

Диэлектрические свойства жидких кристаллов ряда цианпроизводных с различными фрагментами в остове молекул

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

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

E-mail: belyaev@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 15 июля 2003 г.)

Исследовано влияние изменения химического состава в ароматическом остове цианосодержащих молекул некоторых жидких кристаллов на их диэлектрические свойства в диапазоне частот 1–2000 МГц. Показано, что спектр продольной диэлектрической проницаемости хорошо описывается суммой с весовыми вкладками двух дебаевских процессов, различающихся временами релаксации, а спектр поперечной проницаемости — дебаевским процессом с непрерывным распределением времен релаксации в определенном интервале. Установлено, что замещение бензольного кольца в бифенильной структуре остова молекулы кристалла 5CB циклогексановым или бициклооктановым фрагментом приводит к существенному уменьшению обоих времен релаксации для продольной проницаемости, к изменению низкочастотной границы интервала времен релаксации для поперечной проницаемости, а также к изменению частотной зависимости диэлектрической анизотропии.

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

Изучение влияния химического состава и структуры молекул жидких кристаллов (ЖК) того или иного гомологического ряда на характер дисперсии диэлектрической проницаемости позволяет выявить природу релаксационных процессов; объяснить причины возникновения различных особенностей, наблюдаемых на диэлектрических спектрах; установить связь физических характеристик с микроскопическими параметрами. Так, например, исследования дисперсии высокочастотных продольной и поперечной диэлектрических проницаемостей ЖК из серии алкилцианобифенилов *n*-CB в зависимости от длины алкильного „хвоста“ ($n = 5–8$), проведенные в работах [1–3], позволили дифференцировать вклады от движения жестких и гибких фрагментов молекул в наблюдаемые особенности на различных участках диэлектрических спектров. Было, в частности, показано, что наряду с обычными дебаевскими процессами релаксации молекул в высокочастотной части спектра существуют дополнительные области дисперсии резонансного типа, связанные с внутримолекулярными движениями алкильных сегментов. В работах [4,5] в гомологических рядах *n*-CB, алкил-окси-цианобифенилов *n*-OCB, а также в некоторых производных циклогексановых соединений с помощью диэлектрических измерений решались и другие задачи. В частности, изучалось влияние химических изменений в жестком остове молекул на величину дипольного момента, параметра порядка, активационной энthalпии, времени дебаевской релаксации и факторов замедления движения молекул, введенных в рамках теории диэлектрической релаксации Майера и Мэйера. В ряде работ (см., например, [6,7]) анализировались изменения коэффициента молекулярной упаковки и других реологических параметров в цианосодержащих кристаллах, наблюдаемые в результате замещения одного

бензольного фрагмента в жестком остове их молекул другими фрагментами.

В данной работе измерены частотные зависимости диэлектрической проницаемости ЖК из ряда цианосодержащих, получены их численные аппроксимации, а также проведено сравнение температурных зависимостей диэлектрических констант и коэффициентов оптического преломления. Исследования выполнялись на образцах нематических ЖК: 4-*n*-пентил-4-цианбифенил (5CB), транс-4-пентил-(4-цианфенил) циклогексан (5PCH) и 4-(4'-пентил-бицикло/2.2.2./октан) фенил (5BCO), структурные формулы молекул которых приведены на рис. 1. Здесь же указаны температуры t_c фазовых переходов ЖК из нематического состояния в изотропную жидкость. Молекулы исследуемых ЖК отличаются лишь замещением бензольного фрагмента в ароматическом остове

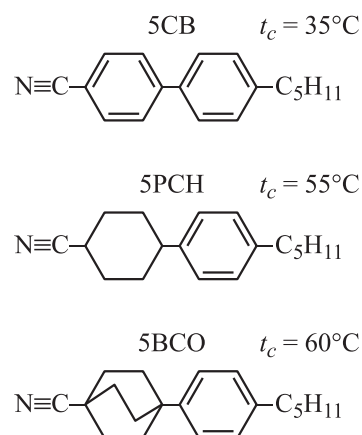


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых жидких кристаллов и их температуры перехода из нематической в изотропную фазу t_c .

циклогексановым или бициклооктановым фрагментом. При этом длина алкильного „хвоста“ остается неизменной. Важно отметить, что в настоящей работе в отличие от других известных публикаций диэлектрические спектры измеряются в достаточно широком диапазоне частот $f = 1\text{--}2000$ МГц, который включает в себя малоизученную высокочастотную область диэлектрической релаксации.

Исследование диэлектрических проницаемостей образцов ЖК в диапазоне частот $1\text{--}30$ МГц проводилось на стандартном измерителе добротности фирмы „Tesla“ VM-560 с использованием измерительной ячейки в виде плоского конденсатора. В метровом и дециметровом диапазонах длин волн применялись перестраиваемые по частоте резонансные высокочувствительные микрополосковые датчики кольцевого типа [2].

Измерение действительной компоненты диэлектрической проницаемости ε' осуществлялось стандартным способом путем регистрации сдвига частоты датчика с образцом относительно пустого датчика. Мнимая компонента диэлектрической проницаемости ε'' вычислялась по изменению нагруженной добротности резонатора после релаксации в нем образца ЖК. Амплитудно-частотные характеристики микрополосковых датчиков регистрировались автоматическими измерителями комплексных коэффициентов передачи P4-37 и P4-38. При этом абсолютная точность определения диэлектрических характеристик была не хуже $\delta\varepsilon' \sim 0.05$ и $\delta\varepsilon'' \sim 0.1$. Ориентация длинных осей молекул образцов относительно направления поляризации высокочастотного электрического поля накачки осуществлялась постоянным магнитным полем напряженностью $H = 2500$ Ое. Все измерения проводились в термостате в температурном интервале $0\text{--}95^\circ\text{C}$. При этом точность стабилизации температуры была не хуже $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

Для проведения численной аппроксимации диэлектрических спектров требовалось значение оптических коэффициентов преломления обыкновенного n_o и необыкновенного n_e лучей. Такие данные для ЖК 5СВ и 5ВСО были взяты из работ [8,9]. Для образца 5РСН эти коэффициенты измерялись в настоящей работе на длине волны света $\lambda = 0.589 \mu\text{m}$ с использованием стандартного рефрактометра ИРФ-454 Б при гомеотропной ориентации директора в измерительной ячейке.

На рис. 2 представлены результаты измерений температурных зависимостей оптических показателей преломления n_e (1) и n_o (2). Здесь же показана зависимость от температуры действительной компоненты диэлектрических проницаемостей — продольной ε'_{\parallel} (3) и поперечной ε'_{\perp} (4), полученных соответственно при параллельной и перпендикулярной ориентации директора молекул ЖК относительно направления поляризации переменного электрического поля. Зависимости коэффициентов оптического преломления и диэлектрической проницаемости от температуры в изотропном состоянии ЖК показаны на рисунке точками 5 и 6 соответственно. Скорость

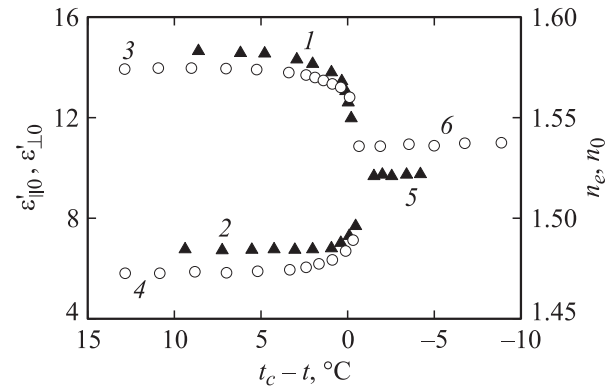


Рис. 2. Температурные зависимости оптических n_e, n_o (темные символы) и диэлектрических $\varepsilon'_{\parallel}, \varepsilon'_{\perp}$ (светлые символы) характеристик жидкого кристалла 5РСН в области фазового перехода нематик–изотропная жидкость. Пояснения для кривых даны в тексте.

нагрева исследуемого образца задавалась $\sim 5^\circ\text{C}/\text{h}$. Отметим, что измерение диэлектрических констант в данном эксперименте проводилось на частоте $f = 1$ МГц, где частотная дисперсия еще практически не проявляется, поэтому полученные диэлектрические характеристики близки к статическим значениям $\varepsilon'_{\parallel 0}$ и $\varepsilon'_{\perp 0}$. Видно, что как в нематической ($t < t_c$), так и в изотропной ($t > t_c$) фазе ЖК, за исключением области фазового перехода, наблюдаются слабые изменения измеренных констант от температуры.

Все дальнейшие измерения диэлектрических спектров исследуемых образцов ЖК проводились в нематической фазе при температуре $t = t_c - 5^\circ\text{C}$. На рис. 3 для трех исследованных кристаллов приведены частотные зависимости действительных $\varepsilon'_{\parallel}(f)$, $\varepsilon'_{\perp}(f)$ и мнимых $\varepsilon''_{\parallel}(f)$, $\varepsilon''_{\perp}(f)$ компонент диэлектрической проницаемости. На этом же рисунке для продольных и поперечных действительных компонент проницаемости сплошными линиями показаны результаты численной аппроксимации измеренных спектров.

При аппроксимации продольных компонент применялся следующий подход. В работе [2] было показано, что корректная аппроксимация $\varepsilon'_{\parallel}(f)$ в широком диапазоне частот может быть получена при использовании суммы двух уравнений Дебая с различными временами релаксации

$$\varepsilon'_{\parallel}(f) - n_e^2 = \frac{(\varepsilon'_{\parallel 0} - n_e^2)g_1}{1 + \omega^2\tau_{\parallel 1}^2} + \frac{(\varepsilon'_{\parallel 0} - n_e^2)g_2}{1 + \omega^2\tau_{\parallel 2}^2}. \quad (1)$$

Здесь n_e — показатель оптического преломления для необыкновенного луча, $\varepsilon'_{\parallel 0}$ — значение статической диэлектрической проницаемости, $\omega = 2\pi f$, $\tau_{\parallel 1}$ и $\tau_{\parallel 2}$ — времена релаксации двух дебаевских процессов, а g_1 и g_2 — соответствующие весовые множители для этих процессов, сумма которых $g_1 + g_2 = 1$. Отметим, что весовые множители, обеспечивающие наилучшее совпадение кривых аппроксимации с экспериментальными

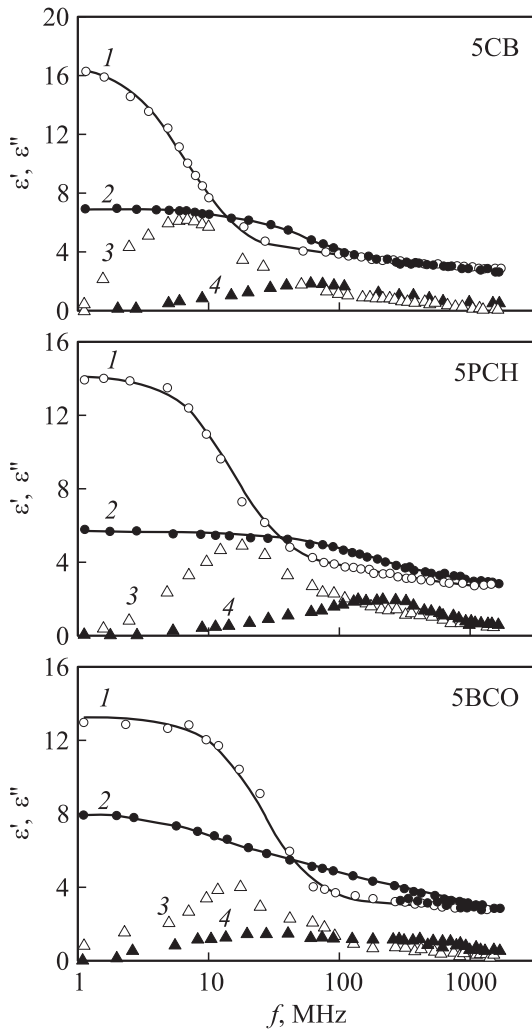


Рис. 3. Частотные зависимости действительной (1, 2) и мнимой (3, 4) компонент продольной (1, 3) и поперечной (2, 4) диэлектрической проницаемости образцов. Сплошные линии — дебаевские аппроксимации.

точками ($g_1 \approx 0.92$, $g_2 \approx 0.08$), сохранялись неизменными для всех исследованных образцов. Найденные значения $\tau_{\parallel 1}$ и $\tau_{\parallel 2}$, характеризующие времена дипольной релаксации при вращении молекул вокруг короткой и длинной осей соответственно, представлены в табл. 1. Здесь же приведены значения молярной активационной энтальпии ΔH , которые определены на основании результатов численной обработки диэлектрических спектров, полученных при трех различных температурах образцов: $t_1 = t_c - 5^\circ\text{C}$, $t_2 = t_c - 10^\circ\text{C}$ и $t_3 = t_c - 15^\circ\text{C}$. Активационная энтальпия ΔH находилась по температурно-зависимому времени релаксации $\tau_{\parallel 1}$ из уравнения Бауэра [10]

$$\tau_{\parallel 1} = \left(\frac{2\pi I}{k_B T} \right)^{1/2} \exp\left(\frac{-\Delta S}{R} \right) \exp\left(\frac{\Delta H}{RT} \right), \quad (2)$$

где ΔS и ΔH — молярные активационные энтропия и энтальпия процесса дипольной переориентации,

I — момент инерции молекул, R — газовая постоянная, k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Момент инерции для исследуемых ЖК нам неизвестен, но по порядку величины он равен $I \sim (1-3) \cdot 10^{-43} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$, а $\Delta S \sim 100-135 \text{ kJ/mol}$ [10,11].

Видно, что в ряду 5CD–5BCO энергия активации, характеризующая в данном случае процесс переориентации молекул вокруг короткой оси, монотонно увеличивается. Приведенные результаты хорошо совпадают с данными [5], полученными для образцов 5CB и 5PCH. Факт увеличения ΔH можно связать с ростом коэффициента молекулярной упаковки, обусловленным соответствующим увеличением размеров молекулярного остова [11].

Как показали исследования, более короткое время продольной релаксации $\tau_{\parallel 2}$ практически не зависит от температуры в рассматриваемой температурной области и оказывается наименьшим для кристалла 5BCO (табл. 1). Из этой таблицы также видно хорошее согласие значений n_e^2 и $\epsilon_{\parallel \infty}$, полученных на основе частотных зависимостей диэлектрических проницаемостей.

Таким образом, предложенная в [2] аппроксимация приводит к достаточно хорошему совпадению рассчитанной дисперсии параллельной диэлектрической проницаемости с экспериментальными данными для всех образцов и во всем исследованном диапазоне частот.

Аппроксимация перпендикулярной компоненты диэлектрической проницаемости $\epsilon'_\perp(f)$, как показано в [2], требует использования дисперсионного уравнения с некоторой функцией непрерывного распределения времен релаксации в определенном интервале. В общем случае, когда времена релаксаторов распределены в интервале от 0 до ∞ , дисперсионное уравнение Дебая имеет вид

$$\epsilon'_\perp(f) - n_0^2 = (\epsilon'_{\perp 0} - n_0^2) \int_0^\infty \frac{G(\tau)}{1 + (2\pi f \tau)^2} d\tau. \quad (3)$$

Здесь n_0 — показатель оптического преломления для обыкновенного луча, а $G(\tau)$ — функция распределения времен релаксации, которая описывает процессы движения крупных и мелких молекулярных комплексов, отдельных молекул, а также мелкомасштабные внутримолекулярные движения, связанные, например, с колебаниями подвижных молекулярных фрагментов алкильных „хвостов“.

Таблица 1. Основные характеристики исследуемых жидких кристаллов при параллельной ориентации направления директора молекул и высокочастотного электрического поля накачки

ЖК	$\tau_{\parallel 1}$, 10^{-9} s	$\tau_{\parallel 2}$, 10^{-10} s	ΔH , kJ/mol	$\epsilon'_{\perp 0}$	$\epsilon'_{\parallel \infty}$	n_e^2
5CB	24–25	6–7	66.7	16.4	3.13	3.13
5PCH	9–9.5	3–4	71.5	14.0	2.69	2.53
5BCO	6–6.5	0.9–1.0	92	13.2	2.49	2.49

Таблица 2. Основные характеристики жидких кристаллов при перпендикулярной ориентации направления директора молекул и высокочастотного электрического поля

ЖК	$\tau_{\perp L},$ 10^{-9} s	$\tau_{\perp R},$ 10^{-11} s	$\tau_{\perp \varepsilon''},$ 10^{-10} s	p	Δn	n_0^2
5CB	9–10	2–6	3.5	0.4–0.45	0.245	2.325
5PCH	6–8	1–4	4.5	0.2–0.25	0.1	2.22
5BCO	25–30	4–9	6.4	0.05–0.1	0.08	2.25

Необходимость такого подхода при аппроксимации $\varepsilon'_{\perp}(f)$ обусловлена тем, что для всех исследованных образцов спектры поперечной компоненты диэлектрической проницаемости существенно отличаются от дебаевских зависимостей. В результате введения двух или даже трех времен релаксации недостаточно для хорошего согласия с экспериментом. Другими словами, в случае ортогональной ориентации направления поляризации высокочастотного электрического поля относительно директора молекулы (в отличие от параллельной накачки) эффективно возбуждаются разнообразные внутримолекулярные движения, обладающие непрерывным набором времен релаксации в определенном интервале от $\tau_{\perp L}$ до $\tau_{\perp R}$.

Вид функций $G(\tau)$ и область ее определения для ЖК неизвестны. В данной работе для аппроксимации $\varepsilon'_{\perp}(f)$ использовались две различные функции. Первая из них — симметричная функция однородного распределения релаксаторов в интервале времен $\tau_{\perp L} - \tau_{\perp R}$, подстановка которой в уравнение (3) приводит к аналитическому выражению [12]

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{2 \ln a} \ln \frac{a^2 + k^2}{1 + k^2}, \quad (4)$$

где $a = \tau_{\perp L} / \tau_{\perp R}$, $k = \omega \tau_{\perp L}$. Численным методом формул (4) несложно найти для каждого из исследованных кристаллов границы интервала $\tau_{\perp L}$ и $\tau_{\perp R}$, которые обеспечивают наилучшее согласие выбранной аппроксимации с результатами измерений во всем диапазоне частот. Полученные зависимости (см. кривые 2 на рис. 3) показывают, что такой подход позволяет достаточно хорошо описать релаксационные процессы в исследованных ЖК при ортогональной ориентации директора молекул и направления поляризации электрического поля накачки. Однако принимая во внимание тот факт, что внутримолекулярные движения могут влиять на диэлектрическую проницаемость $\varepsilon'_{\perp}(f)$, начиная с основной ориентационной области дисперсии и вплоть до частот инфракрасного диапазона, логично предположить, что вклад релаксаторов в диэлектрическую проницаемость может быть неодинаковым в столь широкой области. Поэтому представляет интерес сравнить результаты проведенной выше аппроксимации с результатами, полученным для функции распределения времен релаксации, имеющей

асимметричный вид [13]

$$G(\tau) = \frac{1}{A} \left(\frac{1}{\tau^{1-p}} \right), \quad \tau_{\perp R} \leq \tau \leq \tau_{\perp L},$$

$$G(\tau) = 0, \quad \tau_{\perp R} > \tau > \tau_{\perp L}, \quad (5)$$

где p — параметр асимметрии ($0 \leq p < 1$), A — численно определяемый коэффициент. Исследования показали, что зависимости, выявленные в результате такой аппроксимации, практически не отличаются от тех, которые были получены для симметричной функции равномерного распределения времен релаксации в интервале $\tau_{\perp L} - \tau_{\perp R}$. Более того, даже границы временных интервалов $\tau_{\perp L}$ и $\tau_{\perp R}$, найденные при указанных аппроксимациях, почти совпадают; интервалы этих границ приведены для исследованных кристаллов в табл. 2. В этой же таблице приведены времена релаксации $\tau_{\perp \varepsilon''}$, отвечающие максимумам ε''_{\perp} ; параметр асимметрии p функции распределения (5); оптическая анизотропия $\Delta n = n_e - n_o$ и квадрат показателя преломления для обыкновенного луча n_0^2 .

Видно, что в ряду 5CB–5BCO границы времен релаксации слабо изменяются, за исключением нижней границы релаксации для кристалла 5BCO. Возможно, что для этого ЖК из-за большого коэффициента молекулярной упаковки процесс вращения вокруг длинной оси затормаживается в результате более сильного межмолекулярного взаимодействия, связанного либо с ароматическими остовами, либо с алкильными „хвостами“.

Отличительная особенность диэлектрического спектра ЖК 5CB состоит в более сильном отклонении перпендикулярной компоненты проницаемости в области высоких частот от дебаевской зависимости. Удовлетворительная аппроксимация $\varepsilon'_{\perp}(f)$ для него при использовании асимметричной функции распределения (5) получается с достаточно большим параметром асимметрии $p = 0.4 - 0.45$. Такой характер дисперсии 5CB приводит к двойной инверсии знака диэлектрической анизотропии $\Delta \varepsilon' = \varepsilon'_{\parallel} - \varepsilon'_{\perp}$ в области частот $\sim 350 - 450$ МГц. Зависимости $\Delta \varepsilon'(f)$ в области высокочастотной релаксации для

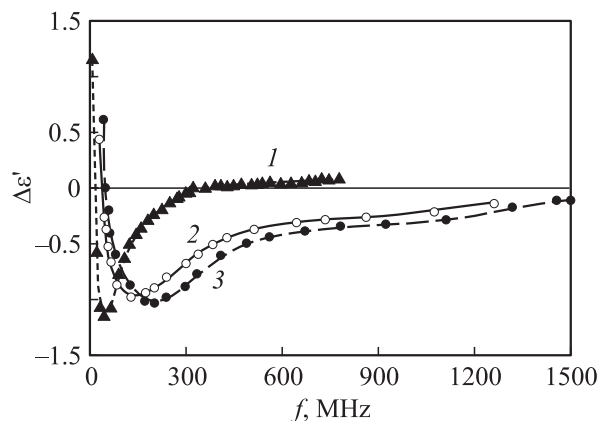


Рис. 4. Частотная зависимость диэлектрической анизотропии жидких кристаллов 5CB (1), 5PCH (2) и 5BCO (3).

всех исследованных ЖК приведены на рис. 4. Видно, что для ЖК 5СВ область частот отрицательных значений анизотропии гораздо уже, чем в циклогексановом и бициклооктановом гомологах. В образцах 5РСН и 5ВСО с ростом частоты величина анизотропии монотонно стремится к нулю. При этом точки, где отсутствует анизотропия диэлектрической проницаемости, для них находятся в области частот $f > 2000$ МГц. Это связано с существенным уменьшением оптической анизотропии (табл. 2), к которой приближается диэлектрическая анизотропия.

Таким образом, в данной работе в широком диапазоне частот измерены диэлектрические проницаемости в ряду цианпроизводных соединений на основе алкилцианобифенила 5СВ, в котором бензольное кольцо в бифенильной структуре остова молекул замещается более широким циклогексановым либо бициклооктановым фрагментом. Установлено, что частотная зависимость продольной проницаемости $\epsilon'_{\parallel}(f)$ ЖК в нематической фазе с хорошей точностью описывается суммой двух дебаевских процессов, различающихся временами релаксации. Показано, что энергия активации, полученная на основе температурной зависимости продольного времени релаксации $\tau_{\parallel 1}$, возрастает в ряду 5СВ–5РСН–5ВСО. Предполагается, что такое возрастание энергии активации связано с увеличением коэффициента молекулярной упаковки, наиболее сильного в соединении 5ВСО.

Установлено, что для аппроксимации поперечной диэлектрической проницаемости $\epsilon'_{\perp}(f)$ в нематической фазе можно использовать в дисперсионном уравнении Дебая либо симметричную, либо асимметричную функцию непрерывного распределения времен релаксации в определенном интервале. Выявлены отличия в характере поведения диэлектрической анизотропии в области релаксации для кристалла 5СВ от двух других исследованных соединений.

Список литературы

- [1] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, В.Ф. Шабанов, В.Н. Шепов. ФТТ **42**, 5, 956 (2000).
- [2] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, В.Ф. Шабанов, В.Н. Шепов. ЖТФ **72**, 4, 99 (2002).
- [3] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, В.Ф. Шабанов, В.Н. Шепов. ФТТ **45**, 3, 567 (2003).
- [4] D.A. Dunmur, A.E. Tomes. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **97**, 1, 241 (1983).
- [5] V. Urban, B. Gestblom, A. Wurflinger. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **331**, 113 (1999).
- [6] В.В. Беляев, М.Ф. Гребенкин, В.Ф. Петров. ЖФХ **64**, 4, 958 (1990).
- [7] В.В. Беляев, В.Б. Немцов. ЖФХ **66**, 10, 2763 (1992).
- [8] D.A. Dunmur, M.R. Manterfield, W.H. Miller, J.K. Dunleavy. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **45**, 127 (1978).
- [9] Е.М. Аверьянов, П.В. Адоменас, В.А. Жуйков, В.Я. Зырянов, В.Ф. Шабанов. ЖЭТФ **87**, 5, 1686 (1984).
- [10] K. Toriyama, S. Sugimori, K. Moriya, D.A. Dunmur, R. Hanson. J. Phys. Chem. **100**, 1, 307 (1996).
- [11] В.В. Беляев. Изв. АН СССР. Физика **60**, 4, 12 (1996).
- [12] М.А. Лещенко, Ю.М. Поплавко. УФЖ **37**, 6, 898 (1992).
- [13] А.А. Потапов, М.С. Мицек. Диэлектрическая поляризация. Изд-во Иркут. ун-та, Иркутск (1986). 263 с.