

MAYE – KRİSTAL MOLEKULLARININ DİPOL MOMENTİNİN MÜXTƏLİF KOMPONENTLƏRİNİN ORİYENTASIYA POLYARİZASIYASINDAKİ ROLUNUN TƏDQIQI

V.M. ƏLİYEV, ¹C.Ə. RƏHİMOV, ²G.Ə. ƏLİYEV

v_aliev@bk.ru, javanshir.rahimov@mail.ru

Elm və Təhsil Nazirliyinin Fizika İnstitutu, AZ 1143, Bakı ş. H.Cavid pr. 131

¹Azərbaycan Tibb Universiteti, AZ 1022, Bakı ş. Bakıxanov küç. 23

*²Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu,
AZ 1025, Bakı ş., Xocalı pr. 30*

İşdə MK1-MK5 maye-kristal molekullarının dipol momentinin müxtəlif komponentlərinin oriyentasiya polyarizasiyasındakı rolu tədqiq edilmişdir.

Elektrik sahəsinin 1 MHz – 100 MHz tezlik diapazonunda dielektrik itkilərlə ϵ'' müşayiət olunan ϵ' dispersiyası aşkar olunmuşdur. MK1 və MK5 üçün ϵ_{11} , ϵ_{\perp} və ϵ_{iz} kvazistatistik ədədlərinin temperaturdan asılılığı öyrənilmişdir. Tədqiq olunan MK molekulları dipol strukturuna böyük müsbət dielektrik anizotropiyasına malik olduğu göstərilmişdir. İşdə MK1-MK5 maye – kristal molekulların yenidən oriyentasiya etməsi üçün tələb olunan aktivasiya enerjisi U_{11} hesablanmışdır.

Alınmış eksperimental nəticələr göstərir ki, radio diapazonunda Kerr effektində müşahidə olunan molekulyar dispersiya dielektrik anizotropiyanın kütlədə dispersiyasıdır.

Açar sözlər: faza keçidləri, monomer, oliqomer və polimer maye kristallar, dielektrik nüfuzluğu, dispersiya

PACS: 74.25. Fy

GİRİŞ

Makroskopik dielektrik anizotropiyası nematik maye kristalların (MK) ən mühüm xarakteristikasıdır ki, bu da nematik maye kristalların elm və texnikanın müxtəlif sahələrində praktiki tətbiqi imkanlarını müəyyən edir. Buna görə də, ölçüsünün və işarəsinin eksperimental təyini, həmçinin dielektrik anizotropiya ilə mezomorf mayələrin molekulyar xüsusiyyətləri, nümunənin temperaturu, elektrik sahəsinin tezliyi arasında əlaqənin qurulması təkcə elmi iş deyil, həm də ən vacib praktik problemdir.

Alınan eksperimental nəticələr belə deməyə əsas verir ki, radiotezlik diapazonunda makro (supramolekulyar) Kerr effektində müşahidə olunan molekulyar dispersiya elə kütlə-selin dielektrik anizotropiyasının dispersiyasıdır. Polyar molekullu maye kristallar üçün anizotropiyada əsas amil (mezofazanın anizotropiyasında olduğu kimi) çubuqşəkilli molekulların qısa (eninə) və uzun (uzununa) oxu ətrafında fırlanmasına uyğun dipol-oriyentasiya polyarizasiyasıdır. Dipol-oriyentasiyanın baş verməsi radiotezlik diapazonunda $\Delta\epsilon$ dielektrik anizotropiyasına səbəb olur. Nəticə etibarlı ilə isə bu izotrop fazaya T_0 keçid temperaturu yaxınlığında Kerr effektinin dispersiyasına uyğun gəlir.

V.N. Svetkovun nəzəriyyəsinə görə, maye kristalların dipol dielektrik polyarizasiyası polyar çubuqşəkilli molekulların köndələn və uzununa molekulyar oxları ətrafında, həmçinin molekulların maye kristalın nizamlılıq dərəcəsi $S=1/2(3\cos^2\theta-1)$ ədədi ilə müəyyən olunan θ bucaqlı konusun səthi üzərində fırlanmasından irəli gəlir. Molekulların oriyentasiyası tarazlıq vəziyyə-

tinə uyğun gələn energetik baryerin ölçüsünə görə maye-kristalın nizamlı düzülüşünü qoruyub saxlayan molekullararası qarşılıqlı əlaqə nəticəsində molekulların müxtəlif fırlanma növləri üçün fərqlidir. Müxtəlif oriyentasiya keçidlərinə uyğun gələn relaksasiya müddələri də fərqlənə bilər [1-7].

Maye kristalların dielektrik polyarizasiyasının molekulyar mexanizmlərinin eksperimental tədqiqat metodu dielektrik nüfuzluluğu və dielektrik itkilərinin elektrik sahəsinin tezliyindən asılılığını tədqiq etmək üçün çox effektivdir. Bu zaman müxtəlif tezlikli asılılıqlardan ϵ_{11} və ϵ_{\perp} alınan makroskopik dielektrik relaksasiya müddətlərini τ müəyyən molekulyar fırlanma növləri ilə əlaqələndirmək olar.

İşin məqsədi yeni sintez edilmiş maye kristallar-monomerlər, oliqomerlər, həmçinin yeni tipli polimer maye kristallar üçün eksperimental və nəzəri yolla əldə edilmiş məlumatların sistemli və müqayisəli təhlilini təqdim etməkdir.

EKSPERİMENTAL NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN TƏHLİLİ

Nisbətlərdən görüldüyü kimi, dielektrik polyarizasiyanın hər bir molekulyar mexanizminin rolu μ dipol momentin ölçüsündən və molekulun uzununa oxuna görə istiqamətindən (β bucağı) asılıdır. $\mu = \mu \cos \beta$ molekulyar dipol momentin uzun komponentinin maye kristalın dielektrik polyarizasiyasına əlavəsinə molekulların da dipol momentinin molekulu uzun oxu boyunca yönəldiyi ($\mu_{11} = \mu$, $\mu_{\perp} = 0$) mezogenlərdən istifadə etməklə tədqiq etmək daha rahatdır. Maye kristalın dielektrik polyarizasiyası həm optik oxun uzun oxu boyunca oriyentasiyası istiqamətində, həm də oxa perpendikulyar istiqamətdə yalnız dipol momentin

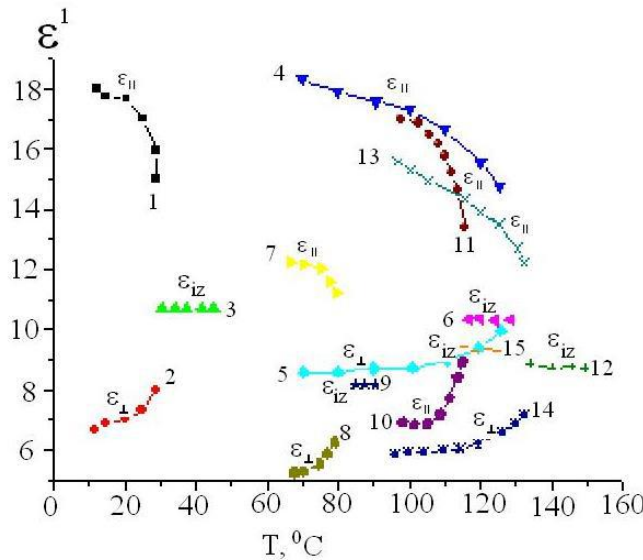
uzun komponenti ilə əlaqəlidir. Bizim tədqiqat obyektii olaraq seçdiyimiz maye kristallar MK1 – MK5 molekullar lazımi dipol strukturuna malikdir.

Cədvəl 1-də molyar Kerr sabitləri (Km), dipol momentlərin μ , təsvir olunan metodların köməyi ilə eksperimental yolla müəyyən etdiyimiz maye kristal (MK) molekullarının β bucaqlarının polyarlaşma anizotropiyasının Δb ölçüsü verilmişdir[1]. Cədvəldən görünür ki, MK1 və MK4 maye kristalların dipol momenti ilə onun uzun oxu arasında qalan $\beta=0$ bucağı sıf-

ra bərabərdir və onda $\mu_1 = \mu \cos \beta = \mu$ olur. MK1 və MK2 üçün 1 kHz – 25 MHz tezlik diapazonunda, MK1 və MK5 üçün isə 1kHz – 100 MHz tezlik diapazonunda mezofazanın mövcudluğunun bütün temperatur intervalında və izotrop fazada əsas dielektrik nüfuzluğun ϵ_{11} , ϵ_{\perp} və ϵ_{iz} ölçmələri aparılmışdır. MK1 – MK5 üçün həmçinin nematik və izotrop fazalarda əsas sındırma əmsalları n_e , n_o , n_{iz} ölçülmüşdür.

Cədvəl 1.
MK1-MK5 maye kristalların molekulyar xüsusiyyətləri və dielektrik nüfuzluğunun anizotropiyası $\Delta\epsilon$ ($T-T_0=-5^0S$ temperatur intervalında).

Maye kristallar	Kimyəvi quruluşu	M,	Δb , 10^{-25}	β°	$\Delta\epsilon$
1	2	4	5	6	7
MK1	<chem>C6H13-C6H4-C6H4-C</chem>	5	130	0	10,5
MK2	<chem>C7H15O-C6H4-N=N-C6H4-CN</chem>	5,8	230	0	8,4
MK3	<chem>C7H15O-C6H3-N=N-C6H4-CN</chem> OH	5,2	310	0	6,3
MK4	<chem>C5H11O-C6H3-CH=N-C6H4CN</chem> OH	5,3	210	0	6,1
MK5	<chem>C8H17O-C6H4-C6H4-CN</chem>	5,2	160	10	6,0



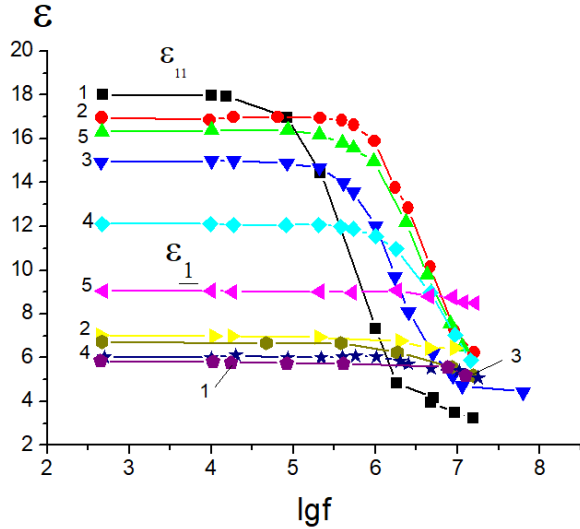
Şəkil 1. MK1-MK5 nümunələrin ϵ_{11} , ϵ_{\perp} və ϵ_{iz} kvazistatistik qiymətlərinin temperaturdan asılılığı:
MK1(1,2,3); MK2(4,5,6); MK3(7,8,9); MK4(10,11,12); MK5(13,14,15).

MK1 və MK5 üçün ϵ_{11} , ϵ_{\perp} və ϵ_{iz} kvazistatistik ədədlərinin temperaturdan asılılığı şəkil 1-də verilmişdir. Şəkildən də görüldüyü kimi, tədqiq olunan MK molekulları dipol strukturuna, böyük müsbət dielektrik anizotropiyasına malikdirlər.

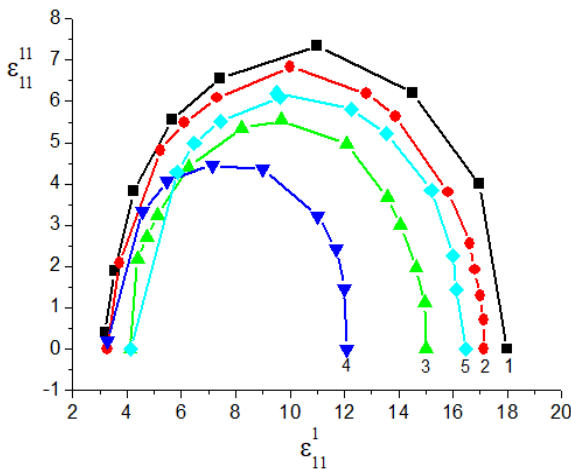
Elektrik sahəsinin 1 MHz – 100 MHz tezlik diapazonunda dielektrik itkilərlə ϵ''' müşayiət olunan ϵ' dis-

persiyası aşkar olunmuşdur (şəkil 2). Alınan dielektrik spektrlərin analizi üçün dairəvi diaqramlardan (ϵ''' -in ϵ_{11} -dən asılılığı) istifadə olunmuşdur. Diaqramların eksperiment ədədlərinə görə ϵ'_{11} və ϵ''' qurulması göstərdi ki, onlar absis oxunda mərkəzi olan yarımdairədirlər. Deməli, müşahidə olunan dispersiya ϵ Debay tənliyi ilə ifadə olunur [2]. Eyni zamanda eksperimental

məlumatlardan (şəkil 2) görünür ki, tədqiq olunan tezlik diapazonunda ϵ dispersiyası demək olar ki, oriyentasiyaya uyğun dipol hissənin dielektrik polyarizasiyadan tam çıxarılmasına gətirib çıxarır (ϵ_{11} qeyri-adi n^2_e şüasının sındırma əmsalının kvadratına qədər kiçilir). Analoji nəticələr həmçinin [7-9] işlərdə alınmışdır. Qeyd olunan eksperimental faktlar ona dəlalət edir ki, tədqiq edilmiş MK üçün dispersiyaya ϵ_{11} -ə görə yalnız bir molekulyar mexanizm cavabdehdir.



Şəkil 2. Dielektrik nüfuzluluqların ϵ' və ϵ'' MK1- MK5 üçün tezliyin lgf qiymətindən asılılığı.



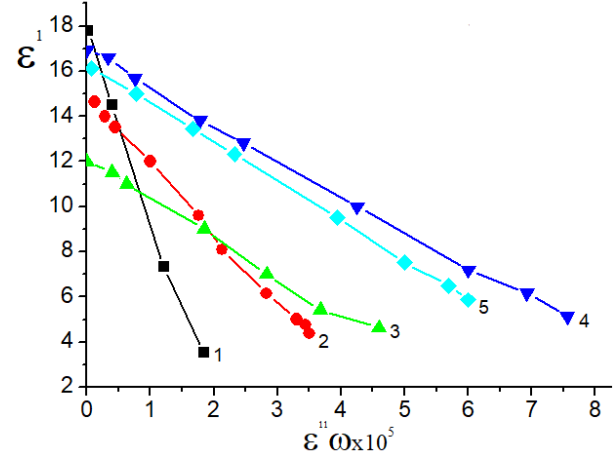
Şəkil 3. MK1- MK5 üçün dairəvi diaqramlar ϵ^* .

Bizim qəbul etdiyimiz MK dielektrik polyarizasiyası modelinə uyğun olaraq bu mexanizmin molekulların köndələn oxların ətrafında fırlanmasıdır, çünki yalnız bu cür molekulyar hərəkəti hesabına dipolun uzununa komponenti $\mu_{||}$ dipol polyarizasiyasına istiqamətlənir.

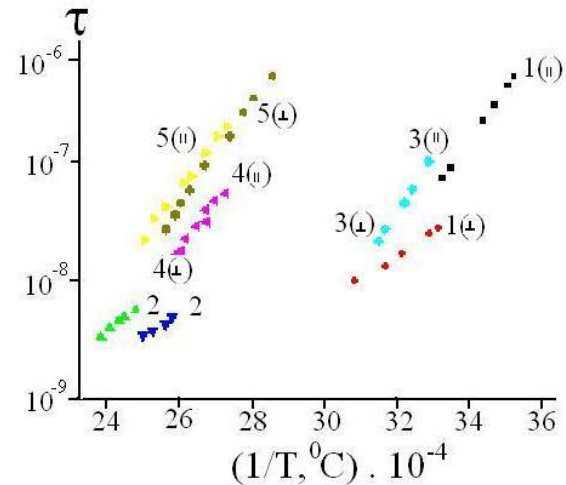
Maye kristalların ϵ_{\perp} tezlik asılılığının eksperimental tədqiqi göstərir ki, MK1-MK5 üçün elektrik sahəsinin tədqiq olunan tezlik diapazonunda ϵ_{\perp} sabit qalaraq (şəkil 3) ölçüsünə görə adi şüa üçün n_0^2 sındırma əmsalının kvadratından xeyli çoxdur. Bu, eksperimental olaraq o faktı təsdiq edir ki, dipol momentin uzununa

komponenti $\mu_{||}$ təkcə mezogenin optik oxu istiqamətində dipol polyarizasiyasını yox, həm də onun uzun oxuna perpendikulyar istiqamətdə dipol polyarizasiyasını əmələ gətirir.

Dielektrik polyarizasiyanın relaksasiya müddəti τ ϵ''_{11} -in $\epsilon''_{11} \times 2\pi f$ -dən asılılığını qurmaqla (şəkil 4) və ya dielektrik itkilərin maksimumuna $\tau=1/2\pi f$ uyğun gələn f tezliyindən istifadə etməklə müəyyən olunmuşdur.



Şəkil 4. MK1-MK5 üçün ϵ''_{11} -in $\epsilon''_{11} \times 2\pi f$ -dən asılılığı.



Şəkil 5. MK1-MK5 üçün relaksasiya müddətinin temperaturun tərs qiymətindən asılılığı

Relaksasiya müddətinin $T^{\circ}K$ temperaturundan asılılığı MK1- MK5 üçün şəkil 5-də verilmişdir. $\tau \sim \exp(u/kT)$ ifadəsinə uyğun olaraq düz xətlərin malikindən köndələn oxların ətrafında dönmə müddətini molekulların yenidən oriyentasiya etməsi üçün tələb olunan aktivasiya enerjisi U_{11} hesablanmışdır (cədvəl 2).

Cədvəl 2.

MK1-MK5 üçün aktivasiya enerjisi U_{11}

Maye kristallar	MK1	MK2	MK3	MK4	MK5
$U, Kkal/mol$	18	15	17	18	20

Yuxarıda da qeyd edildiyi kimi, ϵ_{11} 0.5- 25 MHz tezlik diapazonunda elektrik sahəsində güclü dispersiyaya məruz qaldığı halda, ϵ_{\perp} eyni temperaturlarda və tezliklərdə sabit qalır. Sonuncu birbaşa ona dəlalət edir ki, dipol momentinin uzununa komponenti μ_{11} ilə əlaqəli olan müxtəlif molekulyar mexanizmlər həmcins oriyentasiyalı maye- kristal nümunənin müstəviyə paralel və perpendikulyar istiqamətdə MK1- MK5 dipol polyarizasiyasını əmələ gətirir. Müstəvi boyunca dipol polyarizasiyası mexanizmi (ϵ_{11}) molekulların köndələn ox ətrafında fırlanmasıdır, onda dipol polyarizasiya (ϵ_{\perp}) molekulların düzülüş dərəcəsi $S = (3\cos^2 \theta - 1) / 2$ ədədi ilə müəyyən olunan θ bucaqlı konusun hüdudlarında fırlanması hesabına baş verir. Molekulların bu

cür yenidən oriyentasiya zamanı maddədə nematik düzülüşü qoruyub saxlayan potensial baryerləri keçmək tələb olunur. Bu səbəbdən dipol momentin uzununa komponentinin μ_{11} yenidən oriyentasiyasından irəli gələn payın dipol polyarizasiyadan xaric edilməsi ilə əlaqəli olan dispersiya (ϵ_{\perp}) (ϵ_{11}) dispersiyasına nisbətən daha yüksək tezliklərdə müşahidə olunur.

Nematik maye kristalların müşahidə olunan dielektrik xassələri yuxarıda təsvir olunan şəkildə izah edilə bilməsi eksperiment yolu ilə alınan ϵ_{\perp} , ϵ_{11} , n_0^2 , n_e^2 , μ , β , b , Δb və əsas dielektrik nüfuzluluğu ifadələrindən istifadə etməklə miqdar baxımından MK2 və MK3 nümunələrində $\beta = 0$ olduqda ifadə (1) və (2) aşağıdakı şəkildə olur [5-9]:

$$\epsilon_{110} - n_e^2 = 4\pi N h F^2 \mu^2 (1 + 2S)(1 + \chi_1) / (3kT) \quad (1)$$

$$\epsilon_{\perp 0} - n_0^2 = 4\pi N h F^2 \mu^2 (1 - S) / 3kT \quad (2)$$

2-ci ifadədən görünür ki, molekulyar dipol momentin uzun komponenti $\mu_{11} = \mu \cos \beta$ eyni zamanda dipol polyarizasiyasına MK optik oxuna perpendikulyar istiqamətdə əlavə edir. MK1- MK5 halında $\mu_2 = 0$ olduğuna görə, polyarizasiyaya digər əlavələr olmamalıdır. Tam uyğun gələn nəzəriyyədə [1-3] əvvəlcədən göstərilən parametrlərin x_1 mənfi işarəli ədədlərinin isə izotrop - ϵ_{110} , $\epsilon_{\perp 0}$, n_0 , n_e , μ , β ədədlərinin, həmçinin $\epsilon = (\epsilon_{110} + 2 \epsilon_{\perp 0}) / 3$ orta ədədlərindən istifadə etməklə

tapılmış h və F -nin tənliklər sisteminə (1) və (2) daxil edilməsi və sistemin həlli S düzülüş dərəcəsi ədədlərinə və 3-cü cədvəldəki müxtəlif temperaturlarda göstərilən molekulyar fırlanma məhdudluğu parametrinə x_1 gətirib çıxarır. Bu şəkildə tapılan ədədlərin S nematiklərin düzülüş dərəcəsi ölçülərinə maye halla müqayisədə molekulların mezofazada qısa ox ətrafında böyük fırlanma məhdudluğunu xarakterizə etdiyini anlamaq o qədər də çətin deyil.

Cədvəl 3.

MK1 və MK2 aşağı molekulyar kütləli maye kristallarda müxtəlif temperaturlarda oriyentasiya dərəcəsi S və x tormozlanma parametrləri

Maye kristal	T° C	$\epsilon_{11} - n_e^2$	$\epsilon_{\perp} - n_0^2$	S	x_1
MK1	109	11,9	5,8	0,4	0,4
	102	13,25	4,65	0,5	-0,4
	94	13,6	4,6	0,6	-0,4
MK2	130	9,35	4,6	0,6	-0,6
	105	11,2	3,75	0,7	-0,6
	95	11,05	3,5	0,7	-0,6

Beləliklə, əldə olunan nəticələr göstərir ki, molekulyar dipol momentin uzununa komponentinin μ_{11} mezogenlərin makroskopik müstəvi istiqamətində dielektrik polyarizasiyasına əlavə etməsi molekulların köndələn oxlar ətrafında fırlanması hesabına baş verir, müstəviyə perpendikulyar istiqamətdə isə düzülüş dərəcəsi S ədədi ilə müəyyən olunur.

Makroskopik dielektrik anizotropiyası nematik maye kristalların ən mühüm xarakteristikasıdır ki, bu da nematik maye kristalların elm və texnikanın müxtəlif sahələrində praktiki tətbiqi imkanlarını müəyyən

edir. Buna görə də, ölçüsünün və işarəsinin eksperimental təyini, həmçinin dielektrik anizotropiya ilə mezomorf mayelərin molekulyar xüsusiyyətləri, nümunənin temperaturu, elektrik sahəsinin tezliyi arasında əlaqənin qurulması təkə elmi iş deyil, həm də ən vacib praktik problemdir.

İşdə analiz edilmiş maddələrin molekulyar quruluşu ilə makroskopik xassələri arasındakı əlaqələr müzakirə olunur ki bu da, kondensasiya olunmuş mühitlərin əsas və müasir problemdir.

- [1] Д.А. Рагимов. Молекулярная структура и макроскопические свойства макромолекул, Баку: ЭЛМ, 170, 2002.
- [2] Р. Дикерсон, Г. Грей, Дж. Хейт. Основные законы химии: В 2-х томах. Пер. с англ. — М.: Мир, 652 с., ил. т. 1, с. 536, 1982.
- [3] Xiu-Jiu Wang, Qi-Feng Zhou. Synthesis and liquid crystalline properties of alkylsubstituted polyesters, Liquid Crystalline Polymers. Singapore: World Scientific, 388-393, 2004.
- [4] H. Wermter, H. Finkelmann. Preparation of molekular inprinted polymers using by funrtional monomer and hi-crosslinker for solid phaze extraction of rutin, e-Polimers, 4 №1 150-186, 2012.
- [5] M. Yanada, M. Kondo, J. Mamiya, M. Kinoshita, C. Barrett, T. Ikeda. Photoresponsive liquidcrystalline polymer films bilayered withe an inverse opal structure, Angew. Chem. Int. Ed. Nagatsura, Nidori-ku, Yokohama, 226-8503 47, 4986-4992, 2008.
- [6] R.Yerushani, A.Scherz, M.Van der Boom, H.Kraatz. Stimuli responsive materials: new avenus toward smart organic devices, J. Mater. Chem., 15, 2005, 4480-4488, 2005.
- [7] T.Yoshioka, T.Ogata, T.Nonaka, M.Moritsugu, S.K.Kurihara. Viscosity in two dimensions the Eighteen the Elephant, Adv. Mater., 1226-1233, 2005.
- [8] H. Yu, Y. Naka, A. Shishida, T. Ikeda. Dissecting entropic coiling and poor solvent effects in proteion collapse, Macromolecules, 41, 7959-7965, 2008.
- [9] С.С. Сологубов, А.В.Маркин, Н.Н.Смирнова, А.М.Музафаров. Вестник Нижегородского университета им. Н.И.Лобачевского, 4, 1, 122-129, 2014.

V.M. Aliev, J.A. Rahimov, G.A. Alieva

INVESTIGATION OF THE ROLE OF VARIOUS COMPONENTS OF THE DIPOLE MOMENT OF LIQUID CRYSTAL MOLECULES IN ORIENTATIONAL POLARIZATION

The role of various components of the dipole moment of liquid-crystal molecules MK1-MK5 in the orientational polarization has been studied. In the frequency range of 1 MHz - 100 MHz of the electric field, a dispersion ϵ'' was found, accompanied by dielectric losses ϵ . The dependence of the quasi-statistical numbers ϵ_{11} , ϵ_{\perp} , and ϵ_{iz} on temperature for MK1 and MK5 has been studied. It is shown that the studied MC molecules have a large positive dielectric anisotropy with respect to the dipole structure. The activation energy U_{11} required for the reorientation of liquid crystal molecules MK1-MK5 was also calculated. The obtained experimental results show that the molecular dispersion observed in the Kerr effect in the radio range is the dispersion of the dielectric anisotropy in the mass.

В.М. Алиев, Дж.А. Рагимов, Г.А. Алиева

ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ РАЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА МОЛЕКУЛ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ В ОРИЕНТАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

В работе исследована роль различных составляющих дипольного момента жидкокристаллических молекул МК1-МК5 в ориентационной поляризации. В диапазоне частот 1 МГц - 100 МГц электрического поля обнаружена дисперсия ϵ'' , сопровождающаяся диэлектрическими потерями ϵ . Исследована зависимость квазистатистических чисел ϵ_{11} , ϵ_{\perp} и ϵ_{iz} от температуры для МК1 и МК5. Показано, что исследованные молекулы МК обладают большой положительной диэлектрической анизотропией к дипольной структуре. Рассчитана энергия активации U_{11} , необходимая для переориентации жидкокристаллических молекул МК1-МК5. Полученные экспериментальные результаты показывают, что молекулярная дисперсия, наблюдаемая в эффекте Керра в радиодиапазоне, является дисперсией диэлектрической анизотропии в массе.

Qəbul olunma tarixi: 21.09.2022