

УДК 537.811 : 532.733
© 1990

ПОДВИЖНОСТЬ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

Е. Д. Белоцкий, М. А. Бывалькевич, Н. И. Гриценко,
Б. И. Лев, А. В. Рогоза, П. М. Томчук

Исследованы параллельная μ_{\parallel} и перпендикулярная μ_{\perp} составляющие подвижности носителей заряда в нематических жидких кристаллах (НЖК) с различными величиной и знаком диэлектрической анизотропии ϵ_a . На зависимостях μ_{\parallel} и μ_{\perp} от ϵ_a обнаружены минимумы в окрестности $\epsilon_a=0$. В ориентированных НЖК исследована подвижность контролируемых ионов и получено, что эффективный радиус носителя почти на порядок превышает геометрический радиус вводимых ионов. Результаты экспериментов трактуются в терминах эффективной массы ионов и с единых позиций объясняют всю совокупность экспериментальных данных.

Несмотря на появившийся в последнее время интерес к исследованию электропроводности жидких кристаллов, которая явно или неявно присутствует при более сложных электрогидродинамических процессах, механизм переноса заряда в мезофазах остается невыясненным. Подвижность носителей заряда в жидких кристаллах, несущая информацию об этом механизме, экспериментально изучена недостаточно [1-5]. Величина подвижности, определенная экспериментально, существенно ниже значений, полученных из оценки вязкого трения стоксовой сферы молекулярных размеров. Одна из причин расхождения экспериментальных данных с теоретическими оценками, как было указано в монографии [6], связана со взаимодействием иона с анизотропным окружением. Эта идея получила развитие в теоретических работах [7-9], где получены значительное увеличение эффективной массы иона и уменьшение его подвижности вследствие образования деформационной поляризационной шубы, движущейся вместе с ионом. Диэлектрическая анизотропия нематика в таком случае должна влиять на величину подвижности. Экспериментальные исследования в этом направлении для нематических жидких кристаллов (НЖК) ранее не проводились.

В настоящей работе проведены исследования подвижности носителей заряда в НЖК с различной величиной и знаком диэлектрической анизотропии ϵ_a , а также подвижности контролируемых ионов в данных системах. Для исследований использовалась смесь нематиков на основе матрицы ЖК-440 ($\epsilon_a = -0.3$) и сильно полярных мезогенных добавок 4-*n*-пентил-4'-цианобифенила (5ЦБ, $\epsilon_a = +11$ при 303 К) и 2',3'-дициано-4-аминоксифениловый эфир 4-амилоксibenзойной кислоты (ЖК-667, $\epsilon_a = -25$ при 303 К). Концентрация вводимых добавок выбиралась таким образом, чтобы вязкость НЖК-смеси практически не изменялась. Анизотропия диэлектрической проницаемости при этом изменялась в пределах от -1.56 до $+11$. В качестве легирующей добавки в НЖК вводилась соль — тетрабутиламмоний бромистый $(C_4H_9)_4NBr$. Электропроводность σ легированных нематиков изменялась в пределах двух порядков. Значения подвижности носителей заряда и вязкости нематиков практически не зависели от концентрации примеси.

Подвижность носителей заряда измерялась методом обратного поля, который использовался ранее для исследований температурной зависимости подвижности в жидких кристаллах различного типа [3, 5]. Подвижность рассчитывалась по времени пролета носителей заряда между электродами $\mu = d^2 / (U\tau)$, где d — толщина слоя жидкого кристалла, равная

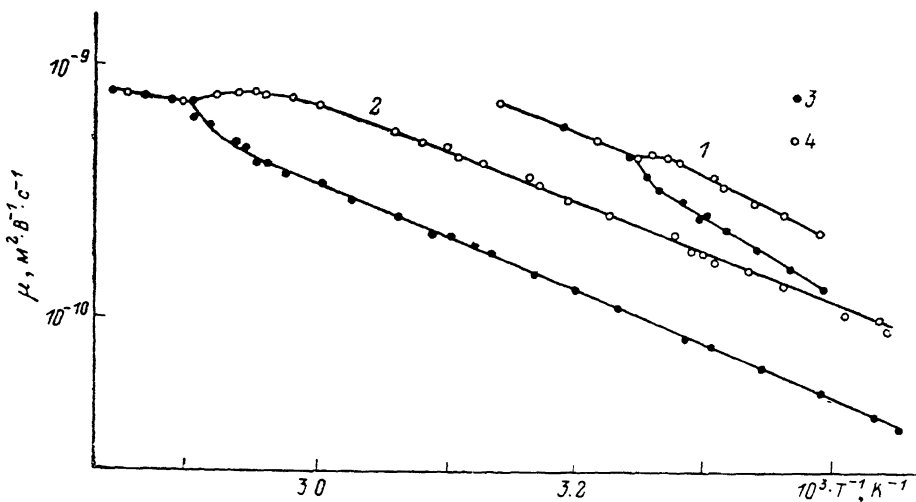


Рис. 1.

180 мкм; U — «тянущее» напряжение. Время τ находилось по положению максимума на осциллограмме переходного тока. Тянущее напряжение U выбиралось с таким расчетом, чтобы избежать ЭГД-течений и изменения текстуры жидкого кристалла (контролировалось визуально и с по-

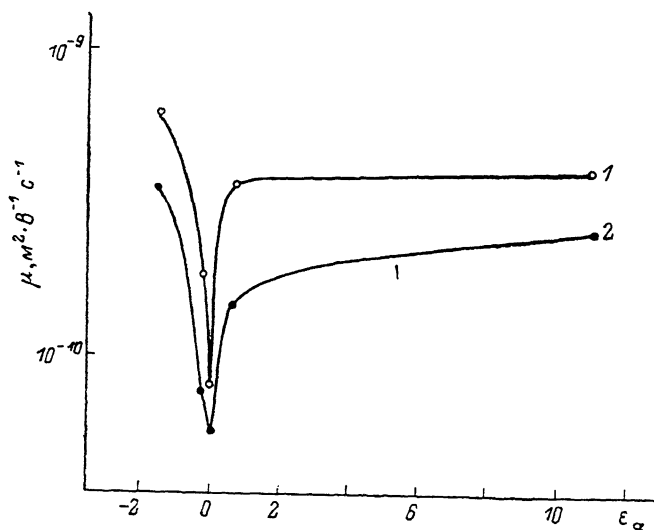


Рис. 2.

мощью ФЭУ). Это напряжение не выходило за пределы 1—5 В. Каждое измерение проводилось в стационарных температурных условиях. Предварительно осуществлялась ориентация образца магнитным полем с индукцией 0.7 Тл.

Для каждой смеси измерены компоненты тензора подвижности носителей заряда μ_i , где i соответствует параллельной или перпендикулярной ориентации директора относительно электрического поля. На рис. 1 представлен пример температурной зависимости компонент тензора подвижности для 5ЦБ (1) и ЖК-440 (2), μ_{\parallel} (3), μ_{\perp} (4). Изучена зависимость под-

вижности носителей заряда в ЖК от анизотропии диэлектрической проницаемости $\mu_{\pm} = f(\varepsilon_a)$. Обнаружен минимум на графиках зависимости μ_{\parallel} (1) и μ_{\perp} (2) от ε_a в окрестностях $\varepsilon_a = 0$ (рис. 2).

Исследовалась также анизотропия подвижности контролируемых ионов в исследуемых смесях ориентированных нематиков. Допуская, что ионы однозарядные, на основании зависимости $(\mu_{\pm}, \eta_{\pm})^{-1} = 6\pi r_{s,\pm}/e$ (e — заряд иона, η — вязкость ЖК смеси), определили эффективный радиус носителей заряда (радиус «стоксовой сферы») r_s . При 301 К и 0.25 % концентрации тетрабутиламмонийбромида в ЖК-440 из экспериментальных данных получили значения $r_{s,\parallel} = 3.3$, $r_{s,\perp} = 2.0$ нм. В то же время радиус отрицательно заряженного иона Br^- , по Полингу, равен 0.195 нм, а рассчитанный максимальный радиус положительно заряженного иона тетрабутиламмония с учетом длины и геометрии химических связей и размеров атомов [10] составляет 0.74 нм. Таким образом, экспериментальные значения эффективного радиуса носителя заряда r_s и геометрического радиуса контролируемых ионов не согласуются между собой. Значения $r_{s,\pm}$, определенные из эксперимента, близки по значению к теоретической величине r_s , если учесть размеры молекул жидкого кристалла, окружающих примесный ион одним или двумя слоями. Подвижность носителей заряда, оцененная по вязкому трению стоксовой сферы размеров положительного и отрицательного ионов, давала бы завышенные значения по сравнению с экспериментальными данными. Поэтому можно считать, что примесные ионы движутся вместе с деформационной шубой, которая утяжеляет инерционную характеристику иона, что снимает в конечном итоге расхождение с экспериментальными данными.

Как было показано в [7], указанное выше расхождение может быть устранено при учете увеличения массы иона за счет образования поляризационной деформационной шубы, созданной полем последнего и движущейся вместе с ним. Деформация ориентационного упорядочения, обусловленная полем иона, связана с наличием директора, и дополнительный вклад в свободную энергию приводит к значительному увеличению эффективной массы иона.

Расстояние эффективного действия иона определяется по формуле

$$r_s = (4\pi K r_0^3 / \rho_a |Z^2 e^2|)^{1/2}, \quad (1)$$

где K — упругие константы Франка, r_0 — геометрический радиус иона, $\rho_a = \rho_{\perp} - \rho_{\parallel} = (1/\varepsilon_{\perp}) - (1/\varepsilon_{\parallel}) = \varepsilon_a / \varepsilon_{\parallel} \varepsilon_{\perp}$. Для описанных выше экспериментов это фактически и есть эффективный радиус носителя заряда. При данных для ЖК-440 ($\varepsilon_a = -0.3$, $K \sim 5 \cdot 10^{-12}$ Н, $r_0 = 7.4 \cdot 10^{-10}$ м) получим $r_s = 3 \cdot 10^{-9}$ м = 3 нм.

При рассмотрении медленного дрейфа ионов для оценки их подвижности в нематическом жидком кристалле можно воспользоваться формулой из работы [8]

$$\mu = e \eta^2 \Omega^3 r_0^3 6kT / (2\pi)^{3/2} K^4 r_s^2, \quad (2)$$

где $\Omega = v_{\tau} / r_{\tau}$ — частота быстрых осцилляций иона внутри ограниченной области размером $r_{\tau} = r_0 (kT/mS^2)^{1/2}$; m — масса иона; S — скорость звука; $v_{\tau} = (kT/m)^{1/2}$ — тепловая скорость иона. Медленный дрейф иона вместе с шубой, созданной полем последнего, как единого образования происходит на фоне быстрых осцилляций иона внутри упомянутой области, которая занимает малую часть всего объема деформационной шубы. Подставляя в формулу (2) экспериментальные данные ($m \sim 10^{-25}$ кг, $\eta \sim 10^{-3}$ кг/м·с, $\Omega \sim 10^{13}$ с⁻¹), получим для ЖК-440 значение подвижности $\mu \sim 5 \cdot 10^{-10}$ м²/В·с.

Для эффективной массы иона при условии большой диссипации можно получить выражение

$$m_{\text{эфф}} \simeq m_0 \left\{ 1 + 2\pi \left(\frac{\rho_a}{\rho_{\perp}} \right)^2 \frac{K^2 S^2}{\eta^2 r_0^2 v_{\tau}^4} \right\}, \quad (3)$$

что для наших данных дает утяжеление приблизительно на порядок по сравнению с массой отдельного иона.

Интересным экспериментальным результатом является резкое уменьшение подвижности ионов при уменьшении значения анизотропии диэлектрической проницаемости (при $|\epsilon_\alpha| \rightarrow 0$). Причиной такого поведения подвижности может быть утяжеление ионов за счет образования двойной деформационной шубы, поскольку такой жидкий кристалл представляет собой смесь нескольких мезогенов с различными положительными и отрицательными значениями анизотропии диэлектрической проницаемости. Жидкий кристалл с $\epsilon_\alpha > 0$ будет выстраиваться «ежиком» вокруг заряженного иона, а с $\epsilon_\alpha < 0$ концентрическими кругами: при этом в значениях эффективной массы упругие константы поперечного изгиба K_{11} должны заменяться упругими константами продольного изгиба K_{33} . С учетом этого эффективная масса будет иметь вид

$$m_{\text{эфф}} \approx m \left\{ 1 + 2\pi \left(\frac{\rho_\alpha^{(1)} C}{\rho_1^{(1)}} \right)^2 \frac{(K_{11}^{(1)})^2 S^2}{\eta^2 r_0^4 v_T^4} + 2\pi \left(\frac{\rho_\alpha^{(2)} (1-C)}{\rho_1^{(2)}} \right)^2 \frac{(K_{33}^{(2)})^2 S^2}{\eta^2 r_0^4 v_T^4} \right\}, \quad (4)$$

где C — концентрация матрицы (ЖК-440) в смеси, что при наших данных увеличивает значение эффективной массы в 3—4 раза. Если еще учесть изменения значений упругих констант смеси жидких кристаллов по отношению к их значениям для чистых компонент, то в приближении молекулярного поля [11] можно получить

$$K_{\text{см}} = C^2 K^{(1)} + 2C(1-C)(K^{(1)}K^{(2)})^{1/2} + (1-C)^2 K^{(2)}. \quad (5)$$

Тогда получим утяжеление ионов в 5—6 раз. С увеличением инертных характеристик носителей заряда уменьшается их подвижность $\mu \sim \Delta m_{\text{эфф}}^{-1}$, что и объясняет в конечном итоге значительное ее уменьшение при $|\epsilon_\alpha| \rightarrow 0$.

Более интересное объяснение такого резкого минимума подвижности носителей заряда в окрестности $\epsilon_\alpha \rightarrow 0$ связано с возможностью своего рода фазового перехода в диэлектрически изотропной системе при наличии диэлектрической анизотропии компонент. Введение иона в такую систему вызывает вблизи его переориентацию отдельных подсистем по-разному — по полю для $\epsilon_\alpha > 0$ и перпендикулярно полю для $\epsilon_\alpha < 0$. Для смеси жидких кристаллов по «правилу аддитивности» [12] справедлива следующая формула для определения анизотропии диэлектрической проницаемости:

$$\epsilon_\alpha^{\text{см}} = C\epsilon_\alpha^{(1)} + (1-C)\epsilon_\alpha^{(2)}. \quad (6)$$

Концентрация отдельных компонент подобрана так, что анизотропия диэлектрической проницаемости смеси равна нулю, что приводит к взаимному ориентирующему действию отдельных компонент. Оценка радиуса эффективного действия иона по (1) при $\epsilon_\alpha \rightarrow 0$ подтверждает сказанное выше. Но если учесть, что размеры деформационной области в этом случае будут определяться разупорядочивающим действием тепловых флуктуаций, то следует ограничиться другой характеристической длиной r_s^* , которая будет определять эффективный радиус носителя заряда для оценок подвижности по формуле (2). Если $r_s^* = Ze^2/\epsilon_0 kT$ [7], где ϵ_0 — изотропное значение диэлектрической проницаемости, то мы получим уменьшение подвижности на порядок, что и подтверждается экспериментом.

Таким образом, совокупность экспериментальных данных по подвижности носителей заряда в нематических жидких кристаллах находится в хорошем согласии с теоретическими оценками, основанными на рассмотрении утяжеления иона за счет деформационной поляризационной шубы.

Список литературы

- [1] Herio Roland // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. N 5. P. 3016—3024.
- [2] Pawlowska Z. // Acta Phys. Pol. 1984. V. A65. N 6. P. 483—487.
- [3] Гриценко Н. И., Курик М. В., Порога А. В. // УФЖ. 1985. Т. 30. № 10. С. 1497—1499.
- [4] Szwajzak E., Szymanski A. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1986. V. 139. P. 253—261.

- [5] Гриценко Н. И., Рогоза А. В., Грубишко В. В. // УФЖ. 1987. Т. 32. № 6. С. 880—885.
- [6] Де Жен П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977. 400 с.
- [7] Белоцкий Е. Д., Лев Б. И., Томчук П. М. // Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 31. № 10. С. 573—576.
- [8] Белоцкий Е. Д., Лев Б. И., Томчук П. М. // УФЖ. 1981. Т. 26. № 4. С. 625—630.
- [9] Белоцкий Е. Д., Лев Б. И., Томчук П. М. // УФЖ. 1981. Т. 26. № 1. С. 158—160.
- [10] Потапов В. М. Стереохимия. М.: Химия, 1976. 695 с.
- [11] Лев Б. И., Томчук П. М. // ТМФ. 1977. Т. 32. № 1. С. 101—113.
- [12] Блинов Л. М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1978. 384 с.

Институт физики АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
11 января 1989 г.
