

Температурные исследования диэлектрических характеристик жидкого кристалла 5СВ в области релаксации

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

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

E-mail: belyaev@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 19 июля 2004 г.)

В широком диапазоне частот 30–5000 МГц измерены температурные зависимости действительной компоненты диэлектрической проницаемости жидкого кристалла 4-н-пентил-4-цианобифенил в окрестности фазового перехода нематик–изотропная жидкость в температурном интервале 20–60°C. Установлено, что дисперсия продольной компоненты диэлектрической проницаемости хорошо описывается суммой двух дебаевских процессов, сильно различающихся по временам релаксации. Определен характер температурных и частотных изменений меньшего времени релаксации, обеспечивающий наилучшее согласие расчета и эксперимента.

Авторы выражают признательность Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку работы (грант № 03-03-32470).

Для описания частотной дисперсии и анизотропии диэлектрической проницаемости нематических жидких кристаллов (ЖК) исследователи, как известно, пользуются уравнениями Дебая, из которых определяют, в частности, времена релаксации, связанные с вращением молекул вокруг коротких и длинных осей. Однако такое описание хорошо согласуется с экспериментом лишь до частот, где заканчивается ориентационная область дисперсии. На более высоких частотах в диэлектрических спектрах ЖК зачастую наблюдается протяженный дополнительный участок дисперсии, связанный с набором разнообразных внутримолекулярных движений алкильных фрагментов, проявляющихся на фоне либрационных колебаний молекул возле положения равновесия. Наличие особенно сильной дисперсии выше ориентационной области спектра наблюдалось для перпендикулярной компоненты диэлектрической проницаемости $\epsilon'_{\perp}(\omega)$ в ЖК из серии *n*-СВ в [1–5]. В этих работах показано, что высокочастотная часть диэлектрического спектра достаточно хорошо аппроксимируется уравнением Дебая, в котором используется функция непрерывного распределения времени релаксации в определенном интервале.

Наблюдаемая частотная зависимость параллельной компоненты диэлектрической проницаемости $\epsilon'_{\parallel}(\omega)$ в этой же серии ЖК указывает на существование двух разделенных областей дисперсии, каждая из которых аппроксимируется уравнением Дебая со своим временем релаксации. В результате диэлектрический спектр ЖК хорошо описывается суммой двух дебаевских процессов с различными временами релаксации и различными относительными весовыми вкладами каждого из них. Наблюдаемые две области дисперсии обычно связываются с вращением молекул вокруг короткой оси (низкочастотная релаксация) и длинной оси (высокочастотная релаксация). Как в нематической, так и в изотропной фазах поведение времени низкочастотной релаксации τ_1 от температуры хорошо изучено, и оно описывается

экспоненциальной зависимостью вида

$$\tau_1 = \tau_0 \exp(-\Delta H/RT), \quad (1)$$

где τ_0 — время, соответствующее обратной частоте либраций, ΔH — активационная энтальпия, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура. Заметим, что для нематической фазы ЖК 5СВ $\Delta H = 66.3$ – 66.7 кДж/моль, а для изотропного состояния $\Delta H = 33.2$ кДж/моль [5,6].

Что касается температурной зависимости времени высокочастотной релаксации $\tau_2(t)$, то в настоящее время определить ее характер из анализа диэлектрических спектров в нематической и изотропной фазах пока не удастся. Это во многом связано со значительными трудностями получения диэлектрических спектров в диапазоне сверхвысоких частот с достаточной точностью, необходимой для их последующей аппроксимации. На данном этапе известно лишь, что зависимость $\tau_2(t)$ гораздо слабее, чем $\tau_1(t)$.

Настоящая работа посвящена изучению в широком диапазоне частот и температур особенностей высокочастотной релаксации ЖК 5СВ, находящегося в параллельно упорядоченной нематической фазе, а также в изотропном состоянии. Используемая в работе резонансная методика для измерения $\epsilon'(\omega)$ позволила с высокой точностью снимать температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости, на основе которых затем определялось поведение времени релаксации τ_2 от температуры. С этой целью сначала измерялись температурные зависимости $\epsilon'(\omega)$ в интервале 20–60°C на нескольких фиксированных частотах с диапазоне 30–5000 МГц. Затем проводилась численная аппроксимация каждой из этих зависимостей, которая позволила не только определить вклад высокочастотной дисперсии в общий диэлектрический спектр ЖК, но и установить температурные и частотные зависимости времени релаксации τ_2 .

Для измерений была изготовлена серия высокочувствительных микрополосковых измерительных датчиков резонансного типа, настроенных на фиксированные частоты в названном выше диапазоне. ЖК находился между двумя металлическими электродами датчика в зазоре $\sim 100 \mu\text{m}$. Некоторые конструктивные особенности датчиков и методика измерений описаны в [7]. Абсолютная точность определения величины $\varepsilon'(t, \omega)$ во всем интервале частот и температур была не хуже ± 0.02 . Датчики с образцом ЖК размещались в термостате с регулируемой температурой в интервале 20–60°C, которая фиксировалась при измерении с точностью не хуже $\pm 0.3^\circ\text{C}$. Ориентация направления директора относительно направления поляризации СВЧ-электрического поля осуществлялась с помощью постоянного магнитного поля величиной 3 кОе.

Численная аппроксимация температурных зависимостей действительной компоненты диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(t)$, измеряемой на выбранных частотах, проводилась, как и в работах [4,5], с использованием выражения (1)

$$\varepsilon'(t, \omega) - n^2(t) = \frac{\varepsilon'_0(t) - n^2(t)}{1 + \omega^2\tau_1^2(t)} g_1(t) + \frac{\varepsilon'_0(t) - n^2(t)}{1 + \omega^2\tau_2^2(t)} g_2(t), \quad (2)$$

где $\omega = 2\pi f$, $n(t)$ — показатель оптического преломления, $\varepsilon'_0(t)$ — значение статической диэлектрической проницаемости, $\tau_1(t)$ и $\tau_2(t)$ — низкочастотное и высокочастотное время релаксации двух дебаевских процессов, $g_1(t)$ и $g_2(t)$ — соответствующие весовые множители, сумма которых $g_1 + g_2 = 1$. Для ЖК 5СВ температурные зависимости $n(t)$, $\varepsilon'_0(t)$ и $\tau_1(t)$ хорошо известны; они брались из работ [8,9]. Методика расчета полученных температурных зависимостей $\varepsilon'(t)$ сводилась к следующему. При аппроксимации $\varepsilon'(t)$ на низких частотах ($\sim 30\text{--}40 \text{ MHz}$), когда $(\omega\tau_2)^2 \ll 1$, из выражения (1) находилась зависимость весового коэффициента $g_2(t)$, который определяет статический вклад высокочастотной диэлектрической проницаемости в результирующий спектр. Затем в области высокочастотной дисперсии численным методом подбирались значения $\tau_2(t)$ до наилучшего совпадения расчета с экспериментом на всех частотах. Значение оптической диэлектрической проницаемости $\varepsilon_\infty = n^2$ определялось в начале эксперимента на максимально высокой рабочей частоте датчика (5 GHz) для нематической ($n = 1.69$) и изотропной фаз ($n = 1.59$).

Для демонстрации правомерности такого подхода в проводимых расчетах рассмотрим вначале частотную зависимость действительной компоненты диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(f)$ ЖК 5СВ (рис. 1), измеренную (точки) при фиксированной температуре образца $t = 30^\circ\text{C}$. Аппроксимация полученной дисперсии с использованием уравнения (2) показана сплошной линией. Штриховая линия 1 на рис. 1 соответствует численной аппроксимации диэлектрического спектра при $g_1 = 1$ и $g_2 = 0$. При этом она достаточно хорошо согласуется с

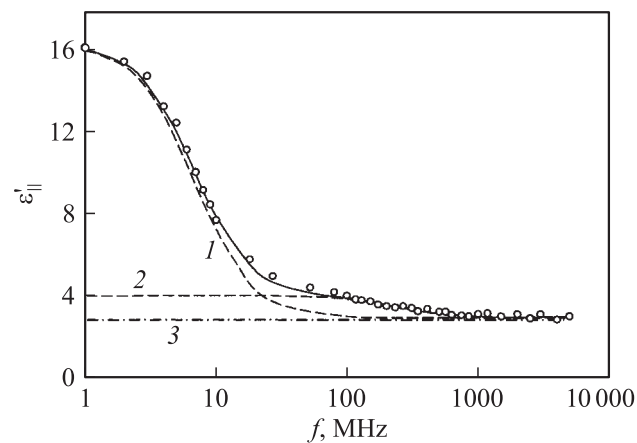


Рис. 1. Дисперсия параллельной диэлектрической проницаемости ЖК 5СВ при температуре 30°C и ее аппроксимация (сплошная линия) суммой двух дебаевских процессов, отличающихся временами релаксации. 1 и 2 — аппроксимация по Дебаю с одним, наибольшим и наименьшим временем релаксации соответственно. 3 — уровень n^2 .

экспериментом лишь в „низкочастотной“ области дисперсии. Штриховая линия 2 соответствует аппроксимации при $g_1 = 0$ и $g_2 = 0.08$, и эта зависимость, напротив, достаточно хорошо согласуется с экспериментом только в „высокочастотной“ области дисперсии. И наконец линия 3 отвечает значению $n^2 = 1.69$. Для аппроксимации спектра исследуемого ЖК при $t = 30^\circ\text{C}$ использовались следующие параметры: $\varepsilon'_0 = 16.4$, $n = 1.69$, $\tau_1 = 24 \text{ ns}$, $\tau_2 = 0.7 \text{ ns}$, $g_1 = 0.92$ и $g_2 = 0.08$. Видно, что предлагаемая аппроксимация, отражающая наличие в кристалле двух релаксационных процессов, дает достаточно хорошее совпадение расчетной дисперсии с экспериментом во всем исследуемом диапазоне частот.

Важно отметить, что при температурных измерениях диэлектрических характеристик ЖК необходимость расширения диапазона частот до 500 MHz обусловлена существенным повышением частоты релаксации, наблюдаемым с ростом температуры в спектрах $\varepsilon'(f)$. Известный факт уменьшения диэлектрической проницаемости ЖК с повышением частоты, приводящий к росту относительной погрешности измерения ε' , не позволяет провести с необходимой точностью аппроксимацию диэлектрических спектров, снимаемых обычно при фиксированных температурах. В результате при таком подходе затрудняется определение $\tau_2(t)$, поэтому в настоящей работе, напротив, снимались температурные зависимости диэлектрической проницаемости образца ЖК на фиксированных частотах.

На рис. 2 приведены в качестве примера три температурные зависимости $\varepsilon'(t)$ и их численные аппроксимации, полученные для частот 40, 260 и 5000 MHz. Сплошные линии соответствуют температурной аппроксимации, полученной из уравнения (2), а штриховые линии показывают вклад в наблюдаемую зависимость от первого (1) и второго (2) слагаемого в этом уравнении соответственно.

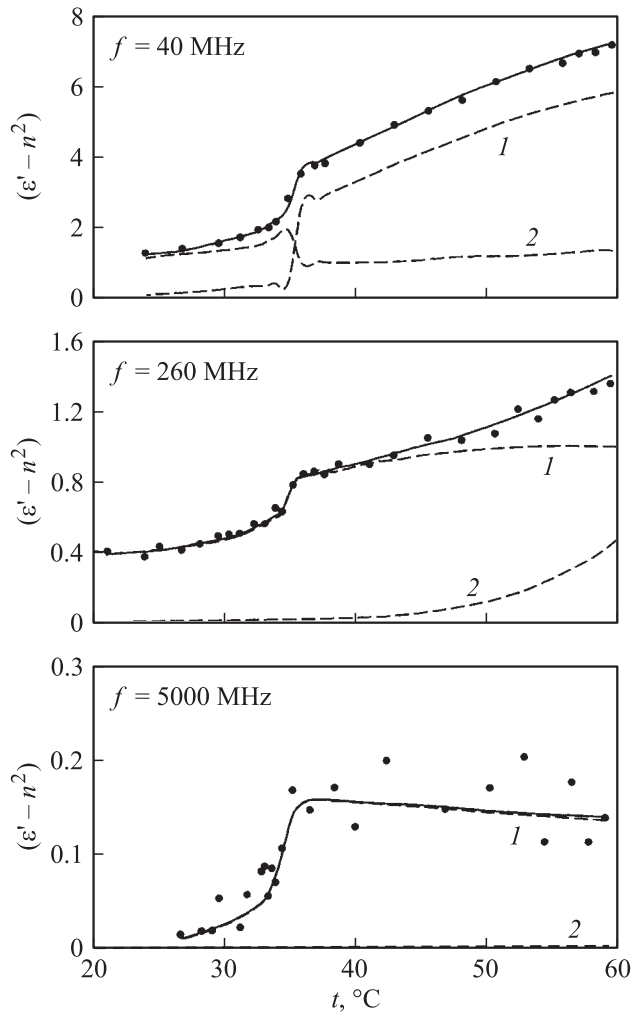


Рис. 2. Температурные зависимости разности диэлектрической проницаемости и квадрата показателя преломления, измеренные на трех частотах. Сплошная линия — аппроксимация суммой двух дебаевских процессов, отличающихся временами релаксации. 1 и 2 — аппроксимация по Дебаю с одним, наибольшим и наименьшим временем релаксации соответственно.

Проанализируем характер поведения $\epsilon'(t)$ на различных частотах. Для частоты 40 МГц температурная зависимость ϵ' определяется в основном первым слагаемым в уравнении (2) и соответственно обусловлена температурной зависимостью $\tau_1(t)$. При этом вторая высокочастотная область дисперсии ϵ' слишком удалена (рис. 1), а значит, в уравнении (2) значением $(\omega\tau_2)^2 \ll 1$ можно пренебречь. В результате численным методом несложно найти зависимость $g_2(t)$, которая при подстановке в (2) дает наиболее точное соответствие кривой аппроксимации с экспериментом. Приближаясь к области высокочастотной дисперсии с повышением частоты, например, измерив $\epsilon'(t)$ на частоте 260 МГц, можно видеть, что температурная зависимость $\epsilon'(t)$ определяется уже в основном вторым слагаемым уравнения (2), а вклад от первого слагаемого проявляется лишь в

области температур $t > 40^\circ\text{C}$. Используя полученную зависимость $g_2(t)$, также численным методом легко находится температурная зависимость времени релаксации $\tau_2(t)$, которая для этого случая представлена на рис. 3. Интересно отметить, что в нематической и изотропной фазах время релаксации почти не зависит от температуры. Это свидетельствует о том, что высокочастотная релаксация не связана с преодолением молекулой потенциальных барьеров, а обусловлена, скорее, процессами поворота молекул или их фрагментов на малые углы около положения равновесия. В то же время видно, что влияние жидкокристаллического упорядочения молекул на время релаксации $\tau_2(t)$ достаточно велико в области перехода из нематического в изотропное состояние.

При аппроксимации зависимостей $\epsilon'(T)$ с помощью уравнения (2) на более высоких частотах было установлено, что время релаксации τ_2 зависит не только от температуры, но и является функцией частоты $\tau_2(t, \omega)$. Например, при измерении на частоте 5000 МГц, на которой зависимость $\epsilon'(t)$ определяется полностью вторым слагаемым (рис. 2), время релаксации оказывается почти на порядок меньше, чем для частот ниже 1000 МГц. Для наглядности на рис. 4 представлена зависимость

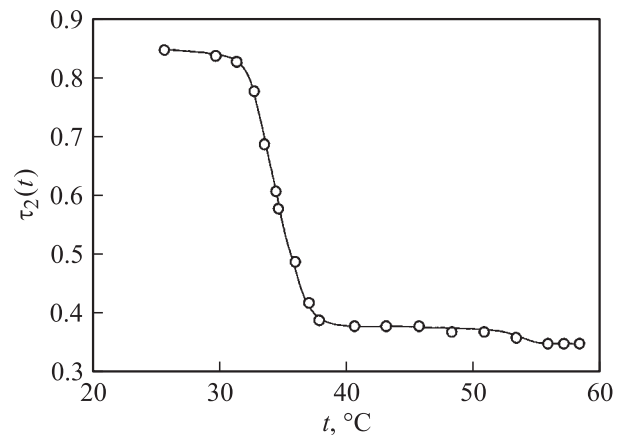


Рис. 3. Температурная зависимость второго времени релаксации, измеренная на частоте $f = 260$ МГц.

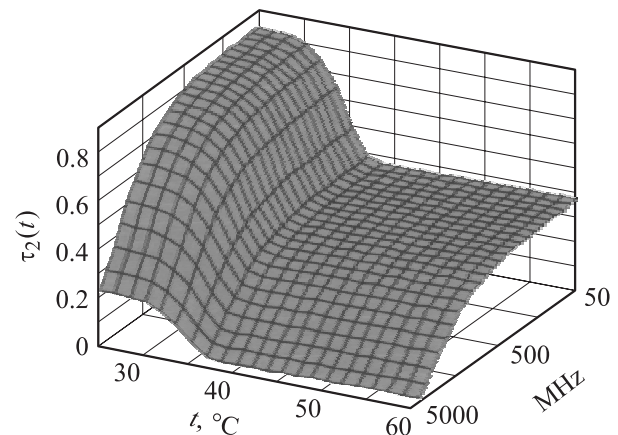


Рис. 4. Зависимость второго времени релаксации от частоты и температуры.

времени высокочастотной релаксации, построенная для исследуемого ЖК при изменении температуры и частоты в широких пределах.

Факт существования частотной зависимости τ_2 означает, что высокочастотная релаксация ЖК 5СВ должна описываться дисперсионным уравнением, в котором задан определенный спектр времен релаксации в некотором интервале. В таком случае для численной аппроксимации высокочастотной дисперсии и температурной зависимости $\varepsilon'(t)$ последнее слагаемое в уравнении (2) можно записать в виде простого эмпирического соотношения, предложенного Гаврильяком и Негами, представляющего собой обобщение уравнения Дебая,

$$\varepsilon(t, \omega) = \frac{(\varepsilon'_0(t) - n^2(t))g_2(t)}{[1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}]^\beta}. \quad (3)$$

В этом выражении коэффициенты α и β являются численными параметрами, характеризующими вид функции непрерывного распределения времен релаксации, а τ — является временной константой, которая может соответствовать некоторому эффективному времени релаксации. Очевидно, что при $\alpha = 0$ и $\beta = 1$ правая часть выражения (3) эквивалентна уравнению Дебая с одним временем релаксации. При $\beta = 1$ и $\alpha \neq 0$ правая часть уравнения (3) соответствует модели Коула–Коула с симметричным распределением времен релаксации, а при $\alpha = 0$ и $\beta \neq 1$ — модели Коула–Девидсона с асимметричным распределением времен релаксации. Для последней ситуации после выделения действительной части в уравнении (3) можно записать следующее равенство, описывающее модель Коула–Девидсона,

$$\frac{\varepsilon'(t, \omega)}{[\varepsilon'_0(t) - n^2(t)]g_2(t)} = (\cos\theta)^\beta \cos\beta\theta, \quad (4)$$

где $\operatorname{tg}\theta = \omega\tau$. Используя это выражение для численной аппроксимации экспериментальных данных, был определен параметр β , характеризующий степень отклонения диэлектрического спектра от закона Дебая, а также наблюдаемые температурные зависимости $\tau_2(t)$. Этот параметр для нематической и изотропной фаз ЖК составил величину $\beta \sim 0.5-0.7$. Отличие β от единицы, как уже отмечалось, связано с асимметричной функцией распределения времен релаксации, которая в свою очередь, возможно, обусловлена вкладом в высокочастотную диэлектрическую проницаемость исследуемого ЖК различных внутримолекулярных движений, например, колебаниями подвижных алкильных групп молекул. Такие движения, как известно, особенно сильно проявляются для поперечной компоненты в диэлектрической проницаемости.

Список литературы

- [1] P.G. Gummins, D.A. Dummur, D.A. Laidler. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **30**, 109 (1975).
- [2] B.R. Ratna, R. Shashidar. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **42**, 185 (1977).

- [3] J.M. Wacrenier, C. Druon, D. Lippens. *Molec. Phys.* **43**, 1, 97 (1981).
- [4] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, В.Ф. Шабанов, В.Н. Шепов. *ФТТ* **45**, 3, 567 (2003).
- [5] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, В.Ф. Шабанов, В.А. Баранова. *ФТТ* **46**, 3, 554 (2004).
- [6] V. Urban, V. Gestblom, A. Wurflinger. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **331**, 113 (1999).
- [7] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, В.Н. Шепов. *ФТТ* **65**, 2, 189 (1995).
- [8] D.A. Dummur, M.R. Manterfield, W.H. Miller, J.K. Dunleavy. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **45**, 127 (1978).
- [9] Е.М. Аверьянов, В.А. Жуйков, В.Ф. Шабанов, П.В. Адоменас. *Кристаллография* **27**, 2, 333 (1982).