PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Seria: Fizyka z. VI – VII, 2005

P6

Joanna CZUB[a], Stanisław URBAN[a] i Albert WÜRFLINGER[b]
a Instytut Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego, Reymonta 4, 30-059 Kraków
[b] Faculty of Chemistry II, Ruhr University of Bochum, Niemcy

Badania anizotropii dielektrycznej w fazie nematycznej 6CB jako funkcji temperatury i ciśnienia

W pracy przedstawione są wyniki pomiarów składowych przenikalności dielektrycznej $\varepsilon_{||}$ i $\varepsilon_{\perp}$ w fazie nematycznej 4-*n*-hexyl-4'-cyjanobifenylu (6CB) w funkcji ciśnienia w stałych temperaturach. Dane literaturowe dotyczące równania stanu dla fazy nematycznej 6CB (pomiary *pVT*) pozwoliły na analizę wyników w warunkach izotermicznych, izobarycznych i izochorycznych. Przedstawiona tutaj analiza wyników dotyczy zależności pomiędzy anizotropią dielektryczną $\Delta\varepsilon(T,p,V)$ a parametrem porządku $S(T,p,V)$. Obliczono wykładnik potęgowy występujący w potencjale oddziaływania odpowiedzialnym za porządek nematyczny.

Wstęp

Anizotropię dielektryczną fazy nematycznej opisuje równanie Maiera-Meiera [1]:

$$\Delta\varepsilon = (\varepsilon_{//} - \varepsilon_{\perp}) = \varepsilon_0^{-1} N \cdot F \cdot h \cdot [\Delta\alpha - F\frac{\mu^2_{eff}}{2kT}(1 - 3\cos^2\beta)]S\,, \quad (1)$$

gdzie $N = N_A\rho/M$ (N_A – liczba Avogadro, ρ – gęstość, M – masa cząsteczkowa), ε_0 oznacza przenikalność elektryczną próżni, $\Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_t$ i $\bar{\alpha} = (\alpha_l+2\alpha_t)/3$ oznaczają anizotropię polaryzowalności oraz średnią polaryzowalność molekuły, odpowiednio. F i h są parametrami pola lokalnego zależnymi od średniej przenikalności elektrycznej $\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_{||} - 2\varepsilon_{\perp})/3$ oraz od średniej polaryzowalności $\bar{\alpha}$. μ_{eff} jest efektywnym momentem dipolowym, różniącym się na ogół od molekularnego momentu μ ze względu na oddziaływania (korelacje) dipolowo-di-

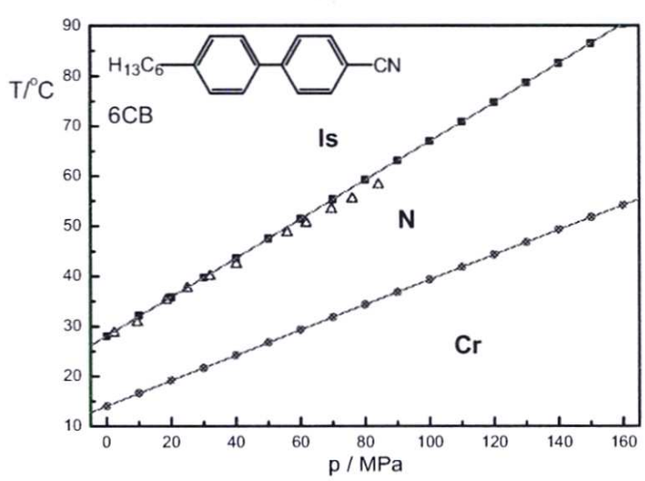
polowe; stosunek $g_k = \mu^2_{eff}/\mu^2$ definiuje tzw. czynnik korelacji Fröhlicha-Kirkwooda. β jest kątem pomiędzy **μ** a długą osią molekuły. S jest parametrem porządku: $S = \langle 3\cos^2\Theta - 1\rangle/2$, Θ jest kątem, jaki tworzy oś długa molekuły z uprzywilejowanym kierunkiem nematyka (direktorem). Ponieważ wielkości molekularne: $\Delta\alpha$, $\bar{\alpha}$, μ, β, a także parametry F i h oraz gęstość ρ są albo niezależne od ciśnienia, albo ich zależność jest do zaniedbania, jedyną wielkością istotnie wpływającą na $\Delta\varepsilon(p)_T$ jest parametr porządku, którego zależność od ciśnienia można wyrazić jako [2]:

$$S(p) = S_0\left(p - p_{NI}\right)^b , \tag{2}$$

gdzie p_{NI} odpowiada ciśnieniu klarowania. Głównym celem pracy jest wyznaczenie, przy użyciu wzoru (1), parametru porządku $S(p)$ i jego dalsza analiza, szczególnie w zależności od objętości właściwej substancji.

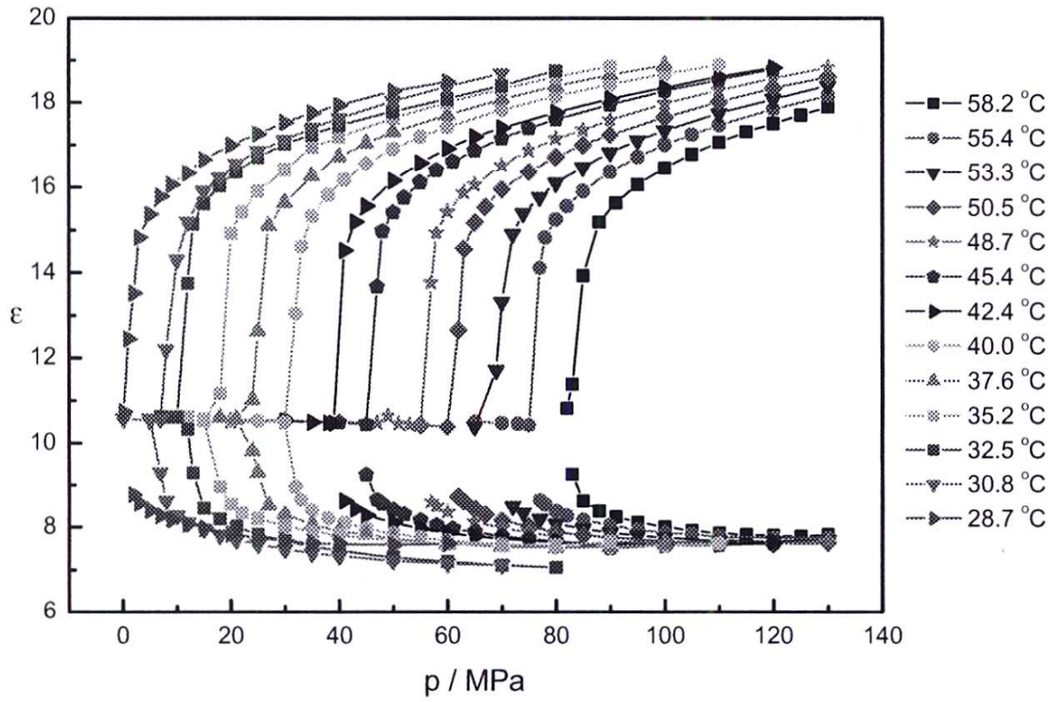
Wyniki i dyskusja

Badana substancja, 4-*n*-hexyl-4'-cyjanobifenyl (6CB), posiada fazę nematyczną (N) w bardzo dogodnym do badań zakresie temperatur: Cr – 14.5 °C – N – 29°C – Is. Na rys. 1 pokazany jest ciśnieniowy diagram fazowy uzyskany



Rys. 1. Diagram fazowy 6CB uzyskany metodą DTA [2]. Otwarte symbole otrzymano z obecnych pomiarów

metodą kalorymetrii DTA [3]. Na wykres naniesiono także punkty odpowiadające przejściu faza izotropowa – faza nematyczna (punkt klarowania) wyznaczone w oparciu o pomiar składowych przenikalności dielektrycznej $\varepsilon_{\parallel}$ i $\varepsilon_{\perp}$ w funkcji ciśnienia (rys. 2). Jak widać, zgodność wyników z obu metod jest bardzo dobra.



Rys. 2. Składowe przenikalności dielektrycznej 6CB w funkcji ciśnienia dla szeregu temperatur

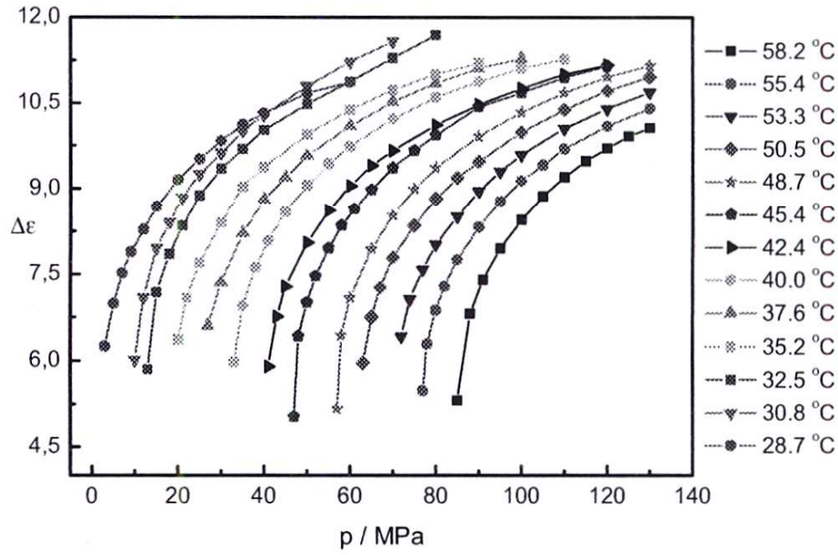
Badania dielektryczne 6CB wykonano używając komory ciśnieniowej, opisanej w [4, 5], która zbudowana jest z niemagnetycznego materiału i pozwala stosować ciśnienie w zakresie od 0.1 – 130 MPa. Pomiary wykonywano w stałej temperaturze przy rosnącym lub malejącym ciśnieniu (nie stwierdzono żadnej histerezy). Próbka umieszczona w płasko-równoległym kondensatorze orientowana była prostopadle polem magnetycznym B ≈ 0.4 T, zaś równolegle polem elektrycznym E ≈ 2500 V/cm. W obu przypadkach obserwowano nasycenie mierzonych wielkości w funkcji zewnętrznego pola. Zmierzone składowe $\varepsilon_{\parallel}$ i $\varepsilon_{\perp}$ w funkcji ciśnienia prezentowane są na rys. 2, zaś ich różnica, anizotropia dielektryczna $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$, przedstawiona jest na rys. 3.

Analiza anizotropii dielektrycznej $\Delta\varepsilon(p)$ (rys. 3) w oparciu o równanie Maiera-Meiera (1) prowadzi do wniosku, że dla tak silnie polarnych związków jak 6CB (μ = 4.7 D), przy jednoczesnym ukierunkowaniu momentu dipolowego prawie wzdłuż długiej osi molekuły ($\beta \approx 17^{o}$), można z dobrym przybliżeniem przyjąć proporcjonalność

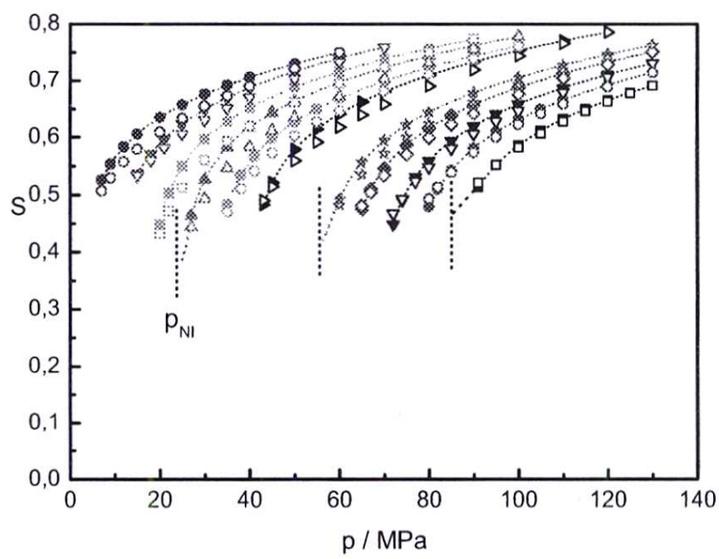
$$\Delta\varepsilon(p)_T = const \cdot \frac{\mu^2}{2kT} S(p)_T . \tag{3}$$

Pewnego rodzaju testem poprawności przyjętych uproszczeń i założeń będzie analiza uzyskanych wyników $\Delta\varepsilon(p,T)$ z uwzględnieniem danych pVT dla fazy nematycznej 6CB [3].

W oparciu o modele średniego pola dla nematyka [6-8] nachylenie linii $T_{NI}(p)$ (por. rys. 1) determinowane jest przez zależność pola molekularnego od



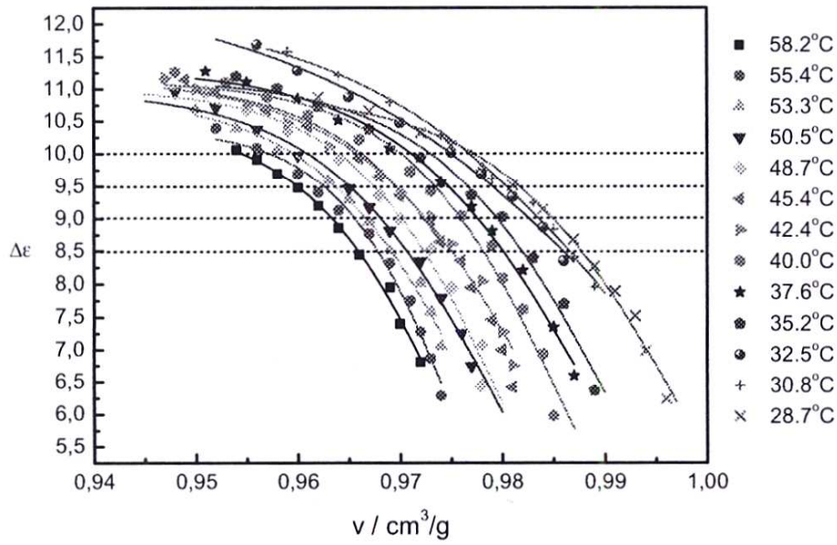
Rys. 3a. Anizotropia dielektryczna 6CB w funkcji ciśnienia



Rys. 3b. Parametr porządku S w funkcji ciśnienia dla szeregu stałych temperatur. Otwartymi symbolami zaznaczone są dane pochodzące z ciśnieniowych pomiarów metodą NMR [10]

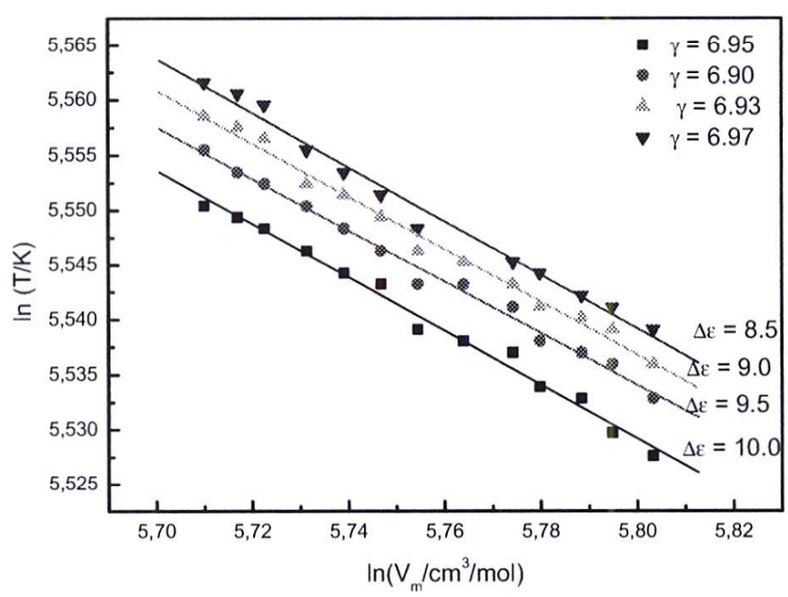
objętości V (czyli od r^3, r – odległość pomiędzy molekułami) i dane jest jako $T_{NI}/\upsilon \sim T_{NI}V_{NI}^{-\gamma}$, gdzie υ jest amplitudą potencjału i łączy tzw. potencjał nematyczny q z parametrem porządku S: $q = \upsilon S$. W teorii Maiera-Saupe [6] wykładnik $\gamma = 2$, co oznacza, że potencjał oddziaływania zależy od r^{-6}, a więc tylko siły przyciągania międzymolekularnego winne być odpowiedzialne za stan nematyczny. Jednakże szereg danych eksperymentalnych, jak również modele teoretyczne (np. [3, 8, 9]) wskazują wyraźnie, że $\gamma > 2$, a więc siły odpychające nie mogą być ignorowane. Dla 6CB analiza danych pVT dała $\gamma = 6.3$ [3]. Z drugiej strony parametr γ związany jest ze zmianą temperatury względem objętości przy stałej wartości parametru porządku [8, 9] następującą relacją:

$$\gamma = -\left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln V_m}\right)_S . \tag{4}$$



Rys. 4. Anizotropia dielektryczna 6CB w funkcji gęstości. Dane odczytane dla wartości Δε zaznaczonych liniami kropkowanymi są przedstawione na rys. 5

Posłużymy się tą relacją przy analizie obecnych wyników. Na rys. 4 wartości anizotropii dielektrycznej $\Delta\varepsilon(p,T)$ zostały przeskalowane do postaci $\Delta\varepsilon(V_m)_T$ dzięki danym pVT [3]. Odczytane stąd wartości (T,V_m) dla szeregu $\Delta\varepsilon$ = const (a więc, zgodnie z relacją (3), dla S = const) są naniesione na wykres odpowiadający równaniu (4) — rys. 4. Otrzymana stąd średnia wartość $\gamma = 6.94$ jest więc bliska wartości uzyskanej z pomiarów pVT [3].



Rys. 5. Log T w funkcji log V_m dla stałych wartości Δε, co jest równoważne S = const

Wnioski

1. Po raz pierwszy zmierzono anizotropię dielektryczną nematyka w szerokim zakresie temperatur i ciśnień.

2. Analiza anizotropii dielektrycznej w oparciu o wzory Maiera-Meiera pozwoliła wyznaczyć parametr porządku w funkcji ciśnienia.
3. Wyniki badań *pVT* oraz anizotropii dielektrycznej umożliwiły wyznaczenie wykładnika w potencjale oddziaływania.

Literatura

1. Maier, W. i Meier, G., *Z. Naturforsch.* **16a**, 262 (1961).
2. Urban, S., Würflinger, A., Gestblom, B., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 2787 (1999).
3. Sandmann, M., Würflinger, A., *Z. Naturforsch.* **53a**, 233 (1998).
4. Urban, S., *Z. Naturforsch.* **50a**, 826 (1995).
5. Urban, S., *Z. Naturforsch.* **54a**, 365 (1999).
6. Maier, W. i Saupe, A., *Z. Naturforsch.* **14a**, 982 (1960); **15a**, 287 (1962).
7. Luckhurst, G.R., *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, eds. G.R. Luckhurst, and G.W. Gray, (Academic Press 1979).
8. Bates, M.A., Luckhurst, G.R., *Chem. Phys. Lett.* **281**, 193 (1972).
9. McColl, J.R., *Phys. Letter* **38**, 55 (1972).
10. Wallis, G.P., Roy, S.K. *J. Physique.* **41**, 1165 (1980).