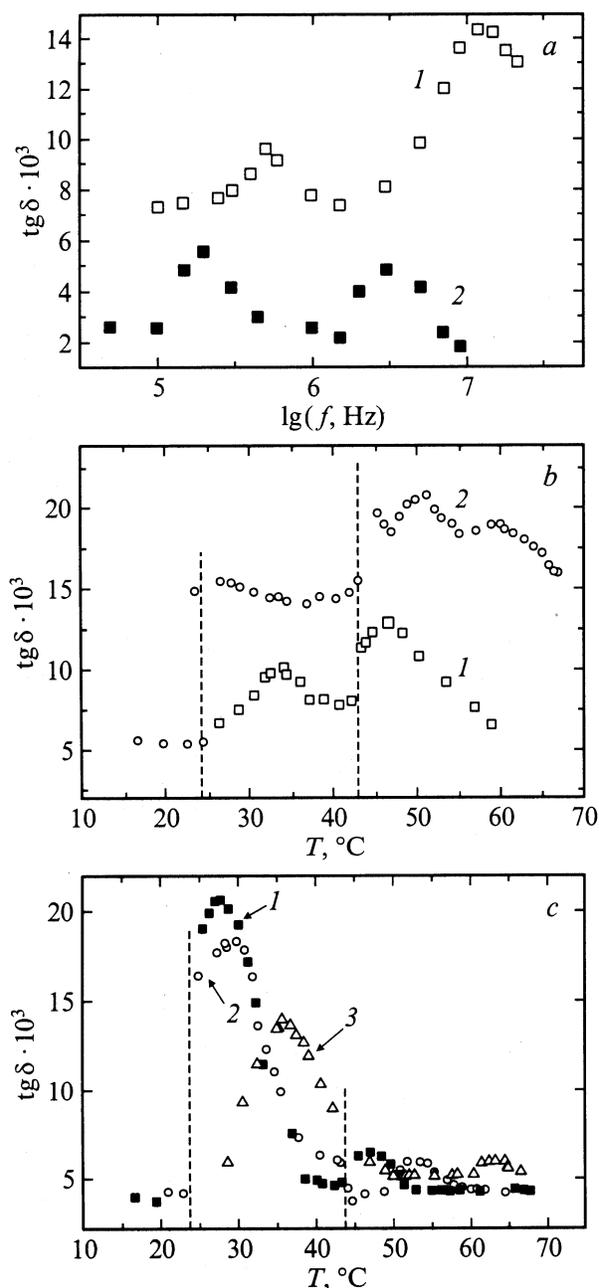


Рис. 6. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ в БЭ[ГОФ]БК от частоты (a) и температуры (b, c). a — в изотропном расплаве при 57°C (1), в ЖК-состоянии при 27°C (2); b — 5 (1), 21 МГц (2); c — 0.15 (1), 0.3 (2), 1 МГц (3).

¹ Следует отметить, что в написании структурной формулы и в названии НЖК, исследованного в [20], допущена опечатка. В [20] и в данной работе проведено изучение одного и того же материала — низкомолекулярный жидкий кристалл 4-н-бутиловый эфир [4'-н-гексилсифенил] бензойной кислоты.

² Вещество БЭ[ГОФ]БК легко переохлаждается. Температурный интервал его ЖК-состояния может быть расширен в область даже отрицательных температур [21]. В нашей работе использована эта способность БЭ[ГОФ]БК для исследования диэлектрической проницаемости (раздел 1) и частотной зависимости диэлектрических потерь в области низких частот в ЖК-фазе (см. далее).

жет быть обозначена I_{AB} . Более сложный характер носит зависимость времени релаксации от температуры для процесса II. Она претерпевает резкое изменение температурного коэффициента при переходе БЭ[ГОФ]БК из изотропного состояния в ЖК-состояние и может быть представлена двумя линейными зависимостями II_A в изотропной фазе A и II_B в ЖК-фазе B. Зависимость ($-\lg \tau - T^{-1}$) в области низких частот в изотропной фазе

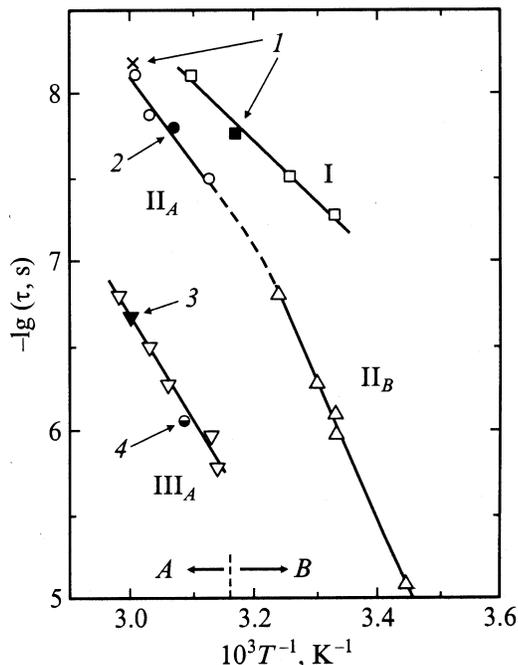


Рис. 7. Времена релаксации дипольной поляризации в БЭ[ГОФ]БК в зависимости от температуры $-\lg \tau - 10^3 T^{-1}$ в изотропной фазе (А) и ЖК-фазе (В): 1 — [21]; 2 — расчетное значение τ ; 3 — [22]; 4 — [23].

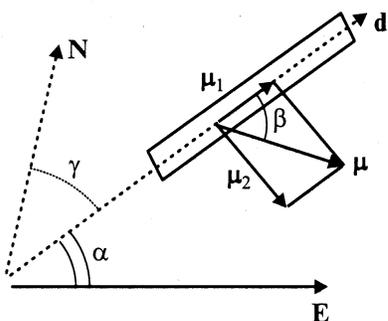


Рис. 8. Схема полярной палочкообразной молекулы НЖК в электрическом поле E ; μ , μ_1 и μ_2 — молекулярный дипольный момент и его проекции на продольное и поперечное направления вектора оси молекулы d ; N — направление макроскопической упорядоченности молекул; α , β и γ — углы между векторами (d, E) , (μ, d) и (N, d) соответственно.

рассматриваем как процесс III_A. Линейный характер температурных зависимостей времен диэлектрической релаксации τ позволил по уравнению Аррениуса (3) определить энергии активации всех приведенных на рис. 7 процессов релаксации. Параметры этих процессов, времена релаксации и энергии активации (τ и ΔU) в ЖК- и изотропной фазах приведены в таблице. Как видно из таблицы и рис. 7, энергия активации ΔU процесса I не изменяется при переходе из изотропного состояния в ЖК-состояние и составляет $\Delta U \sim 16$ kcal/mol. В то же время энергия активации процесса II изменяется почти

в 1.5 раза. Проведем сопоставление параметров процессов I и II в изотропном состоянии. Как видно из таблицы, параметры дипольной релаксации БЭ[ГОФ]БК в изотропной фазе, времена релаксации процессов I и II и энергии активации являются типичными для реориентационного движения анизодиаметричных молекул вокруг продольной и поперечной осей в НЖК [24–28]. Возникновение этих форм движения палочкообразных молекул в электрическом поле иллюстрируется схемой, представленной на рис. 8. Если суммарный молекулярный дипольный момент μ образует угол β с длинной осью молекулы d , как у БЭ[ГОФ]БК [21], то во внешнем электрическом поле E , направление которого имеет произвольный угол α с направлением длинной оси молекулы d , параллельный (μ_1) и перпендикулярный (μ_2) компоненты молекулярного дипольного момента μ имеют проекции на направление E

$$\mu_{1E} = \mu \cos \angle(\mu, d) \cos \angle(d, E) = \mu \cos \beta \cos \alpha,$$

$$\mu_{2E} = \mu \sin \angle(\mu, d) \sin \angle(d, E) = \mu \sin \beta \sin \alpha,$$

μ_{1E} и μ_{2E} являются диэлектрическими активными метками, и в соответствии с современными представлениями о диэлектрической поляризации в термотропных НЖК [29,30], следует ожидать два ориентационных механизма релаксации дипольной поляризации. Однако параметры этих релаксационных процессов (τ и ΔU) должны претерпевать изменения в различной степени при переходе из изотропного расплава в ЖК-состояние. В анизотропно-жидком состоянии переориентация полярных молекул под действием электрического поля связана с преодолением потенциальных барьеров, поддерживающих ориентационный порядок. Maser и Meier [31] впервые сообщили о наличии высокочастотной и низкочастотной диэлектрической релаксации в НЖК параазоксианизоле и продемонстрировали различие в тормозящем влиянии нематического потенциала на вращение молекул вокруг короткой и длинной осей молекулы.

Аппроксимировав молекулу БЭ[ГОФ]БК цилиндром с максимальными размерами (длиной $L \approx 27$ и диаметром $D \approx 7.6 \text{ \AA}$), используя данные, приведенные в разделе 2.1, мы рассчитали времена релаксации молекулы вокруг короткой оси по формуле Voersma [32]

$$\tau = \pi \eta L^3 / 6kT [\ln(L/b) - \gamma],$$

где η — вязкость вещества, L и $b = D/2$ — размеры цилиндра (L — длина, D — диаметр), $\gamma \sim 0.9$.

Времена релаксации τ и энергии активации ΔU процессов релаксации дипольной поляризации в 4-н-бутилового эфира [4'-н-гексилоксифенил]бензойной кислоты

Состояние	Изотропная фаза, $T = 50^\circ\text{C}$			ЖК-фаза, $T = 27^\circ\text{C}$	
Процесс	I	II _A	III	I	II _B
τ, s	$4.6 \cdot 10^{-9}$	$2.6 \cdot 10^{-8}$	$8.6 \cdot 10^{-7}$	$5.7 \cdot 10^{-8}$	$9.5 \cdot 10^{-7}$
$\Delta U, \text{kcal/mol}$	16	23	28	16	38

Время релаксации цилиндра рассчитывалось при $T = 326$ К, когда БЭ[ГОФ]БК представляет собой изотропный расплав. Его вязкость, определенная стандартным методом вискозиметром Уббелюде,³ при этой температуре составляет 9.5 сР. Для расчета вязкости БЭ[ГОФ]БК использовали экспериментальные значения плотности (раздел 1). Рассчитанное время релаксации составляет 20 ns. Это значение времени релаксации удовлетворяет зависимости $\tau_{\text{д}}$ на рис. 7. Таким образом, процесс II релаксации дипольной поляризации обусловлен вращением молекул БЭ[ГОФ]БК как целого вокруг короткой оси.

Из рис. 7 видно, что времена релаксации процесса I меньше, чем процесса II. Можно полагать, что процесс I обусловлен вращением молекулы БЭ[ГОФ]БК как целого вокруг длинной оси и внутримолекулярным вращением полярных молекулярных группировок. На эти реориентационные движения мезоморфный потенциал в первом приближении не должен оказывать существенное влияние. Вращение молекул вокруг короткой оси в ЖК-фазе претерпевает дополнительное торможение нематическим потенциалом. В ЖК-фазе времена релаксации обоих видов движения значительно отличаются (см. таблицу). Полученные данные находятся в хорошем согласии с результатами исследований диэлектрической релаксации НЖК сходной молекулярной структуры и размеров в работах [21–23,26]. Некоторые из них приведены на зависимостях рис. 7.

Наряду с процессами релаксации дипольной поляризации (I и II), обусловленными движением молекулы как целого, экспериментальные данные показывают, что в изотропном расплаве БЭ[ГОФ]БК имеет место еще один процесс диэлектрической релаксации (рис. 7, процесс III), расположенный в области низких частот. Он характеризуется, как видно из таблицы, повышенными (относительно рассмотренных выше в изотропном состоянии процессов I и II) значениями энергии активации и времени релаксации.

Как отмечалось в начале статьи, процессы диэлектрической релаксации со столь высокими значениями времен релаксации и энергии активации (наряду с процессами, протекающими по локальному механизму) наблюдались авторами в полимерах гребнеобразного и линейного строения даже в разбавленных растворах [7,33]. Природа таких процессов приписывалась нами и другими исследователями [34–36] кооперативному движению молекулярных фрагментов (мезогенсодержащих или иных группировок с функциональными группами, способных к специфическим внутри- или межмолекулярным взаимодействиям), образующих зародыши надмолекулярных структур.

Таким образом, метод релаксации диэлектрической поляризации является источником информации о кинетических свойствах молекул и внутри- и межмолеку-

лярных взаимодействиях как в жидкокристаллических полимерах, так и в низкомолекулярных жидких кристаллах. Наличие зародышей мезофазы, гетерофазные флуктуации на микроскопическом (в изотропном расплаве НЖК) и макромолекулярном уровне (в растворах полимерных жидких кристаллов) является характерным явлением для веществ с анизодиаметричным строением молекул как следствие анизотропных молекулярных взаимодействий, приводящих к локальной ориентационной упорядоченности и в отсутствие внешних ориентирующих полей.

Приведенный выше анализ данных по исследованию БЭ[ГОФ]БК методами диэлектрической поляризации и результаты исследования БЭ[ГОФ]БК методом ядерной магнитной релаксации [20] позволяют считать, что процесс III обусловлен кооперативным реориентационным движением молекул в кластерах флуктуационной природы, имеющих место в изотропном расплаве низкомолекулярного жидкокристаллического вещества.

Авторы выражают благодарность Т.И. Борисовой за обсуждение результатов работы и сделанные замечания.

Список литературы

- [1] Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А. Платэ. Химия, М. (1988). 416 с.
- [2] Н.А. Платэ, В.П. Шибаев. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. Наука, М. (1980). 304 с.
- [3] Molecular dynamics and theory of broadband spectroscopy / Ed. M. Evans, G.J. Evans, W.T. Coffey, P. Grigolini. Wiley. Intersci. Publ., N.Y. etc. (1982). 866 p.
- [4] Т.И. Борисова, Т.П. Степанова, Я.С. Фрейдзон, Л.Л. Бурштейн, В.П. Шибаев. Высокомолекуляр. соединения **30А**, 8, 1754 (1988).
- [5] Т.П. Степанова, Л.Л. Бурштейн, Т.И. Борисова, В.П. Шибаев. Высокомолекуляр. соединения **35А**, 6, 658 (1993).
- [6] Т.И. Борисова, Л.Л. Бурштейн, Н.А. Никонорова, Т.П. Степанова, С.С. Скороходов. Высокомолекуляр. соединения **40А**, 1, 38 (1998).
- [7] T.P. Stepanova, L.L. Burshtein. Chinese Journal of Polymer Science **14**, 1, 1 (1996).
- [8] Т.И. Борисова, Л.Л. Бурштейн, Т.П. Степанова, С.Г. Костромин, В.П. Шибаев. Высокомолекуляр. соединения **28А**, 5, 1031 (1986); **28Б**, 9, 673 (1986).
- [9] Т.И. Борисова, Л.Л. Бурштейн, В.П. Малиновская, Т.П. Степанова, Б. Крюке. Высокомолекуляр. соединения **32Б**, 6, 406 (1990).
- [10] J. Frenkel. J. Chem. Phys. **7**, 7, 538 (1939).
- [11] Т.И. Борисова, Л.Л. Бурштейн, Т.П. Степанова, Н.А. Никонорова. Intern. J. Polymeric Mater. **22**, 103 (1993).
- [12] В.А. Усольцева. ЖВХО **28**, 2, 2 (1983).
- [13] Т.П. Степанова, Л.Л. Бурштейн. А.с. № 1023233 (СССР).
- [14] А.И. Шатенштейн, Е.А. Яковлева, У.Н. Звягинцева, Я.М. Варшавский, Е.А. Израилевич, Н.М. Дыхно. Изотопный анализ воды. Изд-во АН СССР, М. (1957). Гл. 6. С. 86.
- [15] L. Onsager. J. Chem. Soc. **58**, 1486 (1936).

³ Экспериментальное определение вязкости БЭ[ГОФ]БК проведено Э.П. Астапенко.

- [16] М.В. Волькенштейн. Конфигурационная статистика полимерных цепей. Изд-во АН СССР, М. (1959). 466 с. [M.V. Vol'kenstein. Configurational Statistics of Polymer chains. N.Y. (1966)].
- [17] HyperChem(TM), Hypercube, Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601, USA.
- [18] R.T. Kliingbiel, D.J. Genova, T.R. Criswell, J.P. van Meter. J. Amer. Chem. Soc. **96**, 7651 (1974).
- [19] J.G. Kirkwood. J. Chem. Phys. **7**, 911 (1939).
- [20] E.R. Gasilova, V.A. Shevelev, S.Ya. Frenkel. Liquid Crystals **27**, 5, 573 (2000); **27**, 5, 579 (2000).
- [21] В.Н. Цветков, Е.И. Рюмцев. ЖВХО **28**, 2, 94 (1983).
- [22] H. Kresse, J. Pietscher, H.-J. Deutscher, D. Demus, W. Weissflog. Z. Phys. Chemie (Leipzig) **259**, 4, 779 (1978).
- [23] H. Kresse. Fortschr. Phys. (Berlin) **30**, 10, 507 (1982).
- [24] H. Kresse, A. Wiegeleben, D. Demus. Crystal Research and Technology **15**, 334 (1980).
- [25] H. Kresse, B. Gagejwska. Phys. Stat. Sol. **A64**, 161 (1981).
- [26] H. Kresse. Adv. Liquid Cryst. **6**, 109 (1983).
- [27] H. Kresse, H. Schmalfuss, B. Gestblom, K. Borish, C. Tschierske. Liquid Crystals **23**, 891 (1997).
- [28] M. Schadt. J. Chem. Phys. **56**, 4, 1494 (1972).
- [29] Де Жен П. Физика жидких кристаллов. Мир, М. (1977). 400 с. [P.-G. De Gennes. The Physics of Liquid Crystals. Clarendon Press, Oxford (1974)].
- [30] В. де Же. Физические свойства жидкокристаллических веществ. Мир, М. (1982). 152 с. [W.H. de Jeu. Physical Properties of Liquid Crystalline Materials. Gordon and Breach, N.Y. (1980)].
- [31] W. Maser, G. Meier. Z. Naturforsch. **16a**, 1200 (1961).
- [32] S. Voersma. J. Chem. Phys. **32**, 6, 1626 (1960).
- [33] Т.П. Степанова, Л.Л. Бурштейн, Т.И. Борисова, Е.Р. Гасилова, В.В. Зуев, С.С. Скороходов. Высокомолекуляр. соединения **39A**, 4, 606 (1997).
- [34] Т.П. Степанова, Л.Л. Бурштейн, Т.И. Борисова, В.П. Шибав. Высокомолекуляр. соединения **35A**, 6, 658 (1993).
- [35] Е.В. Ануфриева, В.Д. Паутов, Я.С. Фрейдзон, В.П. Шибав. Высокомолекуляр. соединения **19A**, 12, 755 (1977).
- [36] В.Н. Цветков, Е.И. Рюмцев, И.Н. Штенникова. Высокомолекуляр. соединения **13A**, 2, 506 (1971).