

# Zależność statycznej przenikalności elektrycznej od kąta między kierunkiem uporządkowania nematyka a wektorem natężenia pola elektrycznego

## WSTĘP

Pomiar anizotropii przenikalności elektrycznej substancji w fazie ciekłokrystalicznej obok znaczenia aplikacyjnego dostarcza informacji o własnościach molekuł tych substancji i molekularnej strukturze układu [1], [2], [3], [4].

W. Maier i G. Meier [5] opracowali statystyczną teorię, wiążącą składowe  $\epsilon_{11}$  i  $\epsilon_{33}$  tensora przenikalności elektrycznej uporządkowanego ciekłego kryształu z momentem dipolowym  $\mu$ , średnią polaryzowalnością  $\alpha$  i anizotropią polaryzowalności  $\Delta\alpha$  jego molekuł. W niniejszej pracy uogólniono rozważania W. Maiera i G. Meiera w celu uzyskania zależności wiążących wielkości molekularne ( $\mu, \bar{\alpha}, \Delta\alpha$ ) z wartością przenikalności elektrycznej  $\epsilon_{ij}$  przy dowolnym kącie  $\alpha$  między kierunkiem porządkującego pola magnetycznego B i kierunkiem elektrycznego pola pomiarowego E.

## 1. PODSTAWOWE ZAŁOŻENIA I GEOMETRIA UKŁADU

Podobnie jak w pracy [5] rozważania będą prowadzone przy następujących założeniach:

1/ stopień orientacyjnego uporządkowania nematyka jest określony przez parametr uporządkowania [6], [7], [8]:

$$S = (3 \cos^2 \Theta - 1) / 2 \quad (1)$$

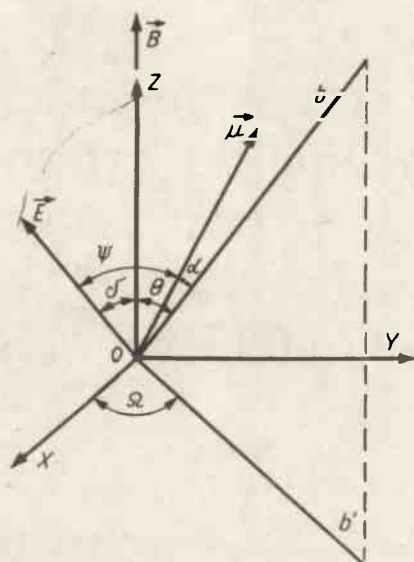
gdzie  $\Theta$  jest kątem między директором a długą osią elipsoidy bezwładności molekuły;

2/ główne osie elipsoidy bezwładności i elipsoidy podatności magnetycznej pokrywają się;

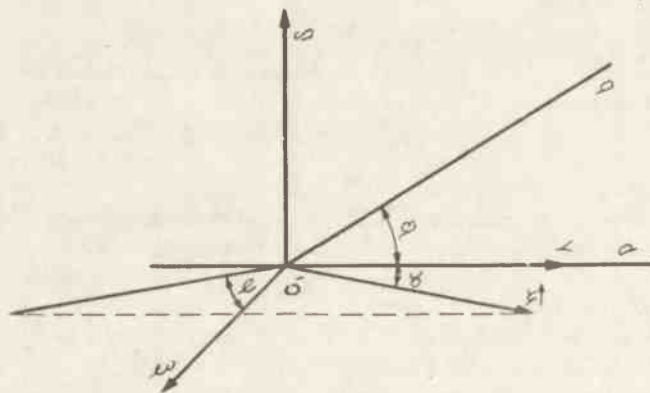
3/ rotacja molekuły wokół długiej osi elipsoidy bezwładności w nieobecności zewnętrznego pola elektrycznego jest swobodna;

4/ ciekły kryształ otaczający wybraną molekułę jest traktowany jako ciągły nieograniczony ośrodek dielektryczny z wyróżnionym kierunkiem uporządkowania /dиректором/.

Niech OXYZ będzie laboratoryjnym układem odniesienia. Jego oś OZ jest określono przez kierunek porządkującego pola magnetycznego /rys. 1/. Wektor natężenia E elektrycznego pola pomiarowego leży w płaszczyźnie XOZ i tworzy kąt  $\delta$  z osią OZ. Orientacja długiej osi b elipsoidy bezwładności względem układu OXYZ jest określona przez kąty  $\Theta$  i  $\Omega$ .



Z molekułą jest sztywno związany układ  $O' \xi \eta \varphi$  /rys. 2/, którego oś  $O'\varphi$  jest skierowana wzdłuż długiej osi  $b$  elipsoidy bezwładności molekuli. Kierunek stałego momentu dipolowego  $\vec{\mu}$  molekuli względem tego układu określają kąty  $\alpha$  i  $\beta$  zaś  $\beta$  - to kąt, jaki tworzy długa oś  $b$  elipsoidy polaryzowalności molekuli z osią  $O'\varphi$ . W pracy [5] przyjmowano  $\beta = 0^\circ$ . Elipsoida polaryzowalności jest obrotowa, przy czym  $\alpha_{\parallel}$  - to polaryzowalność molekuli w kierunku długiej osi jej elipsoidy polaryzowalności, zaś  $\alpha_{\perp}$  - to średnia polaryzowalność w kierunku prostopadłym do tej osi.



W oparciu o równania elektrodynamiki ośrodków ciągłych [9] oraz o podane wyżej założenia zostanie wprowadzona poszukiwana zależność.

## 2. WYPROWADZENIE ZALEŻNOŚCI

### 2.1. Wzory wyjściowe

Punktem wyjścia do dalszych rozważań jest znany z elektrostatyki związek:

$$\epsilon_0 (\epsilon_{\delta} - 1) E = N \overline{p_{\delta}^x} \quad (2)$$

gdzie:  $\epsilon_0$  - przenikalność elektryczna próżni,

$\epsilon_{\delta}$  - względna przenikalność elektryczna nematyka w kierunku przyłożonego natężenia pola  $E$ ,

$N$  - ilość molekuł w  $1 \text{ m}^3$  nematyka,

$\frac{x}{p_{\delta}^x}$  - średni rzut efektywnego momentu dipolowego  $\vec{p}^x$  molekuly na kierunek  $\vec{E}$ .  
 efektywny moment dipolowy  $\vec{p}^x$  jest sumą efektywnego indukowanego momentu dipolowego  $m^x$  i efektywnego stałego momentu dipolowego  $\vec{\mu}^x$ :

$$\vec{p}^x = \vec{m}^x + \vec{\mu}^x \quad (3)$$

Ale

$$\vec{\mu}^x = F \vec{\mu} \quad (4)$$

zaś

$$\vec{m}^x = F \begin{bmatrix} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\parallel} \end{bmatrix} h \vec{E} \quad (5)$$

gdzie:  $h = 3\bar{\epsilon} / (2\bar{\epsilon} + 1)$ ;  $F = 1 / (1 - \bar{\alpha}P)$ ;

$$f = (2\bar{\epsilon} - 2) / 4\pi \epsilon_0 a^3 (2\bar{\epsilon} + 1)$$

$$\bar{\epsilon} = \frac{2\epsilon_{\perp} + \epsilon_{\parallel}}{3}$$

$\epsilon_{\parallel}$  - przenikalność mierzona w kierunku równoległym do kierunku porządkującego pola magnetycznego,

$\epsilon_{\perp}$  - przenikalność elektryczna mierzona w kierunku prostopadłym do kierunku porządkującego pola magnetycznego.

Czynniki  $h$  i  $F$  zostały wprowadzone przez Onsagera [10] dla uwzględnienia tzw. pola reaktywnego<sup>x</sup>, działającego na molekuly pogrążone w substancji traktowanej jako ośrodek ciągły, bez uwzględnienia anizotropii układu  $a$ -promień molekuly wynikający z relacji  $4\pi a^3 N = 1$ .

Ze wzoru (3) wynika, że:

$$\overline{\rho_{\delta}^*} = \overline{m_{\delta}^*} + \overline{\mu_{\delta}^*} \quad (6)$$

## 2.2. Obliczanie $\overline{\mu_{\delta}^*}$

Molekuła o stałym momencie dipolowym  $\mu$  pogrążona w dielektryku umieszczonym w zewnętrznym polu elektrycznym na energię potencjalną  $U$  wyrażoną wzorem:

$$U = -h (\overline{\mu}^* \cdot E) = -h \mu^* E \cos \Psi \quad (7)$$

Wartość średnia  $\overline{\mu_{\delta}^*}$  wyniesie zatem:

$$\overline{\mu_{\delta}^*} = \frac{\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp[-U/kT] \mu^* \cos \Psi W(\theta) \sin \theta d \Psi d \Omega d \theta}{\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp[-U/kT] W(\theta) \cdot \sin \theta d \Psi d \Omega d \theta} \quad (8)$$

gdzie  $W(\theta)$  jest to gęstość prawdopodobieństwa spontanicznego ustawienia się osi  $b$  pod kątem  $\theta$  względem kierunku direktora uporządkowania.

Dla  $U \ll kT$ ,  $\exp[-U/kT] = 1 - U/kT$  i ze wzoru (8) otrzymujemy:

$$\overline{\mu_{\delta}^*} = \frac{\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} (1 + \mu^* \cos \Psi h E / kT) \mu^* \cos \Psi W(\theta) \sin \theta d \Psi d \Omega d \theta}{\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} (1 + \mu^* \cos \Psi h E / kT) W(\theta) \sin \theta d \Psi d \Omega d \theta} \quad (9)$$

Rozważania geometryczne - z uwzględnieniem rys. 1 - dają wyrażenie:

$$\cos \Psi = (\cos \alpha \cos \theta + \sin \ell \sin \alpha \sin \theta) \cos \delta + [(\cos \alpha \sin \theta - \sin \alpha \sin \ell \cos \theta) \cdot \sin \Omega + \sin \alpha \cos \ell \cos \Omega] \sin \delta \quad (10)$$

<sup>x</sup> W niniejszej pracy przyjęto za W. Maierem i G. Meierem model kulistej wnęki Onsagera. Uwzględnienie modelu eliptycznej wnęki Onsagera - Scholte będzie tematem następnej publikacji.

Po podstawieniu wzoru (10) i (4) do wzoru (9) i scałkowaniu otrzymano:

$$\overline{\mu_{\delta}^*} = \frac{hF^2 E \mu^2}{\hbar^2 c^3} \left[ \cos^2 \alpha \cos^2 \delta \overline{\cos^2 \theta} + \frac{1}{2} \sin^2 \theta (\sin^2 \alpha \cos^2 \delta + \cos^2 \alpha \sin^2 \delta) + \frac{1}{4} \sin^2 \alpha \sin^2 \delta (1 + \overline{\cos^2 \theta}) \right] \quad (11)$$

### 2.3. Obliczanie

Z równania (5) otrzymujemy:

$$m_{\delta}^* = hFE [\alpha_{||} \cos^2(\vec{E}, \vec{p}) + \alpha_{\perp} \sin^2(\vec{E}, \vec{p})] \quad (12)$$

Zatem wartość średnia  $\overline{m_{\delta}^*}$  ma postać:

$$\overline{m_{\delta}^*} = hFE [(\alpha_{||} - \alpha_{\perp}) \overline{\cos^2(E, p)} + \alpha_{\perp}] \quad (13)$$

gdzie:

$$\overline{\cos^2(E, p)} = \frac{\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2(E, p) \exp[-u/kT] W(\theta) \sin \theta d\varphi d\Omega d\theta}{\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp[-u/kT] W(\theta) \sin \theta d\varphi d\Omega d\theta} \quad (14)$$

Po uwzględnieniu rys. 1 i 2 otrzymujemy:

$$\cos(E, p) = (\cos \beta \cos \theta + \sin \varphi \sin \beta \sin \theta) \cos \delta + [(\cos \beta \sin \theta - \sin \beta \sin \varphi \cos \theta) \sin \Omega + \sin \beta \cos \varphi \cos \Omega] \sin \delta \quad (15)$$

Po scałkowaniu (14) otrzymano:

$$\overline{\cos^2(E, p)} = \cos^2 \beta \sin^2 \delta \overline{\cos^2 \theta} + \frac{1}{2} (\sin^2 \beta \cos^2 \delta + \cos^2 \beta \sin^2 \delta) \overline{\sin^2 \theta} + \frac{1}{4} \sin^2 \beta \sin^2 \delta (1 + \overline{\cos^2 \theta}) \quad (16)$$

### 2.4. Wyliczenie $\varepsilon_{\delta}$

Po podstawieniu równania (16) do (12), (16) i (11) do (6), a (6) z kolei do (2) oraz znając z wzoru (1) wartość  $\cos^2 \theta = (25 + 1) / 3$ , otrzymano:

$$\epsilon_{\delta} = 1 + \frac{Nhf}{\epsilon_0} \left\{ \bar{\alpha} + \frac{F_{\mu}^2}{3kT} \right\} + \frac{NhfS}{\epsilon_0} \left\{ \frac{F_{\mu}^2}{3kT} (1 - \frac{1}{2} \sin^2 \alpha) + \Delta \alpha \left( \frac{1}{3} - \frac{1}{2} \sin^2 \beta \right) \right\} \cdot (2 - 3 \sin^2 \delta) \quad (17)$$

gdzie  $\Delta \alpha$  i  $\bar{\alpha}$  oznaczają odpowiednio anizotropię i wartość średnią polaryzowalności molekuli:

$$\Delta \alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} ; \quad \bar{\alpha} = (\alpha_{\parallel} + 2 \alpha_{\perp}) / 3$$

## WNIOSKI

Zależność (17) wiąże przenikalność elektryczną  $\epsilon_{\delta}$  nieograniczonego nematyka z:

- 1/ parametrami  $\mu$ ,  $\bar{\alpha}$ ,  $\Delta \alpha$  charakteryzującymi elektryczne właściwości molekuli,
- 2/ kątami  $\alpha, \beta$  określającymi geometrię molekuli,
- 3/ parametrem  $S$  opisującym stopień orientacyjnego uporządkowania nematyka,
- 4/ kątem  $\delta$  między kierunkiem porządkującego pola magnetycznego  $B$  i pomiarowego pola elektrycznego  $E$ .

Jest ona uogólnieniem zależności wyprowadzonych przez W. Maiera i G. Meiera. Dla  $\beta = 0$  i odpowiednio  $\delta = 0$  i  $\delta = \frac{\pi}{2}$  otrzymuje się z niej wyrażenia na  $\epsilon_{\parallel}$  i  $\epsilon_{\perp}$  identyczne jak w pracy [5].

Otrzymany liniowy charakter zależności  $\epsilon_{\delta} = f(2 - 3 \sin^2 \delta)$  pozwala z pomiarów prowadzonych przy  $T = \text{const}$  i zmiennym  $\delta$  wyznaczyć dokładniej niż z pomiarów  $\epsilon_{\parallel}$  i  $\epsilon_{\perp}$  wartości wyrażen

$$\bar{\alpha} + F_{\mu}^2 / 3kT ; \quad [F_{\mu}^2 / 3kT (1 - 1,5 \sin^2 \alpha) + \Delta \alpha (1/3 - 0,5 \sin^2 \beta)] \cdot S$$

Prowadząc takie pomiary dla różnych temperatur uzupełnione informacjami z innych źródeł (np. uniwersalność funkcji  $S$  [12]) można wyznaczyć parametry molekularne nematyka.

Badania ewentualnych odchyłek od wyżej wymienionej liniowości mogą dostarczyć informacji na temat różnicy między badaną próbką a przyjętym w pracy modelem. Pozwolą one zdaniem autorów na wyciągnięcie wniosków dotyczących porządkującego działania ścianek ograniczających próbkę nematyka.

## Literatura

1. Rondelez F. et al.: Mol. Cryst. Liq. Cryst., 15, 1971, 183
2. Cummins P.G. et al.: Mol. Cryst. Liq. Cryst., 30, 1975, 109
3. Cvietkov W. N.: Viestnik Leningradskogo Universiteta, 4, 1970, 26
4. Baran J. W. i inni: Biul. WAT, 10, 1976, 37
5. Maier W., Meier G., Naturforsch Z.: 16a. 1961, 262
6. Maier W., Saupe A., Naturforsch Z.: 14a. 1959, 882
7. Chandrasekhar S. et al.: Mol. Cryst. Liq. Cryst., 8, 1969, 45
8. Chandrasekhar S. et al.: Acta. Cryst., A27, 1971, 303
9. Landau I., Lifszic I. E.: Elektrodynamika ośrodków ciągłych. Warszawa 1960
10. Onsager L.: J. Amer. Chem. Soc., 58, 1936, 1486
11. Londou L., Lifszic I. E.: Fizyka statystyczna. Warszawa 1959
12. Haller I. et al.: Mol. Cryst. Liq. Cryst., 16, 1972, 53