

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ*

A STUDY OF THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE MAGNETIC SUSCEPTIBILITY OF NEMATIC LIQUID CRYSTALS

И. П. Жук, В. А. Каролик

Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова, АН БССР, Минск**

(Поступила в редакцию 7 февраля 1978 г.; исправленная версия поступила 27 июля 1978 г.)

Experimental results are presented on the temperature dependence of density for three nematic liquid crystals and on the magnetic susceptibility for six of these. Results concerning the temperature dependence of magnetic susceptibility in mesophase are presented by means of analytic expressions and these are discussed.

1. Введение

Жидкие кристаллы нематического типа характеризуются дальним ориентационным порядком, мерой которого является впервые введенная Цветковым [1] степень порядка S . Тепловое движение препятствует упорядочению длинных осей молекул, поэтому с повышением температуры ориентационный порядок нарушается и при нематически-изотропном переходе полностью исчезает. Это отражается на всех макроскопических тензорных свойствах. Методы определения степени порядка на основе экспериментальных данных по некоторым из этих свойств рассматриваются в [1—3]. В [3] отмечается, что в настоящее время наиболее надежными являются те значения степени порядка, которые получены на основе магнитных измерений.

Для палочкообразной формы молекул дается следующая взаимосвязь степени порядка с анизотропией магнитной восприимчивости [2]

$$S = \frac{\Delta\chi}{\Delta\chi_0}, \quad (1)$$

* Presented at the Second Liquid Crystal Conference of Socialist Countries, Sunny Beach, Bulgaria, September 27–30, 1977.

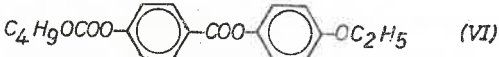
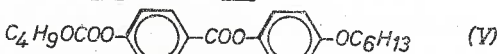
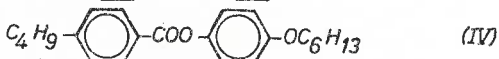
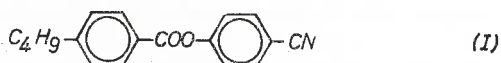
** Address: The Lykov Heat and Mass Transfer Institute, Podlesnaya 15, 220729 Minsk, USSR.

где $\Delta\chi$ — анизотропия магнитной восприимчивости в мезофазе, а $\Delta\chi_0$ — анизотропия магнитной восприимчивости монокристалла. При предположении, что магнитная восприимчивость в изотропном состоянии равна средней магнитной восприимчивости в мезофазе и не зависит от температуры, анизотропию магнитной восприимчивости в мезофазе можно рассчитать по следующему соотношению

$$\Delta\chi = \frac{3}{2}(\chi_{\parallel} - \bar{\chi}), \quad (2)$$

где $\bar{\chi}$ — магнитная восприимчивость в изотропном состоянии, а χ_{\parallel} — магнитная восприимчивость в мезофазе с ориентацией молекул параллельно направлению магнитного поля. Таким образом, измерение магнитной восприимчивости в изотропном состоянии и мезофазе при известной анизотропии монокристалла позволяет по соотношению (1) рассчитать степень порядка.

В данной работе приводятся результаты экспериментального исследования температурной зависимости плотности и магнитной восприимчивости в изотропном состоянии и мезофазе следующих жидкокристаллических соединений



2. Экспериментальная часть

Измерение магнитной восприимчивости проводилось относительным методом Гуи [4]. Установка и методика измерений описаны в [5,6]. В качестве эталонного вещества использовалась обезгаженная бидистиллированная вода. Ее удельная магнитная восприимчивость при 20°C принималась равной $-0,720 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. Для термостатирования использовалась двухстенная стеклянная ванна, через которую прокачивалась термостатом теплообменная жидкость. Температура контролировалась с точностью 0,05°. Относительная ошибка в определении магнитной восприимчивости составляет 0,2–0,5%. Плотность, необходимая для расчета удельной магнитной восприимчивости, измерялась однокапиллярным пикнометром [7]. Пикнометр калибровался по ртути. Максимальная относительная ошибка в определении

плотности составляет 0,08% и обусловлена ошибкой в измерении массы 0,05%, ошибкой в определении объема 0,005% и калибровкой. Заполнение ампулы и пикнометра исследуемым веществом осуществлялось под вакуумом.

3. Результаты и их обсуждение

Исследованные вещества диамагнитные, и их удельная магнитная восприимчивость в изотропном состоянии в пределах 0,1–0,2% от температуры не зависит. При переходе вещества из изотропного состояния в нематическое магнитная восприимчивость претерпевает скачок. В мезофазе с понижением температуры магни-

ТАБЛИЦА I

Температуры перехода, магнитная восприимчивость в изотропном состоянии и анизотропия различных соединений

Вещество	T_n , °C	$-\bar{\chi}_s \times 10^6 \text{см}^3/\text{г}$	$-\chi_p \times 10^6 \text{см}^3/\text{г}$	$\Delta\chi_o \times 10^6 \text{см}^3/\text{моль}$
I	41,8	0,620	0,621	41,7
II	47,6	0,613	0,639	44,8
III	56,6	0,650	0,647	52,8
IV	48,9	0,665	0,668	56,8
V	78,3	0,624	0,626	66,6
VI	83,9	0,594	0,597	57,9

тная восприимчивость монотонно уменьшается по абсолютной величине. Средние значения магнитной восприимчивости в изотропном состоянии ($\bar{\chi}$) и температуры нематически-изотропного перехода (T_n) исследованных соединений представлены в Таблице I. Сравнение магнитной восприимчивости в изотропном состоянии для соединений I и III, V и VI показывает, что на одну группу атомов CH_2 приходится магнитная восприимчивость соответственно $11,9 \times 10^{-6}$ и $11,4 \times 10^{-6} \text{см}^3/\text{моль}$. Это хорошо согласуется с данными [8] $11,36 \times 10^{-6} \text{см}^3/\text{моль}$. Для соединения II наблюдается отклонение. Если магнитную восприимчивость соединения II сравнивать с магнитной восприимчивостью соединения I, то на одну группу CH_2 приходится $7,6 \times 10^{-6} \text{см}^3/\text{моль}$, а если с III, то $20,5 \times 10^{-6} \text{см}^3/\text{моль}$. Неоднократные повторные измерения магнитной восприимчивости соединений I, II и III не позволили выяснить причину такого отклонения. Соединение IV отличается от соединения V только на группу атомов OSOO , на которую приходится согласно экспериментальным данным, магнитная восприимчивость равная $22,94 \times 10^{-6} \text{см}^3/\text{моль}$. Рассчитанные значения магнитной восприимчивости по схеме Паскаля [8] выше экспериментально найденных. Однако, если расчет производить по схеме Паскаля с использованием улучшенных значений магнитной восприимчивости для связей атомов, приведенных Дорфманом в [9] и принять для группы атомов OSOO $\chi = 22,94 \times 10^{-6} \text{см}^3/\text{моль}$, то согласие расчетных и экспериментальных значений превосходное (Таблица I) за исключением значения для соединения II.

Магнитная восприимчивость в мезофазе в зависимости от $\tau = T_n - T$ для исследованных соединений представлена в виде аналитических выражений, которые были получены на основе экспериментальных результатов путем обработки их по методу наименьших квадратов.

$$\chi_{\parallel} = (-0,610 + 0,03779\tau^{0,147}) \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{Г} \quad (\text{I})$$

$$\chi_{\parallel} = (-0,592 + 0,02129\tau^{0,221}) \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{Г} \quad (\text{II})$$

$$\chi_{\parallel} = (-0,620 + 0,01532\tau^{0,284}) \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{Г} \quad (\text{III})$$

$$\chi_{\parallel} = (-0,637 + 0,01213\tau^{0,324}) \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{Г} \quad (\text{IV})$$

$$\chi_{\parallel} = (-0,586 + 0,00629\tau^{0,409}) \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{Г} \quad (\text{V})$$

$$\chi_{\parallel} = (-0,557 + 0,009135\tau^{0,348}) \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{Г} \quad (\text{VI})$$

Отклонение данных, полученных по этим формулам, от экспериментальных во всей области существования мезофазы не превышает 0,1–0,2%. Экстраполированные значения магнитной восприимчивости, полученные из вышеприведенных формул $\tau = 0$, несколько ниже экспериментальных значений магнитной восприимчивости в изотропном состоянии, что и отражает скачкообразное изменение магнитной восприимчивости при нематически-изотропном переходе.

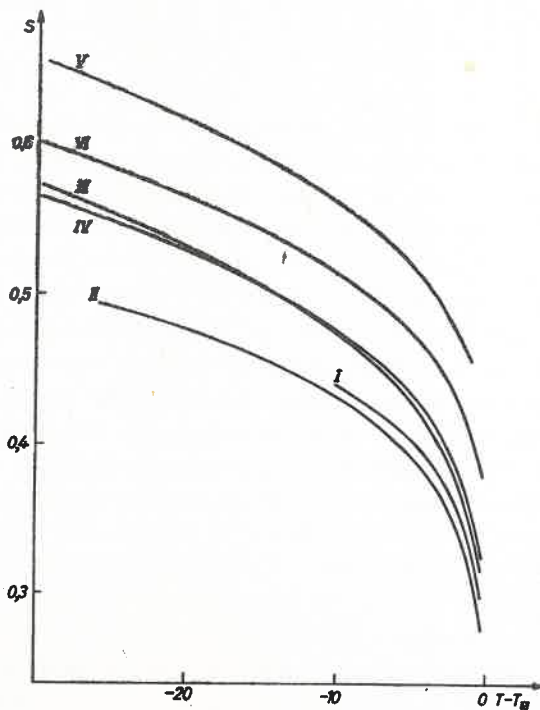


Рис. 1. Температурная зависимость степени порядка для различных жидкокристаллических соединений

ТАБЛИЦА II

Температурная зависимость плотности, мольного объема и коэффициента термического расширения соединения IV

$T, ^\circ\text{C}$	$\rho \text{ г/см}^3$	$V \text{ см}^3/\text{моль}$	$\alpha \times 10^4/\text{град}^{-1}$
59,0	1,0013	354,02	7,89
56,9	1,0029	353,43	7,89
54,2	1,0051	352,67	8,06
53,0	1,0061	352,32	8,30
51,2	1,0076	351,76	8,42
50,6	1,0081	351,61	8,16
50,0	1,0087	351,42	9,11
49,5	1,0092	351,24	10,13
49,3	1,0095	351,15	13,09
49,0	1,0099	351,00	13,88
48,9	1,0113	350,51	139,45
48,8	1,0118	350,34	48,89
48,5	1,0123	350,18	15,83
48,2	1,0127	350,02	14,88
47,9	1,0132	349,87	14,57
47,2	1,0140	349,59	11,30
44,8	1,0165	348,73	10,26
40,9	1,0201	347,48	9,22
37,6	1,0231	346,48	8,75
34,9	1,0254	345,70	8,33
31,9	1,0279	344,84	8,35
30,2	1,0294	344,35	8,35
28,7	1,0307	343,92	8,34
25,9	1,0330	343,14	8,17
22,9	1,0356	342,29	8,22

Аналогичные выражения легко получить для температурной зависимости анизотропии магнитной восприимчивости используя выражение (2), а также и для степени порядка по (1), если известна анизотропия монокристалла.

В связи со сложностью экспериментального определения анизотропии магнитной восприимчивости монокристалла ($\Delta\chi_0$), некоторые авторы [10,11] пытаются найти ее путем экстраполяции температурной зависимости анизотропии магнитной восприимчивости в мезофазе на 0К. По определению при 0К $S = 1$, тогда из (1) следует $\Delta\chi = \Delta\chi_0$. Полученные таким образом значения $\Delta\chi_0$ (Таблица I) имеют величину порядка анизотропии одного бензольного кольца. Следует отметить однако, что величина $\Delta\chi_0$, полученная экстраполяцией чувствительна к температурному ходу анизотропии магнитной восприимчивости в мезофазе и изменения последнего могут привести к различным значениям для $\Delta\chi_0$. Это обусловлено тем, что температурная область экстраполяции значительно превышает область существования мезофазы. Так, например, из-за различного температурного хода анизо-

Температурная зависимость плотности, молярного объема и коэффициента термического расширения соединения V

$T, ^\circ\text{C}$	$\rho \text{ г/см}^3$	$V \text{ см}^3/\text{моль}$	$\alpha \times 10^4 \text{ град}^{-1}$
90,0	1,0540	393,23	
88,0	1,0558	392,58	8,23
86,0	1,0575	391,93	8,24
84,0	1,0593	391,28	8,35
82,0	1,0611	390,62	8,50
80,0	1,0630	389,91	9,09
79,0	1,0640	389,55	9,19
78,5	1,0646	389,32	11,87
78,3	1,0650	389,10	28,38
78,1	1,0660	388,79	38,91
77,8	1,0669	388,49	26,04
77,1	1,0685	387,89	22,25
75,0	1,0712	386,94	11,66
72,6	1,0737	386,04	9,74
69,2	1,0770	384,84	9,12
65,0	1,0809	383,45	8,68
59,5	1,0860	381,65	8,51
54,9	1,0901	380,20	8,26
49,5	1,0949	378,56	8,03
44,9	1,0989	377,17	7,99
39,7	1,1034	375,65	7,81
31,6	1,1100	373,39	7,46

тропии магнитной восприимчивости, полученного в данной работе и в работе [11] для соединения IV, значения $\Delta\chi_0$ равны соответственно $56,8 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$ и $76,1 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$. Отсутствие экспериментальных данных по $\Delta\chi_0$ для вышеуказанных соединений пока не позволяет проверить достоверность полученных значений.

Анализ экспериментальных результатов по анизотропии магнитной восприимчивости для монокристаллов различных соединений, содержащих бензольные кольца, но не образующих мезофазы [9], позволяет предположить, что анизотропия магнитной восприимчивости для соединений I—VI практически обусловлена анизотропией бензольных колец и равна $60 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$. Температурная зависимость степени порядка при этом предположении для различных соединений представлена на рисунке 1.

Самая большая степень порядка наблюдается для соединения V и обусловлена, по-видимому, наличие группы атомов ОСОО. С увеличением числа групп CH_2 степень порядка также растет, однако в несколько меньшей мере, на что указывает сравнение результатов для соединений IV и VI. Исключение составляет соединение II, степень порядка которого самая малая. Возможно это связано с отклонением, отмеченным для этого соединения выше. Температурные зависимости степени по-

ТАБЛИЦА IV

Температурная зависимость плотности, мольного объема и коэффициента термического расширения соединения VI

$T, ^\circ\text{C}$	ρ г/см ³	V см ³ /моль	$\alpha \times 10^4$ град ⁻¹
94,0	1,1057	324,10	
92,0	1,1076	323,57	8,24
90,0	1,1094	323,02	8,50
88,0	1,1113	322,47	8,51
86,0	1,1132	321,92	8,57
85,0	1,1142	321,64	8,68
84,7	1,1146	321,53	11,11
84,5	1,1148	321,45	12,23
84,1	1,1155	321,25	15,60
83,9	1,1164	321,02	36,75
83,6	1,1178	320,59	44,49
83,4	1,1188	320,33	40,68
83,0	1,1197	320,06	20,72
82,0	1,1212	319,64	13,27
80,0	1,1236	318,95	10,83
78,0	1,1258	318,33	9,69
75,0	1,1288	317,46	9,11
72,0	1,1319	316,62	8,88
69,0	1,1348	315,81	8,54
62,0	1,1412	314,02	8,16
54,0	1,1487	311,99	8,13
45,0	1,1569	309,76	8,01

рядка для соединений III и IV практически одинаковые, а это указывает на то, что группа CN оказывает большое влияние на упорядоченность молекул чем CH_2 .

Температурная зависимость плотности, необходимая для расчета удельной магнитной восприимчивости, для соединений IV, V и VI представлена в Таблицах II—IV. Для остальных соединений результаты опубликованы в [7]. По результатам измерений были рассчитаны также мольный объем и коэффициент термического расширения. Полученные результаты показывают, что присоединение к молекуле группы атомов OSO_2 приводит к сильному увеличению плотности, а накопление групп CH_2 приводит, наоборот, к уменьшению плотности. Следует отметить, что как при измерении магнитной восприимчивости, так и при измерении плотности для соединений V и VI в интервале температур соответственно $77\text{—}79^\circ\text{C}$ и $83,5\text{—}85^\circ\text{C}$ присутствовали жидкокристаллическая и изотропная фазы вместе. Граничные значения температур начала и конца нематически-изотропного перехода при повторных измерениях не изменялись. За температуру нематически-изотропного перехода (T_n) для этих соединений принималась температура, при которой происходило наибольшее изменение объема. Для остальных соединений двухфазное состояние или не наблюдалось вообще, или присутствовало в интервале температур не превышающем $0,1\text{—}0,2^\circ\text{C}$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] V. Zvetkoff, *Acta Physicochimica (USSR)* **16**, 132 (1942).
- [2] A. Saure, W. Maier, *Z. Naturforsch.* **16a**, 816 (1961).
- [3] П. де Жен, *Физика жидких кристаллов*, Мир, Москва 1977.
- [4] L. G. Gouy, *Comptes Rendus* **109**, 995 (1889).
- [5] В. А. Каролик, Л. Е. Головичер, Сб. *Свойства переноса тепла и массы вещества*, ИТМО АН БССР, Минск 1975, стр. 117.
- [6] И. П. Жук, В. А. Каролик, *ИФЖ* (в печати).
- [7] И. П. Жук, В. А. Каролик, Сб. *Исследование процессов тепло- и массопереноса в веществах различного агрегатного состояния*, ИТМО АН БССР, Минск 1977, стр. 82.
- [8] P. Paskal, A. Pasault, J. Noagrau, *CR Acad. Sci. Paris* **233**, 1078 (1951).
- [9] Я. Г. Дорфман, *Диамagnetизм и химическая связь*, Физ.-мат. лит., Москва 1961.
- [10] I. Haller, H. A. Huggins, H. R. Lilienthal, T. R. McGuire, *J. Phys. Chem.* **77**, 950 (1973).
- [11] I. H. Ibrahim, N. Haase, *Z. Naturforsch.* **31a**, 1644 (1976).