

Диэлектрическая проницаемость жидких кристаллов группы алкилцианобифенилов в дециметровом диапазоне длин волн

© Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, В.Ф. Шабанов, В.Н. Шепов

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

E-mail: belyaev@post.krascience.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 16 ноября 1999 г.)

Экспериментально исследованы высокочастотные диэлектрические спектры жидких кристаллов из серии алкилцианобифенилов с различной длиной подвижной алкильной цепи C_nH_{2n+1} ($n = 5 - 8$). Установлено, что для всех кристаллов на высокочастотном склоне ориентационной части диэлектрических спектров в области 300 МГц наблюдается резонансная особенность. Показано, что положение диэлектрического резонанса практически не зависит от температуры и от степени разбавления кристалла бензолом, при этом его интенсивность сильно зависит и от того, и от другого. Природа обнаруженного диэлектрического резонанса, возможно, обусловлена внутримолекулярным движением метиленовых сегментов, сильно связанных с жестким остовом молекул.

Работа выполнена при поддержке гранта № 97-0-7.2-17 по фундаментальному естествознанию, Санкт-Петербург, госуниверситет.

На диэлектрических спектрах жидких кристаллов (ЖК) для ряда мезоморфных фаз нередко обнаруживаются участки со значительным отклонением от дебаевского закона дисперсии. Как правило, в спектрах выявляются низко- и высокочастотные искажения, зависящие от структуры молекул, величины и типа жидкокристаллического порядка. Низкочастотная область дисперсии (радиочастотный диапазон) обычно связывается с особенностями ориентационного коллективного движения молекул и подвижных ионных зарядов [1,2]. Высокочастотная часть спектра является наименее изученной, и в настоящее время лишь предполагается, что в дециметровом диапазоне волн возможно существование дополнительных механизмов диэлектрической релаксации, связанных с внутримолекулярной подвижностью [3,4]. В работе [5] при детальном исследовании диэлектрических спектров жидкого кристалла 4- n -пентил-4-цианобифенил (5ЦБ) в диапазоне частот 50–1000 МГц обнаружено, что в окрестности 300 МГц, а с повышением температуры и при более высоких частотах, наблюдается сравнительно сильное отклонение спектра от монотонной зависимости дебаевского типа.

Настоящая работа посвящена изучению диэлектрических спектров также в дециметровом диапазоне волн на образцах жидких кристаллов из серии 4- n -алкил-4'-цианобифенилов с различной длиной подвижной алкильной цепи C_nH_{2n+1} ($n = 5, 6, 7, 8$). Как известно, в цианобифениловых соединениях жидких кристаллов жесткий остов молекул образован двумя бензольными кольцами, по оси которых с одной стороны остова находится сильно полярная группа $C \equiv N$, дающая большой постоянный дипольный момент, ориентированный вдоль длинной оси молекулы, а с другой стороны — гибкие углеводородные цепи ("хвосты"), состоящие из групп $-CH_2-$. По типу жидкокристаллического упорядочения все исследуемые образцы ЖК

являются нематиками, и только для кристалла 8ЦБ существует еще и смектическая фаза в интервале температур $20.9 \leq t \leq 33.5^\circ\text{C}$. Диэлектрические спектры каждого образца снимались дважды для двух состояний кристалла. При измерении в нематической фазе температура устанавливалась на 5° ниже температуры перехода из нематического в изотропное состояние t_{ni} , а при измерении в изотропной фазе температура устанавливалась на 2° выше t_{ni} .

Исследование диэлектрических характеристик жидкокристаллических мезофаз проводилось в диапазоне частот 50–500 МГц, в котором наблюдалась наиболее сильная резонансная особенность в спектре [5]. Этот диапазон дециметровых волн является весьма трудным для экспериментов, поэтому для настоящих исследований были применены специально разработанные конструкции малогабаритных перестраиваемых СВЧ-датчиков на основе кольцевых микрополосковых резонаторов. Описание датчиков и методики резонансных измерений приведены в работах [5,6]. В СВЧ измерительной ячейке жидкий кристалл находился в пучности высокочастотного электрического поля между двумя позолоченными поверхностями размером 2×2 мм с зазором $100 \mu\text{m}$. Ориентация длинных осей молекул жидкого кристалла параллельно СВЧ полю осуществлялась с помощью однородного постоянного магнитного поля $H = 2.5$ кОе. Температура измерительной ячейки стабилизировалась с точностью 0.1°C и могла варьироваться от 0 до 60°C .

Спектры действительной компоненты диэлектрической проницаемости для ЖК образцов 5ЦБ, 7ЦБ и 8ЦБ, снятые в нематической фазе при ориентации директора молекул параллельно направлению поляризации высокочастотного поля $\varepsilon'_{\parallel}(f)$, приведены на рис. 1 (кривые 1–3 соответственно). Чтобы не загромождать рисунок, здесь не приведен спектр жидкого кристалла 6ЦБ, который почти совпадает со спектром кристалла 5ЦБ. На кри-

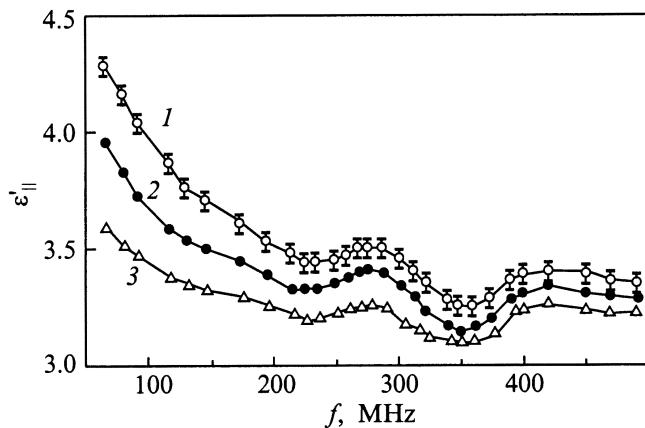


Рис. 1. Частотная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости жидких кристаллов 5ЦБ — 1, 7ЦБ — 2 и 8ЦБ — 3, находящихся в нематической фазе.

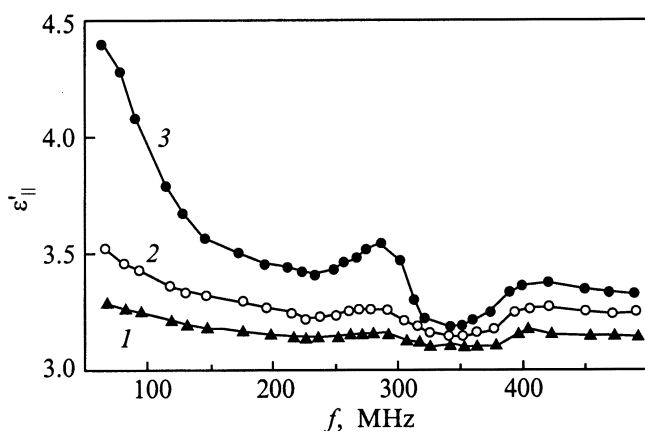


Рис. 2. Частотная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости жидкого кристалла 8ЦБ, находящегося в смектической фазе — 1, в нематической фазе — 2 и в изотропном состоянии — 3.

вой 1 показана абсолютная точность измерений $\varepsilon'_{||}(f)$, которая сохранялась во всех экспериментальных и составляла величину ± 0.02 . Видно, что качественный ход во всех кривых одинаков, при этом основной особенностью каждого диэлектрического спектра является отчетливо выраженный максимум вблизи 280 МГц (ε'_{\max}) и минимум вблизи 350 МГц (ε'_{\min}). Поведение $\varepsilon'_{||}(f)$ в рассматриваемой области частот говорит о существовании во всех исследуемых образцах диэлектрического резонанса, наблюдаемого практически на одной и той же частоте.

Другими словами, положение резонанса не зависит от длины алкильной цепи в цианобифенилах. Однако эта длина, как известно, оказывает сильное влияние на частоты дебаевской релаксации f_D . Так, частоты f_D , измеренные для жидких кристаллов 5ЦБ, 7ЦБ и 8ЦБ при температурах на 5° меньше t_{ni} равны соответственно 7.2, 6.2 и 5.45 МГц [7]. С увеличением длины алкильных "хвостов", т. е. при переходе от менее "инерционного"

состава к более "инерционному" (рис. 1), наблюдается не только уменьшение диэлектрической проницаемости образцов ЖК на высоких частотах, но и значительное уменьшение интенсивности диэлектрического резонанса, которую можно оценить разностью ($\varepsilon'_{\max} - \varepsilon'_{\min}$).

Отметим, что с повышением температуры интенсивность обнаруженного резонанса монотонно увеличивается и, как показывает эксперимент, при переходе из нематической фазы в изотропную она возрастает у всех исследуемых образцов более чем в 3 раза. Однако при этом характерные частоты, отвечающие ε'_{\max} и ε'_{\min} , практически не изменяются, а значит, не изменяется и положение диэлектрического резонанса. Интересно, что наблюдаемый резонанс достаточно хорошо проявляется и в смектической фазе, существующей в жидком кристалле 8ЦБ. На рис. 2 показаны диэлектрические спектры образца этого ЖК, снятые для трех различных фаз: смектической ($t = 28.5^\circ\text{C}$), нематической ($t = 35.8^\circ\text{C}$) и изотропной жидкости ($t = 42.2^\circ\text{C}$). Видно, что при переходе из нематической в смектическую фазу интенсивность резонанса уменьшилась приблизительно в 3 раза, но его положение на частотной оси осталось прежним.

Известно, что с повышением температуры частота дебаевской релаксации жидких кристаллов увеличивается, в результате ориентационная часть диэлектрического спектра смещается вправо, в область более высоких частот. Известно также, что с увеличением длины алкильной цепи в молекуле ЖК, напротив, частота f_D уменьшается, в результате ориентационная часть диэлектрического спектра смещается в область низких частот. Отсюда, принимая во внимание результаты экспериментов, представленных на рис. 1 и 2, можно сделать вывод о том, что интенсивность обнаруженного диэлектрического резонанса увеличивается в любых случаях при приближении к нему релаксационной области спектра, обусловленной поляризацией молекул ЖК.

Степень отклонения диэлектрических спектров, наблюдаемых в эксперименте, от дебаевских частотных зависимостей диэлектрической проницаемости для ЖК серии алкилцианобифенилов оценивается в работах [1–4] по диаграммам Коула–Коула. Высокочастотные искажения на диаграммах, как правило, описывают набором собственных релаксационных областей дебаевского типа, при этом частотная зависимость действительной компоненты диэлектрической проницаемости $\varepsilon'_D(\omega)$ представляется в виде

$$\varepsilon'_D(\omega) - \varepsilon'_\infty = \sum_k \frac{\varepsilon'_k - \varepsilon'_\infty}{1 + \omega^2 \tau_k^2}, \quad (1)$$

где ε'_k и τ_k — элементарные составляющие значений статической диэлектрической проницаемости и времени релаксации, ε'_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость. Из-за ограниченного количества экспериментальных точек, представленных в работах, спектральные составляющие этих областей и, главное, причины их появления до сих пор остаются невыясненными.

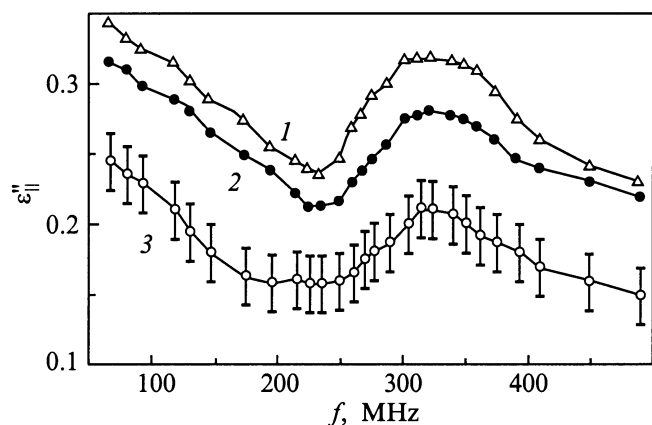


Рис. 3. Частотная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости жидких кристаллов 5ЦБ — 1, 7ЦБ — 2 и 8ЦБ — 3, находящихся в нематической фазе.

Однако в настоящей работе установлено, что отклонение, наблюдаемое в высокочастотной части диэлектрического спектра, от дебаевской зависимости может быть связано, скорее, не с релаксационным, а с резонансным характером поведения алкилцианофенилов на высоких частотах. Одним из доказательств является отсутствие сдвига характерных частот в исследованной дисперсионной области диэлектрического спектра при изменении температуры образцов, что, конечно, не типично для релаксационных процессов. Положение максимума на частотной зависимости мнимой компоненты диэлектрической проницаемости (рис. 3) определяет резонансную частоту колебаний, которая для всех исследованных образцов оказалась приблизительно одинаковой — около 320 МГц.

Проведенные эксперименты доказывают, что природа обнаруженного диэлектрического резонанса обусловлена возбуждением внутримолекулярных колебаний. Во-первых, это подтверждается увеличением интенсивности наблюдаемого резонанса с увеличением температуры образцов, которое особенно сильно проявляется при фазовом переходе нематик–изотропная жидкость. А во-вторых, тем фактом, что при разбавлении жидких кристаллов бензолом (вплоть до 50% содержания бензола в объеме образца) интенсивность резонанса сначала существенно увеличивается, а затем монотонно падает, при этом резонансная частота остается неизменной.

Наиболее вероятными внутримолекулярными движениями, связанными с диэлектрическим резонансом, могут быть колебания гибких алкильных групп. Однако тот факт, что частота обнаруженного резонанса практически не зависит от длины алкильной цепи, заставляет предположить, что вклад в колебательный процесс могут вносить лишь некоторые метиленовые секторы. Это предположение вполне обосновано данными, полученными методом ЯМР в работах [8,9], где показано, что параметр порядка по длине алкильной цепи сильно неоднороден. Он резко убывает к концу цепи, а для первых трех

сегментов во всех алкилцианофениловых соединениях почти одинаков. Возможно, что именно колебания первых секторов алкильной цепи, сильно связанных с жестким остовом, и проявляются как диэлектрический резонанс, обнаруженный в конце области дебаевской дисперсии. Собственные частоты колебаний последующих секторов алкильной цепи существенно выше и, возможно, с ними связаны резонансы, наблюдаемые на частотах 450–1000 МГц в изотропной фазе жидкого кристалла 5ЦБ [5].

Список литературы

- [1] H. Mada, A. Nishikawa. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 7, 1009 (1993).
- [2] J.P. Parneix, A. Chapoton, E. Constant. *J. de Physique* **36**, 11, 1143 (1975).
- [3] C. Druon, J.M. Wacrenier. *J. de Physique* **38**, 1, 47 (1977).
- [4] D. Lippens, J.P. Parneix et A. Chapoton. *J. de Physique* **38**, 11, 1465 (1977).
- [5] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, В.Ф. Шабанов, В.Н. Шепов. *Письма в ЖЭТФ* **66**, 4, 251 (1997).
- [6] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, В.Н. Шепов. *ЖТФ* **65**, 2, 189 (1995).
- [7] J.M. Wacrenier, C. Druon, D. Lippens. *Molec. Phys.* **43**, 1, 97 (1981).
- [8] J.W. Emsley, B.M. Fung, N.J. Heaton, G.R. Luckhurst. *J. Chem.* **87**, 5, 3099 (1987).
- [9] K. Akasaka, M. Kimura, A. Natio, H. Kawahara, M. Imanari. *J. Phys. Chem.* **99**, 23, 9523 (1995).