

Функция распределения времен релаксации для жидкого кристалла 4-*n*-пентил-4'-цианобифенил

© 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 4 октября 2004 г.)

По измеренному в широком диапазоне частот спектру диэлектрических потерь для нематического жидкого кристалла 5СВ восстановлена функция распределения времен релаксации. Показано, что функция имеет асимметричный вид как в нематической, так и в изотропной фазе. Сравнение с аналогичными функциями, полученными аналитически из эмпирических уравнений Коула–Девидсона и Гаврильяка–Негами, показывает качественное согласие. Исследованы особенности характера поведения восстановления функции при изменении угла между направлением поляризации высокочастотного электрического поля и направлением директора молекул. Сложная зависимость диэлектрической проницаемости жидкого кристалла, наблюдаемая в области сверхвысоких частот, связывается с дополнительными механизмами релаксации, обусловленными разнообразными движениями фрагментов алкильных цепей молекул.

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

Диэлектрические спектры жидких кристаллов (ЖК), измеренные в широкой области частот, как правило, недостаточно точно описываются уравнением Дебая с одним временем релаксации. Это обусловлено наличием множества разнообразных механизмов релаксации, проявляющихся при движении молекул ЖК под воздействием переменных полей, изучению которых уделяется в последнее время большое внимание. В частности, для ряда ЖК в работах [1–3] было показано, что для увеличения точности аппроксимации области дисперсии перпендикулярной компоненты диэлектрической проницаемости $\varepsilon'_{\perp}(\omega)$, охватывающей диапазоны высоких и сверхвысоких частот, в уравнении Дебая необходимо учитывать непрерывный спектр времен релаксации, распределенный в достаточно широком интервале. Существование такого непрерывного спектра при ортогональной ориентации направления поляризации высокочастотного электрического поля к директору молекул является, по-видимому, характерным свойством ЖК и обусловлено наличием в структуре молекул гибких углеводородных групп (алкильных цепей). Как известно, алкильная цепь, соединенная с жестким молекулярным остовом, предстает собой плоский зигзаг, в котором метиленовые группы С–Н располагаются в плоскостях, перпендикулярных оси молекулы [4]. В таких жидкокристаллических средах в процессах релаксации кроме основных вращательных движений молекул вокруг их коротких и длинных осей участвуют дополнительные вращательные и поступательные движения как жесткого остова, так и алкильных групп. Именно набор этих движений и описывается непрерывным спектром времен релаксации, охватывающим достаточно широкий интервал.

Для численного анализа так называемых размытых диэлектрических спектров обычно используется кон-

цепция введения в дисперсионное уравнение Дебая определенной функции распределения времени релаксации (ФРВР) в заданном временном интервале [5]. Аппроксимация диэлектрических спектров ЖК из группы цианпроизводных с использованием некоторых симметричных и асимметричных пробных ФРВР уже проводилась в [2,3]. Использованные в этих работах ФРВР задавались без учета специфики молекул тех или иных жидкокристаллических сред. Очевидно, более корректный подход к определению вида ФРВР должен выдвигаться исходя из микроскопической модели внутримолекулярных движений. Однако вклад высокочастотных молекулярных движений в дисперсию диэлектрической проницаемости ЖК, который хорошо виден в эксперименте, теоретически еще не рассматривался. В связи с этим особую значимость приобретают разработка и применение методов восстановления ФРВР непосредственно по экспериментальным диэлектрическим спектрам. Получение реальных ФРВР необходимо не только для корректной аппроксимации частотных диэлектрических спектров, но и для понимания природы характерных времен релаксации внутримолекулярных движений, а также для развития теории релаксации ЖК.

Целью данной работы является определение вида ФРВР для ЖК 4-*n*-пентил-4'-цианобифенил (5СВ) с помощью эмпирических уравнений, применяемых для аппроксимации диэлектрических спектров, а также с помощью специального алгоритма, в котором ФРВР восстанавливается непосредственно по экспериментальным измеренным спектрам диэлектрических потерь в широком диапазоне частот.

Классический подход при аппроксимации комплексных диэлектрических спектров большого класса веществ, в том числе и ЖК, заключается в определении соответствующих показателей степеней в эмпирическом

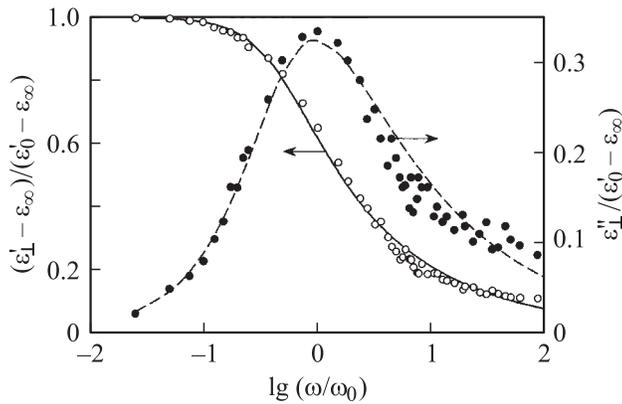


Рис. 1. Дисперсия приведенных действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости. Точки — эксперимент, кривые — аппроксимация уравнением Гаврильяка–Негами.

соотношении, предложенном Гаврильяком и Негами,

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon'_0 - \epsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_0)^\alpha]^\gamma}. \quad (1)$$

В этом выражении коэффициенты α и γ являются численными параметрами, описывающими степень размытости спектра и его асимметрию в области „низких“ и „высоких“ частот; ϵ'_0 — статическая диэлектрическая проницаемость, измеренная на частоте $\omega = 0$; ϵ_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость на частотах $\omega \gg 1/\tau_0$; $\tau_0 = 1/(2\pi f_0)$ — временная константа, которая отвечает эффективному времени релаксации, определяемому по частоте релаксации $f_0 = \omega_0/2\pi$, соответствующей положению максимума диэлектрических потерь. Заметим, что $\epsilon_\infty \approx n^2$, где n — показатель оптического преломления. В случае анизотропных сред $\epsilon_{\parallel\infty} \approx n_e^2$, а $\epsilon_{\perp\infty} \approx n_o^2$ (n_e и n_o — показатели оптического преломления для необыкновенного и обыкновенного лучей соответственно).

В настоящей работе уравнение Гаврильяка–Негами использовалось нами для аппроксимации измеренных зависимостей действительной и мнимой компонент перпендикулярной диэлектрической проницаемости $\epsilon'_\perp(\omega)$ и $\epsilon''_\perp(\omega)$ исследуемого ЖК 5СВ. Диэлектрические спектры регистрировались с помощью оригинальных микроскопических резонансных датчиков в диапазоне частот 1–5000 МГц при температурах $t = 25–60^\circ\text{C}$. Техника эксперимента и методика измерений описаны в работе [6].

На рис. 1 точками показаны экспериментальные зависимости нормированных значений компонент диэлектрической проницаемости $(\epsilon'_\perp(\omega) - \epsilon_\infty)/(\epsilon'_0 - \epsilon_\infty)$ и $\epsilon''_\perp(\omega)/(\epsilon'_0 - \epsilon_\infty)$ от $\lg(\omega/\omega_0)$ при $t = 30^\circ\text{C}$. Сплошная и штриховая линии на этом рисунке соответствуют результатам аппроксимации диэлектрических спектров, полученной из уравнения (1) путем разделения действительной и мнимой компонент диэлектрической проница-

емости. При этом использовались следующие соотношения [7]:

$$\frac{\epsilon'_\perp(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon'_0 - \epsilon_\infty} = \frac{\cos(\gamma\phi)}{\{1 + 2(\omega\tau_0)^\alpha \sin[\pi/2(1-\alpha)] + (\omega\tau_0)^{2\alpha}\}^{\gamma/2}}, \quad (2)$$

$$\frac{\epsilon''_\perp(\omega)}{\epsilon'_0 - \epsilon_\infty} = \frac{\sin(\gamma\phi)}{\{1 + 2(\omega\tau_0)^\alpha \sin[\pi/2(1-\alpha)] + (\omega\tau_0)^{2\alpha}\}^{\gamma/2}}, \quad (3)$$

где

$$\phi = \text{arctg} \left\{ \frac{(\omega\tau_0)^\alpha \cos[\pi/2(1-\alpha)]}{1 + (\omega\tau_0)^\alpha \sin[\pi/2(1-\alpha)]} \right\}.$$

Такая аппроксимация дает достаточно хорошее согласие расчета с экспериментом (рис. 1) при следующих параметрах: $\epsilon_{0\perp} = 7$, $n_o = 1.54$, $\alpha = 0.95$, $\gamma = 0.48$ и $\tau_0 = 7.3 \cdot 10^{-9}$ с. Следует обратить внимание на то, что показатель степени α в данном случае оказывается близким к единице. Это означает, что дисперсия $\epsilon'_\perp(\omega)$ и $\epsilon''_\perp(\omega)$ может также описываться и уравнением Коула–Девидсона с одним параметром $\gamma = 0.48$, которое применимо для диэлектрических спектров, размытых лишь в направлении „высоких“ частот относительно ω_0 . Эмпирическим уравнениям Гаврильяка–Негами и Коула–Девидсона могут быть сопоставлены соответствующие функции распределения времени релаксации при найденных параметрах α и γ . Для модели Коула–Девидсона функция распределения $g(\tau)$ записывается в виде [8]

$$g(\tau) = \begin{cases} \frac{\sin(\pi\gamma)}{\pi} \left(\frac{\tau}{\tau_0 - \tau}\right)^\gamma, & 0 < \tau < \tau_0, \\ 0, & \tau > \tau_0. \end{cases} \quad (4)$$

Для модели Гаврильяка–Негами использовалось выражение [7]

$$g(\tau) = \frac{1}{\pi} \frac{(\tau/\tau_0)^{\alpha\gamma} \sin(\lambda\theta)}{[(\tau/\tau_0)^{2\alpha} + 2(\tau/\tau_0)^\alpha \cos(\alpha\pi) + 1]^{\gamma/2}}, \quad (5)$$

где

$$\theta = \text{arctg} \left[\frac{\sin(\gamma\pi)}{(\tau/\tau_0)^\alpha + \cos(\alpha\pi)} \right]. \quad (6)$$

ФРВР для этих двух моделей, построенные по формулам (4) и (5), приведены на рис. 2. Видно, что для модели Коула–Девидсона в области больших времен релаксации ($\tau > \tau_0$) ФРВР равна нулю, а при $\tau \rightarrow \tau_0$ функция $g(\tau) \rightarrow \infty$. Видно также, что характер поведения построенных функций различен, однако общим для них является то, что обе функции асимметричны относительно оси, проведенной через точку τ_0 . Столь сильное различие функций затрудняет физическую интерпретацию дисперсионных диэлектрических свойств ЖК, так как полученные эмпирические коэффициенты α и γ не связаны с какими-либо физическими моделями жидкокристаллической среды. Важно заметить, что реальная

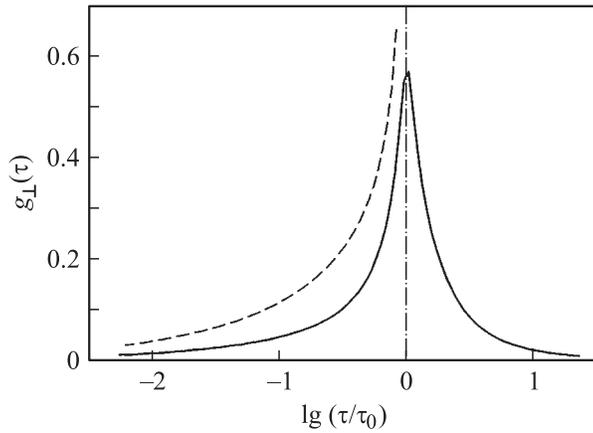


Рис. 2. Рассчитанные функции распределения времен релаксации для модели Коула–Девидсона (штриховая линия) и Гаврильяка–Негами (сплошная линия).

функция распределения $g(\tau)$, отражающая релаксационные процессы в конкретном ЖК, может оказаться значительно сложнее. Поэтому как для более точного описания дисперсии $\varepsilon(\omega)$, так и для последующего анализа природы релаксационных процессов в ЖК целесообразнее определить ФРВР непосредственно из эксперимента.

Комплексную функцию диэлектрической проницаемости, описывающую релаксационные процессы в средах с широким спектром времен релаксации, обычно записывают в виде

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'_\infty + (\varepsilon'_0 - \varepsilon'_\infty)I(\omega), \quad (7)$$

где $I(\omega)$ — частотно-зависимая функция, нормированная так, что $I(0) = 1$,

$$I(\omega) = \int_0^\infty \frac{g(\tau)}{1 + i\omega\tau} d(\lg \tau). \quad (8)$$

Для определения функции $g(\tau)$ с использованием экспериментальных данных по дисперсии действительной или мнимой компоненты диэлектрической проницаемости в настоящее время известно несколько подходов. В работе [9] был развит метод расчета функции $g(\tau)$ с помощью прямых и обратных преобразований Фурье, применяемых к соотношению (8). К достоинствам этого метода можно отнести высокую временную разрешающую способность спектра $g(\tau)$, но полученная ФРВР при таком подходе оказывается искаженной побочными максимумами, не имеющими отношения к релаксации. В работе [10] получены и обоснованы выражения, связывающие $g(\tau)$ с функцией диэлектрических потерь. Однако использование этих выражений требует знания аналитических свойств данной функции, которые не могут быть установлены однозначно при измерениях в ограниченном диапазоне частот.

Как известно, выражение (8) представляет собой уравнение Фредгольма первого рода, для решения которого разработан ряд численных методов, позволяющих восстанавливать функцию распределения времен релаксации по экспериментальным зависимостям $\varepsilon'(\omega)$ или $\varepsilon''(\omega)$ [7,8,11–13]. Применение таких алгоритмов решения интегрального уравнения (8) для определения ФРВР в настоящее время является наиболее перспективным. Однако предложенные подходы требуют измерения диэлектрических спектров в достаточно широком диапазоне частот и при их использовании приходится сталкиваться с проблемой устойчивости получаемых решений.

Нами для получения функции распределения $g(\tau)$ по измеренным зависимостям $\varepsilon''(\omega)$ использовался один из популярных численных алгоритмов, получивший название „метод гистограмм“ [14]. Простота этого алгоритма и возможность восстанавливать даже сравнительно „узкие“ ФРВР, как нам кажется, обуславливают преимущество метода гистограмм перед перечисленными выше. В этом методе исходный диэлектрический спектр $\varepsilon''(\omega)$ представляется в виде гистограммы, построенной разбиением выбранного диапазона частот на заданное число одинаковых интервалов. При этом каждому прямоугольнику в гистограмме сопоставляются частота релаксации ω_i и соответствующее ей время релаксации $\tau_i = 1/\omega_i$. В результате интегральное уравнение (8) преобразуется к дискретному виду

$$\varepsilon''_{\text{calc}}(\omega) = K_1 \sum_{i=1}^l \sum_{k=1}^l g(\tau_k) \omega_i \tau_k / \{1 + \omega_i^2 \tau_k^2\}, \quad (9)$$

где $\varepsilon''_{\text{calc}}(\omega)$ — вычисляемая частотная зависимость мнимой компоненты диэлектрической проницаемости, K_1 — ширина интервала в гистограмме, l — число разбиений в гистограмме, $g(\tau_k)$ — набор весовых множителей (матрица, содержащая один столбец из l компонент пробных значений искомой функции распределения). В качестве затравочных (начальных величин) $g(\tau_k)$ могут быть выбраны, например, нулевые значения. Искомая функция распределения $g(\tau)$ восстанавливается с помощью следующей итерационной процедуры:

$$g(\tau) \leftarrow g(\tau) + K_2 \Delta\varepsilon, \quad (10)$$

где $\Delta\varepsilon$ — разность экспериментальных и вычисленных значений величин $\varepsilon''_{\text{exp}}(\omega)$ и $\varepsilon''_{\text{calc}}(\omega)$, а коэффициент $K_2 \approx 0.3–0.5$ обеспечивает устойчивость итерационной процедуры. В данной работе этот алгоритм был реализован в среде Mathcad, в которой ФРВР определяется после остановки итерационного процесса, который прекращается по достижении заданного максимального значения $\Delta\varepsilon$. В результате полученная ФРВР обеспечивает точность совпадения $\varepsilon''_{\text{exp}}(\omega)$ и $\varepsilon''_{\text{calc}}(\omega)$ не хуже заданной величины $\Delta\varepsilon$.

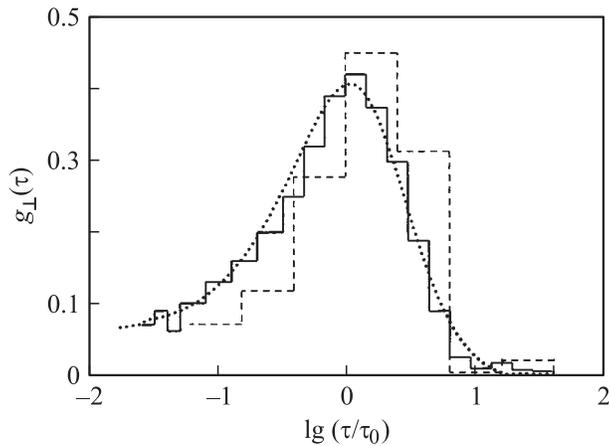


Рис. 3. Вид функций распределения времен релаксации, полученных при числе разбиений $l = 8, 20, 80$. Последняя кривая представлена сглаженной пунктирной линией.

При определении ФРВР спектр $\varepsilon''_{\text{exp}}(\omega)$ может быть разбит на любое произвольное число одинаковых интервалов. На рис. 3 приведен вид функций распределения $g_{\perp}(\tau)$ для исследуемого кристалла 5СВ при $t = 30^{\circ}\text{C}$, восстановленный при различном числе интервалов в гистограмме ($l = 8, 20, 80$). Отметим, что при $l < 8$ происходит нарушение работы алгоритма, так как для некоторых участков гистограммы получаются отрицательные значения $g(\tau)$. Как видно из рис. 3, вид ФРВР в принципе не зависит от числа интервалов в гистограмме. Видно также, что все полученные зависимости асимметричны относительно оси ординат и растянуты в сторону малых времен релаксации. Следует отметить, что заданные равноотстоящие друг от друга времена релаксации не связаны непосредственно с какими-либо моделями релаксации жидкокристаллической среды. Поэтому разбиение на требуемое число интервалов обусловлено не физическими моделями, а, скорее, задачей исследования. Например, для получения хорошего разрешения временного спектра $g_{\perp}(\tau)$, естественно, необходим мелкий шаг при разбиении спектра $\varepsilon''_{\text{exp}}(\omega)$, а для анализа релаксации в узком временном интервале можно использовать большой шаг.

На рис. 4 показаны функции распределения $g(\tau)$, восстановленные из эксперимента при различных углах φ между направлением директора молекул ЖК и направлением поляризации высокочастотного электрического поля. Ориентация молекул при измерениях осуществлялась с помощью постоянного магнитного поля напряженностью $H = 2 \text{ kOe}$, приложенного под заданным углом к направлению поляризации высокочастотного поля. Заметим, что в случае $\varphi = 0$ длинные оси молекул ориентированы вдоль электрического поля, поэтому измеряемый диэлектрический спектр соответствует параллельной диэлектрической проницаемости, а значит, $g(\tau) = g_{\parallel}(\tau)$. В рассматриваемом случае повороты молекул ЖК в высокочастотном поле происходят во-

круг короткой оси, а для такого процесса характерны „большие“ времена релаксации. Этот факт подтверждает функция $g_{\parallel}(\tau)$ (рис. 4), максимум которой смещен в область больших времен релаксации. При этом сама функция имеет почти симметричный вид с небольшими дополнительными максимумами как слева, так и справа от глобального максимума.

С увеличением угла φ до 45° максимум функции $g(\tau)$ смещается в область меньших времен релаксации, а сама функция теряет симметрию, так как ее левый склон становится более пологим. При $\varphi = 90^{\circ}$ длинные оси молекул, очевидно, ориентированы ортогонально высокочастотному электрическому полю, поэтому измеряемый диэлектрический спектр соответствует перпендикулярной диэлектрической проницаемости, а значит, $g(\tau) = g_{\perp}(\tau)$. В такой ориентации директора повороты молекул ЖК в высокочастотном поле происходят вокруг длинной оси, а этот процесс характеризуется уже „малыми“ временами релаксации. Этот факт подтверждает функция $g_{\perp}(\tau)$ (рис. 4), максимум которой смещен в

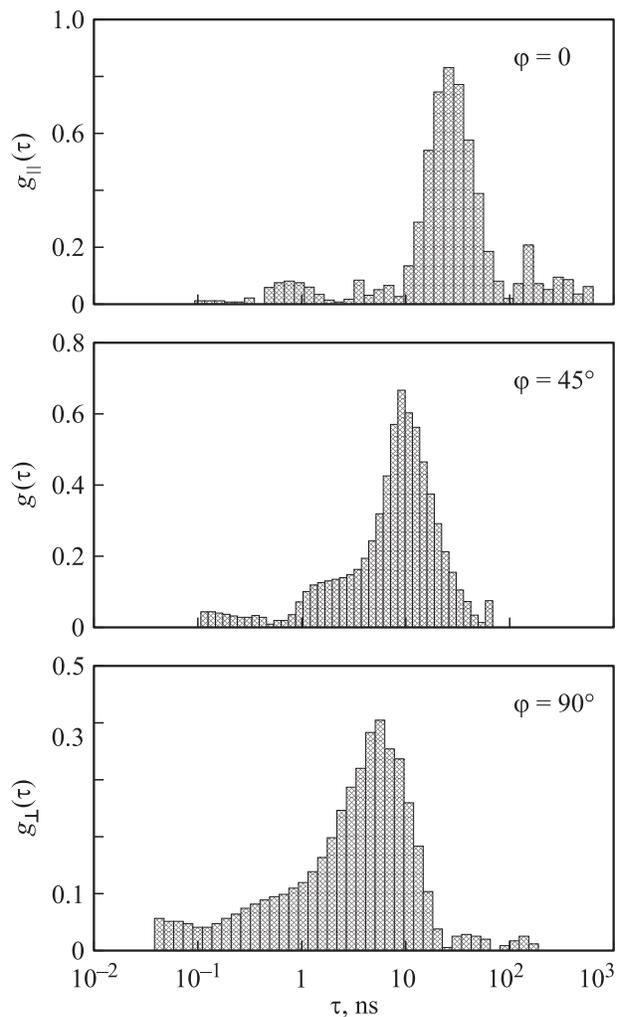


Рис. 4. Функции распределения времен релаксации при различных углах φ ориентации СВЧ-поля относительно директора.

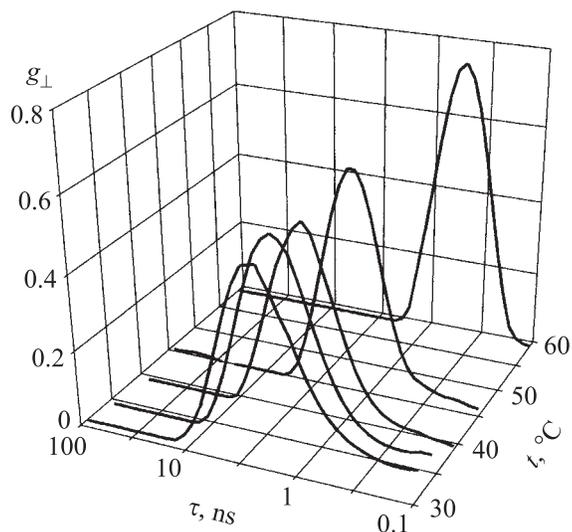


Рис. 5. Поведение функции распределения времен релаксации при изменении температуры.

область малых времен релаксации. Сама функция при этом имеет сильно выраженный асимметричный вид за счет пологого левого склона.

Представляет интерес исследовать поведение функции распределения времен релаксации ЖК не только в нематической, но и в изотропной фазе. С этой целью были измерены диэлектрические спектры ЖК при различных температурах, по которым были восстановлены функции $g_{\perp}(\tau)$, представленные на рис. 5. Видно, что ФРВР асимметрична как в нематической, так и в изотропной фазе вплоть до температур $t \sim 50^{\circ}\text{C}$. Однако при дальнейшем повышении температуры ЖК она становится симметричной. Отметим, что в нематической фазе с ростом температуры максимум ФРВР медленно смещается в область малых времен релаксаций, однако после перехода из нематического в изотропное состояние ($t_{ni} = 35^{\circ}\text{C}$) это смещение становится более сильным.

Таким образом, на примере ЖК 5СВ показана возможность восстановления ФРВР по измеренной частотной зависимости мнимой компоненты диэлектрической проницаемости. Правильность выбранного подхода и алгоритма для определения ФРВР доказывает, во-первых, тот факт, что восстановленные из эксперимента ФРВР качественно совпадают и определены в том же временном интервале, что и аналитически вычисленные из модели Коула–Девидсона и Гаврильяка–Негами. Во-вторых, численно определенные ФРВР хорошо описывают соответствующие частотные зависимости не только мнимой компоненты диэлектрической проницаемости $\varepsilon''_{\perp}(\omega)$, но и ее действительной компоненты $\varepsilon'_{\perp}(\omega)$. И наконец, в-третьих, впервые для кристалла 5СВ исследованы закономерности трансформации ФРВР при изменении температуры. Эти результаты представляют определенный интерес для изучения молекулярной динамики ЖК. Асимметричный вид полученной ФРВР $g_{\perp}(\tau)$ связан

с наличием дополнительных релаксационных процессов в кристалле 5СВ, обусловленных динамическим изменением конформационного равновесия алкильных цепей молекул под воздействием СВЧ-поля. Конечно, предпочтительнее было бы восстанавливать ФРВР по экспериментальным данным об $\varepsilon'(\omega)$, так как при использовании резонансной методики диэлектрических измерений эти частотные спектры регистрируются с более высокой точностью, чем спектры $\varepsilon''(\omega)$. Мы надеемся осуществить это в будущем.

Список литературы

- [1] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, В.Ф. Шабанов, В.Н. Шепов. ФТТ **45**, 3, 567 (2003).
- [2] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, В.Ф. Шабанов, В.А. Баранова. ФТТ **46**, 3, 554 (2004).
- [3] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, В.Ф. Шабанов. ФТТ **46**, 3, 559 (2004).
- [4] Е.М. Аверьянов. Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов. Наука, Новосибирск (1999). 552 с.
- [5] Г. Фрелих. Теория диэлектриков. ИЛ, М. (1960). 249 с.
- [6] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, В.Ф. Шабанов, В.Н. Шепов. ЖТФ **72**, 4, 99 (2002).
- [7] F. Alvarez, A. Alegria, H. Colmenero. Phys. Rev. B **44**, 14, 7306 (1991).
- [8] F.D. Morgan, D.P. Lesmes. J. Chem. Phys. **100**, 1, 671 (1994).
- [9] В.А. Валенкевич, М.С. Мицек, О.И. Гудков. Изв. вузов. Физика **25**, 3, 37 (1982).
- [10] С.А. Ктигоров. Письма в ЖТФ **29**, 22, 74 (2003).
- [11] М.А. Лещенко, Ю.М. Поплавко. УФЖ **73**, 6, 898 (1992).
- [12] J.R. Macdonald. J. Chem. Phys. **102**, 15, 6241 (1995).
- [13] A. Bello, E. Leredo, M. Grimaud. Phys. Rev. B **60**, 18, 12764 (1999).
- [14] Y. Imanishi, K. Adachi, T. Kotaka. J. Chem. Phys. **89**, 12, 7593 (1988).