

03;12

## Исследование высокочастотных диэлектрических спектров жидких кристаллов серий $nCB$ , $nOCB$

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

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,  
660036 Красноярск, Россия  
e-mail: belyaev@iph.krasn.ru

(Поступило в Редакцию 5 июля 2001 г.)

Предложена конструкция резонансного перестраиваемого по частоте высокочувствительного микрополоскового датчика и проведены исследования дисперсии диэлектрической проницаемости жидких кристаллов из двух гомологических серий: алкилцианобифенилов (7CB, 8CB) и алкилоксицианобифенилов (7OCB, 8OCB) в диапазоне частот 100–900 МГц. Показано, что диэлектрические спектры описываются суммой дебаевского релаксационного процесса и диэлектрических резонансов, обнаруженных на частотах  $f \sim 160, 280, 360, 450, 550$  и  $650$  МГц. Установлено, что диэлектрические резонансы присутствуют в спектрах всех исследованных образцов как в нематической, так и в изотропной фазе. Показано, что замещение в молекулах жидких кристаллов (серия  $nCB$ ) атома углерода на атом кислорода (серия  $nOCB$ ) не оказывает заметного влияния на частоты диэлектрических резонансов, но приводит к изменению интенсивности резонансов и к расщеплению отдельных резонансных линий.

### Введение

Степень отклонения реальных диэлектрических спектров жидкостных кристаллов от дебаевской частотной зависимости диэлектрических констант удобно оценивать по диаграммам Коул–Коула [1,2]. Для этого необходимы измерения на нескольких разнесенных частотах в радиодиапазоне и в сверхвысокочастотной (СВЧ) области. Наблюдаемые отклонения, как правило, можно описать набором релаксационных областей дебаевского типа. Однако из-за ограниченного количества экспериментальных точек некоторые спектральные особенности, а главное, причины их появления остаются до сих пор невыясненными. В работе [3] с использованием метода время-импульсной диэлектрической спектроскопии проводились наиболее детальные исследования диэлектрических спектров в широком интервале частот (100 кГц–10 ГГц). Эти исследования показали, что в жидких кристаллах из серии алкилцианобифенилов в диэлектрическом спектре наблюдаются отдельные слабо выраженные дополнительные дисперсионные области недебаевского типа при частотах 39, 225 и 550 МГц для 7CB и 34,3, 225 и 600 МГц для 8CB. Отличительной особенностью этих дополнительных областей является то, что они проявляются как в мезоморфном состоянии, так и в изотропной фазе.

О существовании небольших по интенсивности узкополосных дополнительных дисперсионных областей сообщалось также в работе [4], в которой исследовались диэлектрические спектры жидких кристаллов, помещенных в пористые среды. В этой работе дисперсионные особенности для образцов 5CB и 8CB наблюдались в нематической фазе для перпендикулярной компоненты диэлектрической проницаемости вблизи 100 МГц.

В работе [5] с помощью специальных резонансных датчиков, изготовленных на основе микрополосковой

техники, исследовалась область дисперсии диэлектрической проницаемости в жидких кристаллах  $nCB$  серии в диапазоне частот от 50 до 500 МГц. Было установлено, что на фоне обычной дебаевской релаксации наблюдаются хорошо выраженные дополнительные дисперсионные области. Исследование наиболее интенсивной из них вблизи 300 МГц показало, что характеристическая частота этой области не зависит от вида образцов данного гомологического ряда, а также от температуры и типа жидкокристаллического упорядочения (нематического или смектического). В то же время интенсивность этой дополнительной области сильно меняется от температуры и типа гомолога.

Данная работа посвящена дальнейшему совершенствованию методики измерения диэлектрической дисперсии с помощью резонансных датчиков на основе микрополосковых структур и исследованию диэлектрических спектров в двух гомологических сериях жидких кристаллов:  $n$ -алкилцианобифенилах (7CB, 8CB) и  $n$ -алкилоксицианобифенилах (7OCB, 8OCB) в диапазоне частот от 100 до 900 МГц. Проводится сопоставление диэлектрических спектров и обсуждается влияние кислорода (серия  $nOCB$ ), замещающего в молекулах жидкого кристалла атом углерода (серия  $nCB$ ), на релаксационные и резонансные характеристики диэлектрических спектров.

### Микрополосковый измерительный датчик и методика эксперимента

Для измерений дисперсии диэлектрической проницаемости в дециметровом диапазоне длин волн хорошо зарекомендовали себя высокочувствительные, дискретно перестраиваемые по частоте резонансные датчики, построенные на основе микрополосковых структур [6].

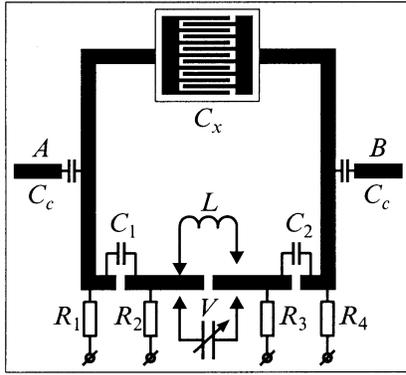


Рис. 1. Микрополосковый резонансный датчик.

Такие датчики позволяют работать с малыми объемами исследуемых веществ и получать диэлектрические спектры путем измерений действительной и мнимой компоненты диэлектрической проницаемости с малым шагом перестройки по частоте.

В настоящей работе для измерения диэлектрических спектров в исследуемых сериях жидких кристаллов использовалась модифицированная конструкция микрополоскового резонаторного датчика [6], показанная на рис. 1. Датчик изготавливался на подложке из поликора с диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon = 9.6$ ), толщиной  $h = 1$  мм и размером  $15 \times 30$  мм. Нижняя металлизированная сторона подложки припаивалась к металлическому основанию датчика, которое служило экраном. На верхней стороне подложки химическим травлением формировались полосковые проводники, образующие полуволновой микрополосковый резонансный контур в виде прямоугольника. К этому контуру с противоположных сторон через емкости связи ( $C_c$ ) подключались входная и выходная микрополосковые линии (A, B). В пучности СВЧ электрического поля резонатора располагалась емкостная измерительная встречно-штыревая структура ( $C_x$ ) с зазором между штырями 1.5 мм. В области максимума СВЧ магнитного поля в полосковом проводнике вытравливались три разрыва, в которые включались сосредоточенные элементы, служащие для управления работой датчика. Отличительной особенностью настоящего датчика является широкий диапазон перестройки его резонансной частоты. Для этого в центральный разрыв полоскового проводника подключались либо калиброванные индуктивные элементы ( $L$ ), понижающие частоту датчика, либо электрически регулируемая емкость (варактор  $V$ ), повышающая частоту. Это позволило перестраивать датчик дискретно с шагом не более 20 МГц от 100 до 900 МГц. Емкости  $C_1$ – $C_2$  и резисторы  $R_1$ – $R_4$  служат для развязки электрических цепей управления варактором и для подачи на образец ориентированного постоянного электрического поля. В нематической фазе при напряжениях на образце  $U \sim 25$  В длинные оси молекул поворачиваются по направлению электрического СВЧ поля. В этом случае измеряется продольная компонента диэлектрической проницаемости

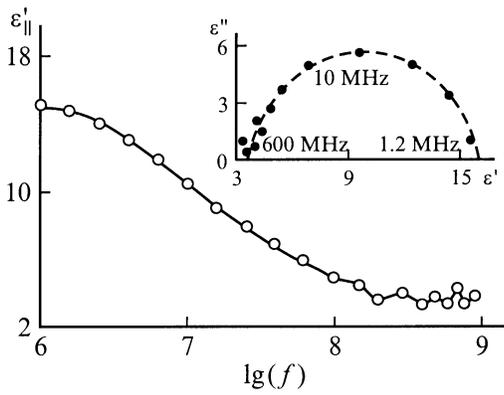
$\epsilon_{\parallel}(f)$ . Для измерений поперечной компоненты  $\epsilon_{\perp}(f)$  предусмотрено использование постоянного магнитного поля  $H = 2500$  Ое, прикладываемого перпендикулярно к направлению СВЧ электрического поля.

Образец жидкого кристалла толщиной 2.0 мм помещался непосредственно на встречно-штыревую структуру, ограниченную стеклянным бордюром, и защищался от загрязнения тефлоновой пленкой. Благодаря высокой точности изготовления встречно-штыревой структуры с помощью специальной литографии для каждого типа жидкокристаллического гомолога были изготовлены одноразовые идентичные измерительные ячейки, которые попеременно подключались к общему резонансному контуру. Это обеспечивало не только оперативную смену образцов в процессе измерений, но и исключало их случайное загрязнение, которое неизбежно происходит при замене образца в единой измерительной ячейке.

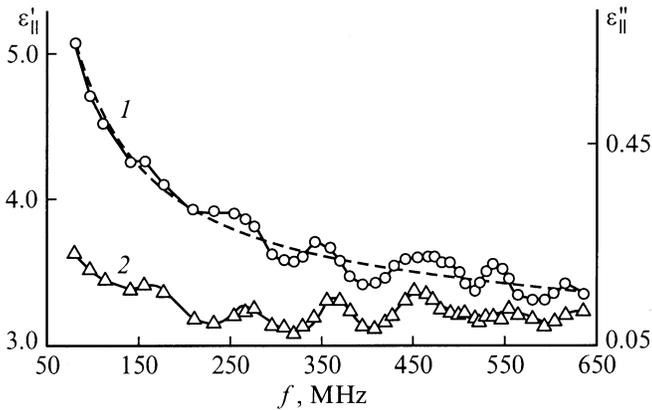
Измерение действительной компоненты диэлектрической проницаемости осуществлялось путем регистрации сдвига частоты датчика с образцом относительно пустого. Мнимая компонента диэлектрической проницаемости вычислялась по изменению нагруженной добротности резонатора при помещении в него образца жидкого кристалла. Амплитудно-частотные характеристики микрополосковых датчиков регистрировались на автоматическом измерителе комплексных коэффициентов передачи P4-37. Для всех образцов в нематической фазе для удобства сравнения их диэлектрических спектров температура измерительной ячейки стабилизировалась на уровне  $T = (T_{n-i} - 4)$  К, где  $T_{n-i}$  — температура фазового перехода из нематической в изотропную фазу. При измерениях в изотропной фазе температура стабилизировалась на уровне  $T = (T_{n-i} + 4)$  К. Абсолютная точность стабилизации температуры была не хуже  $\Delta T = \pm 0.1$  К.

## Результаты экспериментальных исследований

В настоящей работе получаемые высокочастотные спектры дополнялись измерениями диэлектрической проницаемости на отдельных частотах мегагерцового диапазона. Это было необходимо для обеспечения требуемой точности при проведении численной аппроксимации частотных зависимостей диэлектрической проницаемости с использованием релаксационной формулы Дебая. В качестве примера на рис. 2 приведен диэлектрический спектр  $\epsilon'_{\parallel}(f)$  для образца 7СВ. На вставке показана диаграмма Коул–Коула, на которой точками представлены результаты измерений. Видно, что на правом низкочастотном участке диаграммы Коул–Коула экспериментальные точки хорошо совпадают с полуокружностью. Однако в области более высоких частот  $f > 100$  МГц результаты измерений заметно отклоняются от полуокружности как влево, так и вправо. Такое отклонение точек, как видно из кривой дисперсии  $\epsilon'_{\parallel}(f)$



**Рис. 2.** Частотная зависимость  $\epsilon'_{||}(f)$  для 7CB. На вставке — диаграмма Коул–Коула.



**Рис. 3.** Высокочастотные спектры  $\epsilon'_{||}(f)$  (1) и  $\epsilon''_{||}(f)$  (2) для образца 7CB.

на рис. 2, возникает из-за существования в диэлектрическом спектре при частотах  $f > 100$  MHz небольших по величине, но хорошо регистрируемых дополнительных дисперсионных областей недебаевского типа.

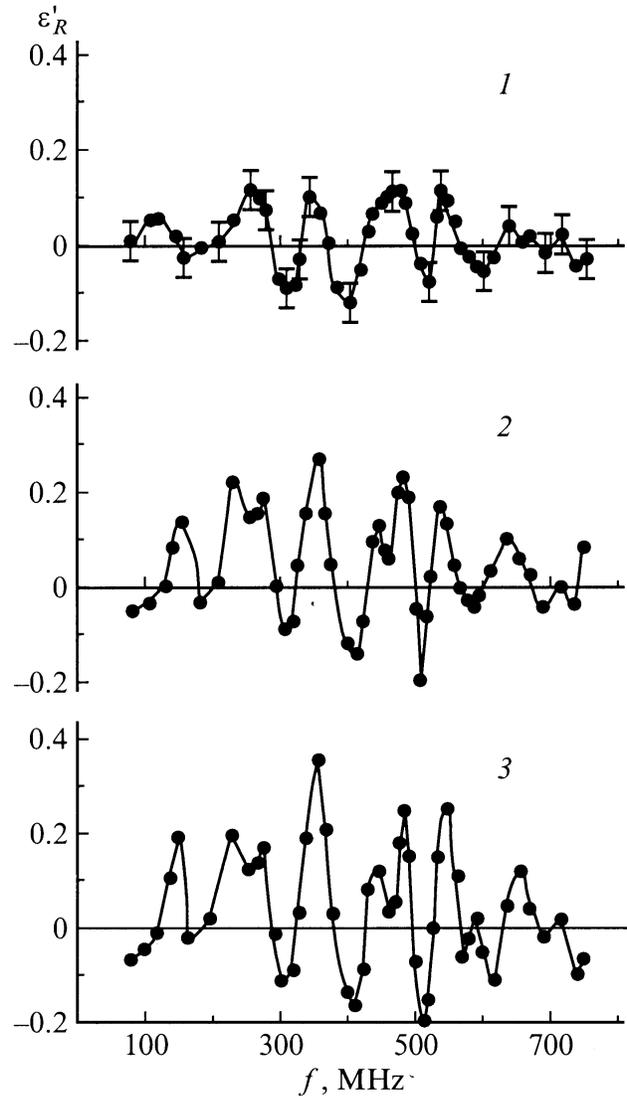
На рис. 3 показан высокочастотный участок диэлектрического спектра для действительной  $\epsilon'_{||}(f)$  и мнимой  $\epsilon''_{||}(f)$  компонент диэлектрической проницаемости жидкого кристалла 7CB. Штриховая кривая соответствует дебаевской аппроксимации  $\epsilon'_{||}(f)$  с одним временем релаксации  $\tau = 3.25 \cdot 10^{-8}$  s. Отчетливо видны дополнительные дисперсионные области, максимумы  $\epsilon''(f)$  которых попадают на частоты  $f \sim 160, 280, 360, 450, 550, 650$  MHz. Несколько трудно различимых максимумов существует и при более высоких частотах, вплоть до 900 MHz. Сравнивая кривые 1 и 2 на рис. 3, можно заметить, что максимумы пиков  $\epsilon''_{||}(f)$  совпадают с точками пересечения дисперсионной кривой  $\epsilon'_{||}(f)$  и штриховой кривой, соответствующей дебаевской аппроксимации. При малой ширине дополнительных дисперсионных областей такое поведение  $\epsilon'_{||}(f)$  и  $\epsilon''_{||}(f)$  типично для процессов резонансного типа. Этим процессом могут отвечать индуцированные СВЧ полем внутримолекулярные колебания подвижных молекуляр-

ных фрагментов. Феноменологически диэлектрический спектр может быть описан суммой дебаевской релаксации и диэлектрических резонансов в виде

$$\epsilon'(\omega) - \epsilon'_\infty = \frac{(\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty)}{1 + \omega^2\tau^2} + \frac{1}{2} \sum_i \Delta\epsilon_i \times \left[ \frac{1 + \omega_{0i}(\omega + \omega_{0i})g_i^2}{1 + (\omega + \omega_{0i})^2g_i^2} + \frac{1 - \omega_{0i}(\omega - \omega_{0i})g_i^2}{1 + (\omega - \omega_{0i})^2g_i^2} \right], \quad (1)$$

где  $\epsilon'_0$  и  $\epsilon'_\infty$  — действительные компоненты статической и высокочастотной диэлектрической проницаемости,  $\tau = 1/2\pi f_D$  — время релаксации ( $f_D$  — частота дебаевской релаксации),  $\Delta\epsilon$  — интенсивность резонанса,  $\omega_0$  — резонансная частота,  $g$  — коэффициент затухания,  $i$  — номер резонанса,  $\omega = 2\pi f$ .

Для более детального сопоставления частот и амплитуд резонансных пиков в исследуемых образцах нами использовалась следующая процедура. Из измеренного



**Рис. 4.** "Резонансные спектры"  $\epsilon'_R$ , вычисленные из  $\epsilon'_{||}(f)$  для образцов 7CB (1), 7OCB (2) и 8OCB (3).

спектра  $\epsilon'_{\parallel}(f)$  вычиталась численно аппроксимированная дебаевская релаксационная часть. Выделенные таким образом "резонансные спектры"  $\epsilon'_R(f)$  образцов 7СВ, 7ОСВ и 8ОСВ приведены на рис. 4 для нематической фазы. В спектрах хорошо видны даже незначительные искажения линий и легко выявляются закономерности в поведении резонансных частот и интенсивностей пиков. Отметим, что "резонансный спектр" для 8СВ мало отличается от 7СВ и на рисунке не приводится. Из сравнения спектров видно, что характерные частоты резонансов, определенные из рис. 3 ( $f \sim 160, 280, 360, 450, 550, 650$  MHz), не зависят от типа мезогенов для обеих серий  $n$ СВ и  $n$ ОСВ. Однако наличие кислорода, расположенного в молекуле алкилоксицианобифенилов (7ОСВ и 8ОСВ) между жестким остовом и подвижными алкильными Н–С–Н группами, приводит к увеличению интенсивности резонансных пиков и даже к небольшому расщеплению некоторых из них.

При измерениях в изотропной фазе вид спектров для обеих серий практически не изменился, однако наблюдалось увеличение интенсивности резонансных линий почти в 2 раза. Подобная закономерность наблюдалась в работах [5,7] и для образцов 5СВ и 6СВ. Сопоставляя дебаевские релаксационные характеристики, полученные в процессе аппроксимации, можно отметить, что замещение в молекулах жидких кристаллов атома углерода на атом кислорода сильно влияет на дебаевские параметры: увеличивается время релаксации, увеличивается высокочастотная компонента диэлектрической проницаемости  $\epsilon'_{\parallel}(\infty)$ , уменьшается диэлектрическая анизотропия. Численные результаты этих характеристик для исследованных нами серий жидких кристаллов практически совпадают с данными [1,2,8].

В [8] показано, что угол  $\beta$  между дипольным моментом алкильной группы и осью симметрии молекулы увеличивается с ростом  $n$  в  $n$ СВ серии и особенно сильно он увеличивается в  $n$ ОСВ серии. Другими словами, с ростом длины алкильных групп в  $n$ СВ и  $n$ ОСВ сериях возрастает перпендикулярная компонента общего дипольного момента молекул. Возможно, что изменение интенсивности резонансных линий и их расщепление при переходе от  $n$ СВ к  $n$ ОСВ сериям также связаны с возрастанием перпендикулярной компоненты дипольного момента молекул. Этот вывод, конечно, нуждается в специальной экспериментальной проверке, однако он должен приниматься во внимание при дальнейшем изучении и обсуждении природы наблюдаемых диэлектрических спектров.

## Заключение

Таким образом, в настоящей работе с помощью специально разработанных микрополосковых, перестраиваемых по частоте резонансных, датчиков проведены детальные измерения высокочастотных диэлектрических спектров в алкилцианобифениловых (7СВ, 8СВ) и алкил-

оксицианобифениловых (7ОСВ, 8ОСВ) сериях жидких кристаллов в диапазоне частот от 100 до 900 MHz. Установлено, что диэлектрические спектры для всех субстанций описываются суммой дебаевского релаксационного процесса и диэлектрических резонансов, обнаруженных на частотах  $f \sim 160, 280, 360, 450, 550$  и 650 MHz. Показано, что процесс релаксации для продольной компоненты диэлектрической проницаемости  $\epsilon'_{\parallel}(f)$  описывается одним временем релаксации, характерным для каждого кристалла. Из сравнения диэлектрических спектров мы заключили, что кислород в жидких кристаллах серии  $n$ ОСВ не оказывает заметного влияния на частоты диэлектрических резонансов, но он приводит к изменению интенсивности резонансов и к расщеплению отдельных резонансных линий.

Авторы выражают признательность Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку работы (грант № 00-03-32206). Шепов В.Н. благодарен за финансовую поддержку конкурсу-экспертизе научных проектов молодых ученых СО РАН, посвященному 100-летию со дня рождения академика М.А. Лаврентьева.

## Список литературы

- [1] Lippens D., Parneix J.P., Chapoton A. // J. Phys. (Paris). 1977. Vol. 38. N 11. P. 1465–1471.
- [2] Wacrenier J.M., Druon C., Lippens D. // Mol. Phys. 1981. Vol. 43. N 1. P. 97–112.
- [3] Bose T.K., Campbell B., Yagihara S., Thoen J. // Phys. Rev. A. 1987. Vol. 36. N 12. P. 5767–5773.
- [4] Sinha G.P., Aliev F.M. // Phys. Rev. E. 1998. Vol. 58. N 2. P. 2001–2010.
- [5] Беляев Б.А., Дрокин Н.А., Шабанов В.Ф., Шепов В.Н. // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 5. С. 956–958.
- [6] Беляев Б.А., Дрокин Н.А., Шепов В.Н. // ЖТФ. 1995. Т. 65. Вып. 2. С. 189–197.
- [7] Беляев Б.А., Дрокин Н.А., Шабанов В.Ф., Шепов В.Н. // Письма в ЖЭТФ. 1997. Т. 66. Вып. 4. С. 251–253.
- [8] Urban S., Gestblom B., Wurflinger A. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. Vol. 331. P. 1973–1980.