

Диэлектрическая анизотропия жидкого кристалла 5ЦБ 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 20 июля 1999 г.)

Измерены частотные зависимости параллельной и перпендикулярной компонент диэлектрической проницаемости нематического жидкого кристалла 5ЦБ в релаксационной области. Определены две частоты $f_1 \approx 30$ и $f_2 \approx 350$ МГц, на которых наблюдается инверсия знака диэлектрической анизотропии. Показано, что обнаруженное в эксперименте сильное высокочастотное смещение f_2 относительно расчета по Дебаю обусловлено диэлектрическим резонансом, существующим вблизи релаксационной области.

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

Наличие анизотропии действительной компоненты диэлектрической проницаемости нематических жидких кристаллов (НЖК) и ее зависимость от частоты $\Delta\epsilon'(\omega) = \epsilon'_{\parallel} - \epsilon'_{\perp}$ обычно объясняют в рамках ориентационно-дипольных представлений. При этом ϵ'_{\perp} отвечает механизму дипольной поляризации НЖК, связанному с поворотами жестких стержнеобразных молекул вокруг длинной, а ϵ'_{\parallel} — вокруг короткой оси. Величина анизотропии $\Delta\epsilon'(\omega)$, как правило, максимальна в диапазоне частот, где молекулярные диполи вращаются синфазно с полем. Именно на этих частотах анизотропные свойства жидких кристаллов достаточно хорошо изучены и наиболее широко используются в электрооптических и других устройствах.

С повышением частоты поля накачки достигаются области дисперсии для ϵ'_{\perp} и ϵ'_{\parallel} , которые в большинстве случаев описываются формулой релаксации Дебая

$$\epsilon'_D(\omega) - \epsilon'_{\infty} = \frac{\epsilon'_0 - \epsilon'_{\infty}}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (1)$$

где ϵ'_0 и ϵ'_{∞} — статическая и высокочастотная компоненты диэлектрической проницаемости, $\omega = 2\pi f$ — циклическая частота, τ — время релаксации молекулы. В дисперсионной области вращательные движения молекул сначала частично, затем полностью подавляются, а при дальнейшем увеличении частоты вырождаются в либрации (повороты на малые углы). Важно отметить, что из-за различия времен релаксации τ_{\parallel} и τ_{\perp} диэлектрическая анизотропия на релаксационном участке может изменить знак. Этот эффект представляет интерес для получения дополнительной информации о динамических характеристиках молекул и он весьма важен для различных технических устройств, работающих на высоких частотах.

Диэлектрическая анизотропия в области релаксации для жидкого кристалла 4-пентил-4'-цианобифенил (5ЦБ) в настоящее время практически не исследована, поскольку эта область частот находится на стыке метрового

и дециметрового диапазонов волн, трудного для проведения качественных измерений. Как известно, кристалл 5ЦБ является нематиком вплоть до температуры $T = 35^{\circ}\text{C}$. Он обладает сравнительно большой положительной величиной статической анизотропии $\Delta\epsilon'_0 = 11.5$ ($\epsilon'_{\parallel} = 18.5$, $\epsilon'_{\perp} = 7$), достаточно большим дипольным моментом $\mu = 5.1D$, его показатели оптического преломления $n_{\perp} = 1.53$, $n_{\parallel} = 1.71$, а времена диэлектрической релаксации сильно зависят от температуры и попадают в интервал $\tau(T) \sim 27-85$ ns [1].

По результатам работ [2-5] на рис. 1 приведены частотные зависимости действительных компонент относительной диэлектрической проницаемости ϵ'_{\perp} (светлые кружки) и ϵ'_{\parallel} (темные кружки), снятые в широком диапазоне частот на кристалле 5ЦБ. С использованием формулы (1) экспериментальные точки аппроксимированы дебаевскими релаксационными зависимостями $\epsilon'_{\parallel}(f)$ (штриховая линия) и $\epsilon'_{\perp}(f)$ (сплошная линия) путем подбора времен релаксации $\tau_{\parallel} = 24$ и $\tau_{\perp} = 40$ ns. Важно отметить, что практически во всем диапазоне частот

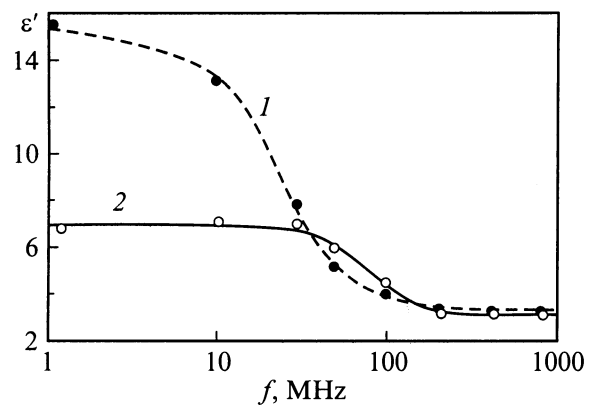


Рис. 1. Частотные зависимости параллельной (1) и перпендикулярной (2) действительной компоненты диэлектрической проницаемости жидкого кристалла 5ЦБ. Точки — эксперимент, линии — аппроксимация по Дебаю.

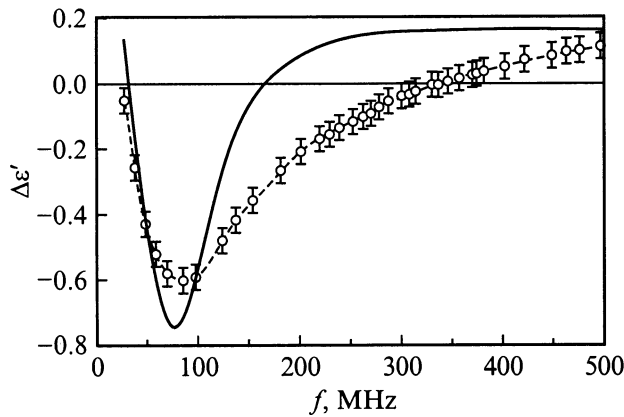


Рис. 2. Частотная зависимость диэлектрической анизотропии. Сплошная линия — расчет по Дебаю, точки — эксперимент.

экспериментальные точки достаточно хорошо ложатся на расчетные зависимости, при этом в релаксационной области дважды наблюдается инверсия знака диэлектрической анизотропии $\Delta\varepsilon' = \varepsilon'_{\parallel} - \varepsilon'_{\perp}$ на частотах $f_1 \approx 35$ и $f_2 \approx 165$ МГц. Настоящая работа посвящена экспериментальному определению частот f_1 и f_2 , на которых анизотропия меняет знак.

Для измерения диэлектрической анизотропии в релаксационной области использовались высокочувствительные микрополосковые датчики кольцевого типа, дискретно перестраиваемые с малым шагом в интервале частот 50–1000 МГц [2]. Эти датчики позволяют снимать диэлектрические спектры с высокой точностью, несмотря на сравнительно малый объем исследуемого образца НЖК, размещенного в измерительной ячейке между параллельными металлическими электродами размерами 2.5×2.5 мм, и при величине зазора между ними $d = 0.1$ мм. Параллельная или перпендикулярная ориентации длинных осей молекул кристалла относительно поляризации высокочастотного поля накачки задавались соответствующим направлением внешнего магнитного поля $H = 2$ кОе. Измерения проводились в термостате при температуре $t = 30.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

На рис. 2 представлены результаты измерений диэлектрической анизотропии жидкого кристалла 5ЦБ в диапазоне частот 50–500 МГц. Здесь же сплошной линией показана частотная зависимость анизотропии $\Delta\varepsilon'(f)$, полученная из кривых аппроксимации по Дебаю (рис. 1). Видно, что лишь первая точка инверсии знака анизотропии $f_1 \approx 30$ МГц достаточно хорошо совпадает с расчетом. Повторная смена знака анизотропии по расчету должна наблюдаться на частоте 165 МГц, а частота, полученная из эксперимента, значительно выше ($f_2 \approx 350$ МГц). Обнаруженное несовпадение второй частоты инверсии знака анизотропии естественно должно быть обусловлено отклонением зависимостей $\varepsilon'_{\parallel}(f)$ и $\varepsilon'_{\perp}(f)$ на высокочастотном участке области релаксации от дебаевского закона дисперсии.

Действительно, изменяя частоту на малые величины при измерении диэлектрической проницаемости жидкого кристалла 5ЦБ, было выявлено ярко выраженное искажение спектра почти на самом краю дисперсионной области. На рис. 3 приведены результаты измерений ε'_{\perp} (светлые кружки) и ε'_{\parallel} (темные кружки) в диапазоне частот от 100–400 МГц. Видно, что характерной особенностью обоих спектров является наличие хорошо выраженного минимума вблизи частоты 350 МГц и максимума вблизи частоты 400 МГц.

Сравнительно узкий частотный диапазон и вид наблюдаемого дисперсионного искажения однозначно указывает на его резонансную природу, которая может быть связана с внутримолекулярными конформационными колебаниями, обусловленными подвижностью фрагментов молекул. Частотная зависимость действительной компоненты диэлектрической проницаемости материала при наличии резонансного процесса в нем может быть записана в виде [6]

$$\varepsilon'_R(\omega) - \varepsilon'_\infty = \frac{1}{2} \Delta\varepsilon_k \left[\frac{1 + \omega_0(\omega + \omega_0)g^2}{1 + (\omega + \omega_0)^2g^2} + \frac{1 - \omega_0(\omega - \omega_0)g^2}{1 + (\omega - \omega_0)^2g^2} \right], \quad (2)$$

где ω_0 — частота резонанса, $\Delta\varepsilon_k$ — его амплитудная характеристика, g — величина, характеризующая затухание (время релаксации). Очевидно, результирующая частотная зависимость диэлектрической проницаемости исследуемого жидкого кристалла должна описываться суммой релаксационного и резонансного процессов

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty = \varepsilon'_D(\omega) + \varepsilon'_R(\omega). \quad (3)$$

На рис. 3 показаны частотные зависимости ε'_{\parallel} и ε'_{\perp} , построенные по формуле (3) в результате численного подбора коэффициентов в формуле (2). Для $\varepsilon'_{\parallel}(f)$ (кривая 1) $\omega_0/2\pi = 326$ МГц, $\Delta\varepsilon_k = 0.012$, $g = 40$ ns, для

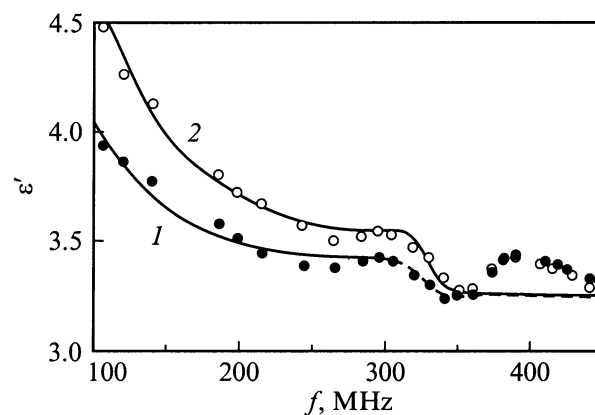


Рис. 3. Частотные зависимости параллельной (1) и перпендикулярной (2) компонент диэлектрической проницаемости кристалла 5ЦБ, вычисленные с учетом диэлектрического резонанса. Точки — эксперимент.

$\varepsilon'_{\perp}(f)$ (кривая 2) резонансная частота осталась прежней $\omega_0/2\pi = 326$ МГц, а амплитуда и время релаксации увеличились на $\sim 20\%$ $\Delta\varepsilon_k = 0.014$, $g = 50$ ns. Видно, что в этом случае наблюдается достаточно хорошее совпадение зависимостей с экспериментом, исключая лишь небольшой участок в области 400 МГц. Более того, вторая частота, на которой диэлектрическая анизотропия $\Delta\varepsilon'(f) = \varepsilon'_{\parallel} - \varepsilon'_{\perp}$ меняет знак, вычисленная с учетом формулы (3), также хорошо согласуется с экспериментом. Отметим, что обнаруженная резонансная особенность на диэлектрическом спектре в области релаксации и связанное с ней отклонение частотной зависимости диэлектрической проницаемости от дебаевской наблюдается не только на кристалле 5ЦБ, но и на целом ряде жидкокристаллических томологов n ЦБ ($n = 6, 7, 8$). Причем при переходе из нематической фазы в изотропную резонанс сохраняется, существенно увеличиваясь по амплитуде.

Таким образом, наблюдаемое в эксперименте сильное высокочастотное смещение точки повторной инверсии знака анизотропии жидкого кристалла 5ЦБ относительно рассчитанной частоты f_2 , полученной в условиях нормальной дебаевской релаксации, объясняется резонансной особенностью, обнаруженной на высокочастотном участке области релаксации. Природа выявленного диэлектрического резонанса остается невыясненной. Возможно, что этот резонанс связан с конформационными колебаниями подвижных фрагментов молекул, например, с колебаниями первых секторов гибких метиленовых групп [7] или специфическими колебаниями гибких фрагментов совместно с колебаниями бензольного остова 5ЦБ.

Список литературы

- [1] P.G. Cummins, D.A. Dunmur, D.A. Laidler. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **30**, 109 (1975).
- [2] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, В.Н. Шепов. *ЖТФ* **65**, 189 (1995).
- [3] J.M. Wacrenier, C. Druon, D. Lippens. *Molec. Phys.* **43**, 97 (1981).
- [4] H. Mada, A. Nishikawa. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 1009 (1993).
- [5] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, В.Ф. Шабанов, В.Н. Шепов. *Письма в ЖЭТФ* **66**, 251 (1997).
- [6] Г. Фрелих. *Теория диэлектриков*. Изд-во иностр. лит-ры, М. (1960). 249 с. [H. Fröhlich. *Theory of dielectrics*. Oxford (1958)].
- [7] A. Ferrarini, P.L. Nordio, G.J. Moro. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **159**, 198 (1991).