

## Диэлектрическая релаксация жидкого кристалла транс-4-пропил (4-цианфенил) циклогексан

© 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 28 июля 2003 г.)

В нематической фазе жидкого кристалла транс-4-пропил (4-цианфенил) циклогексан измерены частотные зависимости диэлектрической проницаемости в диапазоне 1–2000 МГц при различной ориентации директора молекул относительно направления поляризации переменного электрического поля. Проведено сравнение температурных зависимостей диэлектрических и оптических характеристик в области фазового перехода нематик–изотропная жидкость. С помощью численной аппроксимации диэлектрических спектров получены времена дипольной релаксации для процессов вращения молекул вокруг коротких и длинных осей. Показано, что существенный вклад в релаксацию могут вносить внутримолекулярные движения. Определены значения активационной энthalпии.

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

Различие статических диэлектрических проницаемостей нематических жидких кристаллов (ЖК) при ориентации директора молекул вдоль направления электрического поля  $\varepsilon_{\parallel 0}$  и ортогонально ему  $\varepsilon_{\perp 0}$  обусловлено вращением молекул вдоль коротких и длинных осей [1]. Частотные зависимости продольной  $\varepsilon_{\parallel}(f)$  и поперечной  $\varepsilon_{\perp}(f)$  проницаемостей, как правило, хорошо описываются уравнениями Дебая с временами релаксации соответственно  $\tau_{\parallel}$  и  $\tau_{\perp}$ , которые могут различаться на несколько порядков. При этом время дебаевской релаксации для молекул многих ЖК в изотропном состоянии примерно совпадает с  $\tau_{\perp}$ . Значительное смещение вниз по частоте области дисперсии  $\varepsilon_{\parallel}(f)$  в нематической фазе объясняется наличием взаимодействия между молекулами ЖК, которое приводит к возникновению потенциального барьера, затрудняющего повороты молекул вокруг короткой оси [1,2].

Однако нередко диэлектрические спектры ЖК, измеренные в широкой области частот, имеют существенное отклонение от дебаевской аппроксимации, обусловленное проявлением дополнительных механизмов релаксации, вызванных, например, внутримолекулярными движениями. В частности, такого рода особенности диэлектрических спектров имеют ЖК из группы алкилцианобифенилов  $n$ -СВ с  $n = 5–9$ , молекулы которых содержат жесткий ароматический остов и алкильный „хвост“, состоящий из конформационно-подвижных метиленовых сегментов. В этих веществах наиболее сильное отклонение диэлектрической проницаемости от дебаевской зависимости обнаруживается в области высоких и сверхвысоких частот при ортогональной ориентации директора относительно направления поляризации поля накачки [3–6]. Наблюдаемое отклонение связано с индуцированной поляризуемостью алкильных цепей из-за изменения их конформационного равновесия в

высокочастотных электрических полях. С ростом числа метиленовых групп в молекулах ЖК отклонение спектра  $\varepsilon'_{\perp}(f)$  от дебаевской аппроксимации увеличивается, так как растет набор перекрывающихся областей собственных частот характерных конформационных движений и соответственно расширяется их частотный диапазон.

В работе [7] было показано, что в соединениях  $n$ -СВ с  $n \geq 5$  численная аппроксимация зависимости  $\varepsilon'_{\perp}(f)$  может быть достаточно точно проведена с помощью дисперсионного уравнения Дебая, включающего асимметричную функцию непрерывного распределения времен релаксации в определенном интервале. Такой подход не позволяет разделить и идентифицировать вклады в релаксацию различных молекулярных движений, а также определить времена релаксации, связанные с движением ароматического остова и гибких концевых фрагментов молекул. При уменьшении числа алкильных групп до  $n = 3$ , например, в ЖК 5-пропил-2(п-цианфенил)-пиридин диэлектрический спектр  $\varepsilon'_{\perp}(f)$  хорошо аппроксимируется дисперсионным уравнением Дебая с использованием симметричной функции непрерывного распределения времен релаксации в относительно небольшом интервале  $(23.9–1.85) \cdot 10^{-9}$  с [8]. При этом флуктуации изгиба цепей за счет внутренних поворотов сегментов в алкильном хвосте можно считать статистически независимыми [9], так как функции распределения их собственных частот почти не перекрываются.

Настоящая работа посвящена измерению и анализу диэлектрических спектров монотропного ЖК, транс-4-пропил (4-цианфенил) циклогексан (ЗРСН), обладающего небольшой длиной алкильного „хвоста“ ( $n = 3$ ). Структурная формула ЗРСН приведена на рис. 1. Монотропность этого ЖК состоит в том, что переход в жидкокристаллическую фазу в нем происходит при  $t_c = 46^{\circ}\text{C}$  и только из изотропного состояния, получа-

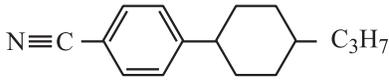


Рис. 1. Структурная формула жидкого кристалла ЗРСН.

емого предварительным нагревом вещества до  $t > t_c$ . Температура кристаллизации ЗРСН  $t \leq 36^\circ\text{C}$  и зависит от скорости охлаждения. Исследования проводятся с целью разделения вкладов в дисперсионные зависимости диэлектрических констант от различных вращательных (переориентационных) движений молекул и внутримолекулярных движений. Диэлектрические спектры регистрируются в диапазоне частот  $f = 1\text{--}200\text{ MHz}$  при нескольких фиксированных значениях угла  $\varphi$  между направлением директора молекул и направлением поляризации высокочастотного поля накачки. В области фазового перехода нематик–изотропная жидкость измеряются температурные зависимости диэлектрических констант и коэффициентов оптического преломления.

Исследования оптических и диэлектрических свойств выбранного нематика представляют большой интерес в связи с тем, что его молекулы близки по структуре к молекулам хорошо известных и подробно изученных ЖК из серии алкилцианобифенилов  $n\text{-CB}$  ( $n = 5\text{--}9$ ) [3–7]. Отличие состоит лишь в том, что в жестком остове молекулы ЗРСН одно бензольное кольцо замещено циклогексановым фрагментом. Кроме того, молекула ЗРСН имеет низкое для ЖК число метиленовых секторов в алкильном „хвосте“ ( $n = 3$ ), такое же как и в ЖК 5-пропил-2(п-цианфенил)-пиридин [8]. Однако в отличие от случая пиридинсодержащего ЖК постоянный дипольный момент в кристалле ЗРСН связан с наличием группы  $\text{--C}\equiv\text{N}$  и направлен вдоль длинной оси молекул.

Измерение диэлектрической проницаемости проводилось с помощью емкостных и специальных микрополосковых датчиков. Конструкция датчиков, аппаратура и методика измерений описаны в работах [10,11]. Абсолютная точность определения диэлектрических характеристик была не хуже  $\delta\varepsilon' \sim 0.05$  и  $\delta\varepsilon'' \sim 0.1$ . Требуемый угол  $\varphi$  наклона длинных осей молекул по отношению к направлению поляризации высокочастотного поля устанавливался ориентацией постоянного магнитного поля  $H = 2500\text{ Oe}$ . Измерения диэлектрических спектров проводились при температуре  $t = t_c - 5^\circ\text{C}$ . Для вычисления активационной энthalпии, отвечающей случаям продольной и поперечной накачки образца, соответствующие диэлектрические спектры регистрировались дополнительно при  $t = t_c - 10^\circ\text{C}$ . Статические значения диэлектрической проницаемости измерялись в температурном интервале  $30\text{--}60^\circ\text{C}$  на частоте  $1\text{ MHz}$ , где дисперсия еще практически не проявляется. Точность стабилизации температуры устанавливалась не хуже  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ .

Температурные зависимости оптических показателей преломления для обыкновенного  $n_e$  и необыкновен-

ного  $n_o$  лучей проводились на длине волны света  $\lambda = 0.589\ \mu\text{m}$  с использованием стандартного рефрактометра ИРФ-454 Б при гомеотропной ориентации директора в измерительной ячейке. Эти данные необходимы для проведения численной аппроксимации диэлектрических спектров.

На рис. 2 представлены результаты измерений температурных зависимостей оптических показателей преломления (темные символы):  $n_e$  (1) и  $n_o$  (2), в изотропном состоянии — кривая 5. Здесь же показаны зависимости от температуры действительных компонент диэлектрической проницаемости (светлые символы): продольной  $\varepsilon'_{\parallel}$  (3) и поперечной  $\varepsilon'_{\perp}$  (4), измеренных соответственно при параллельной и перпендикулярной ориентации директора молекул ЖК относительно электрического поля накачки; в изотропном состоянии — кривая 6. Скорость охлаждения исследуемого образца в этом эксперименте задавалась  $\sim 4^\circ\text{C/h}$ . Видно, что как в нематической фазе (кривые 1–4), так и в изотропном состоянии (5, 6) наблюдаются слабые зависимости измеренных констант от температуры. Обращает на себя внимание относительно небольшая величина оптической анизотропии  $\Delta n = n_e - n_o \approx 0.11$ .

Частотные зависимости действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости кристалла ЗРСН измерены в нематической фазе при углах направления директора относительно направления поляризации электрического поля накачки  $\varphi = 0, 10, 20, 45, 70, 80$  и  $90^\circ\text{C}$ . Для численной аппроксимации диэлектрических спектров  $\varepsilon'_\varphi(f)$  использовалась сумма трех дебаевских процессов, различающихся временами релаксации  $\tau_1, \tau_2$  и  $\tau_3$ ,

$$\frac{\varepsilon'_\varphi(f) - n_\varphi^2}{(\varepsilon'_{0\varphi} - n_\varphi^2)} = \sum_{i=1}^3 \frac{g_i}{1 + 4\pi^2 f^2 \tau_i^2}, \quad (1)$$

где  $n_\varphi = n_e \cos^2 \varphi + n_o \sin^2 \varphi$ ,  $\varepsilon'_{0\varphi}$  — значение статической диэлектрической проницаемости при заданном

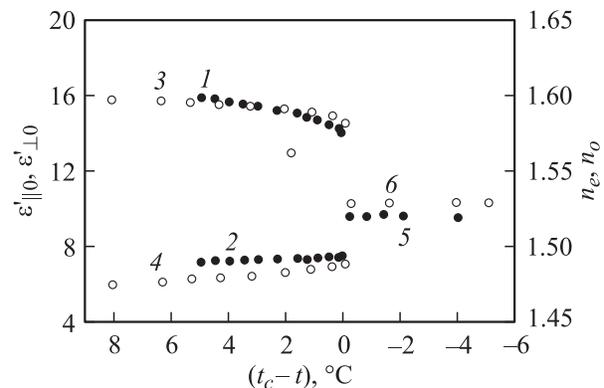
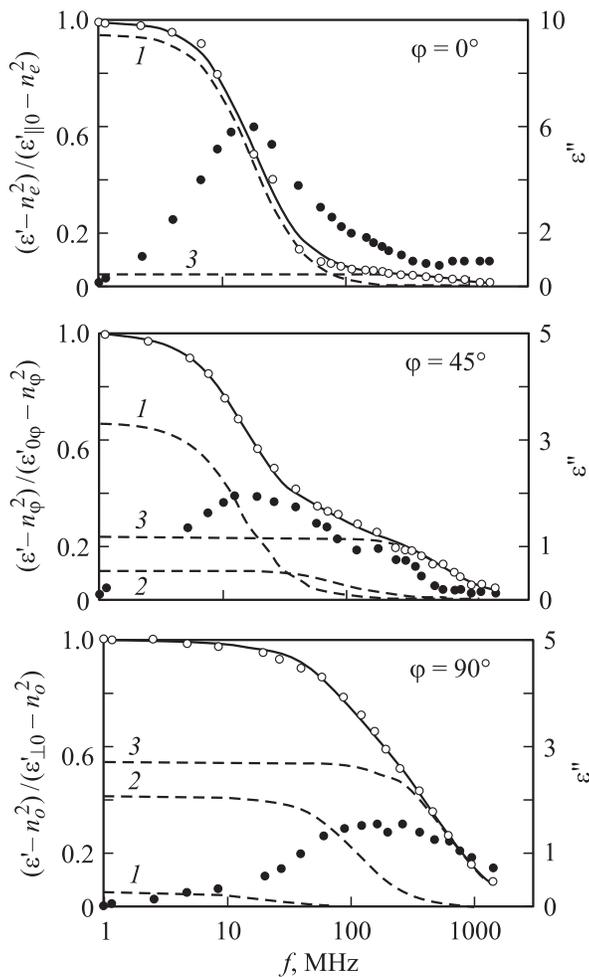


Рис. 2. Температурные зависимости оптических  $n_e, n_o$  (темные символы) и диэлектрических  $\varepsilon'_{\parallel}, \varepsilon'_{\perp}$  (светлые символы) характеристик жидкого кристалла ЗРСН в области фазового перехода нематик–изотропная жидкость. Пояснения для кривых даны в тексте.



**Рис. 3.** Частотные зависимости действительной (светлые символы) и мнимой (темные символы) компонент диэлектрической проницаемости при различных углах ориентации директора молекул ЗРСН. Сплошные линии — дебаевские аппроксимации, штриховые линии 1–3 показывают вклад трех механизмов релаксации соответственно (см. текст).

угле  $\varphi$ ,  $g_i$  — весовые множители, сумма которых  $g_1 + g_2 + g_3 = 1$ . Предполагается, что первые два слагаемых в выражении (1) характеризуют процессы вращения (переориентации) молекул вокруг коротких и длинных осей соответственно, а третье описывает набор конформационных движений метиленовых групп в алкильном „хвосте“. Очевидно, при таком подходе величина  $\tau_3$  является некоторым средним или наиболее вероятным временем релаксации для всех конформационных движений в алкильном „хвосте“.

На рис. 3 приведены частотные зависимости нормированных значений  $\varepsilon'(f)$  (светлые символы) и абсолютных значений  $\varepsilon''(f)$  (темные символы), измеренные для углов  $\varphi = 0, 45$  и  $90^\circ$ . Здесь же сплошными линиями показаны их численные аппроксимации, проведенные по формуле (1). Штриховые линии (1–3) показывают индивидуальный вклад в общую дисперсию диэлектрической проницаемости от каждого из трех рассмотренных

процессов релаксации. Отметим, что предложенная в данной работе аппроксимация дает достаточно хорошее совпадение расчетной дисперсии диэлектрической проницаемости с экспериментальными данными для всех углов ориентации директора и во всем исследованном диапазоне частот.

Как и следовало ожидать, для угла  $\varphi = 0^\circ$ , когда зависимость  $\varepsilon'(f) = \varepsilon'_\parallel(f)$ , поведение диэлектрического спектра в „низкочастотной“ области релаксации в основном определяется процессами вращения молекул вокруг короткой оси ( $g_1 = 0.95$ ,  $\tau_1 = 9$  ns). Вычисленная на основании температурной зависимости  $\tau_1(t)$  активационная энтальпия составила  $\Delta H_1 = 72 \pm 4$  kJ/mol, что характерно для процесса переориентации молекул вокруг короткой оси в нематической фазе. Небольшой вклад от конформационных движений алкильного „хвоста“ ( $g_3 = 0.05$ ,  $\tau_3 = 0.2$  ns) проявляется в „высокочастотной“ области дисперсии. Однако при такой ориентации директора вклада в дисперсию  $\varepsilon'_\parallel(f)$  от вращения молекул вокруг длинной оси не наблюдается ( $g_2 = 0$ ).

Из рис. 3 также видно, что для угла  $\varphi = 45^\circ$  вклад в диэлектрическую дисперсию вносят все три рассмотренных процесса релаксации с весовыми коэффициентами одного порядка ( $g_1 = 0.66$ ,  $g_2 = 0.11$ ,  $g_3 = 0.23$ ). При этом вклад от поворотов молекул вокруг длинной оси (время релаксации  $\tau_2 = 1.4$  ns) наибольший, а от поворотов молекул вокруг короткой оси — наименьший. Для угла  $\varphi = 90^\circ$ , когда  $\varepsilon'(f) = \varepsilon'_\perp(f)$ , при аппроксимации диэлектрического спектра также необходим учет всех трех процессов релаксации. Но в этом случае вклад механизма переориентации молекул вокруг короткой оси существенно уменьшается ( $g_1 = 0.05$ ). Вклады же двух других механизмов оказываются сопоставимыми ( $g_2 = 0.41$ ,  $g_3 = 0.54$ ), но тем не менее превалирует вклад от конформационных движений алкильного „хвоста“. Это довольно неожиданный результат, однако он объясняет причины столь сильного отклонения диэлектрических спектров  $\varepsilon'_\perp(f)$  от дебаевской зависимости в высокочастотной области диэлектрического спектра.

Важно отметить, что, так же как и  $\tau_1$ , время поперечной релаксации  $\tau_2$  изменяется в зависимости от температуры, но вычисленная на основании функции  $\tau_2(t)$  активационная энтальпия оказывается значительно меньше:  $\Delta H_2 = 9 \pm 2$  kJ/mol. В нематической фазе ЖК температурной зависимости времени релаксации  $\tau_3$  в исследованном температурном интервале нами не обнаружено.

В таблице приведены значения времен релаксации и весовых множителей, а также показателей оптического преломления и статической диэлектрической проницаемости, полученные для некоторых углов ориентации директора относительно направления поляризации поля накачки. Видно, что времена релаксации слабо зависят от угла  $\varphi$ , однако  $\tau_1$  достигает своего максимума при  $\varphi \approx 70^\circ$ , а наибольшее значение  $\tau_2$  наблюдается при  $\varphi \approx 45^\circ$ . Это может свидетельствовать о проявлении

Основные характеристики исследуемого жидкого кристалла при различных направлениях поляризации высокочастотного электрического поля относительно директора

| $\varphi, ^\circ$ | $\tau_1, \text{ns}$ | $\tau_2, \text{ns}$ | $\tau_3, \text{ns}$ | $g_1$ | $g_2$ | $g_3$ | $n$   | $\varepsilon_0$ |
|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-----------------|
| 0                 | 9                   | —                   | 0.20                | 0.95  | 0     | 0.05  | 1.600 | 15.69           |
| 10                | 8                   | —                   | 0.25                | 0.90  | 0     | 0.10  | 1.597 | 13.70           |
| 20                | 8                   | —                   | 0.25                | 0.90  | 0     | 0.10  | 1.596 | 12.50           |
| 45                | 11                  | 1.56                | 0.23                | 0.66  | 0.11  | 0.23  | 1.545 | 9.57            |
| 70                | 13                  | 1.40                | 0.25                | 0.35  | 0.30  | 0.35  | 1.503 | 7.55            |
| 80                | 10                  | 1.41                | 0.24                | 0.10  | 0.44  | 0.46  | 1.493 | 6.10            |
| 90                | 8                   | 1.40                | 0.25                | 0.05  | 0.41  | 0.54  | 1.490 | 6.05            |

некоторых слабых механизмов релаксации, возникающих при определенных углах  $\varphi$  и замедляющих переориентацию молекул вокруг короткой и длинной осей. Время релаксации  $\tau_3$  можно считать практически не зависящим от угла  $\varphi$ .

Таким образом, в настоящей работе в широком диапазоне частот измерены диэлектрические проницаемости ЖК ЗРСН при различной ориентации директора молекул относительно направления поляризации электрического поля. При численной аппроксимации диэлектрических спектров использована сумма трех уравнений Дебая с разными временами релаксации. Предложенная аппроксимация  $\varepsilon'(f)$  позволяет выявить важные закономерности в изменении соотношений вкладов трех важнейших механизмов релаксации в ЖК (поворотов молекул вокруг короткой и длинной осей, а также внутримолекулярных конформационных движений алкильного „хвоста“) в зависимости от угла направления поляризации поля накачки  $\varphi$  относительно директора. Однако такой способ аппроксимации дает хороший результат лишь для молекул с малым числом  $n$  метиленовых сегментов в „хвосте“, когда можно считать, что реальные распределения времен релаксации вблизи  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  и  $\tau_3$  практически не перекрываются. При увеличении  $n > 3$  область времен релаксации, связанная с внутримолекулярными движениями, расплывается, поэтому использование  $\tau_3$  как параметра эффективного времени релаксации теряет смысл. В этом случае хорошую аппроксимацию диэлектрических спектров можно получить, применяя в уравнении Дебая несимметричную функцию непрерывного распределения времен релаксации в определенном интервале.

Исследования показали, что внутримолекулярные движения в ЖК оказывают некоторое влияние на дисперсию диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'_{\parallel}(f)$ , хотя в основном она определяется поворотами молекул вокруг короткой оси. При этом полностью отсутствует вклад в дисперсию, связанный с движениями молекул вокруг длинной оси. Установлено также, что в дисперсию  $\varepsilon'_{\perp}(f)$  вносят вклады все три рассмотренных механизма релаксации, причем наибольшим является относительный вклад внутримолекулярных движений.

## Список литературы

- [1] Л.М. Блинов. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. Наука, М. (1978). 384 с.
- [2] А.А. Потапов, М.С. Мецик. Диэлектрическая поляризация. Изд-во Иркут. ун-та, Иркутск (1986). 263 с.
- [3] D.A. Dunmur, M.R. Manterfield, W.H. Miller, J.K. Dunleavy. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **45**, 127 (1978).
- [4] P.G. Gummins, D.A. Dunmur, D.A. Laidler. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **30**, 109 (1975).
- [5] B.R. Ratna, R. Shashidar. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **42**, 185 (1977).
- [6] J.M. Wacrenier, C. Druon, D. Lippens. Mol. Phys. **43**, 97 (1981).
- [7] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, В.Ф. Шабанов, В.Н. Шепов. ФТТ **45**, 3, 567 (2003).
- [8] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, В.Ф. Шабанов. ФТТ **45**, 4, 756 (2003).
- [9] Е.М. Аверьянов. Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов. Наука, Новосибирск (1999). 552 с.
- [10] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, В.Н. Шепов. ЖТФ **65**, 2, 189 (1995).
- [11] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, В.Ф. Шабанов, В.Н. Шепов. ЖТФ **72**, 4, 99 (2002).